

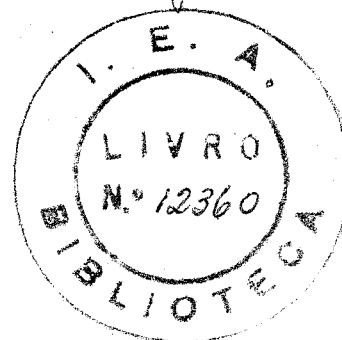
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES DA FLUORITA
BRASILEIRA DE COLORAÇÃO VIOLETA

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO
DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE "DOUTOR EM CIÊNCIAS"

MARÍLIA TEIXEIRA DA CRUZ

Orientador: Watanabe, S. (Shigueo)



SÃO PAULO-1972

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

À minha mãe

A G R A D E C I M E N T O S

Expressamos nosso reconhecimento de modo especial:

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe pela oportunidade de pesquisa, pelo seu interesse e orientação do presente trabalho;

Ao Dr. Michael R. Mayhugh pelo apoio, incentivo, sugestões e debates.

Nossos agradecimentos se estendem:

Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, pela concessão de licença para utilizar os equipamentos da Divisão de Física do Estado Sólido daquela Instituição;

À Profa. Ewa Wanda Cybulska pela colaboração na montagem de parte do equipamento utilizado;

À Profa. Wanda Cecília Las pelo auxílio na parte de cálculos;

Ao Sr. José Dias Baeta e demais membros da equipe técnica do Laboratório do Acelerador Linear do Instituto de Física da U.S.P. pela valiosa ajuda, apreciável diligência e extrema boa vontade na confecção das peças necessárias aos vários equipamentos utilizados na realização deste trabalho;

Ao Eng^o Carlos Eduardo Fernandez Falcão, Sr. Henrique Monteiro Alves e Eng^o Santiago Valverde, da Divisão de Instrumentação e Eletrônica Nuclear do Instituto de Energia Atômica, pela assistência técnica aos vários equipamentos eletrônicos;

À Srta. Marina Tokumaru pelo serviço datilográfico;

Ao Sr. Atsushi Endo pelo esmero dos desenhos e figuras;

Ao Sr. Geraldo Nunes pelos trabalhos fotográficos;

Ao Sr. Bruno Manzon pela impressão e ao Sr. José Florentino dos Santos pela encadernação;

Aos colegas e amigos pelo estímulo e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

R E S U M O

Foram investigadas algumas propriedades termoluminescentes da fluorita violeta proveniente do Estado de Santa Catarina, Brasil.

As formas das curvas de emissão TL do fósforo, conforme fica demonstrado, variam com a exposição.

Foram pesquisados os efeitos dos primeiros recozimentos sobre a sensibilidade TL da fluorita virgem. Foram igualmente estudadas as conseqüências sobre a sensibilidade de recozimentos isotérmicos realizados em amostras sensibilizadas por $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$.

Verificou-se que a fluorita é sensibilizada pelas exposições acima e que os recozimentos isotérmicos diminuem essa sensibilização. A redução se intensifica com o tempo e/ou a temperatura do recozimento.

Uma comparação entre essas duas experiências permitiu concluir que a fluorita virgem se acha sensibilizada pela dose natural de irradiação. Observou-se, também, que os recozimentos durante tempos superiores a duas horas a $500^\circ C$ (ou mais), no ar, destroem de forma mais estável a sensibilidade, que não é totalmente recuperada mesmo que a amostra seja submetida a uma exposição elevada.

A resposta TL à exposição γ mostrou-se supralinear. Foi estabelecida uma correlação entre a sensibilização e a presença de cargas capturadas nas armadilhas TL profundas.

As respostas TL às radiações ultravioletas de comprimentos de onda iguais a 365 nm e 249 nm foram medidas com várias amostras de fluorita (violeta, verde e amarela). As respostas TL ao aclaramento total são consistentes com o modelo proposto por Watanabe e Okuno, que sugere a transferência de cargas já capturadas nos cen-

tros profundos para as armadilhas TL rasas e o esvaziamento ótico destas últimas. A resposta TL a exposições sucessivas à luz faz supor que algumas cargas liberadas das armadilhas rasas são recapturadas pelos centros profundos.

Foi medido o espectro de excitação da TL fotoestimulada. Verificou-se que a resposta TL à luz varia com a temperatura da amostra durante a iluminação.

Foram determinados finalmente os efeitos dos re-cozimentos isotérmicos sobre a sensibilidade TL à luz de 249 nm e de 365 nm.

A B S T R A C T

Some properties of thermoluminescence in Brazilian fluorite have been investigated. The form of the glow curves of this phosphors varies with exposure.

The effects of annealing on the TL sensitivity have been examined for virgin fluorite. Samples previously irradiated with $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ and $1,0 \times 10^6 R$ were also annealed and changes in the sensitivity were observed. These exposures sensitize the TL response of the fluorite whereas the annealings reduce this sensitization. This reduction is larger the longer the annealing time or the higher the temperature.

By comparison between these two experiments it is possible to conclude that the virgin fluorite is sensitized by the natural dose. Annealings longer than two hours at $500^\circ C$ destroy the sensitivity in a seemingly irreversible way, that is, the sensitivity is not recovered by a subsequent high exposure.

The TL response as a function of exposure was observed. A correlation between the sensitization and the area under the residual peaks was found.

The TL response to ultraviolet light of wavelengths 249 nm and 365 nm was measured using several samples of fluorite (violet, green and yellow). The TL response to increasing light exposures is consistent with the model proposed by Watanabe and Okuno. This model postulates that the light transfers charges from the deep centers to the TL traps, and also empty the shallow TL traps. The TL response to successive light exposures suggests that the charges liberated from the shallow traps are sometimes retrapped in the deep centers.

The photostimulated (PSTL) excitation spectrum was measured. The PSTL was verified to vary with the sample temperature during the illumination. Finally the PSTL sensitivity to 249 nm and 365 nm light was investigated as a function of previous thermal treatment. In general increasing the annealing temperature, or time, reduces the PSTL sensitivity.

Í N D I C E

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	1
Modelo simples de termoluminescência	2
Modelos explicativos das propriedades da TL	7
Objetivos do presente trabalho	9

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	10
a) Fluorita	10
b) Recozimentos	12
c) Método de irradiação	12
d) Medida da termoluminescência	18

CAPÍTULO III

CARACTERÍSTICAS GERAIS DA TL DA FLUORITA VIOLETA	21
a) Curvas de emissão	21
b) Recozimentos	30
c) Estabilidade à temperatura ambiente	36

CAPÍTULO IV

EFEITOS DE RECOZIMENTOS A VÁRIAS TEMPERATURAS NAS PROPRIEDADES TL DA FLUORITA VIOLETA	37
a) Efeitos dos primeiros recozimentos	37
Recozimentos a 300°C durante vários intervalos de tempo	38
Recozimentos a 400°C durante vários intervalos de tempo	40
Recozimentos a 500°C durante vários intervalos de tempo	45
Recozimentos a 650°C durante vários intervalos de tempo	45

b) Efeitos causados por uma dose elevada de radiação	50
1. Recozimentos a 300°C	53
2. Recozimentos a 400°C	58
3. Recozimentos a 500°C	62
c) Discussão do fenômeno da sensibilização da fluorita violeta	69
d) Comparação entre os resultados dos recozimentos do fósforo após ter sido sensibilizado com os dos primeiros recozimentos da fluorita virgem	86
CAPÍTULO V	
RESPOSTA TL DA FLUORITA À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	98
a) Resposta TL da fluorita ao aclaramento total	99
b) Efeito da radiação ultravioleta sobre uma amostra previamente exposta à radiação X	111
c) Dependência da resposta TL do comprimento de onda da luz incidente	115
d) Modelos explicativos do fenômeno da TL fotoestimulada	121
e) Efeito da temperatura das amostras na sensibilidade TL fotoestimulada	124
f) Resposta da fluorita violeta a exposições sucessivas à luz ultravioleta	129
g) Efeito de uma irradiação prévia, da exposição sensibilizante e de recozimentos isotérmicos na sensibilidade TL fotoestimulada	134
CONCLUSÕES FINAIS	142
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	144
APÊNDICE	145
REFERÊNCIAS	147

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O fenômeno da termoluminescência (TL) é conhecido há muito tempo. Boyle observou-o nos diamantes e fluoritas em 1663¹⁾. Os estudos sistemáticos, por outro lado, só foram iniciados, por volta de 1930, por Urbach²⁾, que relacionou a energia de ativação de uma armadilha TL com a temperatura em que o pico, que lhe corresponde, ocorre na curva de emissão. Posteriormente, em 1945, Randall e Wilkins³⁾ formularam um modelo teórico para a termoluminescência, baseado numa cinética de primeira ordem da ionização térmica dos centros. A partir dessa data, a TL passou a receber maior atenção dos cientistas.

Em 1947, Daniels⁴⁾ e colaboradores iniciaram uma série de experiências na Universidade de Wisconsin, visando à utilização da TL na dosimetria da radiação, dando início a uma das mais importantes aplicações da TL. Suas pesquisas tiveram novo impulso em 1960, quando John Cameron deu prosseguimento aos estudos sobre as propriedades do LiF:Mg.

Atualmente a dosimetria TL ocupa lugar de destaque entre as técnicas de medida das radiações, por apresentar várias vantagens⁵⁾ sobre as outras. Dentre elas sobressaem:

1) Os dosímetros são pequenos, podendo ser utilizados em locais não acessíveis a outras técnicas;

2) A TL pode medir exposições desde 10^{-2} até 10^6 R;

3) A TL pode ser usada na dosimetria das radiações α , β , γ , X e ultravioleta, partículas carregadas como elétrons, mésons, prótons e íons. A dosimetria TL de nêutrons pode ser feita indiretamente por intermédio de

reações nucleares;

4) O custo dos dosímetros é relativamente baixo, já que uma grande parte dos fósforos pode ser reaproveitada.

A dosimetria das radiações, de um modo geral, tem-se tornado necessária, pois a sua aplicação aos campos da Física, Química, Biologia, Medicina e outros, cresce rapidamente devido aos seus efeitos úteis. Por outro lado, as radiações produzem efeitos altamente prejudiciais, conforme a dose, sobre os tecidos e organismos vivos, sendo necessário proteger as pessoas expostas a tais radiações, quase diariamente, em virtude do trabalho a que se dedicam.

A aplicação da TL à dosimetria reforçou o interesse pelo estudo das propriedades TL de vários materiais e, conseqüentemente, uma série de trabalhos visando agora não só à dosimetria TL, mas também à identificação das armadilhas TL, à compreensão dos mecanismos envolvidos e a sua correlação com outros fenômenos físicos que ocorrem nos fósforos TL.

Ampla bibliografia sobre o assunto pode ser encontrada nas refs. 5) e 6).

Modelo simples da termoluminescência

Termoluminescência é o fenômeno físico caracterizado pela emissão de luz por um material em processo de aquecimento. Essa emissão difere da incandescência. Se o material for aquecido uma segunda vez, sem receber nenhum tratamento, só esta última é observada. As substâncias que apresentam termoluminescência são denominadas "fósforos termoluminescentes" ou simplesmente "fósforos".

A TL pode ser induzida no fósforo por uma radiação; este tipo de excitação é o mais conhecido. Obser

va-se, também, a termoluminescência após o fósforo ter sido submetido a outros tratamentos, tais como choques mecânicos, campos elétricos ou pressões elevadas.

Os fósforos TL são em sua maioria cristais iônicos.

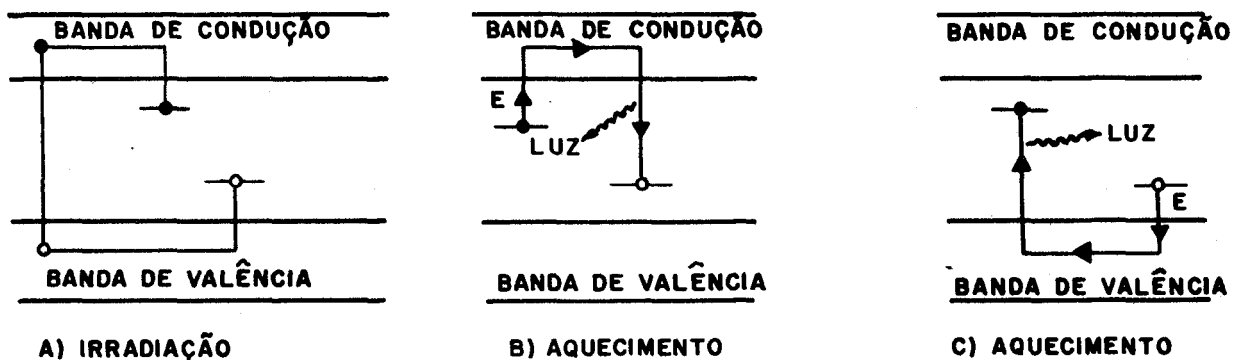
Embora não exista uma teoria exata, física ou química, que explique a termoluminescência, é possível fazê-lo qualitativamente pelo modelo descrito a seguir.

Os cristais iônicos são sólidos nos quais a banda de valência se encontra repleta e a banda de condução, que é vazia, está separada da primeira por uma faixa de energia bastante larga, cujos estados são proibidos aos elétrons.

A presença de uma impureza ou de um defeito na rede cristalina modifica-a localmente, levando ao aparecimento de níveis de energia permitidos metastáveis nessa faixa proibida. Um elétron que, eventualmente, esteja na banda de condução pode ser capturado num desses níveis conhecidos como armadilhas.

As armadilhas podem ser criadas pela radiação, pela presença de impurezas naturais, pelo aquecimento do cristal, ou ainda provocadas propositadamente durante o seu crescimento, pela introdução de átomos estranhos.

A radiação, ao encontrar o cristal, ioniza-o, havendo, portanto, durante o processo de irradiação elétrons e buracos livres nas bandas de condução e valência respectivamente. Parte desses elétrons e buracos poderá vir a ser capturada pelas armadilhas já existentes no cristal. A figura abaixo ilustra o processo:



Durante o aquecimento posterior (b), os elétrons são libertados das armadilhas, passando para a banda de condução. Aí eles podem mover-se livremente até se recombinarem com os buracos capturados, emitindo fótons. Se os buracos, todavia, forem menos estáveis que os elétrons, eles poderão ser libertados primeiro, indo para a banda de valência, onde permanecerão até se recombinarem com os elétrons capturados, havendo também a emissão de luz (c).

O centro responsável pela emissão de luz é conhecido como "centro de luminescência".

A vida média de um elétron ou de um buraco numa armadilha é expressa por

$$\frac{1}{\tau} = s e^{-\frac{E}{kT}},$$

onde E é a profundidade da armadilha em energia contada a partir da banda de condução (armadilha de elétrons) ou da de valência (buracos); T é a temperatura do fósforo em $^{\circ}\text{K}$; k = constante de Boltzmann e s é uma constante para cada centro, conhecida como fator de frequência.

Durante o aquecimento, essa vida média diminui, chegando a tornar-se bastante pequena. A luz emitida pelo fósforo depende naturalmente dessa vida média, tendo uma intensidade fraca quando se inicia o aquecimento, a qual vai aumentando até atingir um máximo para decrescer em seguida. A existência do máximo é explicada, supondo-se que há um número (limitado) de cargas capturadas nas armadilhas (devido à irradiação), que podem ser libertadas (pelo aquecimento). Isso explica também por que, numa segunda leitura TL, realizada logo após a primeira, não se observa mais emissão de luz, visto não haver mais cargas capturadas. O gráfico da luz emitida em função da temperatura ou do tempo de aquecimento é a chamada curva de emissão. O máximo atingido é chamado altura do pico de emissão.

A TL emitida por um fósforo pode ser medida através da observação das curvas de emissão. Ela depende do fósforo particular utilizado, do tipo e da dose da radiação incidente, das histórias térmica e radioativa do fósforo. Suas principais características são:

1) Curva de emissão

A curva de emissão é o que melhor caracteriza a emissão TL de um fósforo.

A sua forma depende dos tipos de armadilhas e de centros de luminescência existentes no cristal, da razão de aquecimento e do aparelho detetor utilizado.

A presença de mais um pico na curva de emissão revela a existência de mais de um tipo de armadilha TL. As temperaturas em que aparecem estão ligadas às profundidades E das armadilhas TL que lhes correspondem.

A integral da TL em função do tempo de aquecimento é proporcional à TL total e é usada como medida da TL. A altura de um pico também é proporcional à TL (quando se reproduz a forma de aquecimento).

2) Resposta à exposição X ou γ

A TL emitida por um fósforo cresce como função da exposição até que, para exposições elevadas, atinge um valor máximo, não variando mais com o aumento da exposição. Em alguns fósforos essa resposta é linear, em outros observa-se um crescimento mais rápido do que o linear, em alguns intervalos da exposição. A esse último comportamento dá-se o nome de supralinearidade.

A exposição é medida em Roentgens. 1 R corresponde à quantidade de radiação X ou γ que, incidindo sobre 1 kg de ar, produz $2,58 \times 10^{-4}$ coulombs.

3) Resposta TL a outros tipos de radiação

A TL tem sido também empregada na dosimetria de nêutrons, prótons, elétrons e partículas α .

Em todos os casos, verifica-se que a resposta cresce com a dose absorvida. Esta aplicação da TL, en-

tretanto, é relativamente recente e somente foi estudada em alguns fósforos.

A dose absorvida é medida em rad. 1 rad corresponde à absorção de 100 ergs da energia da radiação por grama do material a ela exposto.

4) Resposta TL à radiação ultravioleta

Alguns fósforos TL apresentam resposta TL fotoestimulada após terem sido submetidos a uma exposição elevada e a um recozimento adequado.

A resposta TL à radiação U.V. cresce, a princípio, em função do aclaramento total, atinge um máximo e decresce em seguida.

Por aclaramento total entende-se a integral do aclaramento durante o tempo de exposição. Ele representa a energia luminosa total que incide em um cm^2 da amostra. É medido em $\text{joules/cm}^2 = \text{wattseg/cm}^2$. A energia luminosa absorvida pelo fósforo depende do aclaramento total.

5) Sensibilidade

Mede-se a sensibilidade TL de um fósforo pela quantidade de luz emitida por uma dada massa do mesmo e por unidade de dose da radiação a que foi exposto.

6) Dependência da energia das radiações incidentes

A sensibilidade dos fósforos TL em geral depende da energia da radiação incidente, pois esta interage com o cristal de forma diversa quando sua energia varia.

7) Estabilidade

Dependendo da profundidade de suas armadilhas TL, um fósforo pode apresentar um decréscimo na resposta TL devido ao tempo decorrido entre a irradiação e a leitura. Esse fenômeno é conhecido como "fading". É importante saber como contorná-lo quando se for utilizar a TL na dosimetria.

