

DECONVOLUCIÓN Y ANÁLISIS CINÉTICO DE LA CURVA TERMOLUMINISCENTE DEL SISTEMA BORATO DE LITIO ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$)

Omar Darío Gutiérrez Flórez ¹, Nancy Montes Valencia ²

¹Ph.D(c) en Ciencias de la Ingeniería-Ingeniería Química, Profesor Asociado, Instituto Tecnológico Metropolitano, e-mail: omargutierrez@itm.edu.co.

²MSc. Ciencias Química, Docente Auxiliar, Institución Universitaria Pascual Bravo, e-mail: nmontes@pascualbravo.edu.co.

RESUMEN

Los boratos de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$) son matrices altamente promisorias en el campo de las ciencias biomédicas para el desarrollo de dosímetros. En este trabajo se estudia la curva de emisión termoluminiscente (TL) de dosímetros basados en estos sistemas mediante un análisis de deconvolución con funciones logísticas asimétricas (DFLA); para determinar los parámetros cinéticos y explicar el comportamiento TL del material. El análisis con DFLA indicó la presencia de nueve curvas TL individuales como las responsables de la curva TL experimental. De acuerdo a los órdenes cinéticos obtenidos, los procesos de recombinación fueron los fenómenos predominantes durante la emisión TL. El valor FOM (bondad del ajuste) de 2.1% confirma la validez de la DFLA como método de análisis cinético, el cual, es esencial para el modelamiento y simulación de la actividad y sensibilidad TL permitiendo el diseño de dosímetros “hechos a la medida” para aplicaciones específicas.

Palabras clave: termoluminiscencia, función logística asimétrica, deconvolución de curvas TL, parámetros cinéticos, recombinación.

Recibido: 7 de Octubre de 2016. Aceptado: 28 de Diciembre de 2016

Received: October 7th, 2016. Accepted: December 28th, 2016

DECONVOLUTION AND KINETIC ANALYSIS OF THE THERMOLUMINESCENT CURVE OF THE LITHIUM BORATE SYSTEM ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$)

ABSTRACT

Lithium borates ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$) are highly promising matrices in the field of biomedical sciences for the development of dosimeters. In this work the thermoluminescent glow curve (TL) of these systems was studied by using a deconvolution analysis with logistic asymmetric functions (DLAF); in order to determine the kinetic parameters and to explain the TL behavior of the material. DLAF analysis revealed nine individual TL curves as responsible for the whole experimental TL curve. According to the obtained kinetic orders, recombination processes were the predominant phenomena during the TL emission. FOM value (goodness of fit) of 2.1% confirms the validity of the DLAF as kinetic analysis method and, by doing so, it is very useful for the modeling and simulation of TL activity and sensitivity allowing the design of “tailor-made” dosimeters for specific applications.

Keywords: Thermoluminescence, logistic asymmetric function, TL curve deconvolution, kinetic parameters, recombination.

Cómo citar este artículo: O. D. Gutiérrez-Flórez y N. Montes-Valencia, “Deconvolución y análisis cinético de la curva termoluminiscente del sistema borato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$)” Revista Politécnica, vol. 12, no. 23, pp. 99-106, 2016.

