



Universitatea Babeş-Bolyai, Facultatea de Fizică, Cluj-Napoca

Studiul proprietăților sistemelor vitroase și
vitroceramice compuse din oxizi de ytriu, aluminiu,
siliciu, bor, fosfor și gadolinu cu aplicații în dozimetria
prin luminescență

Rezumatul tezei de doctorat

Andrada-Roxana Pașcu

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Viorica Simon

Cluj-Napoca 2019

Studiile prezentate în această teză au fost efectuate în cadrul Centrului de Radioactivitate Naturală și Datare Nucleară, Institutul de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe, Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, România.

Andrada-Roxana Pașcu a beneficiat de sprijin financiar oferit de:
CNCS-UEFISCDI prin intermediul proiectului PN-II-RU-TE-2014-4-1009.
Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, cofinanțat prin Fondul Social European, în cadrul proiectului POSDRU/187/1.5/S/155383 intitulat “Calitate, excelență, mobilitate transnațională în cercetarea doctorală”.

Cuprins

Introducere	11
1.1. Introducere	11
1.2. Structura tezei.....	13
1.3. Bibliografie.....	13
1. Concepte de bază în dozimetria termoluminescentă (TL) și luminescentă stimulată optic (OSL)	17
1.1. Fenomenul de luminescență	17
1.2. Mecanismele de producere a termoluminescenței și luminescenței stimulată optic	18
1.2.1. Modelul benzilor	18
1.2.2. Termoluminescența	20
1.2.3. Luminescența stimulată optic	23
1.3. Caracteristici generale ale materialelor TL și OSL.....	25
1.3.1. Sensibilitate	25
1.3.2. Răspuns la doză	25
1.3.3. Doză minimum detectabilă (MDD).....	27
1.3.4. Repetabilitatea răspunsului.....	27
1.3.5. Omogenitate	28
1.3.6. Stabilitatea semnalului în timp	28
1.3.7. Dependența energetică.....	28
1.3.8. Scăderea semnalului sub stimulare optică	29
1.4. Metode termice și structurale de analiză	29
1.4.1. Analize termice (TGA și DTA).....	29
1.4.2. Difracție de raze X (XRD)	30
1.4.3. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	32
1.5. Bibliografie.....	33
2. Stadiul actual al materialelor dezvoltate pentru dozimetria termoluminescentă (TL) și luminescentă stimulată optic (OSL).....	37
2.1. Introducere	37
2.2. Materiale de sinteză/convenționale pentru dozimetria luminescentă.....	40
2.3. Materiale neconvenționale pentru dozimetria luminescentă.....	48
2.4. Bibliografie.....	50

3. Studiu de luminescență al sistemelor vitroase și vitroceramice compuse din oxizi de ytriu, aluminiu, siliciu, bor, fosfor și gadolinu	65
3.1. Introducere	65
3.2. Prepararea probelor	66
3.3. Măsurători de termoluminescență și luminescență stimulată optic.....	67
3.4. Iradierea probelor	68
3.5. Studiu de termoluminescență al sistemului vitroceramic compus din oxizi de bor și siliciu	68
3.5.1. Semnal termoluminescent	68
3.5.2. Repetabilitate.....	69
3.5.3. Răspuns la doză.....	70
3.5.4. Doza minimum detectabilă (MDD).....	70
3.5.5. Concluzii.....	70
3.6. Studii de termoluminescență și luminescență stimulată optic al sistemelor vitroase și vitroceramice compuse din oxizi de ytriu, aluminiu, siliciu și gadolinu	71
3.6.1 Investigații termoluminescente.....	71
3.6.1.1. Semnale termoluminescente.....	71
3.6.1.2. Răspuns la doză. Protocol multi-alicotă	76
3.6.1.3. Repetabilitate.....	79
3.6.1.4. Răspuns la doză. Protocol uni-alicotă	83
3.6.1.4.1. Interval de doză: 0.7-9 Gy	83
3.6.1.4.2. Interval de doză: 0.7-1000 Gy	87
3.6.1.5. Doza minimum detectabilă (MDD).....	92
3.6.1.6. Omogenitate	93
3.6.1.7. Stabilitatea semnalului în timp.....	94
3.6.1.8. Concluzii	95
3.6.2. Invstigații luminescente stimulate optic	100
3.6.2.1. Semnale luminescente stimulate optic	100
3.6.2.2. Răspuns la doză. Protocol multi-alicotă	104
3.6.2.3. Repetabilitate.....	107
3.6.2.4. Răspuns la doză. Protocol uni-alicotă	110
3.6.2.4.1. Interval de doză: 0.7-9 Gy	110
3.6.2.4.2. Interval de doză: 0.7 – 1000 Gy.....	113
3.6.2.5. Doza minimum detectabilă (MDD).....	118

3.6.2.6. Omogenitate	119
3.6.2.7. Stabilitatea semnalului în timp	120
3.6.2.8. Scăderea semnalului TL sub stimulare optică.....	121
3.6.2.9. Concluzii	125
3.7. Studiu de termoluminescență al sistemului vitroceramic compus din oxizi de fosfor, siliciu și ytriu	129
3.7.1. Semnal termoluminescent	129
3.7.2. Răspuns la doză. Protocol multi-alicotă	129
3.7.3. Repetabilitate.....	130
3.7.4. Răspuns la doză. Protocol uni-alicotă	130
3.7.5. Doză minimum detectabilă (MDD).....	130
3.7.6. Omogenitate	131
3.7.7. Stabilitatea semnalului în timp	131
3.7.8. Investigații adiționale	131
3.7.9. Concluzii.....	133
3.8. Bibliografie.....	134
Concluzii	139
1.1. Concluzii	139
1.2. Bibliografie.....	144
Mulțumiri	147
Listă de publicații și prezentări la conferințe în timpul studiilor de doctorat	148

Cuvinte cheie: dozimetrie prin luminescență, radiații ionizante, termoluminescență, luminescență stimulată optic, sisteme vitroase, sisteme vitroceramice, dozimetru

Introducere

Dozimetria radiațiilor folosind materiale luminescente solide este o metodă consacrată pentru monitorizarea radiațiilor ionizante (Bos, 2001). Materialele luminescente sunt solide cristaline capabile să stocheze o parte din energia radiațiilor ionizante sub formă de sarcini capturate, care în urma stimulării cu căldură sau lumină pot rezulta într-un semnal luminescent. Când căldura e folosită pentru stimulare, emisia de fotoni se numește termoluminescență (TL), și când sarcina e eliberată prin expunere la lumină, emisia de fotoni se numește luminescență stimulată optic (OSL). Cantitatea de sarcină înmagazinată în materialul luminescent este proporțională cu doza absorbită de radiații ionizante.

În prezent, există o nevoie constantă de materiale noi, croite specific pentru a îndeplini cerințele în creștere ale aplicațiilor medicale, industriale, agricole și spațiale care au la bază utilizarea razelor ultraviolete, a razelor X, a particulelor de energie ridicată (particule alfa, protoni, ioni, neutroni rapizi), precum și a radiațiilor beta și gama.

Dezvoltarea tehnologiilor care utilizează doze mari de radiații pentru modificarea proprietăților diferitelor materiale, sterilizarea produselor medicale, dezinfectarea produselor agricole, controlul potențialelor defecte ale pieselor și echipamentelor mari a evidențiat numărul foarte limitat de materiale luminescente capabile să măsoare dozele medii și mari de radiații ionizante (Kortov, 2014). Detectoarele pentru doze mari sunt, de asemenea, necesare pentru monitorizarea radiațiilor în cadrul echipamentelor din centrale nucleare și a depozitelor de combustibil nuclear uzat (Kortov, 2014). Având în vedere că metodele actuale, precum rezonanța electronică de spin (ESR), absorbția optică (OA), calorimetria și reacțiile chimice în soluțiile iradiate, utilizate pentru măsurătorile unor doze mari de radiație, utilizează detectoare care au un domeniu de sensibilitate restrâns și o precizie redusă a măsurătorilor, necesitatea dezvoltării unui detector luminescent pentru doze mari este imperativă (Kortov și Ustyantsev, 2013). Pentru a menține stabile caracteristicile luminescente și dozimetrice în cazul dozelor mari de expunere, este importantă selecția unor materiale rezistente la radiații. S-a constatat că compușii cu o structură dezordonată și materialele cu dimensiuni reduse (sticle, ceramice, vitroceramice) prezintă o rezistență ridicată la radiații. Mai mult decât atât, s-a demonstrat că oxizii de aluminiu și oxizii de ytriu rezistenți la radiații conținute în cristalele ortoaluminate ($YAlO_3$) permit realizarea de detectoare capabile să măsoare doze de până la 5-10 kGy (Kortov, 2014).