8) Sensibilização

A sensibilidade dos fósforos TL, em geral, depende da história térmica e radioativa dos mesmos. Alguns deles apresentam um aumento na sua sensibilidade à radiação depois de terem sido submetidos a um recozimento (sensibilização térmica) ou a uma exposição elevada seguida de um recozimento conveniente (sensibilização de vida à radiação).

9) Recozimento

A sensibilidade TL de um fósforo é muito influenciada pelos recozimentos a que o mesmo é submetido. Estes podem aumentá-la ou diminuí-la, dependendo do tempo, da temperatura e do fósforo.

Quando realizados antes da irradiação, denominam-se pré-recozimentos e, se depois, pós-recozimentos.

Os recozimentos atuam de modo diferente nas armadilhas do cristal, podendo destruir algumas e aumentar o número de outras. Uma descrição detalhada dos efeitos dos recozimentos de alguns fósforos pode ser encontrada nas refs. 5), 8) e 9).

10) Espectro de emissão TL

A luz emitida por um fósforo apresenta um certo espectro de emissão característico do fósforo. O espectro de emissão é em geral independente do tipo de armadilha TL que é esvaziada, mas para alguns fósforos varia com a exposição. A observação do espectro de emissão permite tirar conclusões a respeito da natureza dos centros de luminescência.

Modelos explicativos das propriedades da TL

Utilizando o conceito de armadilha TL descrito no item anterior e na explicação da TL como sendo a libertação térmica das cargas capturadas nessas armadilhas

e posterior recombinação emitindo luz, vários modelos matemáticos foram propostos visando a descrever: a) as curvas de emissão TL³⁾, 10), 11), 12), 13), 14); b) a resposta TL à exposição, supralinearidade e sensibilização¹⁵⁾, 16), 17), 18); c) os efeitos do pós-recozimento¹²⁾, 3); d) a TL fotoestimulada¹⁹⁾, 20).

Quando necessária, será feita a descrição de alguns desses modelos no decorrer do trabalho.

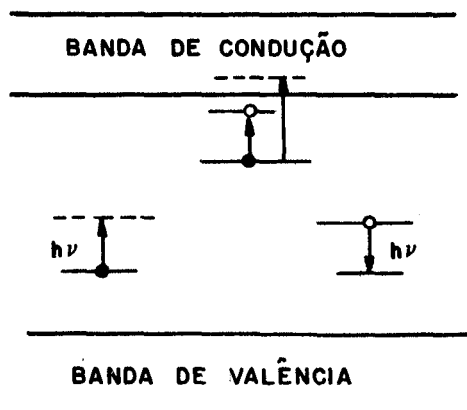
Alguns modelos mais físicos foram também propostos visando à identificação das armadilhas TL com os defeitos ou impurezas existentes no cristal²¹⁾, 22), 23), 6).

Para isso tornou-se necessário observar outros fenômenos que ocorrem nos fósforos TL, tais como espectros EPR, absorção ótica, corrente fotoestimulada, fotocondutividade, radioluminescência e outros.

Muitos trabalhos apresentados procuram relacionar as armadilhas TL com os centros de cor.

Denomina-se "centro de cor" a uma configuração eletrônica especial dentro de um sólido, em virtude do que o mesmo produz absorção ótica de uma região do espectro para a qual ordinariamente o sólido é transparente²⁴⁾.

Um centro de cor corresponde, no diagrama de bandas de energia do cristal, a um dos estados metastáveis de energia existentes na faixa proibida que capturou um ou mais elétrons ou buracos.



A absorção de luz corresponde a transições eletrônicas entre alguns desses estados metastáveis de energia ou entre eles e as bandas de condução e de valência.

Alguns centros de cor são bem conhecidos, de tal forma que, se um deles puder ser identificado com uma armadilha TL ou com um centro de recombinação, poderá-se entender o fenômeno da TL de um ponto de vista mais físico.

Objetivos do presente trabalho

Neste trabalho, foram estudadas algumas das propriedades TL da fluorita violeta proveniente de Criciúma, em Santa Catarina, visando à sua utilização na dosimetria TL da radiação γ e também da radiação U.V., bem como compreender melhor alguns aspectos do mecanismo da TL.

O conhecimento dos efeitos de recozimentos e da sensibilização na fluorita pode levar a uma melhor aplicação da mesma na dosimetria, razão pela qual parte deste trabalho foi dedicada a observá-los. Paralelamente foi feito um estudo do mecanismo da supralinearidade e da sensibilização.

As propriedades da TL fotoestimulada também foram estudadas, pois só assim será possível aplicar-se a fluorita à dosimetria U.V.. Algumas experiências realizadas visaram à compreensão do mecanismo envolvido nesse processo. Foram também observadas algumas propriedades da TL fotoestimulada das fluoritas verde e amarela.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

a) Fluorita

O fósforo usado na realização da maior parte deste trabalho foi o fluoreto de cálcio, natural, de coloração violeta, proveniente de Criciúma, Santa Catarina. Foram empregadas várias amostras de fluorita violeta pulverizada, cada uma delas preparada a partir de um bloco de cristal de coloração similar; no decorrer do trabalho serão mencionadas como I, II, III etc.. Preparou-se ainda uma segunda remessa da amostra II do mesmo bloco cristalino de onde se havia retirado a primeira (A II-1 e A II-2).

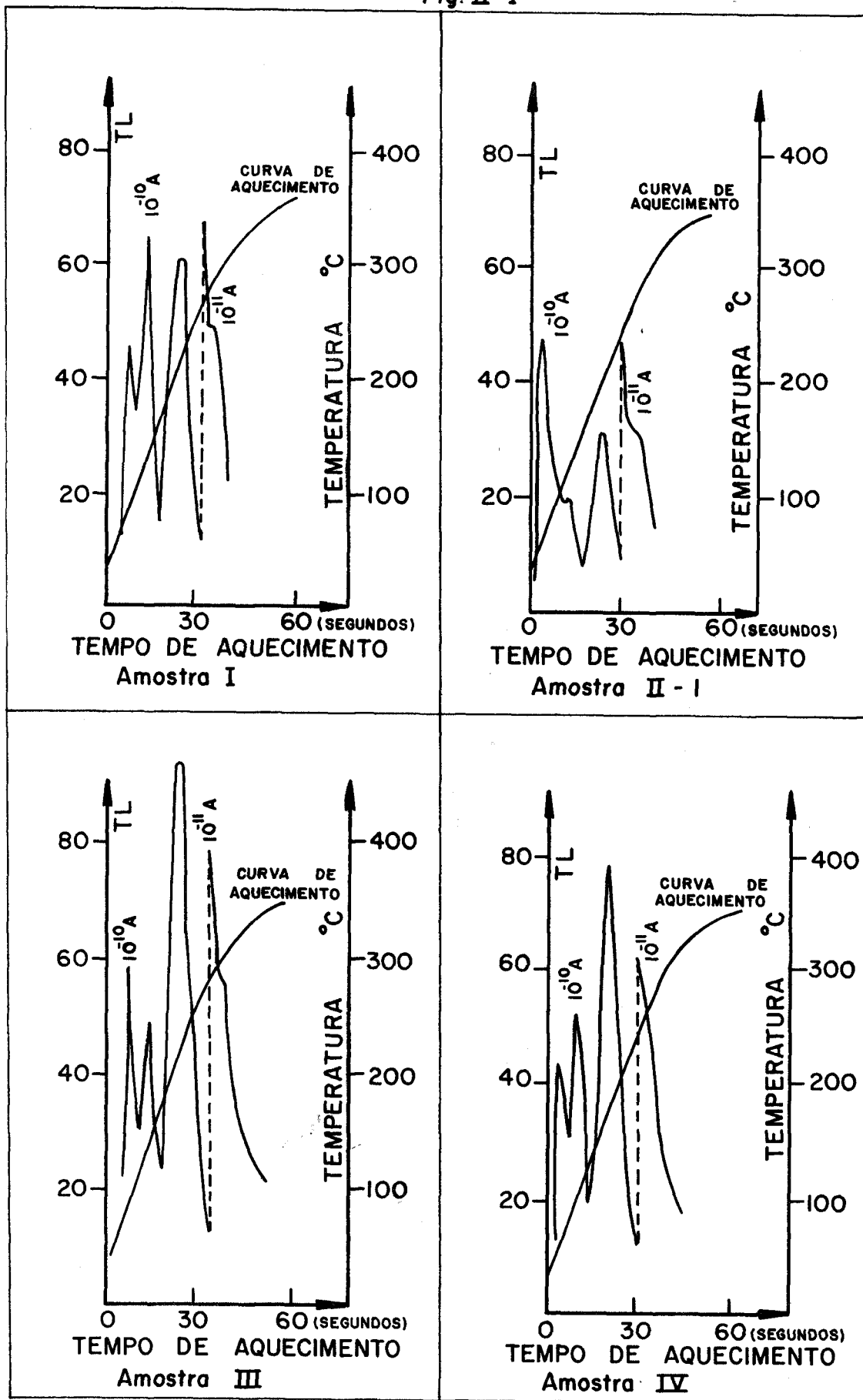
A fig. II-1 mostra as curvas de emissão TL de quatro dessas amostras submetidas aos mesmos tratamentos térmicos e radioativos. Nota-se que todas elas apresentam picos de emissão TL nas mesmas temperaturas (dentro dos erros experimentais), mas esses picos são de alturas relativas e absolutas diferentes, dependendo da amostra utilizada. Esse fato tornou possível a observação de mais detalhes das curvas de emissão TL. Por outro lado, verificou-se que, no emprego prático da fluorita para dosimetria, é necessário repetirem-se as calibrações cada vez que uma remessa diferente de amostra pulverizada é preparada.

Algumas experiências de pré-recozimento e exposição à luz ultravioleta foram repetidas para mais de uma amostra, tendo-se observado que o comportamento geral é o mesmo, como se verá no decorrer do trabalho.

A termoluminescência foi medida para as amostras em pó com granulação entre 85 e 185 μ .

Uma análise por ativação química da amostra II

Fig. II-1



CURVAS DE EMISSÃO TL DE VÁRIAS AMOSTRAS DE FLUORITA VIOLETA.

foi realizada pela Divisão de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, por Michelle Guénin e Diva Glasser Leme, tendo-se verificado a presença das seguintes impurezas de terras raras: La = $4,10 \pm 0,02$ ppm; Ce = $10,0 \pm 0,4$ ppm; Nd = $9,74 \pm 0,03$ ppm; Sm = $7,70 \pm 0,03$ ppm; Eu = $0,776 \pm 0,004$ ppm; Tb = $2,16 \pm 0,03$ ppm; Ho = $3,28 \pm 0,04$ ppm; Yb = $6,26 \pm 0,04$ ppm; Lu = $0,76 \pm 0,01$ ppm. Foram ainda encontrados Tm; Gd e Dy, mas suas quantidades não foram determinados.*

b) Recozimentos

Os recozimentos foram realizados em fornos cujos reguladores de temperatura eram essencialmente de dois tipos: num deles, a temperatura era regulada mediante o uso de um relé que ligava e desligava a corrente através das resistências do forno, quando a temperatura variava cerca de 5°C acima ou abaixo do valor desejado. No outro tipo, uma corrente constante fluía através das resistências do forno, sendo possível controlar a sua temperatura aumentando ou diminuindo a corrente. Neste tipo de forno, a temperatura pode ser mantida constante com maior precisão.

Os recozimentos se fizeram em cadinhos pré-aquecidos, o que reduziu o tempo de aquecimento do fósforo. A temperatura dos recozimentos foi medida com termopar de Ni-Cr, colocado no interior do forno durante os recozimentos. A calibração do mesmo revelou um erro de 0.5% na indicação da temperatura.

c) Método de irradiação

1) Irradiação com raios X.

O aparelho utilizado foi o modelo F, tipo A da

* *Comunicação particular. Agradecemos ao Prof. Fausto W. Lima pela orientação dessa análise.*

General Electric, com anodo da válvula de tungstênio, comumente usado nos gabinetes dentários. A sua calibração já havia sido feita com o condensador R-meter da Victoreen, modelo 533, bem como a determinação da energia efetiva da radiação.⁹⁾

As irradiações com a radiação X foram usadas como teste da reprodutibilidade da sensibilidade das amostras, sendo, pois, mais importante a reprodutibilidade da máquina do que o valor absoluto de cada exposição. Essa reprodutibilidade já havia sido determinada por E. Okuno, que encontrou uma variação de 5% (desvio quadrático médio de 10 exposições).⁹⁾

2) Irradiação com a radiação γ do ^{137}Cs .

As irradiações foram feitas utilizando-se as fontes de ^{137}Cs do Departamento de Biologia do Instituto de Biociências da U.S.P.* e do Hospital A.C. Camargo**.

A fonte do Departamento de Biologia já havia sido calibrada utilizando-se o condensador R-meter da Victoreen, modelo 533.⁹⁾ Foi encontrado para o feixe a 50 cm da fonte o valor de $(0,68 \pm 0,03)\text{R}/\text{min.}$, em setembro de 1968.

Durante as irradiações com essa fonte, os fósforos estavam situados a 10 cm da mesma, tendo a razão de exposição, nessa posição, variado de $16,5\text{R}/\text{min.}$, em julho de 1970, até $15,7\text{R}/\text{min.}$, em julho de 1972, período em que as experiências foram realizadas.

O sistema de blindagem construído para a fonte

* A fonte de Cs do Instituto de Biociências foi preparada pelo Oak Ridge National Laboratory, que forneceu a sua atividade antes do encapsulamento. Foi doada àquele Instituto pela Fundação Rockefeller. Agradecemos ao Departamento de Biologia a permissão para utilizá-la.

** Algumas exposições foram realizadas com a ajuda do Sr. Francisco Contreras Morales, a quem agradecemos.

permite que a mesma seja suspensa por um fio a uma distância de aproximadamente 2 cm acima da altura de uma mesa, quando descoberta, o que possibilita a irradiação de várias amostras ao mesmo tempo. Estas, já pulverizadas, foram colocadas em cápsulas de polietileno de 5 mm de diâmetro, 17 mm de comprimento e 1 mm de espessura de parede, durante as irradiações.

Os erros devidos à colocação e ao tempo de exposição foram determinados por E. Okuno⁹⁾ como sendo iguais a 5% (desvio-padrão de 10 exposições).

Essas exposições foram também utilizadas como testes da sensibilidade das amostras de fluorita após terem sido submetidas aos vários tratamentos térmicos e radioativos. Um erro sistemático, que porventura exista devido ao fato de não se ter alcançado o equilíbrio eletrônico nas exposições, não influirá nas medidas, pois neste caso também é mais importante a reprodutibilidade das exposições do que o seu valor absoluto.

O rendimento da fonte de ^{137}Cs do Hospital A.C. Camargo, já localizada no Cesa Gammatron, marca Siemens, foi medido pela equipe técnica do Hospital e o valor encontrado foi 175R/min. a 20 cm, com erro de 5%. As irradiações foram feitas no interior de uma caixa de plástico de 8 cm x 4,5 cm x 1,2 cm, coberta por uma placa de polietileno de 3 mm de espessura, que produziu o equilíbrio eletrônico.

A caixa foi colocada a 15 cm da fonte durante as exposições. Essa distância foi escolhida para se poder, com mais facilidade, atingir a exposição de 10^6R . Todavia, verificou-se que, nessa posição, a amostra ficava praticamente encostada à blindagem da fonte, o que acarretou um erro sistemático na medida das exposições, devido à existência de radiação espalhada, cujo valor não foi determinado.

Utilizou-se esse aparelho para se levantar uma curva de resposta TL à exposição e para se irradiarem as

três amostras com exposições de $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$, que foram usadas no estudo da sensibilização da fluorita pela irradiação (cap. IV).

No primeiro caso, o efeito da radiação espalhada é mais crítico, não se podendo confiar totalmente nos resultados como uma medida exata da exposição. Por outro lado, quando se faz, por exemplo, uma comparação entre a sensibilização de uma amostra e a área residual sob os picos V e VI (vide cap. IV), o erro sistemático não interfere. Nesse caso, as amostras foram colocadas no centro da caixa, tendo-se, dessa forma, mantido a distância aproximadamente constante durante as irradiações.

Quando se irradiaram as três amostras com $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$, a caixa de plástico foi dividida em três partes, cada uma com aproximadamente $4,0 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$. O fósforo que foi distribuído nos três compartimentos foi retirado de um só deles, após cada exposição ter sido completada. Isso levou a uma irradiação mais homogênea de cada amostra e possibilitou irradiá-las de uma só vez, diminuindo o tempo total de irradiação.

O estudo da influência da exposição sensibilizante sobre a sensibilidade da fluorita que foi levado a efeito no Capítulo IV, independe do valor absoluto da exposição e, portanto, os erros sistemáticos cometidos não interferiram nas conclusões.

3) Irradiações com raios X e γ de várias energias.

Algumas irradiações γ foram feitas no interior da piscina do reator do Instituto de Energia Atômica de São Paulo; as amostras colocadas em plásticos e mergulhadas na guia do reator, logo após este ter sido desligado, ficaram assim expostas à radiação γ remanescente por uma noite ou por todo um fim de semana.

As exposições foram estimadas pelo método da medida da absorção ótica, utilizando-se cristais puros

de LiF e postulando-se que o crescimento das bandas M e R em função da exposição é universal.* Como curva de calibração, foi utilizada a publicada por Vaughan e Miller.²⁵⁾

Para este trabalho, entretanto, só uma ordem de grandeza da exposição era suficiente, pois ela foi utilizada somente para saturar as armadilhas TL do cristal (vide cap. IV).

4) Irradiações com a radiação ultravioleta.

Foi utilizado um monocromador de retículo com 1.200 linhas por milímetro, ângulo de "blaze" 220 nm, alcance de 200 a 700 nm, dispersão 7,4 nm/mm, fabricado pela Bausch & Lomb. Como fontes de luz foram usadas lâmpadas de alta pressão de Hg e Xe.

O monocromador permitia a variação contínua das fendas de entrada e de saída entre 0 e 6 mm. No decorrer do trabalho foram usadas fendas de saída desde 0,3 até 3 mm, correspondendo a bandas passantes de 2,2 a 22,2 nm. Foi utilizada a fenda de 3 mm somente para aclaramentos totais acima de 5 wattseg/cm², para se reduzir o tempo de iluminação.

O aclaramento foi medido por um radiômetro mod. 580-11A da E.G. & G, que fornecia o valor em watt/cm² - através de uma tabela que relacionava o valor da corrente lida com o valor do aclaramento para cada comprimento de onda da luz incidente.