1. INTRODUCCIÓN

El alto grado de posicionamiento y funcionalidad de la radiología y la medicina nuclear por sus notables aplicaciones en monitoreo, radiodiagnóstico, radiocirugía, biomagnetismo y seguimiento de iones complejos en el cuerpo humano, demandan también un minucioso control de las emisiones radiantes de los equipos implementados (escáneres, squids, magnetómetros, equipos de resonancia magnética nuclear entre otros). En estos equipos este control es imperativo debido a los efectos nocivos y letales de sus emisiones radiantes sobre los pacientes y el personal médico/técnico alrededor. Habitualmente, este control de calidad y seguridad se realiza mediante detectores de radiación conocidos como dosímetros. Muchos tipos de dosímetros están disponibles comercialmente para la medición de estas dosis de radiación como cámaras de radiación, diodos, películas, detectores MOSFET y dosímetros termoluminiscentes (TL) [1]. Los dosímetros TL son ampliamente utilizados en los procesos de chequeo y calibración de equipos operantes con radiaciones ionizantes por tener, en general, una respuesta de excitación muy sensible [2-4]. Adicionalmente cuentan con ventajas como su amplia gama de dosis, pequeño tamaño físico, reusabilidad y tejido equivalente [5]. Esta última es una de las propiedades más importantes de los materiales dosimétricos termoluminiscentes en el campo de la física médica y de radiación [6].

Actualmente, se busca optimizar el desarrollo y aplicación de dosímetros multifuncionales con nuevas propiedades mejorando su síntesis y procesamiento (modificadores, dopaje, codopaje, rutas químicas, temperatura, estructura del material) y desde su modelamiento y simulación [7-10]. Entre los sistemas que en los últimos años han ganado gran interés por su prometedora gama de aplicaciones tecnológicas pueden mencionarse los boratos de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Su característica de cristal óptico no-lineal los ha situado en el campo de las telecomunicaciones y la optoelectrónica, y contar con un número atómico efectivo (7.3) similar al del tejido humano (7.42) le ha conferido un gran potencial de aplicación en dosimetría termoluminiscente (TL), pues existen muy pocos materiales dosimétricos con la propiedad química de "tejido equivalente" idónea [11]. El mejoramiento en las características termoluminiscentes de los boratos se ha reportado desde hace pocos años, con boratos de calcio y litio dopados con tierras

raras [12]. En estos estudios se han considerado fenómenos como la desactivación del dosímetro en función de diferentes tiempos de almacenamiento (fading), y el efecto sobre la actividad espectroscópica y termoluminiscente de diferentes fuentes de irradiación y de diversos dopantes (e.g. Cu, In, Ag, Mn) [13-15]. Sobre este último aspecto se ha encontrado que los dopantes actúan como activadores incrementando la sensibilidad y respuesta TL de los $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, siendo el cobre uno de los activadores más efectivos [14]. Junto a este tipo de aportes, la determinación de los parámetros cinéticos: energía de activación, orden cinético general, factor pre-exponencial y la concentración de trampas inicialmente ocupadas; es fundamental considerando que en la dosimetría TL, las características de los dosímetros están directamente relacionadas con su cinética TL, pues esta describe las transiciones electrónicas en los centros de recombinación y de atrapamiento de la matriz o red cristalina, arrojando, por tanto, una valiosa información con respecto al mecanismo TL responsable de las aplicaciones dosimétricas [16].

Es importante mencionar que la curva de emisión TL de los sistemas $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ típicamente exhibe dos peaks en torno a los 360 y 470 K aproximadamente, y a la fecha, los estudios reportados sobre la cinética TL solo se han concentrado en el peak de mayor temperatura [15,17-22]. Esto demuestra una gran limitación en el entendimiento de la cinética TL dado que no se han abordado con detalle los aspectos relativos al esquema de todas las trampas y centros de recombinación participantes en la curva de emisión TL de estas matrices.

Por otro lado, entre las funciones matemáticas que han mostrado un buen desempeño como descriptoras de las curvas de emisión TL están las funciones de distribución logísticas asimétricas [23-24]. Con estas funciones, además de obtenerse un ajuste matemático satisfactorio, se ha podido establecer una correlación entre sus parámetros y los parámetros cinéticos que caracterizan los fenómenos termoluminiscentes, posicionándolas como unas excelentes candidatas para el ajuste o deconvolución de curvas TL con múltiples peaks.