Mai mult decât atât, există în continuare un interes ridicat pentru găsirea unor dozimetre luminescente care să poată fi folosite în domeniul medical pentru măsurători ale dozelor

punctuale și distribuția lor în profil, pentru cartarea bidimensională (2D) a dozelor (în special pentru asigurarea calității și verificarea dozelor în radioterapie) (Yukihara et al., 2016), cât și pentru măsurători in-vivo, efectuate în timp real cu ajutorul dozimetriei OSL. În radioterapie, sunt necesare măsurători precise a dozelor cuprinse între 0.1 și 200 Gy, folosind fracțiuni de doză de ~ 2 Gy (Akselrod et al., 2007). De asemenea, dozimetria 2D cu rezoluție spațială ridicată este necesară pentru modalitățile în care apar gradientele abrupte de distribuție a dozei, cum ar fi cazul radioterapiei cu intensitate modulată, care permite planuri de tratament cu doze absorbite reduse la țesuturile sănătoase. Sistemul dozimetric în timp real constă într-un cristal luminescent atașat de un cablu de fibră optică, folosit atât pentru transmiterea luminii de stimulare, cât și a semnalului OSL emis (Olko, 2010). Poate fi plasat pe corp în punctele de interes pentru a efectua măsurători ale dozei de intrare și ieșire sau, datorită diametrului foarte scăzut al cablului (2 mm), introdus în corp pentru măsurarea dozei intracavitare.

Dozimetria de neutroni este, de asemenea, limitată de numărul insuficient de materiale luminescente disponibile. Detectarea de neutroni se bazează pe particulele încărcate secundare și fotonii creați din interacțiunea neutronilor cu detectorul însuși sau cu a unui mediu. Coliziunea elastică a neutronilor cu nucleele de hidrogen creează protoni de recul, cu energii comparabile cu a neutronilor incidenti, în timp ce reacțiile de captare nucleară generează diferite tipuri de particule încărcate cu energii de ordinul MeV, radiații gama și electroni de conversie. Radiațiile secundare rezultate transferă energii detectabile în detector, dând naștere unui semnal indus de neutroni (Yukihara et al., 2008).

Scopul acestui studiu este de a explora proprietățile termoluminescente și luminescente stimulate optic ale sistemelor vitroase și vitroceramice compuse din oxizi de ytriu, aluminiu, siliciu, bor, fosfor și gadoliniu pentru a evalua potențialul utilizării lor ca dozimetre în dozimetria radiațiilor mari, dozimetria medicală și de neutroni.

Această teză este structurată în 3 capitole principale. Capitolul 1 conține unele dintre rezultatele publicate ca prim-autor (Pascu și colab., 2017). Capitolul 3 se bazează în principal pe rezultate nepublicate, precum și pe articole publicate ca prim-autor (Pascu și colab., 2017) sau co-autor (Biro și colab., 2015; Kadari și colab., 2016). Structura tezei este următoarea:

Capitolul 1 introduce conceptele de bază ale dozimetriei prin termoluminescență (TL) și luminescență stimulată optic (OSL). Principiile și mecanismul de producer al TL și OSL sunt descrise prin modelul benzilor energetice și prin ecuațiile generale care guvernează procesul de luminescență. Sunt, de asemenea, prezentate caracteristicile generale ale materialelor TL și OSL evaluate în această lucrare, precum și metode de analiză termică și structurală.

Capitolul 2 conține studiul literaturii științifice și prezintă starea actuală a materialelor utilizate pentru dozimetria TL și OSL. Prima parte oferă o vedere de ansamblu a compozițiilor fabricați special pentru dozimetria luminescentă, incluzând dozimetre TL și OSL disponibile comercial, sisteme vitroase, vitroceramice și ceramice policristaline. Cea de-a doua parte descrie unele dintre materialele neconvenționale utilizate în dozimetria retrospectivă prin luminescență.

Capitolul 3 prezintă investigații dozimetrice TL și OSL ale sistemelor vitroase și vitroceramice compuse din oxizi de ytriu, aluminiu, siliciu, bor, fosfor și gadolinu. Proprietățile dozimetrice de bază, cum ar fi sensibilitatea la radiațiile ionizante, răspunsul la doză, doza minimă detectabilă (MDD), repetabilitatea răspunsului după mai multe cicluri de măsurare, omogenitatea lotului, stabilitatea semnalului luminescent în timp (fading) și scăderea semnalului sub stimulare optică (sensibilitate la lumină), sunt studiate. Pentru compusul care prezintă cele mai bune caracteristici dozimetrice, se efectuează modelarea mecanismului de termoluminescență, simularea curbei de strălucire și determinarea parametrilor cinetici.

La finalul lucrării sunt rezumate concluziile și se utilizează o scară de evaluare de la 1 (scăzut) la 5 (înalt) pentru a evalua potențialul dozimetric TL al fiecărui material.

1. Concepte de bază în dozimetria prin termoluminescență (TL) și luminescență stimulată optic (OSL)

Luminescența este termenul care descrie emisia luminii de către un material ca rezultat al excitației sale atomice și moleculare. Această emisie, care nu include radiația corpului negru, reprezintă eliberarea energiei stocate în material prin diferite tipuri de excitații ale sistemului electronic al materialului (Furetta și Weng, 1998).

Fig. 1.1. prezintă o diagramă energetică simplificată a proceselor de luminescență, care cuprinde iradierea cristalului, stocarea energiei radiației în interiorul cristalului la nivelul defectelor structurale și stimularea cristalului cu căldură sau lumină. Această diagramă se bazează pe modelul uni-capcană (GOT – general one trap), care include un singur tip de capcană de electroni T și un singur tip de centru de recombinare radiativă L . În urma interacțiunii radiației ionizante cu un material luminescent, electronii din banda de valență primesc suficientă energie ca să facă tranziția în banda de conducție, lăsând în urma lor un gol, privit ca sarcină pozitivă.

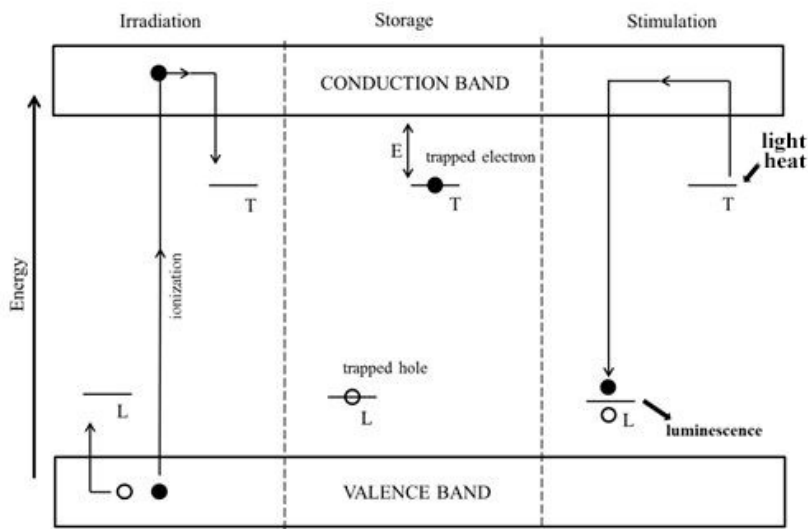


Fig. 1.2. Modelul simplificat al benzilor energetice, care ilustrează procesele TL și OSL bazate pe modelul o capcană-un centru de recombinare. Cercurile negre sunt electroni, cercurile albe sunt goluri. Nivelul T reprezintă un centru de capcană de electroni plasat la adâncimea E sub banda de conducție, iar nivelul L reprezintă un centru de recombinare. Preluat de la Aitken (1998).

Așadar, cu fiecare electron propulsat din banda de valență în banda de conducție, o pereche electron-gol este formată. Golurile pot migra în interiorul benzii de valență până când sunt capturate la nivelul defectelor cu sarcină negativă, acționând ca centri de recombinare L . Întrucât concentrația electronilor din banda de valență trebuie să fie cvasi-staționară, electronii se vor întoarce în banda de valență sau vor fi capturați în anumite defecte T din structura materialului. Frațiunea redusă de electroni capturați va rămâne stocată în interiorul defectelor o perioadă de timp dependentă de adâncimea capcanei E , care reprezintă diferența de energie între nivelul inferior al bandei de conducție și nivelul localizat al capcanei. O capcană este de interes din punct de vedere dozimetric dacă probabilitatea eliberării termice (fără stimulare externă) a electronilor este neglijabilă. Prin stimularea termică (TL) sau optică (OSL) a materialului, electronii capturați primesc suficientă energie ca să depășească bariera de potențial a capcanei și sunt eliberați în banda de conducție. În încercarea electronilor de a se întoarce din banda de conducție în banda de valență, o parte dintre aceștia vor fi recapturați, în timp ce restul se va recombină cu golurile capturate în centri de recombinare L . Dacă centrul de recombinare este radiativ, un foton va fi emis ca urmare a acestei recombinări. Emisia TL și OSL totală asociată cu nivelul particular al unei capcane este proporțională cu concentrația de electroni capturați, și în cazul ideal, cu doza de radiații absorbită de materialul luminescent.