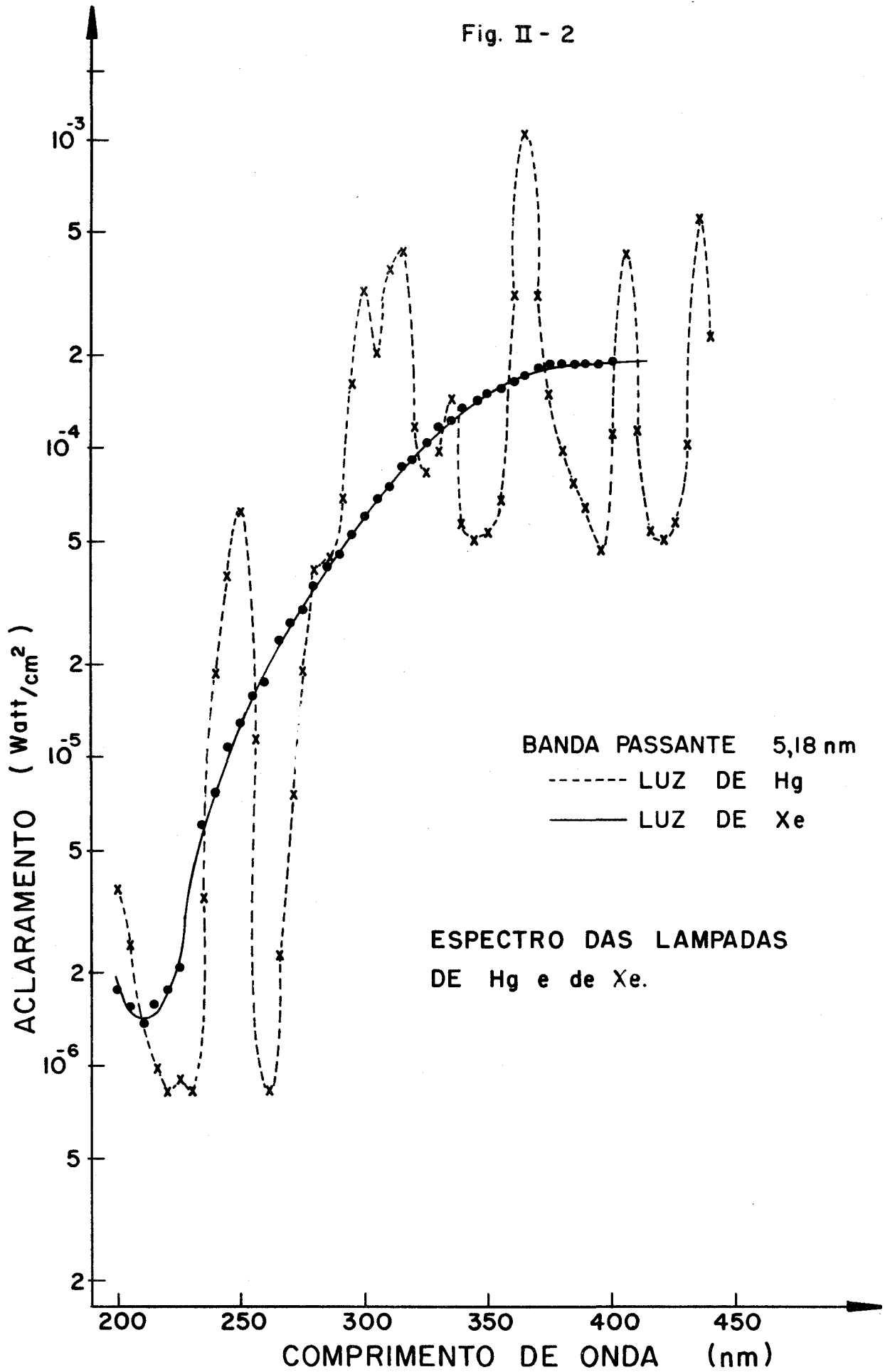
A fig. II-2 mostra os espectros das lâmpadas de Xe e de Hg, saindo do monocromador com banda passante de 5,2 nm medidos pelo radiômetro.

O erro no aclaramento total foi determinado expondo-se sete amostras a $1,1 \times 10^{-2}$ wattseg/cm². O valor encontrado foi 8% (desvio-médio quadrático). Para cada iluminação foram feitas cinco leituras.

Para a banda passante de 5,2 nm, foram feitas

* Agradecemos à Sra. Linda V.E. Caldas pelas medidas.

Fig. II - 2



medidas da luz espalhada pelo monocromador nos comprimentos de onda iguais a 200, 225, 250, 275 e 300 nm. Foram expostas amostras de fluorita à radiação U.V. com e sem filtro, que cortava radiações de comprimento de onda abaixo de 300 nm. A resposta TL quando se utilizou o filtro, em todos os casos, foi aproximadamente 100 vezes menor.

d) Medida da termoluminescência

Para medida da TL foi utilizado o aparelho de leitura TL da Harshaw Chemical Co., mod. 2000A, acoplado ao pico amperímetro automático, mod. 2000B. Como registrador das curvas de emissão, utilizou-se um registrador mod. 370 da Keithley Instruments Co.. Um segundo amperímetro foi acoplado à saída do sistema de leitura da TL, o que permitiu uma expansão da escala de correntes de um fator 3 quando necessário.

Um sistema de leitura TL consta essencialmente de uma prancheta de aquecimento do fósforo, uma fotomultiplicadora, um sistema de alimentação da fotomultiplicadora, um para medir as correntes e outro para integrá-las.

No aparelho da Harshaw, o elemento que aquece é uma prancheta feita de uma liga especial que reduz a incandescência quando aquecido.

Isso tornou possível a observação dos picos de alta temperatura da fluorita.

O controle de temperatura do aparelho Harshaw é feito por um termopar de ferro-constantã, que fica encostado à prancheta. A tensão acusada pelo termopar é amplificada e comparada com um programador de temperatura. Esse sistema de aquecimento permite obter razões de aquecimento lineares para a temperatura sentida pelo termopar e, portanto, aproximadamente lineares para o fósforo.

O ganho do amplificador é ajustado de tal for-

ma que o termopar indica corretamente a temperatura de 200°C , quando o aparelho está calibrado. Nessas condições, a temperatura máxima atingida pela prancheta é de aproximadamente 400°C .

Essa calibração foi mantida durante a realização da maior parte deste trabalho. Na parte final, todavia, ela foi mudada, permitindo que a prancheta atingisse 500°C para se observarem os picos de emissão TL de alta temperatura da fluorita.

Esse sistema de controle de temperatura supõe que as perdas devido ao contato térmico do termopar com a prancheta são independentes da temperatura desta. Isso, todavia, não ocorre, o que introduz um erro na medida da temperatura nos valores diferentes dos utilizados para a calibração.

Por outro lado, o fósforo também fica encostado à prancheta durante a leitura TL, o que faz supor que a sua temperatura seja mais próxima da indicada pelo termopar.

O erro na medida da temperatura por esse método foi avaliado em aproximadamente 30°C . Por outro lado, a reprodutibilidade do ciclo de aquecimento, que é o que mais interessa quando se utiliza a altura de um pico de emissão TL como medida da TL, nesse aparelho é mantido dentro de 5°C .

No decorrer do trabalho, quando não especificada, a medida da TL foi expressa pela altura dos picos de emissão.

Está adaptado ao aparelho um conjunto de resistências que permite escolher facilmente a razão de aquecimento desejada. No trabalho foram utilizadas as razões 2°C/s e 10°C/s para as leituras TL.

O aparelho possui uma luz padrão que emite fluorescência constante e possibilita a calibração do ganho do aparelho, bem como possíveis correções para valores diferentes de alta tensão na fotomultiplicadora.

Durante todas as experiências, esse ganho foi mantido constante.

Existe ainda uma entrada de gás na câmara de leitura TL, tendo as leituras sido feitas em ambiente de nitrogênio para reduzir a TL espúria.

Para cada leitura, foi utilizada uma quantidade de fósforo igual a $(8,3 \pm 0,3)$ mg, correspondente ao volume contido em uma pequena cavidade feita na superfície superior de um cilindro maciço de lucite. O valor 0,3 mg corresponde ao desvio quadrático médio determinado a partir de 16 pesagens diferentes.

Os fatores acima mencionados, ou seja, uma variação no ciclo de aquecimento, na quantidade de amostra utilizada e ainda uma variação da corrente de fundo da fotomultiplicadora devida ao seu aquecimento quando o período de leituras é longo, contribuem para os erros cometidos na leitura da TL. O desvio médio quadrático foi de ~ 7%.

CAPÍTULO III

CARACTERÍSTICAS GERAIS DA TL DA FLUORITA VIOLETA

a) Curvas de emissão

Como foi visto no Capítulo I, o estudo da termoluminescência é feito pela observação das curvas de emissão.

Comumente essas curvas expressam, em unidades arbitrárias, a intensidade da luz emitida pelo fósforo durante o aquecimento. No presente trabalho, preferiu-se representar essa luz pela corrente elétrica correspondente, lida pelo aparelho Harshaw, a qual, como se sabe, não corresponde ao seu valor absoluto. Pode-se, contudo, comparar os resultados obtidos nas diversas experiências pelo confronto dos respectivos gráficos.

As figs. III-1 a III-4 são as curvas de emissão da fluorita violeta A II-2, obtidas utilizando-se a razão de aquecimento igual a 2°C/s.

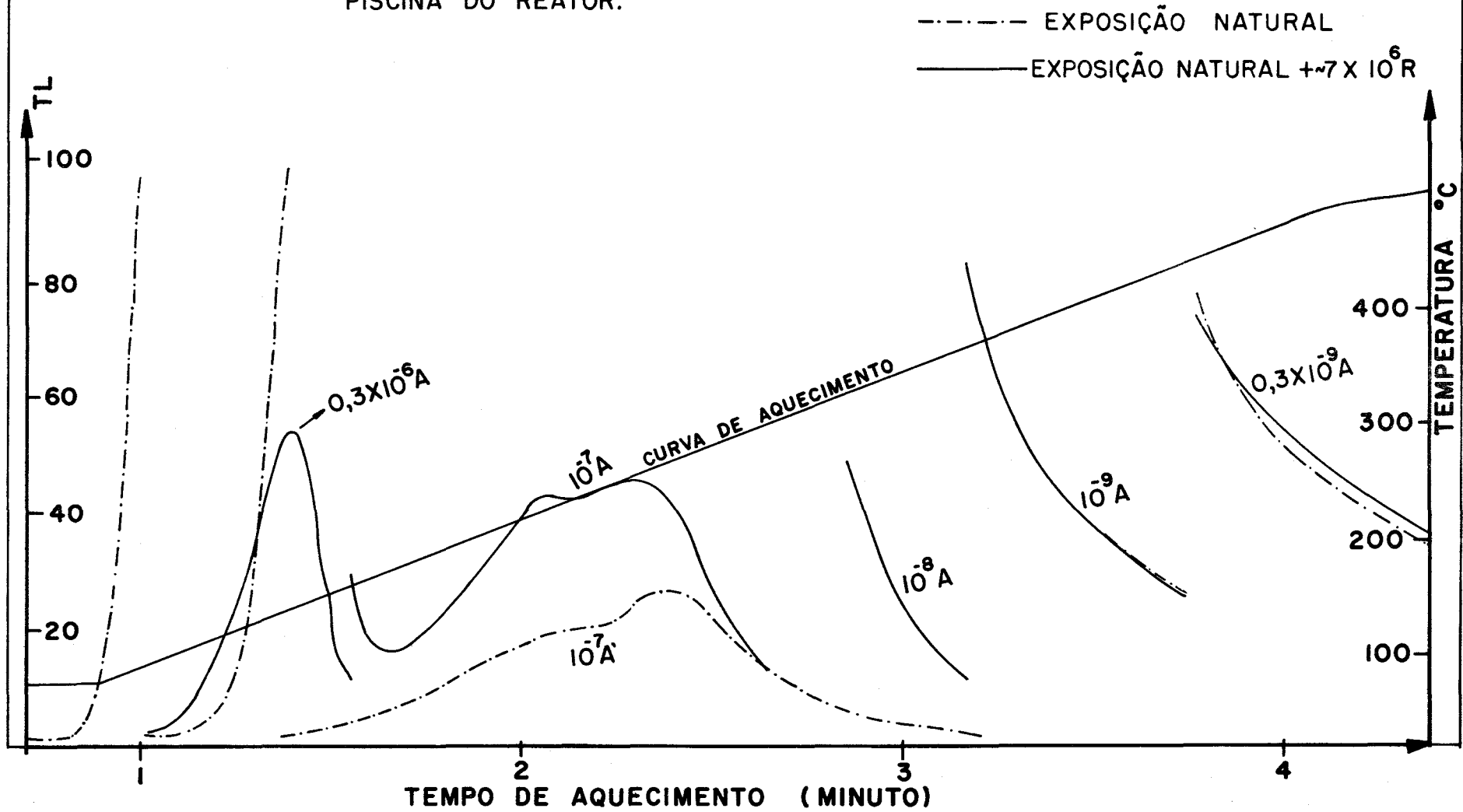
Na fig. III-1, vê-se, em linha tracejada, a curva de emissão da fluorita violeta virgem, isto é, a que apenas foi triturada e peneirada no laboratório. A termoluminescência, nesse caso, resulta da irradiação recebida pela fluorita quando no interior da terra e devida aos traços de elementos radioativos existentes no solo e à radiação cósmica local.

O fósforo apresenta, assim, o que se denomina "dose natural de radiação". Observa-se, nesse caso, um só pico de emissão, mas que é bastante largo na escala de temperatura.

Cumpre salientar que nessa, como em todas as figuras que apresentam as curvas de emissão (III-1 a III-7), a escala de correntes foi mudada várias vezes no decorrer de uma leitura para possibilitar uma melhor vi-

Fig. III - I

CURVAS DE EMISSÃO DA FLUORITA VIOLETA COM A EXPOSIÇÃO NATURAL E COM A EXPOSIÇÃO NATURAL E $\sim 7 \times 10^6$ R DA RADIAÇÃO γ REMANESCENTE NA PISCINA DO REATOR.



sualização dos picos de emissão. Nota-se, sobre cada trecho da curva, a indicação de um fator pelo qual deve ser multiplicada a escala lateral para se ler a corrente correspondente àquele trecho.

A fig. III-2 mostra as curvas de emissão de amostras de fluorita violeta A II-2, que foram recozidas durante 10 minutos a 680°C , a seguir 95 minutos a 400°C e irradiadas com 500R e com $5 \times 10^3\text{R}$ da radiação γ do ^{137}Cs . Essas temperaturas e tempos de recozimentos foram escolhidos a partir dos dados existentes na literatura^{9), 22), 26)}, escolha essa discutida com mais detalhes no Capítulo IV.

Observa-se a existência de 4 picos, às temperaturas aproximadas de 90°C , 130°C , 225°C , 315°C . Nota-se que a curva se eleva para temperaturas mais altas, indicando a existência de pelo menos mais um pico, que nesse caso não é observado por aparecer em temperatura superior à alcançada pelo aparelho, fato que foi confirmado posteriormente. Na curva correspondente a $5 \times 10^3\text{R}$, vê-se que o pico II apresenta uma estrutura, fazendo supor que é composto por dois picos, o II e o chamado II', que é observado à temperatura de $\sim 115^{\circ}\text{C}$.

As figs. III-3 e III-4 apresentam as curvas de emissão de outras porções do mesmo material submetidas à exposição de 10^4R , $2,8 \times 10^4\text{R}$, $6 \times 10^4\text{R}$, $3,5 \times 10^5\text{R}$, 10^6R e a fluorita com a dose natural. Nota-se que, para a exposição de $2,8 \times 10^4\text{R}$, aparece mais um pico, o III', à temperatura de aproximadamente 250°C , que vai se tornando mais nítido com o aumento da exposição. As curvas correspondentes às exposições de $3,5 \times 10^5\text{R}$, 10^6R e a natural foram medidas com aparelho calibrado para atingir a temperatura aproximada de 500°C . Pode-se, nesses casos, observar a existência de mais 2 picos, o V e o VI, às temperaturas de $\sim 410^{\circ}\text{C}$ e $\sim 485^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Essas temperaturas correspondem às indicadas

Fig. III - 2

CURVAS DE EMISSÃO DA FLUORITA VIOLETA
EXPOSTA A 500R E A 5000R DA
RADIÇÃO γ do ^{137}Cs

— 500R
- - - 5×10^3 R

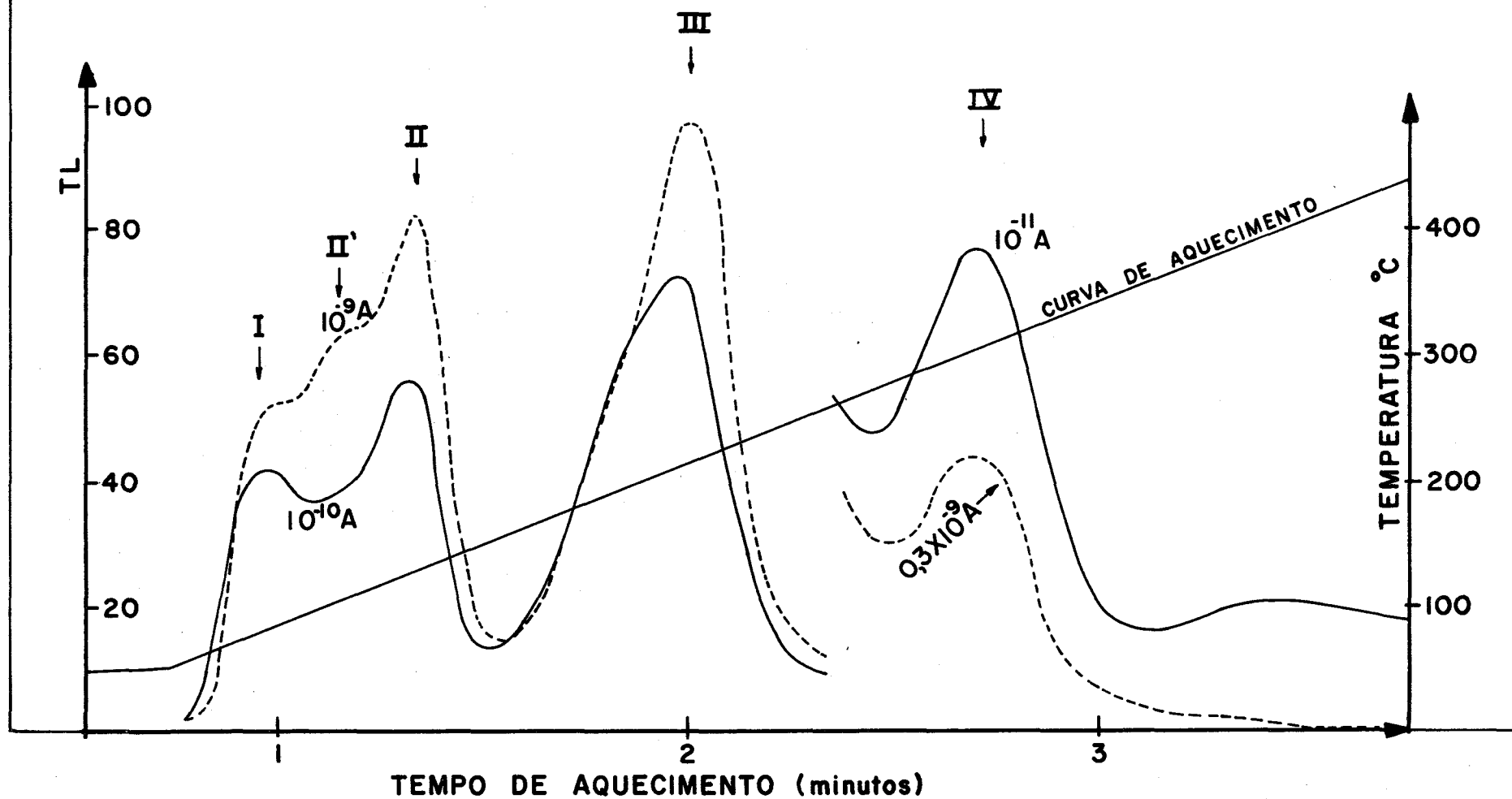


Fig. III - 3

CURVAS DE EMISSÃO DA FLUORITA VIOLETA
 EXPOSTA A 10^4 R, $2,8 \times 10^4$ R E 6×10^4 R DA
 RADIAÇÃO γ DO ^{137}Cs .