Con base en lo anterior, en este trabajo se estudió la curva de emisión TL completa (ver Fig. 3) del sistema borato de litio dopado con cobre ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: Cu) usando funciones de distribución logísticas asimétricas como funciones de ajuste o

deconvolución. Con esta metodología se pudo establecer por primera vez, de acuerdo a los estudios existentes, la presencia de nueve trampas energéticas que por su emisión TL se enmascaran generando una curva TL compleja [23,25-27], posibilitando, además, la determinación de los parámetros cinéticos de las nueve trampas que caracterizan la respuesta termoluminiscente. Este hallazgo cimienta las bases para, en una siguiente etapa, establecer el diagrama de bandas de este sistema con el propósito de poder modelar y simular su comportamiento ante diferentes condiciones en la dosis absorbida y en los parámetros del ensayo de termoluminiscencia.

2. METODOLOGÍA

2.1 Experimental

La síntesis del borato de litio dopado con cobre (Li₂B₄O₇:Cu) se realizó partiendo de carbonato de litio (Li₂CO₃, Carlo Erba), ácido bórico (H₃BO₃, Alpha Aesar) y coluro de cobre (CuCl₂, Sigma Aldrich), teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción: Li₂CO₃ + 4H₃BO₃ → Li₂B₄O₇ + 6H₂O + CO₂, y una composición másica de 0.025 % de Cu. Cantidades apropiadas de los reactantes fueron mezcladas en estado sólido y tratadas a 350 °C durante 3 h. Luego de esto, el material obtenido fue molido y tamizado seleccionándose tamaños inferiores a 200 μm para obtener, mediante prensado a 25 °C, pastillas de 5 mm de diámetro y 3 mm de espesor. Estas pastillas fueron posteriormente sinterizadas a 850 °C durante 30 min. Las pastillas de Li₂B₄O₇:Cu fueron posicionadas entre placas de acrílico (a fin de lograr las condiciones de equilibrio electrónico), situándolas a un metro de distancia de la fuente de irradiación, la cual consistió de una fuente de ⁶⁰Co de rayos gama generando una dosis absorbida de 1 Gray (Gy). Las lecturas TL se realizaron con un equipo Harshaw TL Model 2000, a una tasa de calentamiento de 5 °C/s, en un atmósfera de nitrógeno de alta pureza.

2.2 Método de Deconvolución

En este caso, el análisis de deconvolución se realizó con la función logística asimétrica (LA) de cuatro parámetros [23-24-27].

$$LA(T) = a_0 \left(1 + \exp \left[- \left(\frac{T - a_1}{a_2} + \ln(a_3) \right) \right] \right)^{-a_3 - 1} a_3^{-a_3} (a_3 + 1)^{a_3 + 1} \exp \left[- \left(\frac{T - a_1}{a_2} + \ln(a_3) \right) \right] \quad (1)$$

En la cual a_0 corresponde a la intensidad máxima (I_m) del peak LA; a_1 , parámetro llamado centro, corresponde a la temperatura (kelvin) asociada a I_m (T_m). El parámetro a_2 (conocido como ancho) está relacionado con la diferencia entre la temperatura final e inicial en el peak TL. Para el parámetro a_3 , con un ajuste mediante mínimos cuadrados [24,27] se ha encontrado que para valores de este entre 0.483 y 1.308, se obtienen los mejores ajustes para peaks TL con órdenes cinéticos entre 1.1 y 1.9 respectivamente (ver Fig. 1).

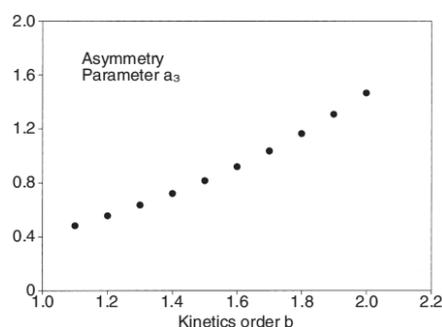


Fig. 1 Correlación entre el parámetro a_3 y b .