2. Stadiul actual al materialelor dezvoltate pentru dozimetria termoluminescentă (TL) și luminescentă stimulată optic (OSL)

Prima utilizare a materialelor luminescente pentru dozimetria radiațiilor ionizante este atribuită lui Daniels și colab. la sfârșitul anilor 1940. Aceste investigații au fost continuate de John Cameron și au condus la dezvoltarea LiF ca dozimetru termoluminescent (Pradhan și colab., 2008). Creditul pentru descoperirea OSL în dozimetria radiațiilor ar trebui să le revină lui Albrecht și Mandeville, care la mijlocul anilor 1950 au demonstrat că probele de BeO expuse la raze X au prezentat o emisie ultraviolet ca urmare a foto-stimulării cu lumină având lungimea de undă de 410 nm (Pradhan și colab., 2008). Antonov-Romanovskii și colab., Bräunlich și colab., și Sanborn și Beard au derulat primele experimente de măsurători luminescente integral stimulate optic pentru aplicații în dozimetrie (Akselrod și colab., 2007). Aceste studii inițiale s-au concentrat asupra materialelor dozimetrice pe bază de sulfuri, precum și asupra materialelor inițial adaptate pentru dozimetria termoluminescentă (MgS, CaS și SrS dopate cu Ce, Sm și Eu) (McKeever și Moscovitch, 2003, Pradhan și colab., 2008). De atunci, un număr impresionant de materiale au fost dezvoltate și studiate pentru a fi aplicate în diverse domenii de dozimetrie a radiațiilor, inclusiv supravegherea personalului și a mediului, dozimetria medicală, dozimetria retrospectivă și de accident, dozimetria dozelor mari, dozimetria spațială, dozimetria de neutroni și dozimetria cu particule de înaltă energie încărcate (HCP). Deși fenomenul TL și OSL poate fi observat în multe materiale, doar unele dintre ele îndeplinesc cerințele pentru dozimetrie. În general, aplicațiile dozimetrice pot fi grupate în patru clase: individuală, de mediu, medicală (radioterapie și radiologie de diagnostic) și procesarea radiațiilor (sterilizare, procesare alimente, testare materiale) (Bos, 2001; Soares, 2002). **Tabelul 2.1** prezintă cerințele și constrângerile aplicabile unui dozimetru luminescent pentru fiecare domeniu dozimetric în parte.

Tabel 2.1. Cerințe dozimetrice în unele domenii majore de aplicație (Bos, 2001; Soares, 2002).

Aplicație	Interval doză (Gy)	Incertitudine 1 S.D. (%)	Echivalență tisulară	Tip radiație				
				E-înaltă γ	E-joasă γ	β	\bar{e}	n
Individual	$10^{-5} - 10^{-1}$	-30, +50	+	+	+	+	+	+
De mediu	$10^{-6} - 10^{-2}$	± 30	-	+	+	+	-	+
Medical								
Radioterapie	$10^{-1} - 10^2$	± 3.5	+	+	+	+	+	+
Radiodiagnostic	$10^{-6} - 10$	± 3.5	+					
Procesare radiații	$10^2 - 10^7$	± 15	-	+	-	-	+	-

Materialul luminescent ideal ar trebui să îndeplinească următoarele proprietăți pentru a fi adecvat scopurilor dozimetrice (McKeever și colab., 1995; Akselrod și colab., 2007; Kortov, 2007; Azorin, 2014; Yukihiro și colab., 2014):

- sensibilitate ridicată (semnal emis mare per unitate de doză absorbită),
- interval larg pentru care relația doză-răspuns este liniară,
- fading scăzut (stabilitate ridicată a semnalului în timp dată de capcane adânci stabile termic),
- independență cu energia radiației incidente,
- rezistență la factorii de mediu (rezistent la acțiuni mecanice și radiații, inert chimic),
- spectrul luminescent ar trebui să corespundă sensibilității spectrale maxime a fotomultiplicatorului,
- curbe de strălucire simple (cu un singur pic izolat), în cazul materialelor TL,
- centri de capcană a căror sarcini capturate pot fi stimulate optic cu ușurință (secțiune eficace mare de fotoionizare), folosind surse de lumină cu lungimi de undă bine separate de benzile de emisie ale centrilor de recombinare, în cazul materialelor OSL.

În ciuda numărului mare de materiale identificate care prezintă semnale TL și OSL, doar câteva dintre ele au proprietăți dozimetrice adecvate și sunt disponibile comercial. În timp ce dozimetria termoluminescentă beneficiază de o gamă largă de dozimetre și instrumente bazate pe materiale cristaline și vitroase ca LiF:Mg, Ti, CaF:Mn, CaSO₄:Dy, Li₂B₄O₇, sticle aluminofosfatice și altele (Akselrod și colab., 2007), dozimetria luminescentă stimulate optic se bazează doar pe două, Al₂O₃:C și BeO (Yukihiro și colab., 2013).

Progresele de succes precum și limitările (de exemplu, scăderea răspunsului ale LiF:Mg,Cu,P și Al₂O₃:C cu creșterea densității de ionizare a câmpului de radiație, saturația semnalului la doze mari, fading etc.) dozimetrelor comerciale TL și OSL au fost luate în considerare pentru stabilirea unor cerințe generale pentru dezvoltarea și/sau selecția materialelor dozimetrice noi și foarte eficiente (Kortov, 2007; Olko, 2010). Astfel, multe studii au căutat noi materiale TL și OSL cu proprietăți dozimetrice adecvate. Însă, aceste materiale nu au fost acceptate pentru dozimetrie, probabil pentru că cele mai multe dintre ele au prezentat una sau mai multe caracteristici nedorite, cum ar fi fading, sensibilitate scăzută la radiație, număr atomic efectiv mare sau chiar auto-doză (Oliveira și colab., 2016). Avantajul real al unor

astfel de materiale în comparație cu altele constă în combinația optimă de adâncimi de energie termică și optică ale capcanelor, în separarea fină dintre benzile de emisie și de stimulare și într-o secțiune eficace de fotonizare ridicată a capcanelor (Akselrod și colab., 2007).

3. Studiu de luminescență al sistemelor vitroase și vitroceramice compuse din oxizi de ytriu, aluminiu, siliciu, bor, fosfor și gadoliniu

Sistemele vitroase silicate, vitroceramicile și ceramicile îndeplinesc eficient rolul de matrice luminescentă datorită structurilor lor cristaline rigide și foarte stabile. Mai mult decât atât, materialele luminescente bazate pe silicați ca material gazdă sunt caracterizate de stabilitate chimică puternică, rezistență la iradiere cu ioni cu energie ridicată, precum și de transmitanță ridicată a luminii UV și vizibile (Barve și colab., 2015). Incorporarea ionilor de pământuri rare ca dopanți în rețeaua gazdă poate conduce la o mai bună stabilitate a compusului și/sau la creșterea sensibilității la radiațiile ionizante ale materialelor luminescente (Laopaiboon și Bootjomchai, 2015; Alajerami și colab., 2013).

Sticlele borosilicate se caracterizează prin patru tipuri de capcane: defect microstructural al rețelei (defectul E'), goluri de oxigen fără legătură, centrele de ioni multivalenți și defectele de rețea cristalină (Clark et al., 2013). Mecanismul de dizolvare a gadoliniumului în sticle borosilicate a arătat că gadoliniumul migrează în primul rând în mediul bogat în borați sub forma unei structurii similare Gd-borat metalic la concentrații scăzute de Gd_2O_3 , trecând apoi în mediile bogate în silicat ceea ce cauzează ruperea legăturilor Si-O-Si și formarea oxigenului fără legătură la concentrații ridicate de Gd_2O_3 (Li et al., 2001).

Sticlele de aluminosilicat cu conținut de ytriu sunt utilizate ca vectori pentru radioterapie. Microsfere de sticlă $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ (YAS), conținând ^{89}Y ce poate fi transformat prin activare neutronică într-un emițător β ^{90}Y , sunt utilizate în prezent în tratamentul noninvaziv al cancerului, în special pentru a trata cancerul hepatic la oameni, unde stabilitatea chimică a acestora este o caracteristică de importanță majoră. Sticla YAS cea mai durabilă din punct de vedere chimic s-a dovedit a fi $17Y_2O_3-19Al_2O_3-64SiO_2$ (mol%) (Erbe and Day, 1993). Radioizotopul ^{90}Y are un timp de înjumătățire de 64,1 ore. După dezintegrarea radioizotopilor de ^{90}Y , microsferile non-radioactive și non-toxice continuă să rămână pentru un timp în țesutul vizat.

Sticlele fosfatice sunt adesea folosite ca biomateriale datorită asemănării lor chimice cu osul natural. Cu toate acestea, sticlele fosfatice simple sunt instabile din punct de vedere chimic și necesită adăugarea de oxizi metalici pentru a le îmbunătăți durabilitatea chimică pentru

diverse aplicații. Recent, în aplicațiile de brahiterapie s-au folosit și microsferă de sticlă fosfatică activată cu neutroni cu conținut ridicat de Y_2O_3 . S-a demonstrat că adăugarea Y_2O_3 la structura sticlelor îmbunătățește stabilitatea și durabilitatea acestora (Biró et al., 2018; Christie și colab., 2011; Fu și Christie, 2017).