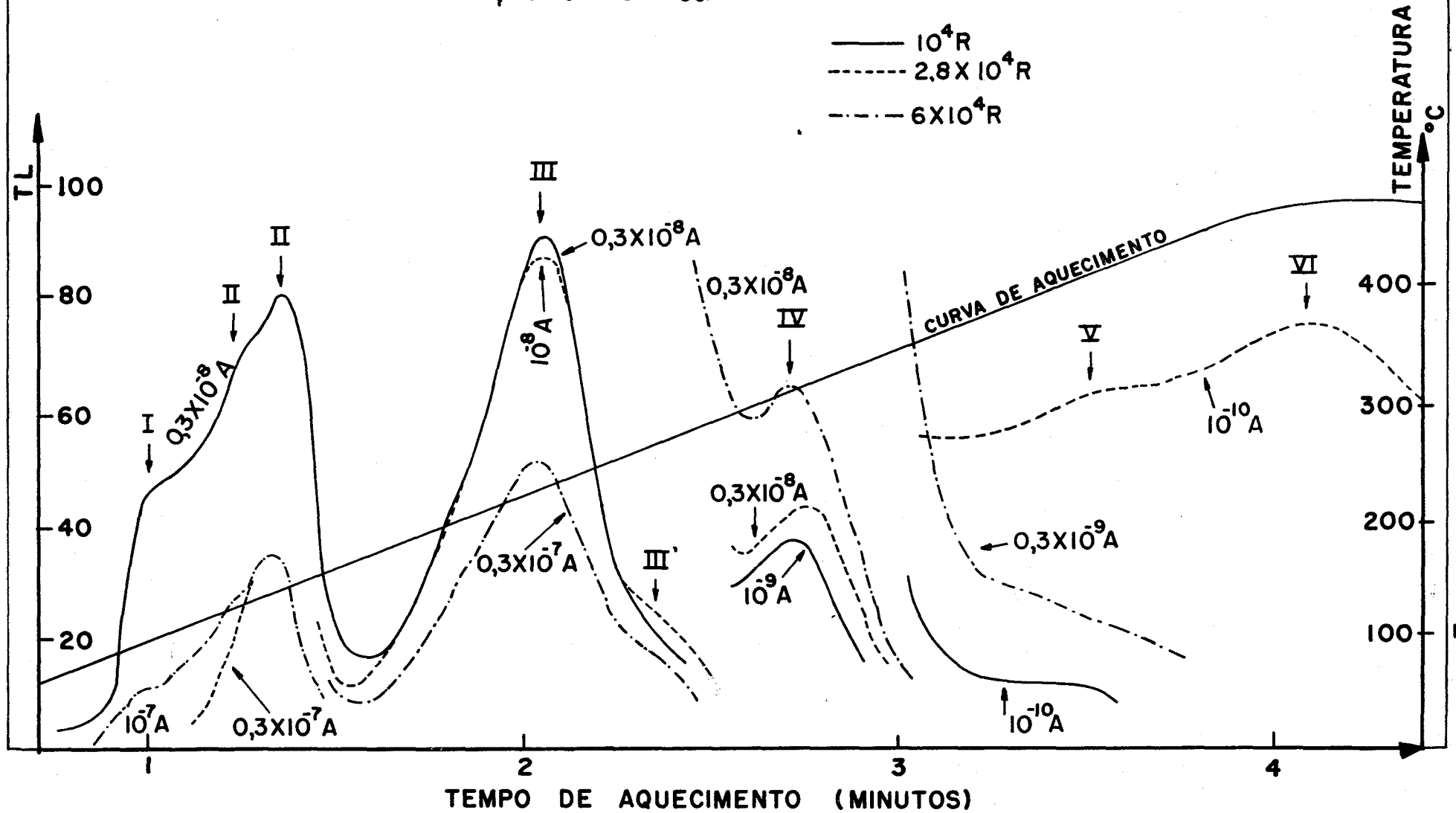
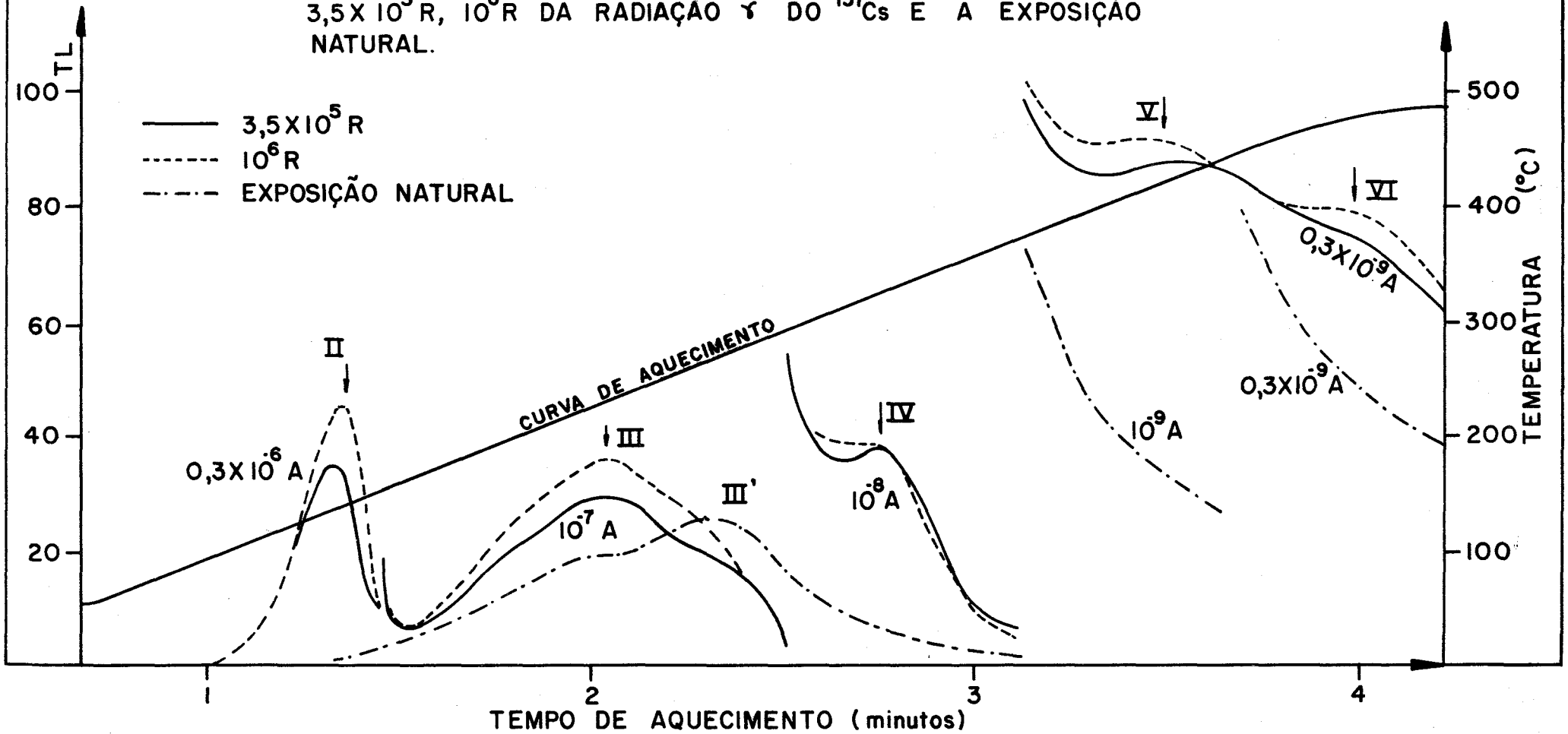


Fig. III-4

CURVAS DE EMISSÃO DA FLUORITA VIOLETA EXPOSTA A
 $3,5 \times 10^5$ R, 10^6 R DA RADIAÇÃO γ DO ^{137}Cs E À EXPOSIÇÃO
NATURAL.



pelo sistema de controle de temperaturas do aparelho Harshaw.

A forma da curva de emissão da fluorita virgem faz supor que a mesma é composta pelos picos III, III', IV, V e VI; os picos IV, V e VI, menos intensos do que os picos III e III', tendo já atingido os seus valores máximos. Os picos I, II e II' e parte do pico III não são observados porque teriam decaído devido ao tempo de vida da amostra no interior da terra. Todavia, é possível que o recozimento secular que a fluorita sofreu tenha modificado as características da mesma, tornando bastante difícil a resolução dos picos IV, V e VI. Na fig. III-1 pode-se ver, além da curva de emissão da fluorita virgem, a de uma amostra que, além da irradiação natural, foi exposta a $\sim 7 \times 10^6 R$ da radiação γ remanescente na piscina do reator. Verifica-se, na segunda curva, o aparecimento dos picos II', II e III, mas que a luz emitida às temperaturas correspondentes aos picos IV, V e VI não aumentou, o que confirma a afirmação feita acima de que eles já haviam atingido os seus valores máximos (saturação). A leitura TL foi feita vários dias após a exposição de $\sim 7 \times 10^6 R$ e por isso não se observa o pico I. A presença dos picos II, II' e III, bem como dos picos III', IV, V e VI vem mostrar que as armadilhas que a eles correspondem não são criadas pelos recozimentos que antecedem às exposições, mas já existem no cristal quando é retirado da terra.

A fig. III-5 apresenta curvas de emissão da fluorita violeta A II-2, com o mesmo tratamento térmico anterior e expostas a 250R, $2,5 \times 10^3 R$ e $10^6 R$, mas utilizando-se agora $10^0 C/s$ como razão de aquecimento no aparelho leitor de Harshaw. Nota-se que os picos se tornam mais altos e pontiagudos quando a razão de aquecimento aumenta, fato bastante conhecido.⁵⁾ Essas curvas são apresentadas, contudo, pois as demais partes deste trabalho foram realizadas utilizando-se essa razão de aqueci

CURVAS DE EMISSÃO DA FLUORITA VIOLETA A II-1

Fig. III - 5

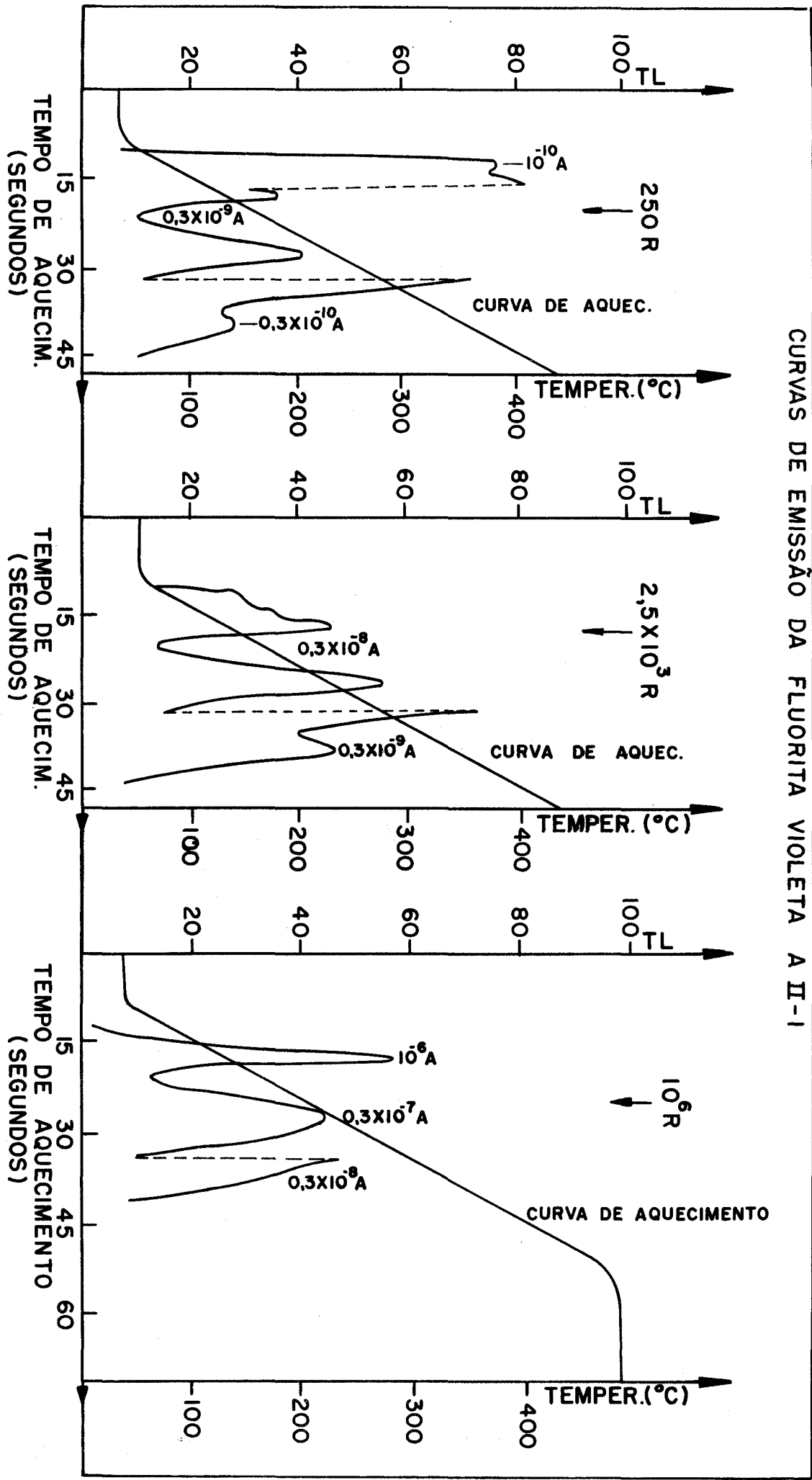
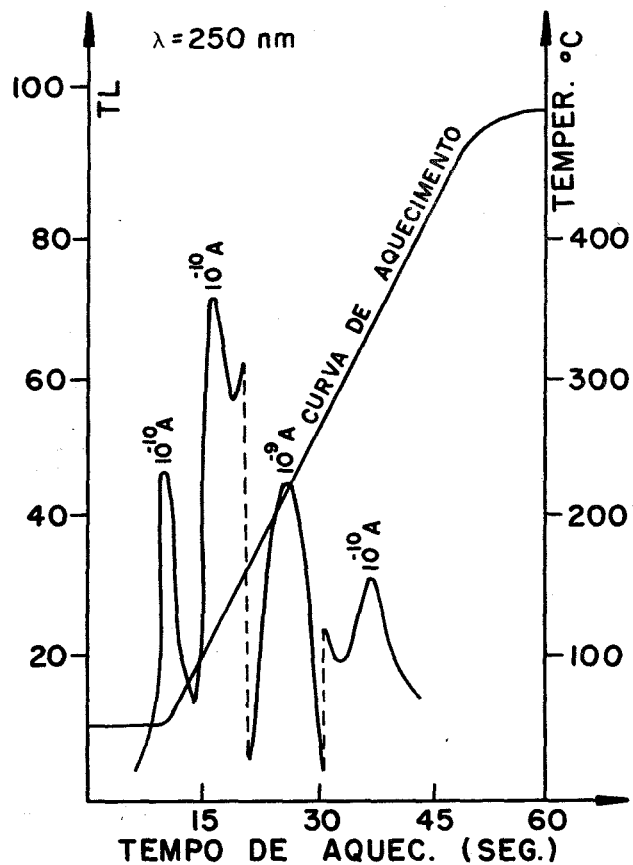
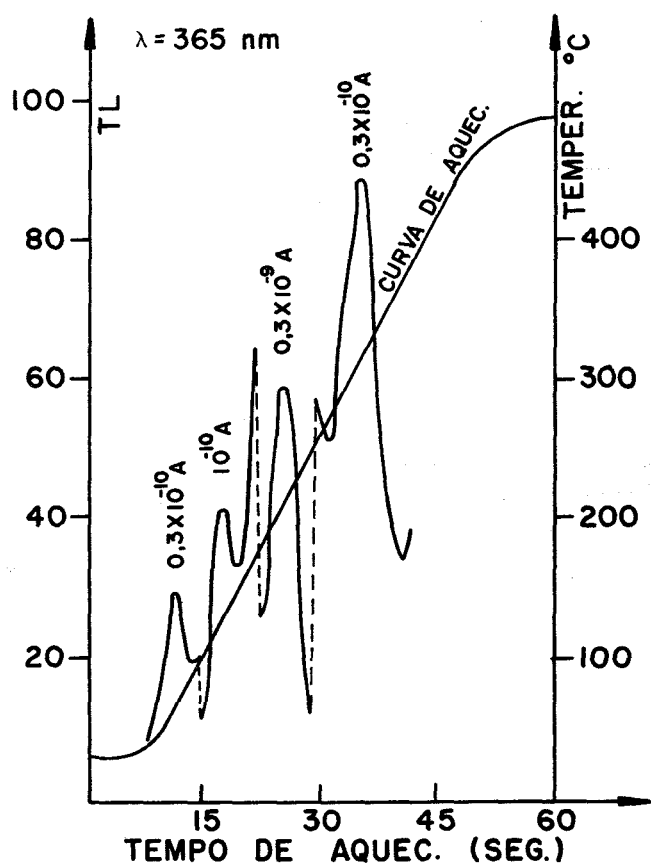


Fig. III - 6

CURVAS DE EMISSÃO DA FLUORITA VIOLETA EXPOSTA A 10^2 WATT SEG/CM² DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA DE COMPRIMENTOS DE ONDA IGUAIS A 250 nm e 365 nm.



mento do fósforo durante as leituras TL.