De otro lado, mediante una expansión con series de Taylor sobre la ecuación (1), Pagonis y Kitis [24] obtuvieron una ecuación que permite estimar la energía de activación en términos de los parámetros logísticos a_2 , a_3 y T_m :

$$E = - \left[a_2 b a_3 + a_2 b - \left[(a_3 + 1) (T_m - a_2 b) \right]^{a_3} \right] T_m \frac{k}{(a_3 + 1) a_2} \quad (2)$$

Siendo E la energía de activación en eV, b el orden de la cinética y k (eV/K) la constante de Boltzmann. La figura 1 y la ecuación (2) permiten determinar b y E respectivamente.

Adicionalmente, para una cinética de orden general, la intensidad de la emisión TL puede describirse con la siguiente ecuación:

$$I = \frac{n_0 S^b \exp(-E/kT)}{\left[1 + \left[\frac{(b-1)S^b}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT \right]^{b-1} \right]^{1/(b-1)}} \quad (3)$$

Siendo: I (en unidades arbitrarias) la intensidad TL, β (Ks^{-1}) la tasa de calentamiento lineal, T_0 (K) la temperatura inicial del dosímetro, n_0 (cm^{-3}) la concentración de electrones inicialmente atrapados (a T_0), N (cm^{-3}) la concentración total de trampas, S'' (s^{-1}) el factor pre-exponencial, definido como $S''=S(n_0/N)^{b-1}$; y k (eV/K) la constante de Boltzmann.

Con los parámetros b y E (obtenidos con la función logística) y un tratamiento matemático a partir de la ecuación (3), Rasheedy en su método de deconvolución de los tres puntos [28-29], ha demostrado que los parámetros S'' (s^{-1}) y n_0 (cm^{-3}) pueden obtenerse con las siguientes expresiones:

$$S'' = \frac{\beta E \exp(E/kT_m)}{[b k T_m^2] - (b-1) E \exp(E/kT_m)} \quad (4)$$

con

$$\Phi = \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT \quad (4')$$

$$n_0 = \frac{l_m \exp(E/kT_m)}{S''} \left(\frac{b k T_m^2 S''}{\beta E \exp(E/kT_m)} \right)^{b/(b-1)} \quad (5)$$

En la ecuación (5) los parámetros β , b , E y S'' son conocidos, y los valores de l_m y T_m pueden obtenerse de la curva TL experimental.

El algoritmo seguido para establecer el total de peaks o trampas energéticas que dan cuenta de la curva TL compleja fue:

- Mediante un ajuste de parámetros empleando funciones LA se determinó el número de señales (peaks) individuales mínimas necesarias para reproducir la curva TL experimental. El criterio para esta selección se detalla en la siguiente sección (2.3).
- Con los parámetros obtenidos para las funciones LA se determinaron el orden cinético b y la energía de activación E empleando la correlación de la Fig. 1 y la ecuación (2) respectivamente.
- Posteriormente se calcularon los parámetros S'' y n_0 con las ecuaciones (4) y (5) respectivamente.

Todos los cálculos de este algoritmo fueron implementados en el software MATLAB-R2015a.

2.3 Criterio de precisión en el ajuste de las curvas TL experimentales

La bondad ó calidad del ajuste del análisis de deconvolución puede estimarse con el valor FOM (figure of merit), conocido como cifra de mérito y expresado como [30]:

$$FOM = \sum_{j_i} \frac{100 |y_j - y(k_j)|}{A} \quad (6)$$

Siendo j_i el primer canal en la región de interés; j_f el último canal en la región de interés; y_i la intensidad TL experimental colectada con el j -ésimo canal, y $y(k_j)$ la intensidad TL obtenida mediante el ajuste con deconvolución en el canal j (valor predicho). El parámetro A corresponde a la integral de la curva ajustada en la región de interés. Con base a la ecuación (6), valores FOM superiores al 5% indicarían que otras técnicas de ajuste o deconvolución deben usarse dado que el ajuste no resultaría tan preciso en estos casos.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Análisis de la relación “Intensidad total emitida” vs Dosis”