Vitroceramicele sunt sticle parțial cristalizate, care sunt produse prin încălzirea sticlelor deasupra temperaturii lor de cristalizare. Astfel, vitroceramicele sunt compuși policristalini solizi formați ca rezultat al cristalizării controlate a sticlelor și conțin una sau mai multe faze cristaline înglobate într-o fază sticloasă reziduală. În procesul de cristalizare, nuclearea și creșterea uniformă a cristalelor de dimensiuni mici ($<1 \mu m$) sunt de o importanță majoră. Nuclearea are loc la temperaturi considerabil mai scăzute decât punctul de topire respectiv și necesită prezența unor centre de nucleație cum ar fi oxizi de Cu, Ag, Au sau oxid de titan, zirconiu și fosfor. În general, pentru acest tip de materiale, cristalizarea obținută este mai mare de 90%, iar dimensiunile cristalelor sunt cuprinse între 0,1 și 1 μm (Park and Lakes, 2007). Cristalizarea controlată produce materiale rezistente și dense, cu avantaje față de compușii din sticlă și ceramică convenționali, cum ar fi coeficientul de dilatare termică redus sau chiar negativ, proprietăți îmbunătățite sub stres mecanic și rezistența ridicată la radiații (Park, 1984).

Probele vitroceramice cu compoziție nominală $40SiO_2 \cdot 59.5B_2O_3 \cdot 0.5Gd_2O_3$ (mol%) au fost preparate prin topirea amestecurilor omogenizate mecanic a reactivilor de puritate analitică H_3BO_3 , SiO_2 și Gd_2O_3 la $1400^\circ C$ timp de 15 minute, urmată de răcire rapidă până la temperatura camerei. Valoarea aleasă pentru raportul dintre SiO_2 și B_2O_3 a urmărit reducerea tendinței de separare a fazelor care influențează sistemul de sticlă binară SiO_2 - B_2O_3 din intervalul de compoziție bogat în silicați (Polyakova, 2000; Plodinec, 2000).

Amestecurile foarte omogenizate ale reactivilor puri analitici Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 și Gd_2O_3 au fost topite la $1550^\circ C$ timp de 30 minute într-un cuptor Carbolite și apoi răcite rapid până la temperatura camerei. Probele cu compoziția nominală $(17-x) Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot xGd_2O_3$ (mol%), unde $0 < x < 15$ mol% Gd_2O_3 , s-au obținut în fază vitroasă, în timp ce sistemele binare (Y_2O_3 - Gd_2O_3 , Al_2O_3 - Gd_2O_3 , SiO_2 - Gd_2O_3) și ternare (Y_2O_3 - Al_2O_3 - Gd_2O_3 , Y_2O_3 - SiO_2 - Gd_2O_3 , Al_2O_3 - SiO_2 - Gd_2O_3) cu conținut de 0.2 mol% și 10 mol% Gd_2O_3 au fost obținute în fază vitroceramică.

Proba vitroceramica cu compoziția nominală $30P_2O_5 \cdot 40SiO_2 \cdot 30Y_2O_3$ mol% a fost preparată prin topirea amestecurilor omogenizate mecanic ale reactivilor de puritate analitică Y_2O_3 , $NH_4H_2PO_4$ și SiO_2 la temperaturi cuprinse între $1400^\circ C$ și $1500^\circ C$ timp de 30 minute urmată de răcire rapidă până la temperatura camerei.

Tabelul 3.1 prezintă sistemele vitroceramice și vitroase preparate, împreună cu numărul atomic efectiv (Z_{eff}), determinat prin utilizarea ecuației Mayneord (Mayneord, 1937). Majoritatea compușilor au valori ridicate ale lui Z_{eff} , în timp ce $22.8Al_2O_3 \cdot 77SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$ și $99.8Al_2O_3 \cdot 0.2Gd_2O_3$ au valori similare cu cele ale osului compact, $Z_{eff} = 13.59$ (Bos, 2001).

Table 3.1. Listă a metrialelor și numărul atomic efectiv al acestora

Nr.	Probă	Z_{eff}
1	$99.8Y_2O_3 \cdot 0.2Gd_2O_3$	35.77
2	$99.8Al_2O_3 \cdot 0.2Gd_2O_3$	13.77
3	$99.8SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$	15.32
4	$46.8Y_2O_3 \cdot 53Al_2O_3 \cdot 0.2Gd_2O_3$	31.12
5	$20.8Y_2O_3 \cdot 79SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$	28.52
6	$22.8Al_2O_3 \cdot 77SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$	14.84
7	$90Y_2O_3 \cdot 10Gd_2O_3$	41.16
8	$90Al_2O_3 \cdot 10Gd_2O_3$	38.07
9	$90SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$	42.86
10	$24.2Y_2O_3 \cdot 65.8Al_2O_3 \cdot 10Gd_2O_3$	39.34
11	$8.9Y_2O_3 \cdot 81.1SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$	42.50
12	$20.6Al_2O_3 \cdot 69.4SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$	41.54
13	$17Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2$	26.06
14	$16.8Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$	26.62
15	$14Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 3Gd_2O_3$	32.66
16	$12Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 5Gd_2O_3$	35.76
17	$7Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$	41.48
18	$2Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 15Gd_2O_3$	45.59
19	$40SiO_2 \cdot 59.5B_2O_3 \cdot 0.5Gd_2O_3$	17.70
20	$30P_2O_5 \cdot 40SiO_2 \cdot 30Y_2O_3$	28.18

Măsurătorile de luminescență au fost efectuate utilizând cititorul de luminescență Risø TL/OSL, model TL/OSL-DA-20 (Risø National Laboratory, Røskilde, Danemarca). Semnalele TL au fost înregistrate prin încălzirea treptată a probelor până la 500°C, utilizând o viteză de încălzire liniară de 5°C/s, într-o atmosferă de azot. Semnalele OSL au fost înregistrate prin stimularea în regim continuu (~36 mW/cm²) cu LED-uri albastre (470 nm, FWHM 20 nm) timp de 100 s la o temperatură de 150°C (încălzire de 5°C/s). Toate emisiile luminescente au fost detectate utilizând un tub fotomultiplicator bi-alcalin EMI 9235QA printr-un filtru Hoya U-340 (transmisie între 290-390 nm).

Probele au fost măsurate sub forma de pudră în cupe din oțel inoxidabil pentru a elimina variabilitatea intensității luminescenței datorată formei geometrice a probei, mediată de difuzia fotonilor la interfața mediului (Yusoff et al., 2005), și pentru a reduce incertitudinile legate de

calibrarea ratei dozei beta, pentru analizele care au implicat sursa beta integrată $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. După efectuarea măsurătorilor, toate datele au fost normalizate pentru o masă de 10 mg de probă.

Semnalele TL utilizate pentru analize au fost determinate prin integrarea intensității TL pe o anumită regiune de temperatură și scăderea semnalului nativ al probei neexpuse, pentru regiunea de temperatură de interes. Pentru analizele OSL a fost utilizat semnalul net obținut prin scăderea semnalului OSL înregistrat spre sfârșitul timpului de stimulare din semnalul initial. Astfel, semnalele OSL au fost integrate pentru primele 2 s de stimulare minus semnalul de fond, evaluat din ultimele 2 s, iar semnalul nativ corespunzător probei neiradiate a fost ulterior dedus. Murray și colab. (1997) a demonstrat că intensitatea inițială a semnalului OSL este direct proporțională cu semnalul OSL integrat, iar Banarjee et al. (2000) a arătat că cea mai mică incertitudine statistică (atât pentru semnalele slabe, cât și pentru semnalele luminoase) din semnalul OSL net se realizează utilizând primele câteva secunde ale curbei de scădere a semnalului OSL cu timpul de stimulare (Bøtter-Jensen et al., 2003).

Sistemele vitroase și vitroceramice au fost iradiate individual și automat în cititorul de luminiscentă utilizând sursa beta integrată $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, furnizând aproximativ 0.15 Gy/s (doza absorbită în cuarț) sau la temperatura camerei într-un câmp omogen utilizând o sursă gamma ^{60}Co , ce furniza o doză de 3 Gy/h.

Proprietățile dozimetrice luminescente de bază, precum sensibilitatea la radiații ionizante, răspunsul la doză, doza minimă detectabilă (MDD), repetabilitatea răspunsului după multiple cicluri de măsurare, omogenitatea lotului, pierderea semnalului luminescent în timp (fading) și scăderea semnalului TL sub stimulare optică (sensibilitate la lumină) au fost studiate. De asemenea, modelarea mecanismului de termoluminescență, simularea curbei de strălucire a semnalului TL și determinarea parametrilor cinetici au fost efectuate pentru compusul care prezintă cele mai bune caracteristici dozimetrice.

A fost evaluat potențialul sistemului vitroceramic $40\text{SiO}_2 \cdot 49.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Gd}_2\text{O}_3$ pentru dozimetria termoluminescentă a radiațiilor ionizante. Sistemul borosilatic cu conținut de 0,5 mol% Gd_2O_3 a prezentat un semnal TL intens după iradierea cu 6 Gy, o dependență liniară cu doza, în intervalul de doze 0,75 - 9 Gy, repetabilitate bună a răspunsului după 5 cicluri de măsurare și o valoare relativ mică a MDD (Pascu și colab., 2017). Un neajuns major al acestui material a fost prezența semnalului TL în regiunea temperaturilor joase a curbei de strălucire ($\sim 100^\circ\text{C}$), având în vedere că picurile a căror intensitate maximă apare la temperaturi sub 200°C sunt asociate cu semnale instabile la temperatura camerei, fiind predispușe la o pierdere rapidă a semnalului într-o perioadă scurtă de timp. Astfel, $40\text{SiO}_2 \cdot 59.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Gd}_2\text{O}_3$ nu este

adecvat pentru aplicațiile dozimetrice care implică evaluarea semnalului după o perioadă lungă de timp și a fost exclus din studii ulterioare.