Na fig. III-6 são vistas as curvas de emissão de amostras de fluorita violeta que foram recozidas 15 minutos a 520°C, 60 minutos a 400°C e depois expostas a luzes ultravioletas de comprimentos de onda iguais a 365 e 250 nm. Nas duas curvas, observa-se a presença dos picos I, II, III e IV, cujas alturas absolutas e relativas dependem, além de outros fatores, do comprimento de onda da luz incidente.

b) Recozimentos

Como já foi mencionado no item a), a fluorita retirada do solo apresenta uma "dose natural" de radiação bastante elevada. Para utilizá-la, deve-se neutralizar essa dose, submetendo-a, para isso, a um recozimento adequado.

Cumprindo encontrar, também, um recozimento conveniente a que a fluorita deve ser submetida, após uma irradiação, para que readquira a mesma sensibilidade.

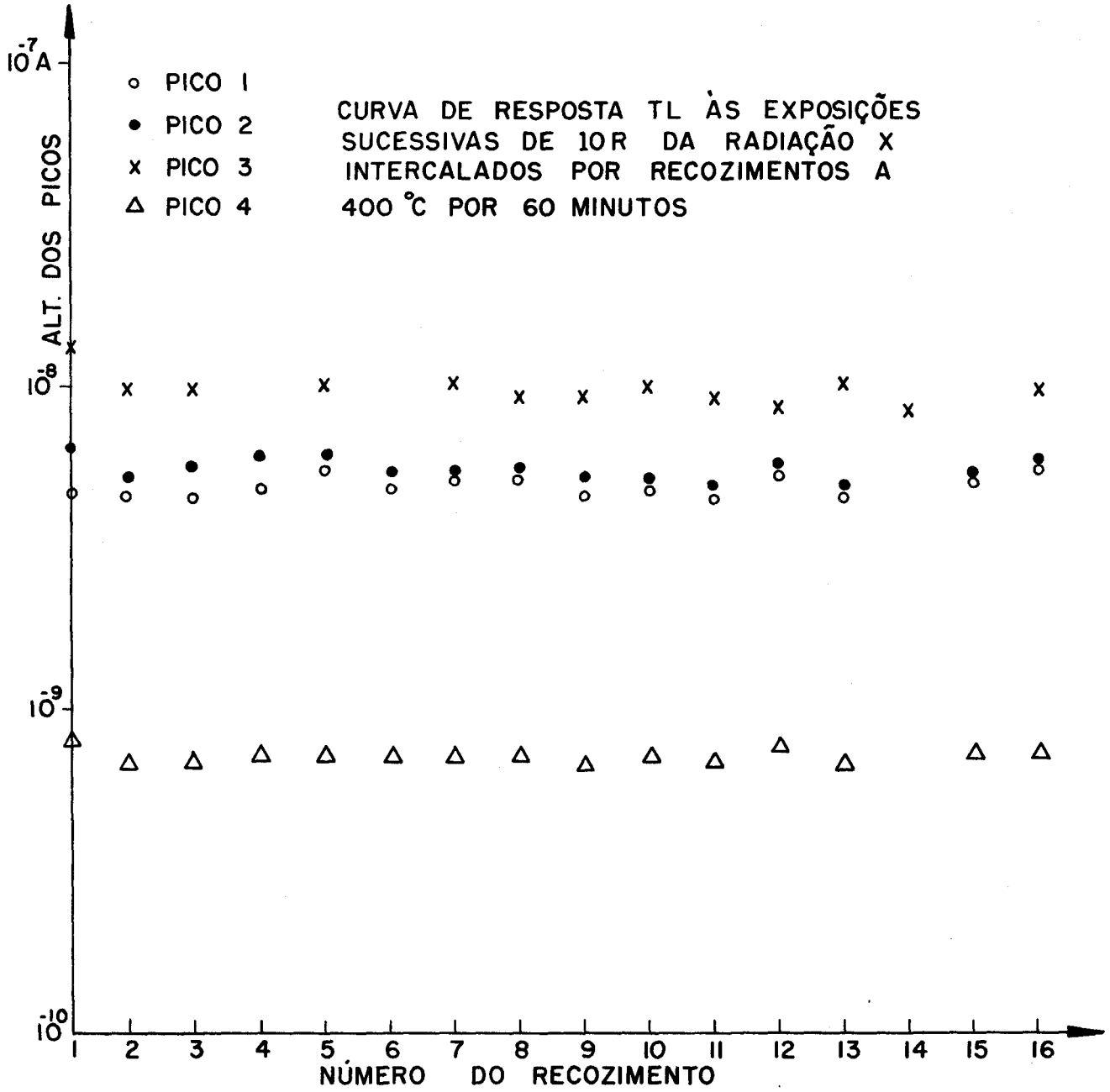
As experiências foram inicialmente conduzidas com os objetivos acima, ou seja, determinar as temperaturas e os intervalos de tempo desses recozimentos.

Okuno⁹⁾ mostrou que, após um recozimento de 10 minutos a 580°C seguido por cerca de outros 5 de 15 ou 30 minutos a 400°C, a sensibilidade TL da fluorita verde à exposição torna-se constante. Observou também que os 5 recozimentos a 400°C acima mencionados podiam ser substituídos por um de duas horas à mesma temperatura.

Foram utilizadas para as experiências acima várias amostras de fluorita violeta (A I, A II-1, A III e A IV). Para cada uma delas, após um tratamento térmico inicial à temperatura mais elevada, foi feita uma série de recozimentos a 400°C intercalados de exposições de 10R à radiação X.

Um exemplo pode ser visto na fig. III-7, que

Fig. III - 7



apresenta as respostas TL da fluorita violeta A IV à exposição de 10R em função do número do recozimento. Nesse caso particular, o primeiro recozimento foi de 10 minutos a 600°C, o segundo de 90 minutos a 400°C e os demais de 60 minutos também a 400°C. Nota-se que, a partir do terceiro recozimento, a resposta TL à exposição torna-se constante. Resultados similares foram encontrados para as outras amostras. Conclui-se que a fluorita violeta apresenta um comportamento análogo ao da verde, podendo ser também utilizada como dosímetro.

Observou-se ainda que a sensibilidade TL da fluorita depende mais do recozimento inicial à temperatura elevada do que dos subsequentes, realizados a temperaturas inferiores. Esse fato é ilustrado nas figs. III-8 e III-9.

Na fig. III-8 vêem-se as respostas TL a 100R da radiação γ do ^{137}Cs de duas amostras de fluorita violeta A II-1, que foram previamente recozidas, uma delas durante 10 minutos a 600°C e a outra durante 3 minutos a 700°C, e depois ambas durante vários intervalos de tempo a 300°C em função do tempo do recozimento a 300°C. Nota-se que os recozimentos realizados a 300°C, mesmo por longos intervalos de tempo, não afetam a sensibilidade da fluorita à radiação e que a amostra recozida à temperatura de ~ 700°C se revelou menos sensível do que a outra.

Na fig. III-9 são apresentadas as respostas TL a 100R da radiação γ do ^{137}Cs , antes e depois dos recozimentos de 35, 60 e 120 minutos a 300°C e de 90 minutos a 400°C de três amostras de fluorita violeta A II-1, recozidas inicialmente a 600, 650 e 700°C, durante 10 minutos, e de uma amostra A III recozida durante o mesmo tempo a 700°C. Novamente observa-se que a sensibilidade diminui com o aumento de temperatura do primeiro recozimento, mas que quase não sofre alteração devido aos outros.

Esse fato, que se revelou merecedor de maior

Fig. III - 8

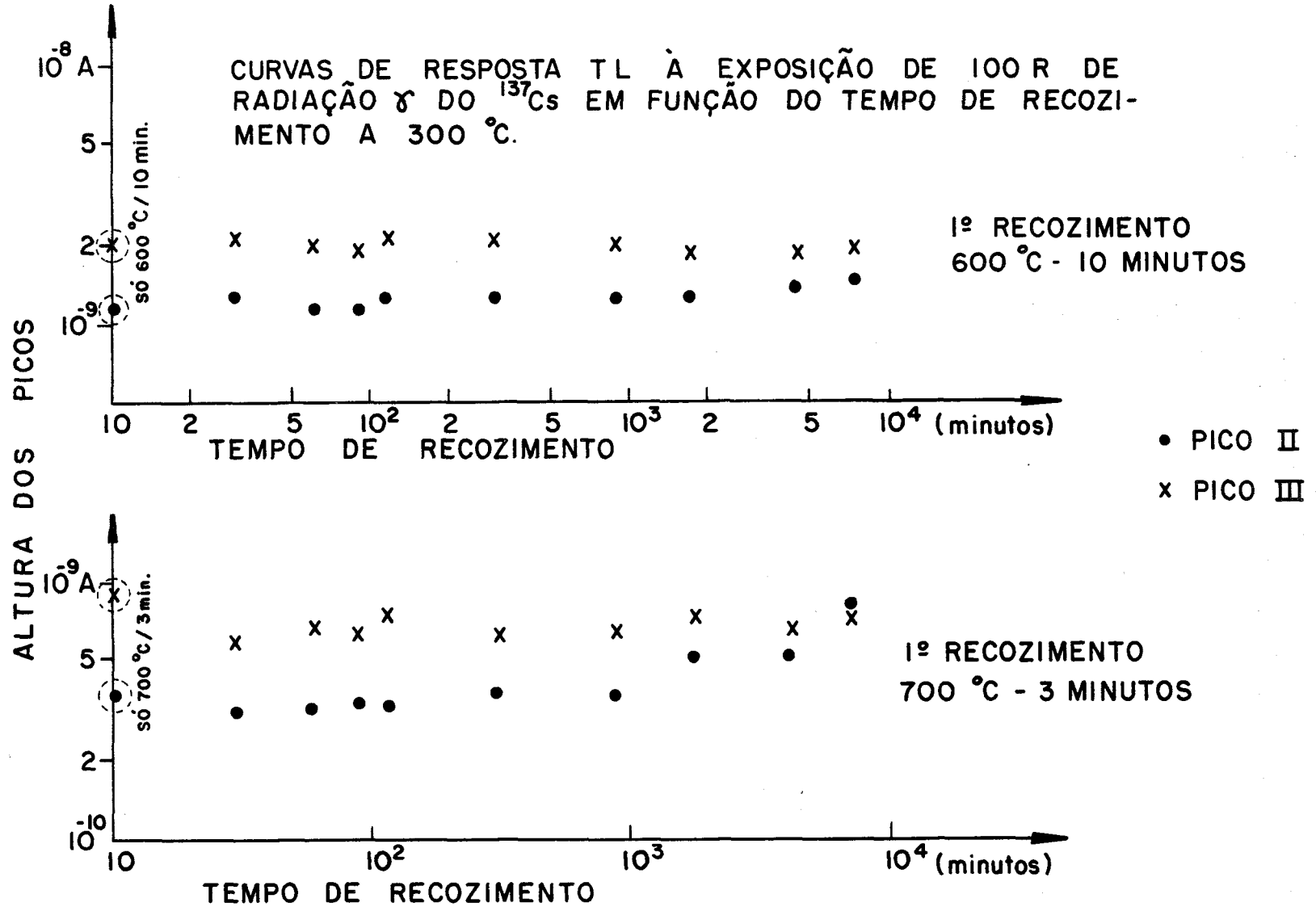
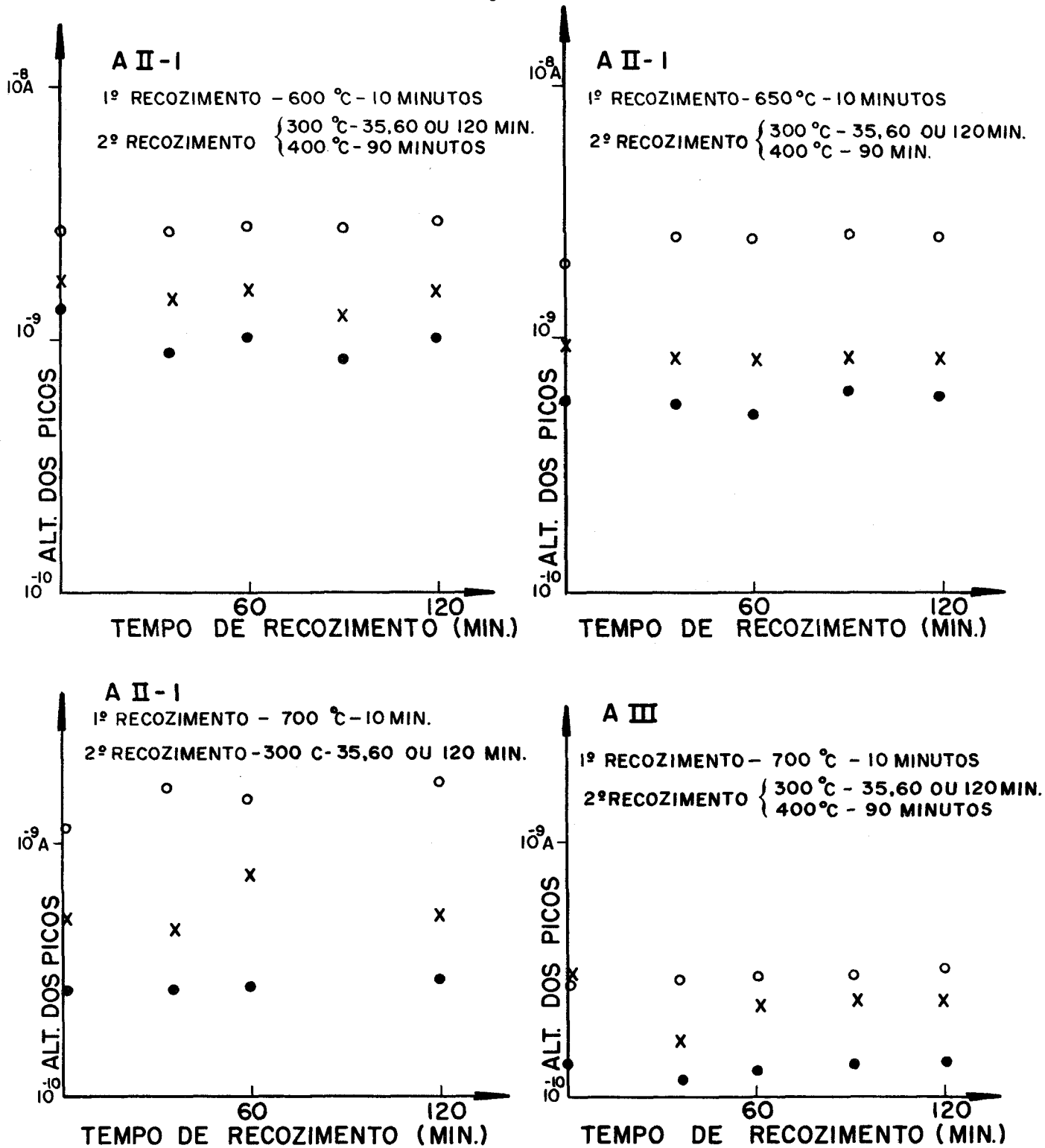


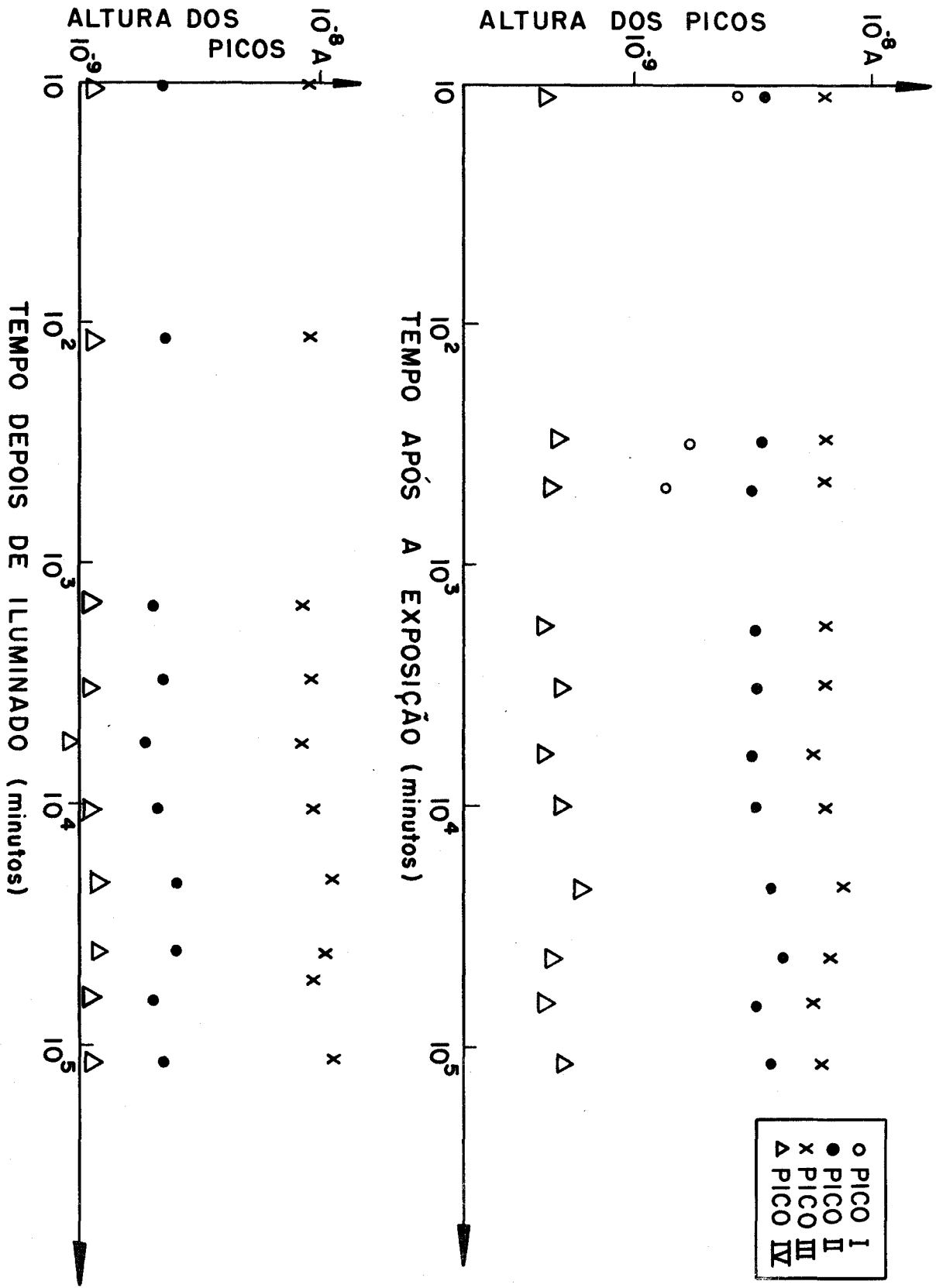
Fig. III - 9



- PICO 1
- PICO 2
- x PICO 3

RESPOSTAS TL DE AMOSTRAS DE FLUORITA VIOLETA
 SUBMETIDAS À DIFERENTES RECOZIMENTOS A 100 R
 DA RADIAÇÃO γ DO ^{137}Cs

Fig. III - 10a



observação, deu causa a um estudo mais detalhado dos efeitos dos recozimentos a diferentes temperaturas durante vários intervalos de tempo sobre a sensibilidade TL da fluorita à radiação, que será descrito no capítulo seguinte.

c) Estabilidade à temperatura ambiente

A fig. III-10 (a e b) mostra os resultados das leituras TL de duas amostras de fluorita violeta A IV em função do tempo decorrido, desde o momento da exposição aos raios X (fig. 10a) e à luz ultravioleta (fig. 10b). Verifica-se que as alturas dos picos de emissão TL ainda permanecem as mesmas 80 dias depois.