La figura 2 muestra la intensidad total emitida durante un ensayo TL en función de la dosis absorbida. Estos resultados fueron obtenidos por Furetta et al. [11] y Prokic [31], y se presentan aquí para ilustrar el efecto del dopaje o codopaje con Cu, Cu-In y Cu-In-Ag en matrices de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

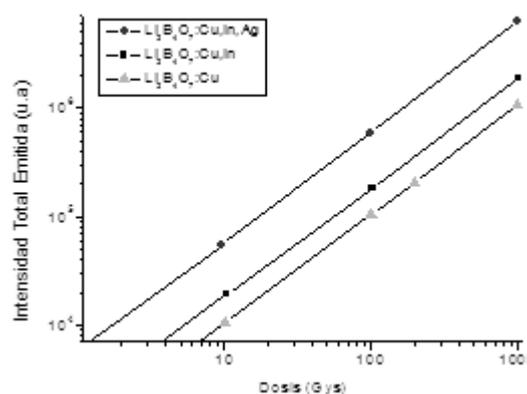


Fig. 2. Relación intensidad vs dosis absorbida. Adaptación de [11] y [31].

Puede verse que los boratos de litio exhiben un amplio comportamiento lineal con la dosis; hasta 10^3 Gys, a diferencia de otros materiales TL típicos. Se ha encontrado en [11], que el cobre induce esta respuesta lineal. Este comportamiento lineal sobre un amplio intervalo de dosis de radiación, le confiere a estos sistemas una alta confiabilidad y capacidad de aplicación como detectores TL.

3.2 Estudio de Deconvolución y Análisis Cinético de la Respuesta Termoluminiscente del sistema $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$

En la figura 3 y tabla 1 se presentan los resultados obtenidos con la técnica de deconvolución con funciones logísticas asimétricas (DFLA) para el sistema $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$.

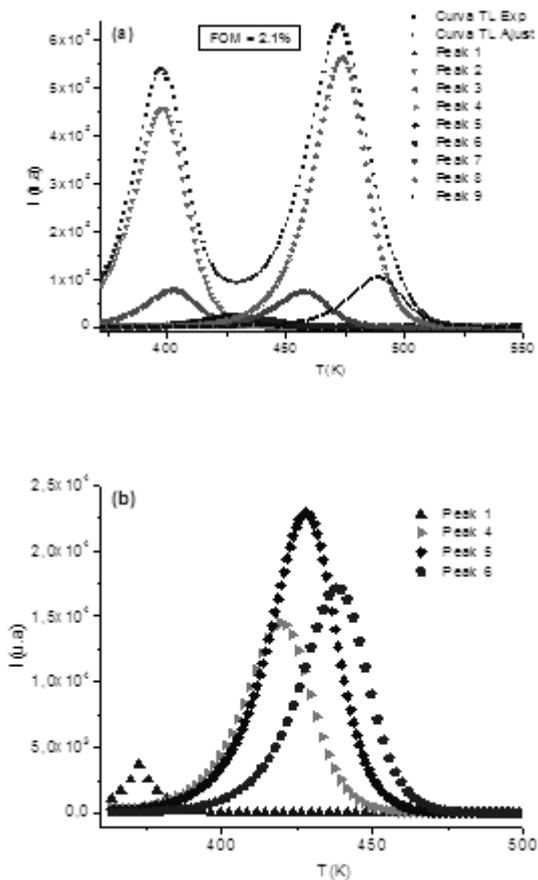


Fig. 3. Deconvolución de la curva TL para el sistema $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$.

De la figura (3a) puede verse que el análisis de deconvolución revela la presencia de nueve trampas o peaks TL en el sistema $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$. En pro de una mejor observación de todos los peaks, la figura (3b) muestra los peaks 1, 4, 5 y 6; que por su menor intensidad no se destacan fácilmente en la figura (3a).