Pentru a evalua potențialul lor dozimetric, s-au efectuat studii TL și OSL atât pe sistemele vitroceramice binare ($Y_2O_3-Gd_2O_3$, $Al_2O_3-Gd_2O_3$, $SiO_2-Gd_2O_3$) și ternare ($Y_2O_3-Al_2O_3-Gd_2O_3$, $Y_2O_3-SiO_2-Gd_2O_3$, $Al_2O_3-SiO_2-Gd_2O_3$) cu conținut de 0,2 mol% și 10 mol% Gd_2O_3 , precum și pe sistemul vitros $(17-x)Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot xGd_2O_3$, unde $0 \leq x \leq 15$ mol%. Investigațiile TL au arătat că majoritatea sistemelor vitroceramice conținând 0.2 mol% Gd_2O_3 au prezentat semnale intense în regiunea dozimetrică a curbei de strălucire (peste $200^\circ C$), valori foarte bune ale repetabilității (excluzând $99.8Y_2O_3:0.2Gd_2O_3$), precum și valori ale MDD și ale omogenității acceptabile. Cu excepția $20.8Y_2O_3 \cdot 79SiO_2:0.2Gd_2O_3$ și $99.8Y_2O_3:0.2Gd_2O_3$, toate vitroceramicele au prezentat o dependență liniară în intervalul de doze de la 0.7-1000 Gy. Două zile după iradiere, semnalul remanent al $99.8Al_2O_3:0.2Gd_2O_3$ și $22.8Al_2O_3 \cdot 77SiO_2:0.2Gd_2O_3$ a fost de 69%, respective 73%, în timp ce pierderea de semnal după 100 de zile de depozitare a fost mai mare de 50%. Vitroceramicile conținând 10 mol% au dat, în general, semnale dozimetrice TL mai puțin intense, prezentând un singur pic dozimetric principal, și au fost caracterizate de valori bune ale repetabilității (cu excepția $90SiO_2:10Gd_2O_3$) și omogenității (excluzând $90SiO_2:10Gd_2O_3$). Valorile MDD au fost deosebit de mari pentru $90SiO_2:10Gd_2O_3$ și $8.9Y_2O_3 \cdot 81.1SiO_2:10Gd_2O_3$. În afară de $90Y_2O_3:10Gd_2O_3$ și $24.2Y_2O_3 \cdot 65.8Al_2O_3:10Gd_2O_3$, toate vitroceramicile au prezentat o dependență liniară cu doza până la 1000 Gy. Vitroceramica $24.2Y_2O_3 \cdot 65.8Al_2O_3:10Gd_2O_3$ investigată a arătat cea mai mică valoare a semnalului remanent, de 48% la 2 zile după iradiere și de numai 12% după 100 de zile de depozitare. Toate sticlele au fost sensibile la radiații ionizante și au prezentat semnale TL puternice în regiunea dozimetrică a curbei de strălucire (peste $200^\circ C$). Sticla nedopată împreună cu sticlele cu conținut de 5 mol% și 10 mol% Gd_2O_3 au fost caracterizate de un răspuns liniar la doze de până la 1000 Gy. Spre exemplificare, **Fig. 3.1.** arată o curbă de strălucire a semnalului TL și o curbă de creștere a semnalului TL cu doza ale sticlei conținând 10 mol% Gd_2O_3 . Mai mult, majoritatea sticlelor s-au caracterizat printr-o bună repetabilitate și omogenitate, precum și valori relativ mici ale MDD, atunci când se ia în considerare picul situat la $\sim 250^\circ C$. Semnalul remanent la 2 zile după iradiere pentru sticlele conținând 0.2 mol% și 10 mol% Gd_2O_3 a fost de 68% și 76%, în timp ce semnalul rămas după 100 de zile de depozitare a fost mai mic de 50%.

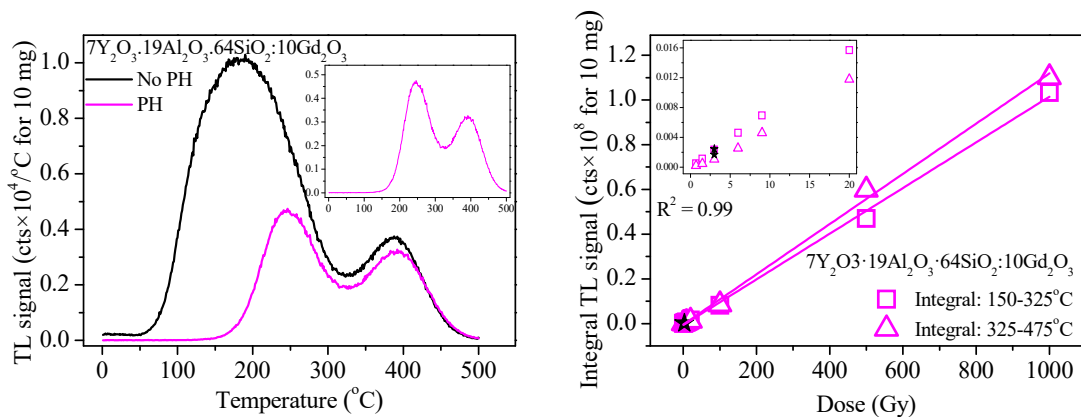


Fig 3.1. Curba de strălucire a semnalului TL a $7Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$ înregistrată după iradierea cu o doză de 6 Gy, înainte (notat - fără PH) și după preîncălzirea (notat - PH) probei la $180^\circ C$ timp de 10 s. Pentru o vizualizare mai bună, insertul prezintă curba de strălucire a probei preîncălzite (stânga). Răspunsul semnalului TL cu doza al $7Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$ măsurat într-un protocol uni-alicotă în intervalul dozimetric 0.7-1000 Gy și înregistrat după preîncălzirea probei la $180^\circ C$ timp de 10 s. A fost utilizată o singură alicotă. Regiunea de interes este specificată individual. Simbolul stea reprezintă dozele repetate, livrate pentru a verifica variațiile de sensibilitate. Insertul prezintă răspunsul TL corespunzător intervalului dozimetric 0.7-20 Gy (dreapta).

Investigațiile OSL au arătat că cele mai multe vitroceramice și sticle dopate cu Gd_2O_3 au dat semnale OSL mai intense decât semnalele TL înregistrate anterior după iradierea cu 6 Gy. Cu toate acestea, $90SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$ și $8.9Y_2O_3 \cdot 81.1SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$ nu au prezentat semnale luminoase OSL și nu au fost studiate în continuare. Pe lângă semnalele OSL intense, vitroceramicile conținând 0,2 mol% Gd_2O_3 au fost caracterizate prin valori satisfăcătoare ale repetabilității și omogenității, valori relativ mici ale MDD, în timp ce $99.8Y_2O_3 \cdot 0.2Gd_2O_3$, $20.8Y_2O_3 \cdot 79SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$ și $22.8Al_2O_3 \cdot 77SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$ au prezentat un răspuns supraliniară în intervalul dozimetric 0.7-1000 Gy. La 2 zile după iradiere, pierderea de semnal OSL a fost de 47% pentru $99.8Al_2O_3 \cdot 0.2Gd_2O_3$ și 31% pentru $22.8Al_2O_3 \cdot 77SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$. După 100 de zile, $99.8Al_2O_3 \cdot 0.2Gd_2O_3$ a prezentat o pierdere suplimentară de 35% a semnalului OSL, în timp ce $22.8Al_2O_3 \cdot 77SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$ a pierdut încă 28%. Vitroceramica dopată cu 10% mol a prezentat, în general, valori mai mari ale repetabilității, MDD și omogenității, în timp ce $24.2Y_2O_3 \cdot 65.8Al_2O_3 \cdot 10Gd_2O_3$ a arătat o dependență supraliniară cu doza absorbită pentru intervalul dozimetric 0.7-1000 Gy. Măsurătorile privind pierderea semnalului în timp s-au efectuat pe aceeași vitroceramică și au evidențiat o pierdere extremă de semnal atât la 2 zile, cât și la 100 de zile după iradiere. Pierderea de semnal la 2 zile de la iradiere a fost de 61%, în timp ce după 100 de zile a fost înregistrată o valoare de 92%. Sticlele

conținând Gd_2O_3 au prezentat semnale OSL intense, cu un ordin de mărime mai mare decât sticla nedopată. De asemenea, au fost caracterizate de valori foarte bune ale repetabilității (cu excepția $16.8Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 0.2Gd_2O_3$), MDD și ale omogenității, precum și de o dependență liniară cu doza până la 1000 Gy (excluzând sticla dopată cu 0.2 mol%). **Fig. 3.2.** prezintă curbele de scădere a semnalului OSL cu timpul de stimulare și de creștere a semnalului OSL cu doza ale sticlei dopate cu 10 mol% Gd_2O_3 , în timp ce **Tabelul 3.2.** prezintă un rezumat al tuturor proprietăților dozimetrice OSL investigate pentru sistemele vitroase și vitroceramice vitroceramicii conținând Gd_2O_3 , după preîncălzirea probelor la $180^\circ C$ ($5^\circ C/s$) timp de 10 s.