CAPÍTULO IV

EFEITOS DE RECOZIMENTOS A VÁRIAS TEMPERATURAS NAS PROPRIEDADES TL DA FLUORITA VIOLETA

Como foi visto no Capítulo III, a fluorita violeta retirada do solo apresenta uma dose "natural" de radiação que é elevada. Por outro lado, embora não se conheça com exatidão a sua história, supõe-se que ela acompanhou as variações de temperatura local do subsolo enquanto lá permaneceu. Vê-se, assim, que a fluorita virgem é um fósforo em que os efeitos causados por dose de radiação elevada e por recozimentos já estão presentes. Por outro lado, boa parte dos fósforos TL conhecidos é composta de cristais artificiais. Assim, habitualmente, quando se empregam as expressões pré e pós-recozimentos, sensibilização e outras similares, subentendem-se os efeitos causados pelos diversos tratamentos, a que o fósforo foi submetido sobre a sua sensibilidade TL. Esta é a que o fósforo apresenta após ter sido produzido.

Para se poder, pois, comparar as propriedades TL da fluorita com as dos cristais artificiais, torna-se necessário conhecer as conseqüências dos tratamentos a que a mesma foi submetida, enquanto no subsolo, sobre a sua sensibilidade TL. As experiências descritas a seguir foram realizadas visando a determinar tais conseqüências.

a) Efeitos dos primeiros recozimentos

Denominou-se "primeiro recozimento" ao primeiro tratamento térmico a que o fósforo foi submetido no laboratório.

As várias amostras de fluorita A II-1 virgem foram recozidas a uma determinada temperatura durante um

certo intervalo de tempo. Os recozimentos deram-se nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C e 650°C em intervalos de tempo de 5 a 10⁴ minutos. Resultados preliminares demonstraram que os recozimentos a temperaturas acima de 450°C diminuem a sensibilidade TL do fósforo à radiação e quase não se fazem sentir quando se dão a temperaturas da ordem de 300°C. Esses fatos determinaram a escolha do intervalo de temperaturas acima mencionados para os recozimentos.

Depois dos recozimentos, as próximas etapas foram:

- a) Leitura TL do fósforo sem exposição teste*.
- b) Irradiação com exposições testes de 100R , 10³R e 10⁴R. No decorrer do trabalho, quando não especificadas, subentendem-se exposições testes as realizadas mediante raios γ do ¹³⁷Cs. Foram utilizadas várias exposições para se melhorar a precisão, pois os recozimentos de tempo maior do que 60 minutos a temperaturas iguais ou superiores a 500°C diminuem muito a sensibilidade do fósforo à radiação.
- c) Leitura TL.

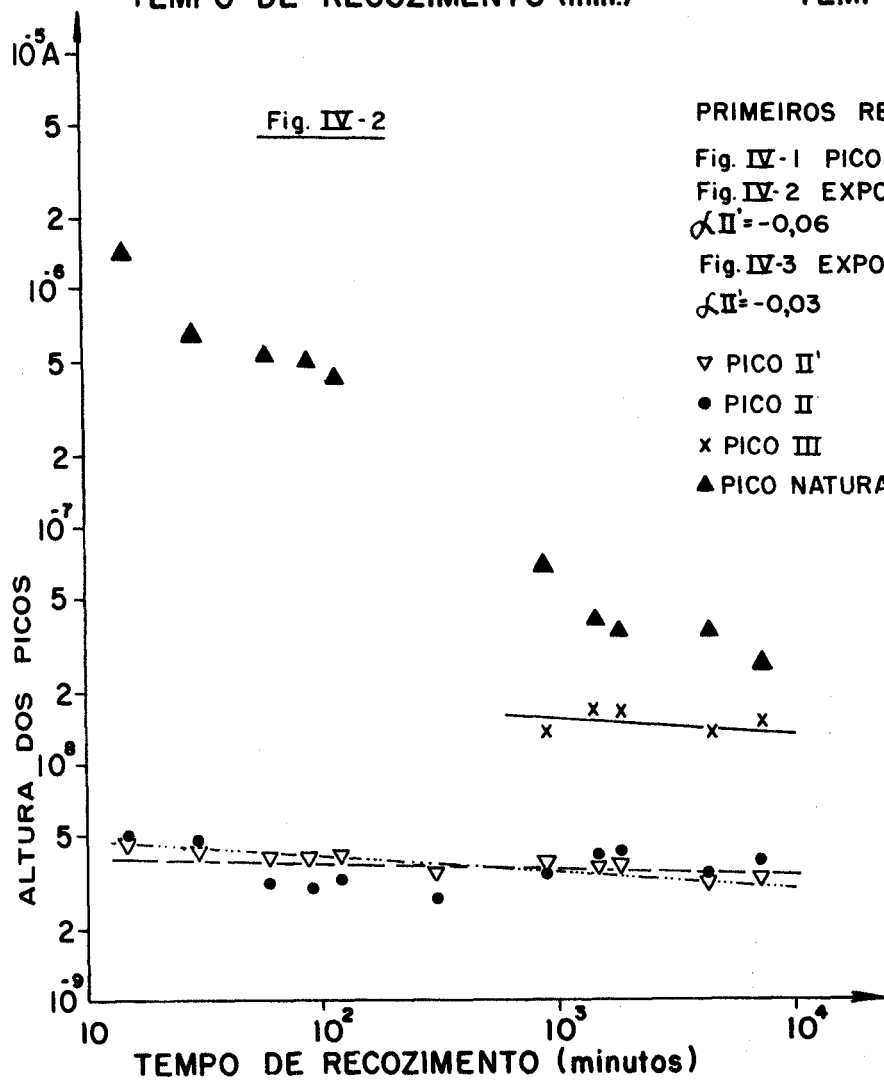
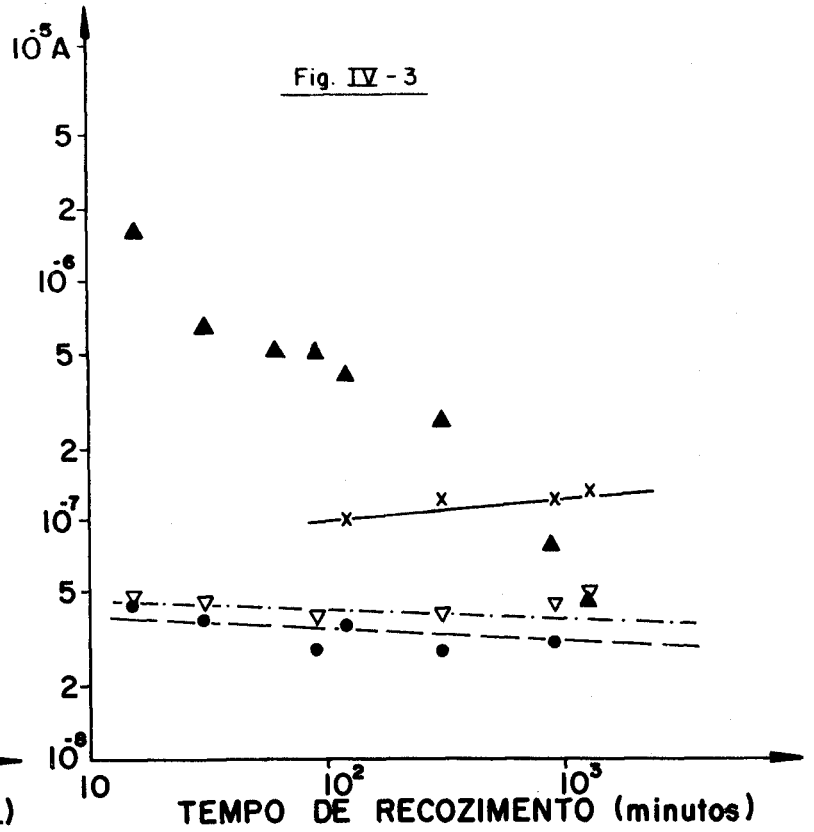
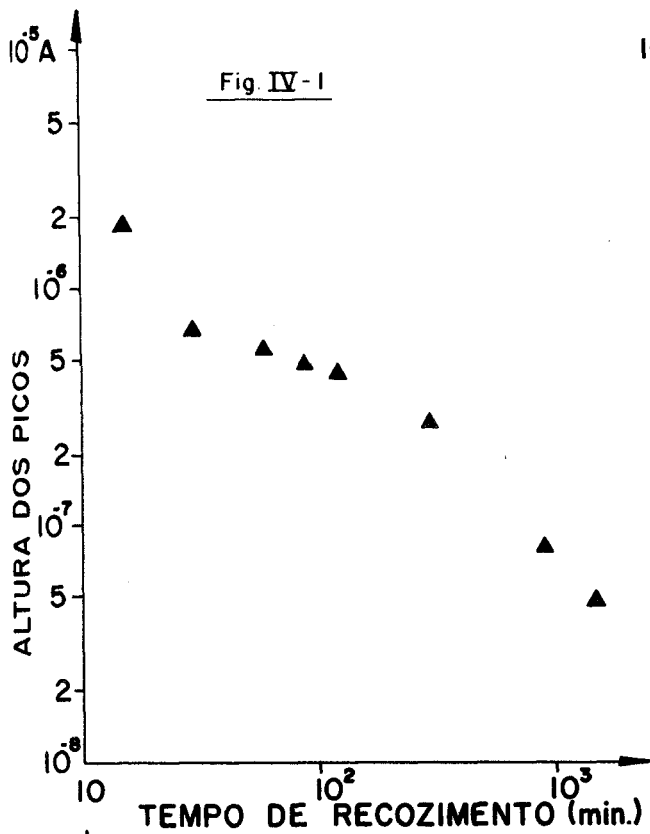
Os resultados encontrados foram os seguintes:

Recozimentos a 300°C durante vários intervalos de tempo.

As figs. IV-1, 2 e 3 mostram, respectivamente, as leituras TL do fósforo recozido a 300°C sem exposição teste, irradiado com 100R e com 1000R em função do tempo de recozimento.

Pela fig. IV-1 pode-se verificar que o pico correspondente à radiação natural (pico natural) ainda permanece e vai diminuindo com o aumento do tempo de recozimento. Comparando-se as figs. IV-1, 2 e 3, observa-se

* Entende-se por "exposição teste" a que é aplicada somente para verificar a sensibilidade TL de um fósforo.



PRIMEIROS RECOZIMENTOS A 300 °C

Fig. IV-1 PICO NATURAL

Fig. IV-2 EXPOSIÇÃO TESTE - 100 R

$\mathcal{L}_{II'} = -0,06$ $\mathcal{L}_{II} = -0,02$ $\mathcal{L}_{III} = -0,07$

Fig. IV-3 EXPOSIÇÃO TESTE - 1000 R

$\mathcal{L}_{II'} = -0,03$ $\mathcal{L}_{II} = -0,04$ $\mathcal{L}_{III} = 0,10$

▽ PICO II'

• PICO II

x PICO III

▲ PICO NATURAL

que a altura do pico natural não aumentou pela exposição adicional de 100R ou mesmo de 1000R. Como no capítulo anterior, notou-se que a quantidade de luz emitida pelo fósforo, na região de temperatura correspondente aos picos IV, V e VI, não variou; novamente, confirmou-se que os picos IV, V e VI haviam atingido seus valores máximos. Pode-se entender esse valor máximo como sendo devido a um preenchimento (pela dose natural) de todas as armadilhas correspondentes aos picos IV, V e VI existentes no cristal.

As sensibilidades dos picos II e II', como se pode notar pelos gráficos, não são afetadas pelos recozimentos. O pico III, na fig. IV-2, só é observado depois de 900 minutos de recozimento, pois a partir daí o pico natural torna-se suficientemente pequeno e não interfere mais nas medidas do pico III. Esse fato é ilustrado na fig. IV-4, onde são vistas as curvas de emissão da fluorita violeta após um recozimento de 30 ou de 900 minutos, sem exposição adicional e com a exposição de 1000R. Observa-se também que a sensibilidade do pico III não é afetada pelo tempo de recozimento a 300°C. Na fig. IV-5, podem-se ver os gráficos das temperaturas em que os picos são observados na curva de emissão em função do tempo de recozimento. Apesar dos erros experimentais serem grandes, nota-se que o pico natural chega a deslocar-se ~ 100°C para temperaturas maiores, quando o tempo de recozimento varia de 15 para 1.440 minutos. Esse fato fica explicado se novamente se admite que o pico natural é composto pelos picos III, III', IV, V e VI, alguns deles com temperaturas superiores a 300°C. Fato similar ocorre nas medidas do efeito da sensibilização da fluorita pela exposição à radiação γ , fato que será descrito nos itens seguintes.

Recozimentos a 400°C durante vários intervalos de tempo.

Nas figs. IV-6, 7 e 8, podem-se ver os resulta-

Fig. IV-4

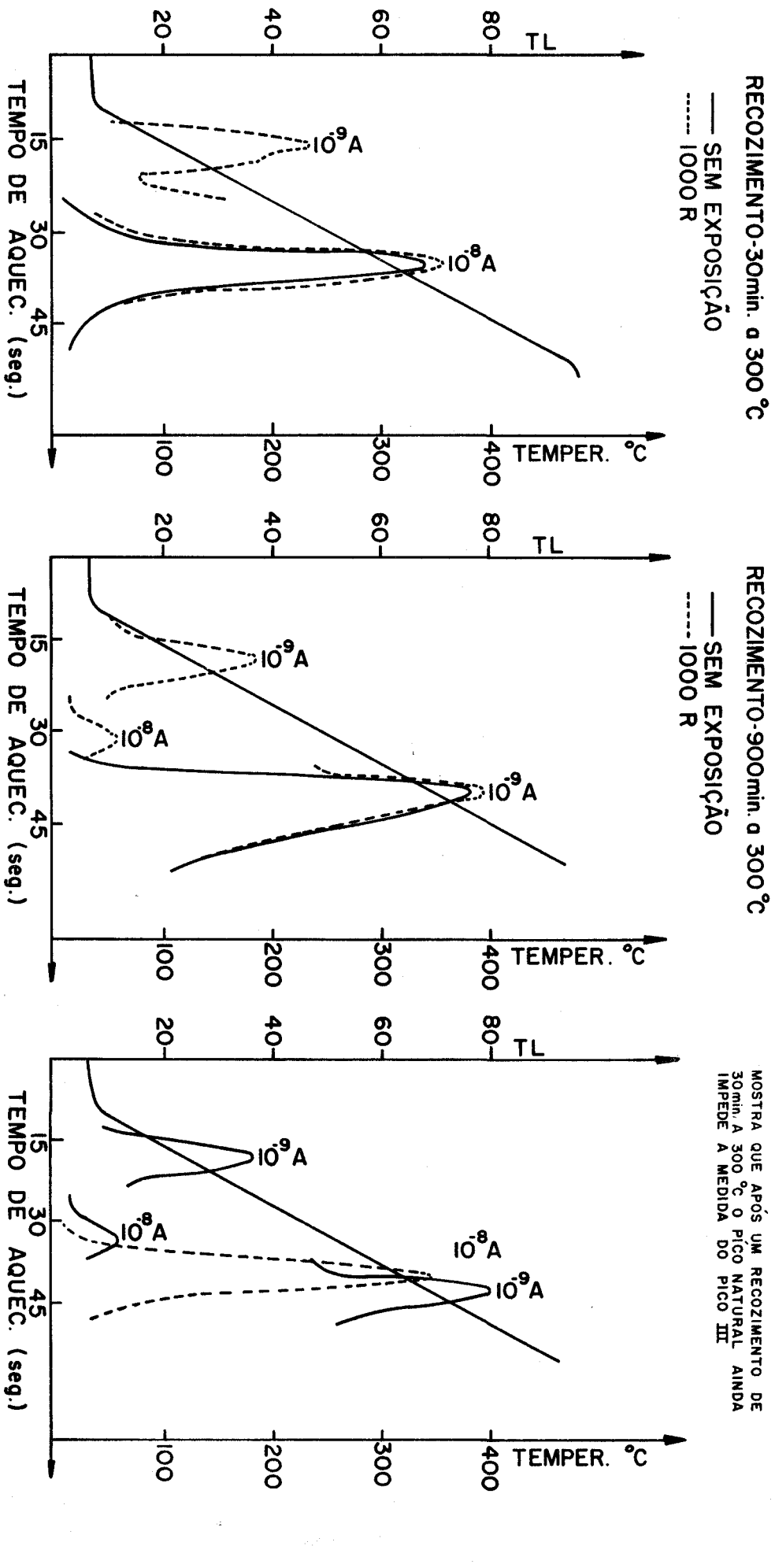
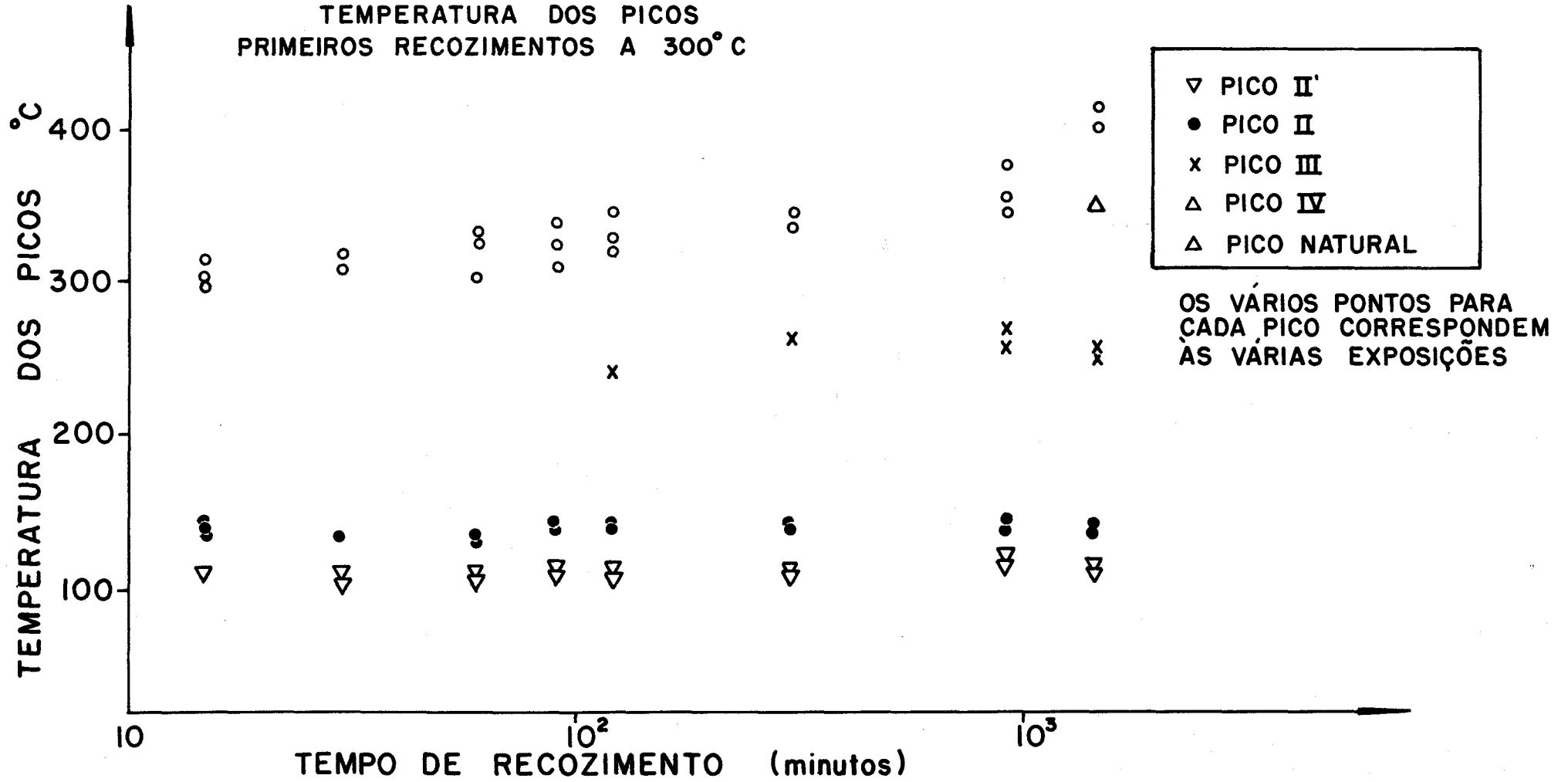