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos con DFLA.

Peaks	Im (u.a)	Tm (K)	b	E (eV)	S'' (s ⁻¹)	n ₀ (cm ⁻³)
Peak 1	9.5E+03	364	1.2	1.5	2.2E+20	1.7E+04
Peak 2	4.6E+05	398	1.2	1.8	2.1E+22	8.3E+05
Peak 3	7.7E+04	402	1.2	1.8	3.7E+22	1.4E+05
Peak 4	1.5E+04	420	1.2	2.0	3.7E+23	2.8E+04
Peak 5	2.4E+04	428	1.2	2.1	1.1E+24	4.3E+04
Peak 6	1.8E+04	439	1.2	2.2	4.7E+24	3.3E+04
Peak 7	7.5E+04	458	1.2	2.4	5.9E+25	1.4E+05
Peak 8	5.6E+05	474	1.2	2.5	5.0E+26	1.0E+06
Peak 9	1.0E+05	489	1.2	2.7	4.1E+27	1.9E+05

El análisis de residuales para el ajuste de la curva TL experimental mediante los peaks propuestos, arrojó un valor FOM de 2.1%. Esto confirma la validez del ajuste con los nueve peaks propuestos en este análisis.

A partir del parámetro **b** (Tabla 1), puede concluirse que la recombinación es el mecanismo de desactivación preferencial en la matriz de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ y que la cinética es muy cercana a una de primer orden.

Para el valor de **E**, la DFLA le otorga una mayor energía al "Peak 9" por ser la trampa más profunda en la curva TL experimental, resultado coherente por corresponder al peak de temperatura más alta.

Prokic [31] bajo las mismas condiciones de dopaje y de irradiación (tipo y dosis), reporta para el sistema $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$, In los valores **b**=1,6 y **E**=1,62 eV; y para la composición $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,In,Ag}$ los valores de **b**=1,3 y **E**=1,45 eV. De estos resultados puede notarse el efecto sinérgico que en la reducción de la energía de activación (respecto a $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$), genera el codopar las matrices de boratos de litio. Esta disminución en la energía de activación, muestra que los codopantes Cu, In y Ag

le confieren una mayor susceptibilidad a las matrices de boratos de litio.

Por otra parte, el número de electrones n_0 calculado para cada peak, está acorde con la observación experimental, ya que n_0 está directamente relacionado con la intensidad máxima (y área bajo la curva) de la señal TL.

4. CONCLUSION

Las matrices de borato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) permiten su aplicación en un amplio intervalo dosimétrico (dosis: 10-1000 Gys).

El empleo de codopantes aumenta la sensibilidad dosimétrica en los sistemas $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

El análisis de deconvolución con funciones logísticas asimétricas, muestra que la curva TL del sistema $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$, es producto de la superposición de nueve trampas energéticas, entre la banda de valencia y la banda de conducción.

La deconvolución con funciones logísticas asimétricas (DFLA) sugiere como mecanismo de desactivación predominante, el proceso de recombinación en los nueve peaks dilucidados.

El valor de bondad del ajuste (FOM) indica que la técnica DFLA, es válida para analizar la curva TL experimental exhibida por la matriz de borato de litio investigada.

Los resultados arrojados por la DFLA, pueden ser un punto de partida para proponer esquemas mecanísticos que involucren nueve trampas energéticas con uno o varios centros de recombinación a modo de poder modelar el sistema, y aportar, a la elaboración del diagrama de bandas en las matrices derivadas de los boratos de litio. Esta modelación también permitirá describir fenómenos como el fading y la curva TL que se generaría a partir de una dosis absorbida.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Tecnológico Metropolitano y a la Institución Universitaria Pascual Bravo, por el apoyo brindado para realizar esta investigación.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Mobit, P. N., Kron, T. Microdosimetric response of physical and biological systems to low- and high-let radiations: theory and applications to dosimetry. En: Applications of Thermoluminescent Dosimeters in Medicine, Elsevier B.V., 413-416, 2006.