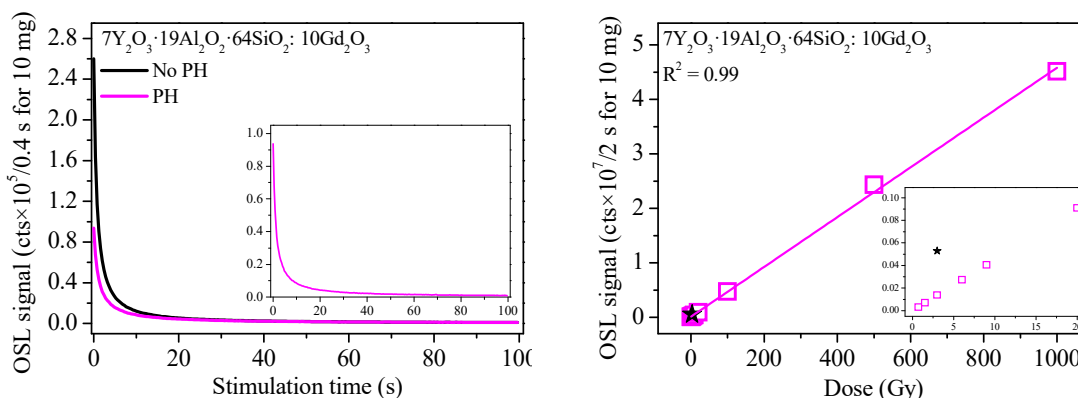


Fig. 3.2. Curba de scădere a semnalului OSL cu timpul de stimulare a sistemului vitros $7Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$ înregistrată după iradierea cu 6 Gy, înainte (notat - fără PH) și după preîncălzire (notat - PH) la $180^\circ C$ timp de 10s. Pentru o vizualizare mai bună, insertul prezintă curba de scădere a semnalului OSL cu timpul de stimulare a probei preîncălzite (stânga). Răspunsul semnalului OSL cu doza a $7Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$ măsurat într-un protocol uni-alicotă în intervalul dozimetric 0,7-1000 Gy și înregistrat după preîncălzire la $180^\circ C$ timp de 10 s. A fost utilizată o singură alicotă. Simbolul stea reprezintă doza repetată, livrată pentru a verifica modificările de sensibilitate. Insertul prezintă răspunsul OSL în intervalul dozimetric 0,7-20 Gy (dreapta).

Sticlele investigate au suferit, de asemenea, o scădere semnificativă a semnalului în timp. Sticla conținând 0.2 mol% Gd_2O_3 a prezentat o reducere de semnal de 34% după 2 zile de la iradiere și 70% după 100 de zile de depozitare. Sticla cu conținut de 10 mol% Gd_2O_3 a prezentat o pierdere de semnal de 34% după 2 zile și 58% după 100 de zile. Stimularea optică a semnalelor TL a evidențiat faptul că vitroceramicile și sticlele sunt foarte sensibile la lumină, indicând o reducere semnificativă a semnalului TL. Mai mult decât atât, toate picurile dozimetrice principale ale semnalelor TL s-au deplasat spre temperaturi mai ridicate, sugerând că unele capcane sunt sensibile la stimularea optică, însă complexitatea curbei de strălucire rămânând în general neschimbată.

Tabel 3.2. Rezumat al proprietăților dozimetrice OSL ale sistemelor vitroase și vitroceramice, după preîncălzirea probelor la 180°C, timp de 10 s.

Nr. crt.	Compound	Sensitivity [cts/2 s for 10 mg]	Linearity [Gy]	Repeatability [% dev from unity]	MDD [mGy]	Homogeneity [rel stdev %]	Signal loss [%]
1.	99.8Y ₂ O ₃ : 0.2Gd ₂ O ₃	1.4×10 ⁵	0.7 – 200	0.4	11	10	-
2	99.8Al ₂ O ₃ :0.2Gd ₂ O ₃	1.7×10 ⁴	0.7 – 1000	16	55	12	82
3	99.8SiO ₂ :0.2Gd ₂ O ₃	1.3×10 ⁴	0.7 – 1000	4	31	15	-
4	46.8Y ₂ O ₃ :53Al ₂ O ₃ :0.2Gd ₂ O ₃	5.0×10 ⁴	0.7 – 1000	13	41	13	-
5	20.8Y ₂ O ₃ :79SiO ₂ :0.2Gd ₂ O ₃	1.1×10 ⁶	0.7 – 50	20	1	16	-
6	22.8Al ₂ O ₃ :77SiO ₂ :0.2Gd ₂ O ₃	6.0×10 ⁵	0.7 – 200	11	1	12	59
7	90Y ₂ O ₃ :10Gd ₂ O ₃	4.2×10 ³	0.7 – 1000	64	284	11	-
8	90Al ₂ O ₃ :10Gd ₂ O ₃	7.6×10 ⁴	0.7 – 1000	5	15	10	-
9	90SiO ₂ :10Gd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
10	24.2Y ₂ O ₃ :65.8Al ₂ O ₃ :10Gd ₂ O ₃	3.1×10 ⁴	0.7 – 500	7	21	14	92
11	8.9Y ₂ O ₃ :81.1SiO ₂ :10Gd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
12	20.6Al ₂ O ₃ :69.4SiO ₂ :10Gd ₂ O ₃	1.5×10 ³	0.7 – 1000	14	395	13	-
13	17Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂	1.1×10 ⁴	0.7 – 1000	-	59	-	-
14	16.8Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :0.2Gd ₂ O ₃	1.3×10 ⁵	0.7 – 500	16	4	3	70
15	14Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :3Gd ₂ O ₃	1.2×10 ⁵	0.7 – 9 ^a	5	12	6 ^b	-
16	12Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :5Gd ₂ O ₃	1.2×10 ⁵	0.7 – 1000	5	9	10	-
17	7Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :10Gd ₂ O ₃	9.4×10 ⁴	0.7 – 1000	5	7	9	58
18	2Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :15Gd ₂ O ₃	1.1×10 ⁵	0.7 – 9 ^a	5	-	8 ^b	-

^aNu a fost testat pentru doze mari

^bFără preîncălzire

Având în vedere rezultatele raportate anterior, cele mai multe vitroceramici și sticle conținând Gd_2O_3 ar putea fi utilizate cu succes pentru dozimetria dozelor mari, folosind atât tehnica TL, cât și OSL. Domeniul de liniaritate larg al semnalului cu doza al materialelor investigate le face extrem de atractive pentru măsurarea dozelor mari de radiații ionizante, depășind cu mult limita de saturație de 10 Gy în cazul dozimetrelor TL standard (Furetta și colab., 2001) și de 50 Gy pentru $Al_2O_3:C$, respectiv ~100 Gy pentru BeO, dozimetrele OSL standard (Bøtter-Jensen și colab., 2003; Sommer și Henniger, 2006). Ținând cont de necesitatea existenței unor materiale rezistente la radiații, care ar putea menține stabile caracteristicile luminescente și dozimetrice când sunt expuse la doze ridicate de expunere (Kortov, 2014), durabilitatea chimică dovedită a sistemului vitros $17Y_2O_3-19Al_2O_3-64SiO_2$ (Erbe and Day, 1993) și oxizii de aluminiu și de ytriu rezistenți la radiații, conținuți în cristalele ortoaluminate ($YAlO_3$) (Kortov, 2014), fac ca aceste materiale să fie și mai potrivite pentru dozimetria luminescentă a dozelor mari.

Sistemul vitros $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ar putea fi utilizat, de asemenea, în dozimetria medicală pentru măsurători de radioterapie, care utilizează doze variind între 0,1 și 200 Gy, cu fracții de doză tipice de ~2 Gy (Akselrod et al., 2007). Mai mult, aplicațiile biomedicale ale acestui sistem de sticlă, împreună cu sensibilitatea OSL puternică la radiațiile ionizante, scăderea rapidă a semnalului OSL cu timpul de stimulare și conținutul ridicat de SiO_2 ar putea extinde utilizarea potențială a sistemului vitros $(17-x)Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot xGd_2O_3$: xGd_2O_3 pentru dozimetria OSL in-vivo în timp real, care permite monitorizarea în timp real a dozei efective livrate pacientului. Cu toate acestea, luând în considerare lipsa echivalenței tisulare a materialelor, realizarea unor calibrări și corecții energetice potrivite sunt necesare.