Fig. IV-5

TEMPERATURA DOS PICOS
PRIMEIROS RECOZIMENTOS A 300°C



dos das leituras TL da fluorita recozida a 400°C durante vários intervalos de tempo, com e sem as exposições testes de 100R e 1000R, respectivamente.

Como no caso dos recozimentos a 300°C, na fig. IV-6 nota-se que o pico natural decai em função do tempo de recozimento. Esse decaimento obedece a uma lei do tipo $TL = TL_0 t^{-\alpha}$, $t > t_0$; o significado da expressão matemática será discutido no item IV-C. A temperatura em que esse pico aparece na curva de emissão não excede, entretanto, aos erros experimentais, como no caso dos recozimentos a 300°C.

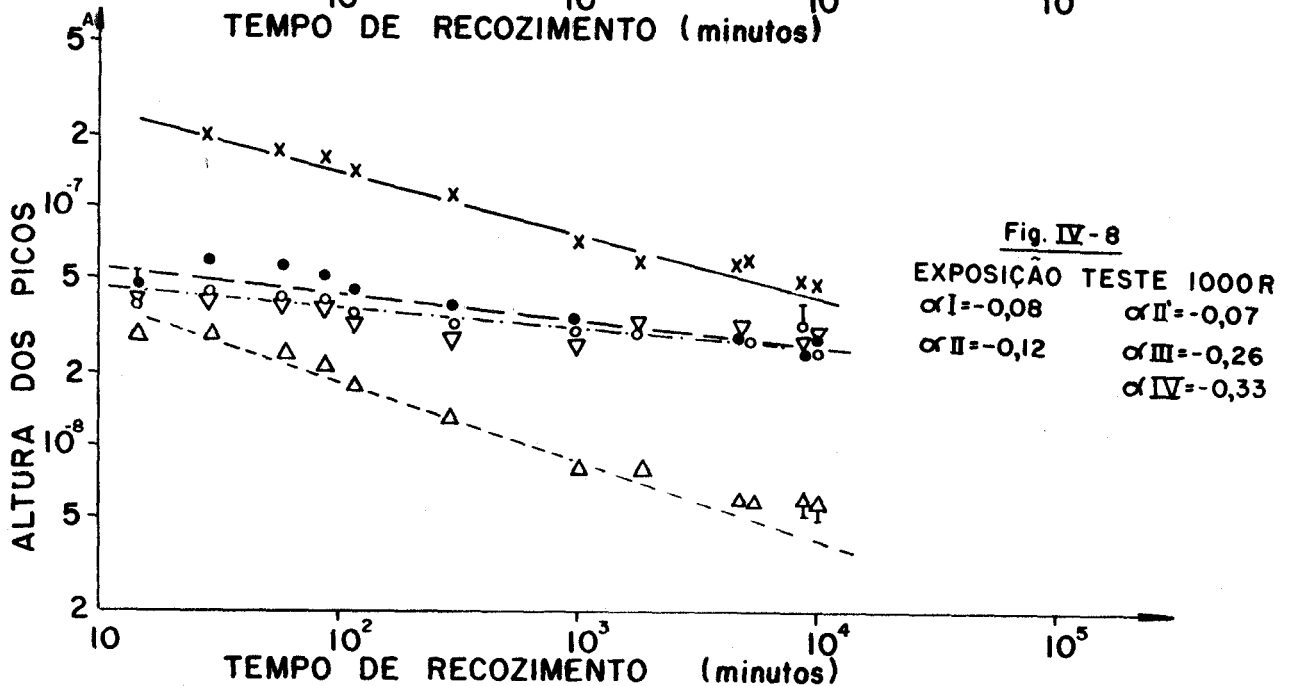
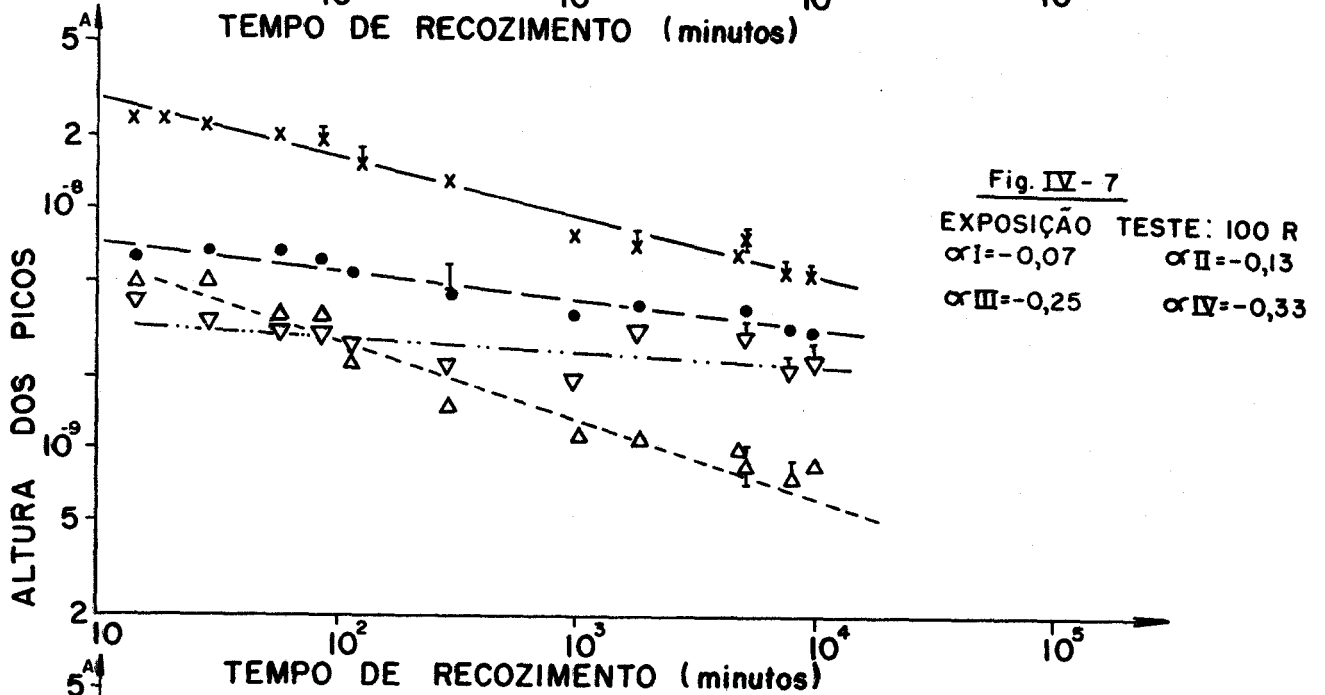
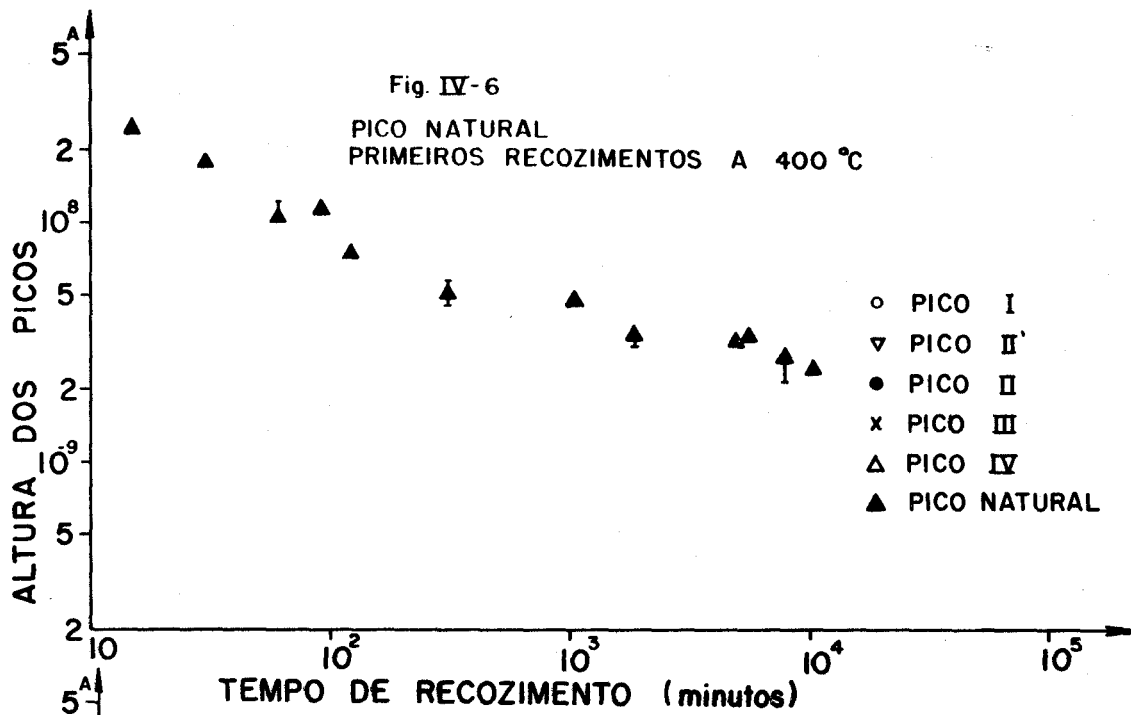
Nas figs. seguintes, vê-se que as alturas dos vários picos de emissão TL decrescem também como função do tempo de recozimento de forma similar à do pico natural, ou seja, $TL_i = TL_{0i} t^{-\alpha_i}$, $t > t_0$. Os valores dos expoentes α_i são diferentes para os vários picos de emissão TL e dependem da temperatura do recozimento e da exposição sensibilizante*, fato esse discutido com mais detalhes no item IV-B.

Para os vários α_i foram encontrados os valores:

	Pico	Exposição teste	
		100R	1000R
α_I	I		0,08 ± 0,01
$\alpha_{II'}$	II'	0,07 ± 0,02	0,07 ± 0,01
α_{II}	II	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,01
α_{III}	III	0,25 ± 0,02	0,26 ± 0,01
α_{IV}	IV	0,33 ± 0,03	0,33 ± 0,01

Os resultados são acompanhados dos erros médios quadráticos.

* Define-se "exposição sensibilizante" como uma exposição elevada a que o fósforo é submetido e cujo efeito consiste em aumentar a sua sensibilidade à radiação nas exposições futuras.



Recozimentos a 500°C durante vários intervalos de tempo.

Os resultados do decréscimo da sensibilidade da fluorita em função do tempo de recozimento a 500°C são apresentados na fig. IV-9, tendo sido a exposição teste de $10^3 R$. Novamente, observou-se que as alturas dos picos diminuíram segundo leis de potência, cujos expoentes encontrados foram:

$$\alpha_I = 0,31 \pm 0,03 \quad ; \quad \alpha_{II} = 0,53 \pm 0,03 \quad ;$$

$$\alpha_{III} = 0,59 \pm 0,03 \quad e \quad \alpha_{IV} = 0,51 \pm 0,05 \quad .$$

Nesse caso, o pico natural não foi observado por já haver decaído bastante e por se ter, durante a leitura TL, somente aquecido a fluorita a temperaturas inferiores a 500°C.

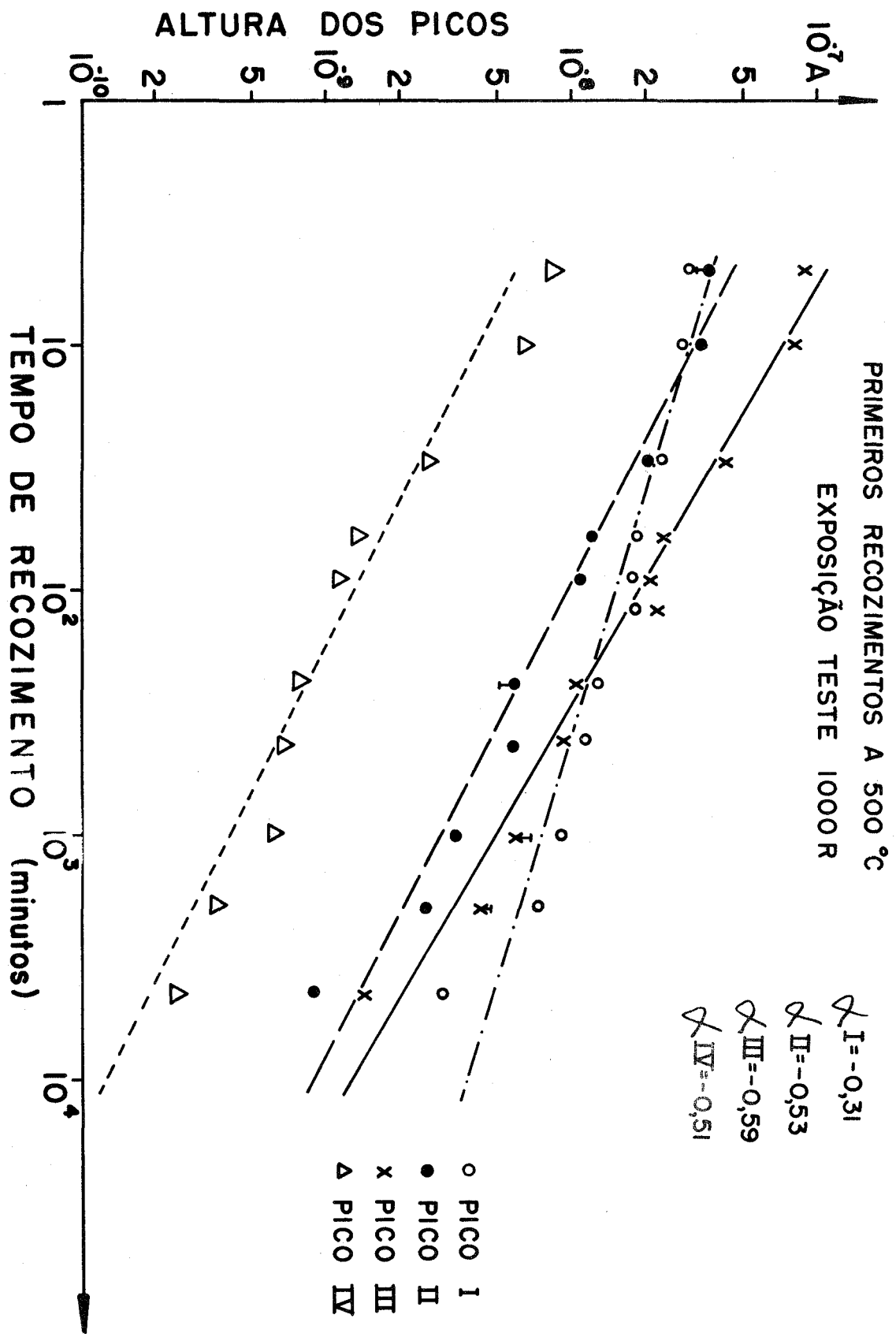
Recozimentos a 650°C durante vários intervalos de tempo.

Esta experiência foi repetida duas vezes, porque na primeira vez notou-se que, depois de um recozimento de duas horas, a resposta TL da fluorita à exposição γ de até $\sim 10^4 R$ era semelhante à obtida com uma amostra não irradiada (amostra de controle).

Pode-se destacar, entre outras, como causas da TL nas amostras de controle a triboluminescência e a TL estimulada pela luz ambiente que incide nas amostras durante os processos de leitura e encapsulamento. Essa TL espúria, como é comumente chamada, variou de amostra para amostra. As leituras TL foram consideradas válidas quando apresentaram valor igual ou superior ao dobro do da TL espúria.

A segunda vez revelou problemas semelhantes, demonstrando que um recozimento no ar a 650°C, durante duas horas, torna a fluorita quase insensível à radiação γ até

Fig. IV-9



aproximadamente 10^4 R.

Observando-se os vários gráficos (fig. IV-10 a IV-13), nota-se que os pontos se desviam das retas, tornando bastante imprecisos os cálculos dos α_i . Os valores obtidos estão resumidos no quadro abaixo.