[2] Kortov, V.S., Ermakov, A.E., Zatsepin, A.F., Nikiforov, S. V. Luminescence properties of nanostructured alumina ceramic, Radiat. Meas., 43, 341-348, 2008.

[3] Bradley, D.A., Siti Shafiqah A.S., Siti Rozaila Z., Sabtu, S.N., Abdul Sani, S.F., Alanazi, A.H., Jafari, S.M., Amouzad Mahdiraji G., Mahamd Adikan, F.R., Maah, M.J., Nisbet, A.N., Tamchek, N., Abdul Rashid, H.A., Alkhorayef, M., Alzimami, K. Developments in production of silica-based thermoluminescence dosimeters, Radiation Phys. Chem., 2016.

[4] Liu, Q., Yang, Q., Zhao, G., Lu, S. Titanium effect on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of $\text{Ti,Mg}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ transparent ceramics, J. alloy comp., 582, 754-758, 2014.

[5] Attix, F.H., Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry, John Wiley and Sons, New York, 1986.

[6] Depci, T., Özbayoğlu, G., Yilmaz, A., Yazici, A.N. The thermoluminescent properties of lithium triborate (LiB_3O_5) activated by aluminium, Nucl. Instrum. Meth. B, 266, 755-762, 2008.

[7] Ozdemir, A., Yegingil, Z., Nur, Kurt, NK., Tuken, T., Depci, T., Tansug, G., Altunal, V., Guckan, V., Sigircik, G., Yu, Y., Karatasli, M., Dolek, Y. Thermoluminescence study of Mn doped lithium tetraborate powder and pellet samples synthesized by solution combustion synthesis, J. lumen., 173, 149-158, 2016.

[8] Seth, P., Rajput, S., Rao, S.M.D., Aggarwal, S. Investigations of thermoluminescence properties of multicrystalline $\text{LiF}:\text{Mg, Cu, Si}$ phosphor prepared by edge defined film fed growth technique, Radiat. Meas., 84, 9-14, 2016.

[9] Caselli, E., Marcazzó, J., Furetta, Spano, C. F., Henniger, J., Santiago, M. An efficient algorithm for

computerized deconvolution of thermoluminescent glow curves, *Radiat. Meas.*, 46, 1602–1606, 2011.

[10] Abd El-Hafez, A.I., Yasin, M.N., Sadek, A.M. GCAFIT—A new tool for glow curve analysis in thermoluminescence nanodosimetry, *Nucl. Instrum. Meth. A*, 637, 158–163, 2011.

[11] Furetta, C., Prokic, M., Salamon, R., Prokic, V., Kitis, G. Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent solid TL detectors based on lithium borate, *Nucl. Instrum. Meth. A*, 456, 411–417, 2001.

[12] Anishia, S.R., Jose, M.T., Annalakshmi, O., Ponnusamy, V., Ramasamy, V. Dosimetric properties of rare earth doped LiCaBO₃ thermoluminescence phosphors, *J. Lumin.*, 130, 1834–1840, 2010.

[13] Srivastava, J.K., Supe, S. The thermoluminescence characterisation of Li₂B₄O₇ doped with Cu, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 22, 1537–1543, 1989.

[14] Kelemen, A., Mesterházy, D., Ignatovych, M., Holovey, V. Thermoluminescence characterization of newly developed Cu-doped lithium tetraborate materials, *Radiat. Phys. Chem*, 81, 1533–1535, 2012.

[15] Hemam, R., Singh, L.R., Prasad, A.I., Gogoi, P., Kumar, M., Chougankar, M.P., Singh, S.D., Sharan, R.N. Critical view on TL/OSL properties of Li₂B₄O₇ nanoparticles doped with Cu, Ag and co-doping Cu, Ag: Dose response study, *Radiat. Meas*, 95, 44–54, 2016.