Dozimetria radiațiilor se bazează pe posibilitatea de a evalua doza acumulată de un material luminescent pe perioade variabile de timp, în funcție de cerințele aplicației dozimetrice vizate. Astfel, una dintre cele mai importante proprietăți dozimetrice este stabilitatea semnalului în timp. Cu toate acestea, scăderea semnalului în timp la diferite intensități pe o scară a timpului variabilă este un dezavantaj comun al numeroaselor materiale TL și OSL nou dezvoltate. Exceptând pierderea semnificativă a semnalului înregistrată de $24.2Y_2O_3 \cdot 65.8Al_2O_3 : 10Gd_2O_3$, măsurătorile TL și OSL de pierdere a semnalului pe o perioadă scurtă de timp ale vitroceramicilor și sticlelor dopate cu Gd_2O_3 a reliefat că aproximativ ~70% din semnalul inițial este înregistrat la 2 zile de la iradiere. Având în vedere faptul că majoritatea aplicațiilor dozimetrice, inclusiv dozimetria dozelor mari și cea medicală, beneficiază de o evaluare rapidă a dozei, la care se adaugă și sensibilitatea TL și OSL foarte bună pentru majoritatea materialelor, permite extrapolarea realistă a pierderii anormale de semnal pentru

perioada de timp vizată (Inrig et al., 2008). Astfel, măsurători exacte pot fi obținute prin înregistrarea semnalelor luminescente în primele 2 zile după iradiere și aplicarea corecțiilor adecvate.

A fost studiat, de asemenea, potențialul vitroceramicii $30\text{P}_2\text{O}_5\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 30\text{Y}_2\text{O}_3$ pentru dozimetria termoluminescentă a radiațiilor. Sistemul vitroceramic fosfosilicatic conținând 30 mol% Y_2O_3 a fost caracterizat de un semnal TL intens, plasat în domeniul dozimetric de temperatură ($\sim 210^\circ\text{C}$ și mai sus), o dependență liniară în intervalul de doze 0,7-9 Gy, o repetabilitate foarte bună, o valoare MDD mică, omogenitatea acceptabilă a lotului și o pierdere de semnal de $\sim 30\%$ după 120 de zile de la iradiere (Biró și colab., 2015). Ținând cont că $30\text{P}_2\text{O}_5\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 30\text{Y}_2\text{O}_3$ a arătat cea mai bună valoare în ceea ce privește pierderea semnalului, pentru această probă s-au efectuat investigații suplimentare de modelare a proceselor termoluminescente, determinare a parametrilor cinetici și evaluarea sensibilității la neutroni.

Modelul TTOR (Two Traps-One Recombination centre/două capacane-un centru de recombinare) prezice cu succes mecanismul TL și dependența liniară cu doza a probei, în timp ce valorile calculate ale energiei de activare E și ale factorului de frecvență s au fost de 1.27 eV, respectiv $4.78 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ pentru picul dozimetric principal (Kadari și colab., 2016). Investigațiile preliminare ale sensibilității la neutroni a $30\text{P}_2\text{O}_5\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 30\text{Y}_2\text{O}_3$ au evidențiat un răspuns TL dependent de doza absorbită de neutroni (Biró și colab., 2018). Rezultatele raportate anterior sugerează că sistemul fosfosilicatic conținând 30 mol% Y_2O_3 ar putea fi utilizat pentru determinarea dozei în dozimetria medicală, luând în considerare răspunsul TL liniar în intervalul dozimetric corespunzător teleterapiei fracționate (0 la 2 Gy) și răspunsul TL în câmpuri mixte de neutroni și radiații gamma.

Un rezumat al proprietăților dozimetrice TL ale tuturor sistemelor vitroase și vitroceramice investigate compuse din oxizi de ytriu, aluminiu, siliciu, bor, fosfor și gadolinu sunt prezentate în Tabelul 3.3. De asemenea, a fost utilizată o scară de evaluare de la 1 (redus) la 5 (ridicat) pentru a estima potențialul dozimetric al fiecărui material ținând cont de intensitatea semnalului înregistrat, linearitatea răspunsului cu doza, repetabilitatea semnalului după multiple cicluri de măsurare, omogenitatea lotului și pierderea de semnal după 100 de zile de la iradiere.

Tabel 3.3. Rezumat al proprietăților dozimetrice OSL ale sistemelor vitroase și vitroceramice, după preîncălzirea probelor la 180°C timp de 10 s.

Nr. crt.	Compound	T [°C]	Sensitivity [cts/°C for 10 mg]	Linearity [Gy]	Repeatability [% scatter]	MDD [mGy]	Homogeneity [rel stdev %]	Signal loss [%]	Score
1.	99.8Y ₂ O ₃ :0.2Gd ₂ O ₃	150-250	8.6×10 ²	0.7 – 200	3	394	11	-	2
2	99.8Al ₂ O ₃ :0.2Gd ₂ O ₃	150-400	8.5×10 ³	0.7 – 1000	13	194	12	68	3
3	99.8SiO ₂ :0.2Gd ₂ O ₃	250-450	1.2×10 ³	0.7 – 1000	3	572	34	-	3
4	46.8Y ₂ O ₃ :53Al ₂ O ₃ :0.2Gd ₂ O ₃	150-400	6.4×10 ²	0.7 – 1000	5	413	16	-	2
5	20.8Y ₂ O ₃ :79SiO ₂ :0.2Gd ₂ O ₃	150-300	7.4×10 ⁴	0.7 – 500	5	5	10	-	4
		300-400	3.1×10 ⁴		2	8	10		
6	22.8Al ₂ O ₃ :77SiO ₂ :0.2Gd ₂ O ₃	150-300	6.0×10 ⁴	0.7 – 1000	5	24	12	54	4
		250-400	1.5×10 ⁴		16	292	11	40	
7	90Y ₂ O ₃ :10Gd ₂ O ₃	200-400	5.6×10 ³	0.7 – 100	8	393	22	-	2
8	90Al ₂ O ₃ :10Gd ₂ O ₃	150-350	2.3×10 ⁴	0.7 – 1000	2	28	8	-	3
9	90SiO ₂ :10Gd ₂ O ₃	200-400	2.6×10 ²	0.7 – 1000	18	2642	9	-	1
10	24.2Y ₂ O ₃ :65.8Al ₂ O ₃ :10Gd ₂ O ₃	150-350	2.9×10 ⁴	0.7 – 500	0.3	726	8	88	1
11	8.9Y ₂ O ₃ :81.1SiO ₂ :10Gd ₂ O ₃	250-450	3.3×10 ²	0.7 – 1000	1	2322	10	-	2
12	20.6Al ₂ O ₃ :69.4SiO ₂ :10Gd ₂ O ₃	150-300	5.2×10 ²	0.7 – 1000	4	166	8	-	3
13	17Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂	150-400	2.7×10 ³	0.7 – 1000	-	183	-	-	3
14	16.8Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :0.2Gd ₂ O ₃	150-400	2.1×10 ⁴	0.7 – 500	18	90	5	54	4
		150-325	8.2×10 ³		1	54	11 ^b	-	
15	14Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :3Gd ₂ O ₃	325-475	1.5×10 ³	0.7 – 9 ^a	26	96	10 ^b	-	3
		150-325	6.6×10 ³		2	41	7	-	
16	12Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :5Gd ₂ O ₃	325-475	2.5×10 ³	0.7 – 1000	72	83	13	-	4
		150-325	4.7×10 ³		2	19	10	64	
17	7Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :10Gd ₂ O ₃	325-475	3.3×10 ³	0.7 – 1000	55	74	10	45	5
		175-300	4.9×10 ³		2	-	8 ^b	-	
18	2Y ₂ O ₃ :19Al ₂ O ₃ :64SiO ₂ :15Gd ₂ O ₃	325-475	7.6×10 ³	0.7 – 9 ^a	35	-	10 ^b	-	3
		60-300	1.0×10 ⁴		7	34	-	-	
19	40SiO ₂ :59.5B ₂ O ₃ :0.5Gd ₂ O ₃ ^b	60-300	1.0×10 ⁴	0.75 – 9 ^a	7	34	-	-	1
20	30P ₂ O ₅ :40SiO ₂ :30Y ₂ O ₃ ^c	150-300	3.3×10 ⁴	0.75 – 9 ^a	2	4	14	30 ^d	5

^aNu a fost testat la doze mari

^bFără preîncălzire

^cPreîncălzire la 175°C pentru 10 s

^dSemnalul a fost pierdut după 120 de zile de depozitare

Concluzii

Pe baza analizelor multiple privind proprietățile dozimetrice luminescente ale sistemelor vitroase și vitroceramice studiate în cadrul tezei și a posibilelor lor aplicări în dozimetria radiațiilor, se pot trage următoarele concluzii principale:

- cele mai bune proprietăți dozimetrice ale tuturor sistemelor vitroase și vitroceramice care conțin Gd_2O_3 sunt obținute pentru sistemul vitros $7Y_2O_3 \cdot 19Al_2O_3 \cdot 64SiO_2 \cdot 10Gd_2O_3$, care ar putea fi utilizat cu succes pentru dozimetria dozelor mari, folosind atât tehnici TL, cât și OSL; prezintă, de asemenea, potențial pentru dozimetrie medicală, pentru măsurători de radioterapie și monitorizarea în timp real a dozei efective administrate pacientului;
- nu este adecvat pentru dozimetria radiațiilor ionizante sistemul vitroceramic borosilicatic cu conținut de Gd_2O_3 , $40SiO_2 \cdot 59.5B_2O_3 \cdot 0.5Gd_2O_3$, datorită prezenței picului de temperatură joasă, instabil în timp;
- sistemul vitroceramic fosfosilicatic fără Gd_2O_3 , $30P_2O_5 \cdot 40SiO_2 \cdot 30Y_2O_3$, prezintă potențial pentru determinarea dozelor în teleterapia fracționată și câmpuri mixte gamma-neutroni folosind tehnica TL.