[16] Jose, M.T., Anishia, S.R., Annalakshmi, O., Ramasamy, V. Determination of thermoluminescence kinetic parameters of thulium doped lithium calcium borate, *Radiat. Meas.*, 46, 1026–1032, 2011.

[17] Kitis, G., Furetta, C., Prokic, M., Prokic, V. Kinetic parameters of some tissue equivalent thermoluminescence materials, *J. Phys. D. Appl. Phys*, 33, 1252–1262, 2000.

[18] Ege, A. (Türkler), Ekdal, E., Karali, T., Can, N. Determination of thermoluminescence kinetic parameters of Li₂ B₄ O₇ : Cu, Ag, P, *Radiat. Meas*, 42, 1280–1284, 2007.

[19] Chopra, V., Singh, L., Lochab, S.P. Thermoluminescence characteristics of gamma irradiated Li₂B₄O₇:Cu nanophosphor, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip*, 717, 63–68, 2013.

[20] Ekdal, E., Karali, T., Kelemen, A., Holovey, V., Ignatovych, M. Evaluation Of kinetic parameters Of Li₂B₄O₇:Mn single crystal, *J. Alloys Compd*, 588, 413–417, 2014.

[21] Kafadar, V.E., Yildirim, R.G., Zebari, H., Zebari, D. Investigation of thermoluminescence characteristics of Li₂B₄O₇:Mn (TLD-800), *Thermochim. Acta*, 575, 300–304, 2014.

[22] Palan, C.B., Chauhan, A.O., Sawala, N.S., Bajaj, N.S., Omanwar, S.K. Synthesis and preliminary TL/OSL properties of Li₂B₄O₇: Cu-Ag phosphor for radiation dosimetry, *Optik (Stuttg)*, 127, 6419–6423, 2016.

[23] V. Pagonis, G. Kitis, Fit of second order thermoluminescence glow peaks using the logistic distribution function, *Radiat. Prot. Dosimetry*, 101, 93–98, 2002.

[24] Osorio, E., Gutierrez, O., Paucar, C., Hadad, C. Thermoluminescence glow curves analysis of pure and CeO₂-doped Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass ceramics, *J. Lumin.*, 129, 657–660, 2009.

[25] Pagonis, V., Kitis, G. On the possibility of using commercial software packages for thermoluminescence glow curve deconvolution analysis, *Radiat. Prot. Dosim.*, 101(1-4), 93–98, 2002.

[26] Pagonis, V., Mian, S.M., Kitis, G. Fit of first order thermoluminescence glow peaks using the weibull distribution function *Radiat. Prot. Dosim.*, 93, 11–17, 2001.

[27] Kitis, G., Gómez-Ros, J. M. Gómez-Ros, Tuyn, J.W.N. Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for first second and general order kinetics, *J. Appl. Phys.*, 31, 2636–2641, 1998.

[28] Rasheedy, M.S., A new evaluation technique for analyzing the thermoluminescence glow curve

and calculating the trap parameter, *Thermochim. Acta*, 429, 143-147, 2005.

[29] Rasheedy, M.S., El-Sherif, M.A., Hefni, M.A. Determination of the trapping parameters of thermoluminescent glow peaks of $K_2YF_5:Ce$ by three points method, *Nucl. Instrum. Meth. A*, 258, 440–444, 2007.

[30] Raboanary, A.J.F R., Andriambololona, R. Quartz glow-peaks lifetime analysis: TL glow-curve deconvolution functions for first order of kinetic compared to Initial Rise Method, HEPMAD'04 Conference. Madagascar, 1-5, septiembre 2004.

[31] Prokic, M. Lithium borate solid TL detectors, *Radiat. Meas.*, 33, 393–396, 2001.