Bibliografie

- Ahmed, M.F., Eller, S.A., Schnell, E., Ahmad, S., Akselrod, M.S., Hanson, O.D., Yukihiro, E.G., 2014. Development of a 2D dosimetry system based on the optically stimulated luminescence of Al_2O_3 . *Radiation Measurements* 71, 187-192.
- Akselrod, M.S., Bøtter-Jensen, L., McKeever, S.W.S., 2007. Optically stimulated luminescence and its use in medical dosimetry. *Radiation Measurements* 41, 78-99.
- Alajerami, Y.S.M., Hashim, S., Ghoshal, S.K., Saleh, M.A., Kadni, T., Saripan, M.I., Alzimami, K., Ibrahim, Z., Bradley, D.A., 2013. The effect of TiO_2 and MgO on the thermoluminescence properties of a lithium potassium borate glass system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74, 1816-1822.
- Azorin, J., 2014. Preparation methods of thermoluminescent materials for dosimetric applications: An overview. *Applied Radiation and Isotopes* 83, 187-191.
- Banerjee, D., Bøtter-Jensen, L., Murray, A.S., 2000. Retrospective dosimetry: estimation of the dose to quartz using the single-aliquot regenerative-dose protocol. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 831-844.

- Barve, R.A., Suriyamurthy, N., Panigrahi, B.S., Venkatraman, B., 2015. Dosimetric investigations of Tb³⁺-doped strontium silicate phosphor. *Radiation Protection Dosimetry* 163, 430-438.
- Biró, B., Fenyvesi, A., Timar-Gabor, A., Simon, V., 2018. Thermoluminescence properties of 30Y₂O₃·30P₂O₅·40SiO₂ vitroceramics in mixed neutron-gamma fields. *Applied Radiation and Isotopes* 135, 224-231.
- Biró, B., Pascu, A., Timar-Gabor, A., Simon, V., 2015. Thermoluminescence investigations on xY₂O₃·(60-x)P₂O₅·40SiO₂ vitroceramics. *Applied Radiation and Isotopes* 98, 49-53.**
- Bos, A.J.J., 2001. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 184, 3-28.
- Bøtter-Jensen, L., McKeever, S.W.S., Wintle, A.G., 2003. *Optically stimulated luminescence dosimetry*. Elsevier, Amsterdam, 374 p.
- Christie, J.K., Malik, J., Tilocca, A., 2011. Bioactive glasses as potential radioisotope vectors for in situ cancer therapy: investigating the structural effects of yttrium. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 17749-17755.
- Clark, R.A., Robertson, J.D., Schwantes, J.M., 2013. Intrinsic dosimetry: elemental composition effects on the thermoluminescence of commercial borosilicate glass. *Radiation Measurements* 59, 170-276.
- Erbe, E.M., Day, D.E., 1993. Chemical durability of Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glasses for the in vivo delivery of beta radiation. *Journal of Biomedical Materials Research* 27, 1301-1308.
- Fu, Y., Christie, J.K., 2017. Atomic structure and dissolution properties of yttrium containing phosphate glasses. *International Journal of Applied Glass Science* 8, 412-417.
- Furetta, C., Prokić, M., Salamon, R., Prokić, V., Kitis, G., 2001. Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent TL solid TL detectors based on lithium borate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 456, 411-417.
- Furetta, C., Weng, W., 1998. *Operational thermoluminescence dosimetry*. World Scientific Publishing, 252 p.
- Inrig, E.L., Godfrey-Smith, D.I., Khana, S., 2008. Optically stimulated luminescence of electronic components for forensic, retrospective, and accident dosimetry. *Radiation Measurements* 43, 726-730.
- Kadari, A., Pascu, A., Timar-Gabor, A., Simon, V., Kadri, D., 2016. Trapping parameters determination and modeling of the thermoluminescence process in SiO₂-P₂O₅ vitroceramics doped with different Y₂O₃ concentrations. *Optik* 127, 6162-6171.**

- Kortov, V., 2007. Materials for thermoluminescent dosimetry: current status and future trends. *Radiation Measurements* 42, 576–581.
- Kortov, V., 2014. Modern trends and development in high-dose luminescent measurements. *Journal of Physics: Conference Series* 552, 012039.
- Kortov, V., Ustyantsev, Yu., 2013. Advantages and challenges of high-dose thermoluminescent detectors. *Radiation Measurements* 56, 299-302.
- Laopaiboon, R. and Bootjomchai, C., 2015. Thermoluminescence studies on alkali-silicate glass doped with dysprosium oxide for use in radiation dosimetry. *Journal of Luminescence* 158, 275-280.
- Li, H., Su, Y., Li, L., Strachan, D.M, 2001. Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 292, 167-176.
- Mayneord, W.V., 1937. The significance of the Roentgen. *Acta of the International Union against Cancer* 2, 271-282.
- McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., 2003. Topics under debate. On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry* 104, 263-270.
- McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D., 1995. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. Nuclear Technology Publishing, 210 p.
- Murray, A.S., Roberts, R.G., Wintle, A.G., 1997. Equivalent dose measurement using a single aliquot of quartz. *Radiation Measurements* 27, 171-184.
- Oliveira, L.C., Yukihara, E.G., Baffa, O., 2016. MgO:Li,Ce,Sm as a high-sensitivity material for optically stimulated luminescence dosimetry. *Scientific Reports* 6: 24348
- Olko, P., 2010. Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry. *Radiation Measurements* 45, 506-511.
- Park, J., Lakes, R.S., 2007. *Biomaterials: An Introduction*, 3rd edition. Springer, New York, 562 p.
- Park, J.B., 1984. *Biomaterials Science and Engineering*. Plenum Press, New York, 459 p.
- Pascu, A., Timar-Gabor, A., Kadari, A., Simon, V., 2017. Structure, thermoluminescence characteristics and kinetic parameters of gadolinium doped borosilicate vitroc ceramic system. *Romanian Journal of Materials* 47, 309-314.**
- Patil, R.R., Barve, R., Moharil, S.V., Kulkarni, M.S., Bhatt, B.C., 2014. Development of Ag doped crystalline SiO₂ for possible applications in real-time in-vivo OSL dosimetry. *Radiation Measurements* 71, 208-211.

- Piesch, E., Burgkhardt, B., 1985. Albedo neutron dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry* 10, 175–188.
- Plodinec, M.J., 2000. Borosilicate glasses for nuclear waste immobilization. *Glass Technology* 41, 186–192.
- Polyakova, I.G., 2000. Alkali borosilicate systems: Phase diagrams and properties of glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* 41, 247-258.
- Pradhan, A.S., Lee, J.I., Kim, J.L., 2008. Recent developments of optically stimulated luminescence materials and techniques for radiation dosimetry and clinical applications. *Journal of Medical Physics* 33, 85-99.
- Rivera, T., 2012. Thermoluminescence in medical dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes* 71, 30-34.
- Soares, 2002. National and international standards and calibration of thermoluminescence dosimetry systems. *Radiation Protection Dosimetry* 101, 167-172.
- Sommer, M., Henniger, J., 2006. Investigation of a BeO-based optically stimulated luminescence dosimeter. *Radiation Protection Dosimetry* 119, 394-397.
- Yukihara, E.G., Andrade, A.B., Eller, S., 2016. BeO optically stimulated luminescence dosimetry using automated research readers. *Radiation Measurements* 94, 27-34.
- Yukihara, E.G., Doull, B.A., Gustafson, T., Oliveira, L.C., Kurt, K., Milliken, E.D., 2017. Optically stimulated luminescence of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ for gamma and neutron dosimetry. *Journal of Luminescence* 183, 525-532.
- Yukihara, E.G., McKeever, S.W.S., Akselrod, M.S., 2014. State of art: optically stimulated luminescence dosimetry – frontiers and future research. *Radiation Measurements* 71, 15-24.
- Yukihara, E.G., Milliken, E.D., Oliveira, L.C., Orante-Barrón, V.R., Jacobsohn, L.G., Blair, M.W., 2013. Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials. *Journal of Luminescence* 133, 203-210.
- Yukihara, E.G., Mittani, J.C., Vanhavere, F., Akselrod, M.S., 2008. Development of new optically stimulated luminescence (OSL) neutron dosimeters. *Radiation Measurements* 43, 309-314.
- Yusoff, A.L., Hugtenburg, R.P., Bradley, D.A., 2005. Review of development of a silica-based thermoluminescence dosimeter. *Radiation Physics and Chemistry* 74, 459-481.