Pico		Exposições testes			
		100R	1000R	3×10^4 R	1000R(2a.exp.)
α_I	I	$0,74 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,22$
α_{II}	II	$0,86 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,07$	$0,91 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,2$
α_{III}	III	$0,81 \pm 0,08$	$0,85 \pm 0,39$	$0,87 \pm 0,04$	$1,3 \pm 0,2$
α_{IV}	IV		$0,99 \pm 0,06$	$1,01 \pm 0,13$	

Schayes et al.²⁶⁾ observaram também que a sensibilidade da fluorita belga decresce muito rapidamente - quando recozida a temperaturas superiores a $\sim 600^\circ\text{C}$. Notaram que o decréscimo da sensibilidade é pequeno quando a temperatura do recozimento é inferior a 450°C , fato que concorda com os resultados obtidos no presente trabalho. Todavia, no caso da fluorita belga, o decréscimo da sensibilidade é igual para os picos I, I', II e III, contrariamente ao verificado para a fluorita brasileira.

Okuno⁹⁾ notou que a sensibilidade da fluorita - de coloração verde, também procedente de Santa Catarina, à radiação γ decresce quando o fósforo é recozido a temperaturas superiores a 400°C e que o pico III é mais sensível aos efeitos do recozimento do que o pico II, como foi verificado para a fluorita violeta.

Resumindo, pode-se destacar como principais efeitos dos primeiros recozimentos sobre a sensibilidade TL da fluorita violeta os seguintes:

Fig. IV-10

PRIMEIROS RECOZIMENTOS A 650 °C
FLUORITA VIOLETA A II-1

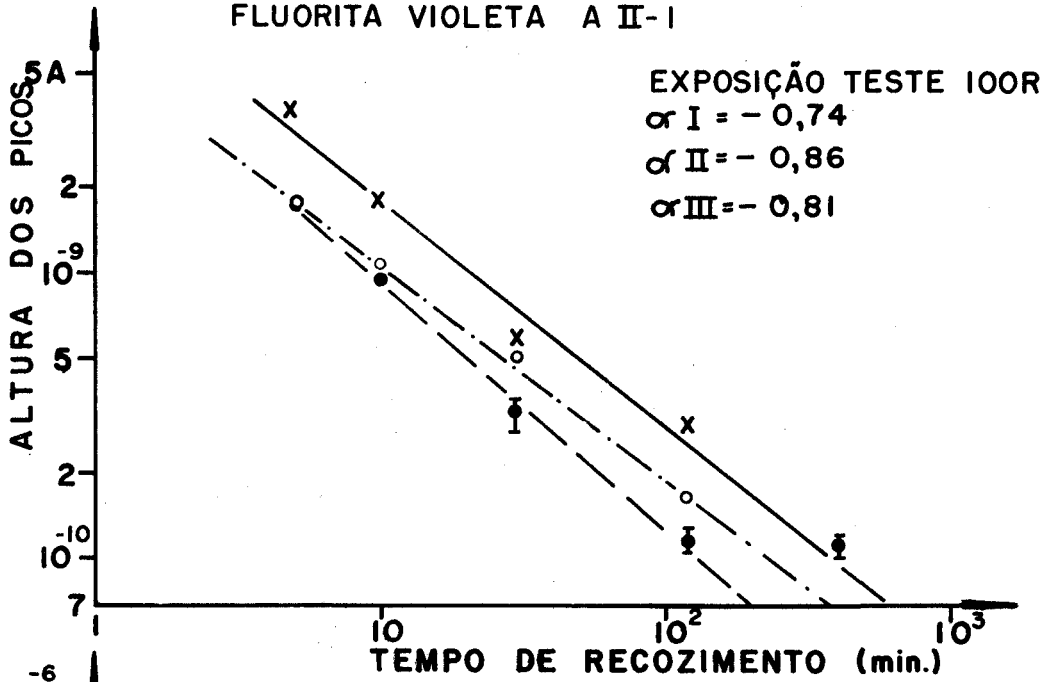


Fig. IV-12

EXPOSIÇÃO TESTE $3 \times 10^4 R$

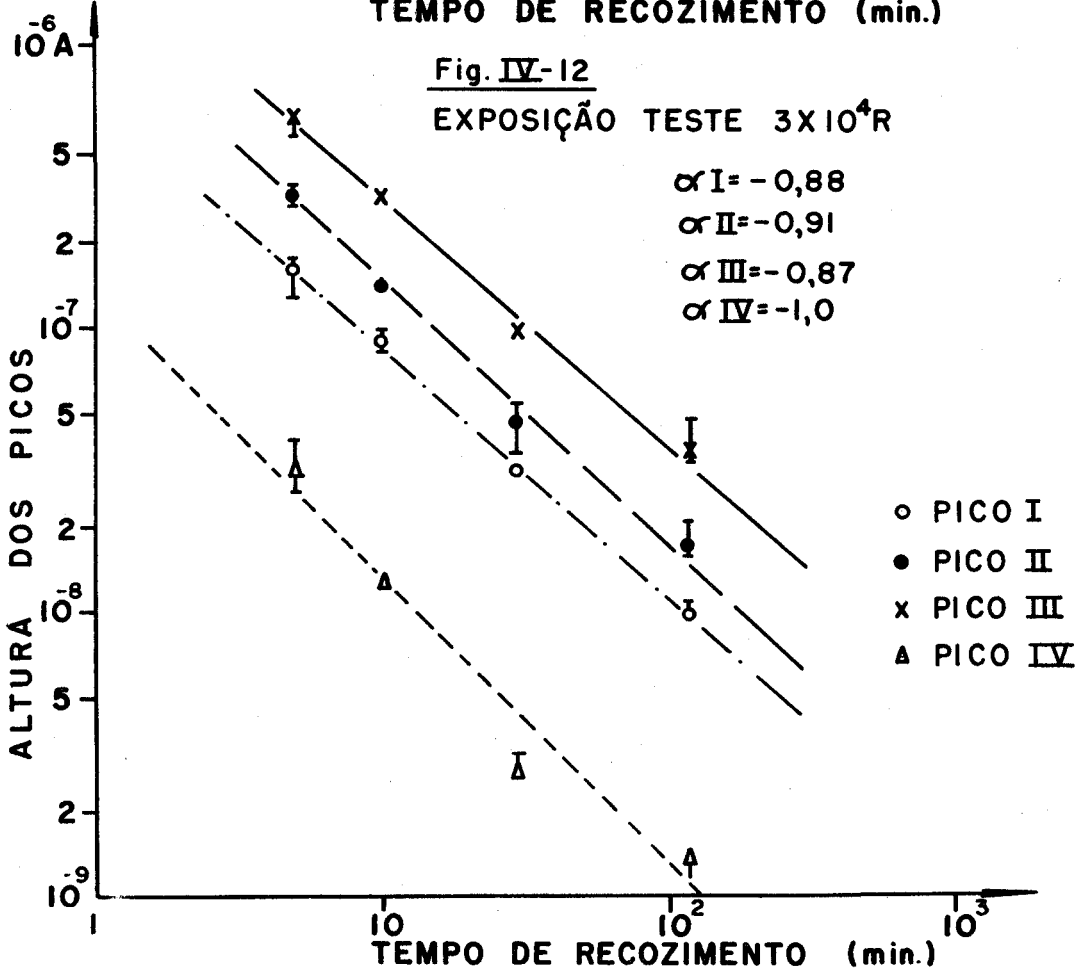
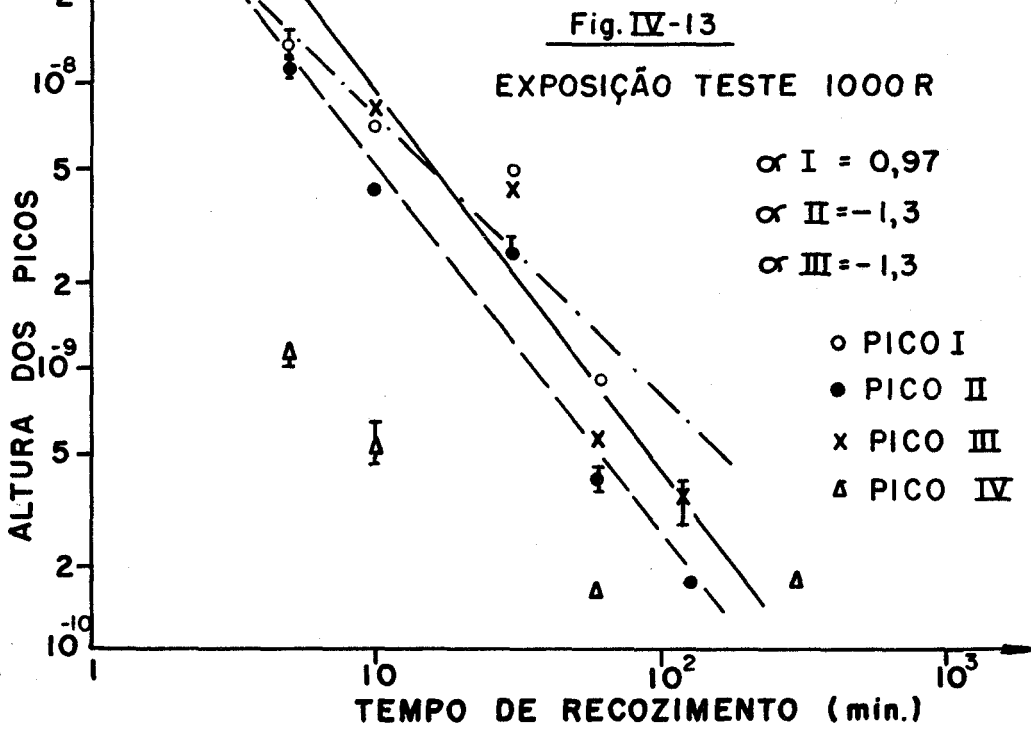
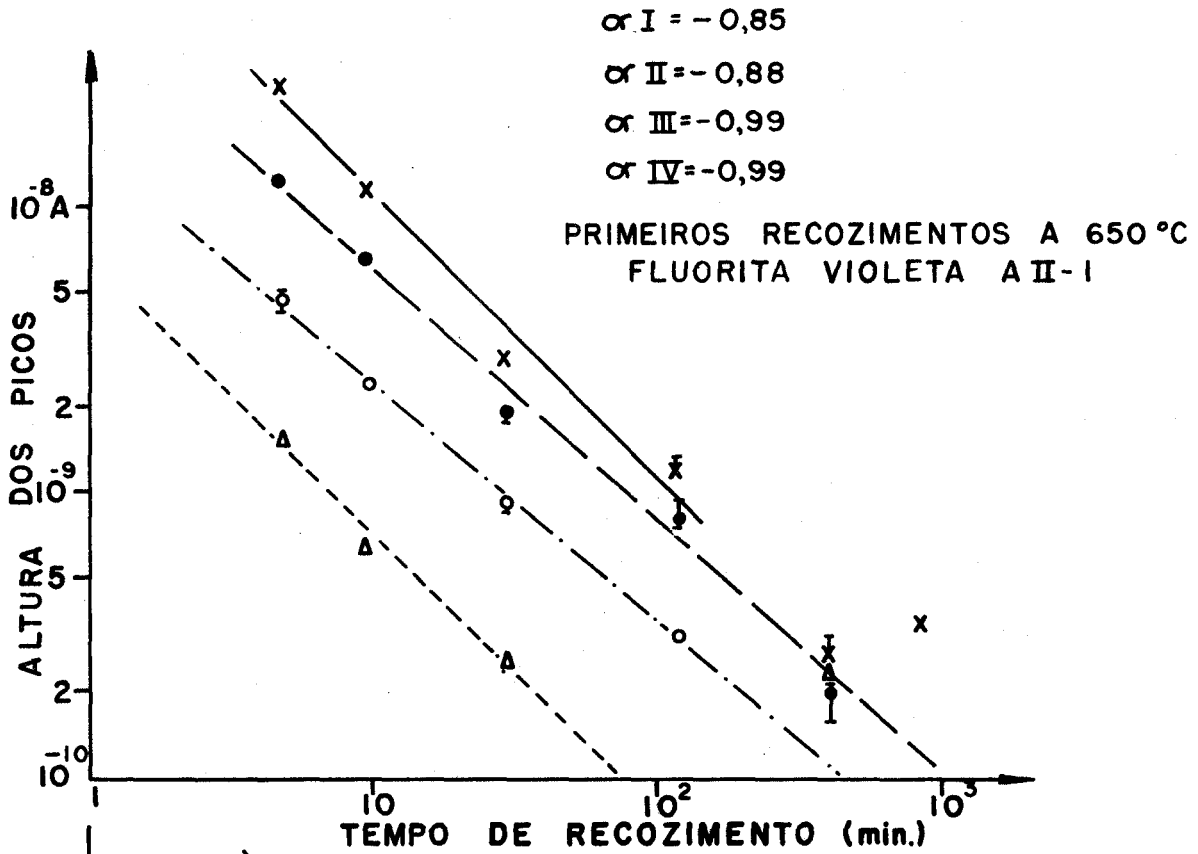


Fig. IV-11
EXPOSIÇÃO TESTE 1000 R



1) Diminuem a sensibilidade do fósforo para as próximas irradiações;

2) O decréscimo da sensibilidade pode ser expresso como função de potência do tempo de recozimento

$$TL = TL_0 t^{-\alpha_i} \quad , \quad t > t_0 \quad ;$$

3) Os valores dos expoentes α_i crescem à medida que a temperatura do recozimento aumenta;

4) Os valores dos expoentes α_i são diferentes para os vários picos de emissão TL. Notou-se que esses valores tendem a crescer quando a temperatura dos picos de emissão TL aumenta ($\alpha_{IV} > \alpha_{III} > \alpha_{II} > \alpha_I$);

5) Um recozimento de duas horas a 650°C, no ar, é suficiente para tornar a fluorita violeta praticamente insensível a futuras exposições de até 10⁴R.

Os resultados estão de acordo com os encontrados por Okuno⁹⁾, para a fluorita verde, e só discordam daqueles obtidos por Schayes et al.²⁶⁾, no que diz respeito a uma redução diferente da sensibilidade dos vários picos de emissão TL que foi observada na fluorita brasileira e não na belga.

b) Efeitos causados por uma dose elevada de radiação

É fato conhecido que alguns fósforos apresentam um aumento na sua sensibilidade TL à radiação após terem sido submetidos a uma exposição elevada e a um recozimento adequado^{5) 26) 28) 29) 30) 31)}. A esse fenômeno, já mencionado no Capítulo I, dá-se o nome de sensibilização. Se amostras de fósforo sensibilizadas e não sensibilizadas são submetidas à mesma exposição teste, as primeiras apresentam, em baixa temperatura (100°C a 300°C), picos de emissão TL maiores do que os picos correspondentes das últimas.

O recozimento intermediário, a que a amostra sensibilizada é submetida, tem como finalidade esvaziar as

armadilhas correspondentes aos picos cujas alturas são utilizadas como medida da sensibilidade, as quais haviam sido preenchidas pela exposição sensibilizante.

A sensibilização do fósforo depende da temperatura e do tempo do recozimento realizado após a exposição sensibilizante⁵⁾. Sunta observou, ainda, que, quando a temperatura desse recozimento é ~ 400°C para o LiF e ~ 600°C para o CaF₂, a sensibilização é por ele destruída, voltando o fósforo a se comportar como anteriormente²⁹⁾.

Foi observado, também, que os recozimentos influem de forma diversa sobre a sensibilidade TL de um fósforo sensibilizável, se forem realizados após a exposição sensibilizante, ou se executados nos cristais sem essa irradiação. Assim, se a fluorita violeta, quando submetida a uma irradiação elevada, for sensibilizada, certamente os efeitos dos primeiros recozimentos descritos no item A devem ser comparados com os efeitos dos recozimentos realizados no CaF₂ artificial, também sensibilizado. Por outro lado, se esse efeito não existir, então impor-se-á comparar os resultados descritos no item A com os dos pré-recozimentos nos cristais artificiais.

As experiências descritas neste item foram, então, realizadas para verificar a existência do fenômeno da sensibilização pela radiação γ do ¹³⁷Cs na fluorita violeta e o efeito da exposição e dos intervalos de tempo dos recozimentos a várias temperaturas sobre essa sensibilização.

Admitiu-se primeiramente que a fluorita violeta estava sensibilizada pela dose natural; seria, então, necessário destruir essa sensibilização, para depois reinduzi-la artificialmente. Para isso, amostras de fluorita violeta A II-2 foram submetidas a um recozimento de 10 minutos a 680°C, seguido por outro de 95 minutos a 400°C. Havia-se observado que um recozimento no ar de poucos minutos, a uma temperatura elevada, não destruiu totalmente a sensibilidade da fluorita à radiação (cap. III, e cap. IV-

item A); por outro lado, era necessário esvaziar as armadilhas correspondentes a todos os picos de emissão TL observados, para que o cristal pudesse ser comparado com outro nunca anteriormente irradiado. Isso, possivelmente, seria conseguido com esse recozimento. Para estabilizar a sensibilidade TL à radiação (vide cap. III), foi realizado um recozimento a 400°C durante 95 minutos. Esse tratamento térmico, ou seja, o recozimento a 680°C durante 10 minutos, seguido de outro a 400°C durante 95 minutos, será denominado, no decorrer do trabalho, "recozimento padrão".

As amostras de fluorita violeta A II-2, depois de submetidas ao recozimento padrão, foram divididas em várias porções.

A primeira porção foi guardada sem irradiação para servir de referência (amostra de controle).

A segunda foi irradiada com $2,8 \times 10^4 R$ da radiação γ do ^{137}Cs . A terceira e a quarta, com as exposições de $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$ também da radiação γ do ^{137}Cs . As irradiações foram realizadas com a fonte do Hospital A.C. Camargo, como mencionado no Capítulo II.

Depois de irradiadas, cada uma das porções foi novamente subdividida em três partes, sendo uma delas recozida a 300°C, outra a 400°C, e a terceira a 500°C, durante diferentes intervalos de tempo. Esses recozimentos esvaziam as armadilhas da fluorita, de tal forma que se esperaria que as alturas dos picos de emissão TL correspondentes a essas armadilhas, quando submetidos à exposição teste, fossem iguais às das amostras de controle, se o fenômeno da sensibilização não existisse. Foram também recozidas porções da amostra de controle a 300°C, 400°C e 500°C, durante vários intervalos de tempo, para se poder separar o efeito da sensibilização de qualquer efeito puramente térmico que possa existir.* Em seguida, todas

* Por "efeito puramente térmico" entende-se a variação de sensibilidade de uma amostra devida a um recozimento, quer a mesma tenha ou não sido sensibilizada.

as porções foram irradiadas com a exposição teste de 100R e lidas para se determinar as alturas dos picos correspondentes às armadilhas TL rasas (I, II, III e IV).

As leituras revelaram que as exposições de $2,8 \times 10^4$ R, $3,5 \times 10^5$ R e $1,0 \times 10^6$ R sensibilizaram o fósforo, o que pode ser verificado pelo aumento da emissão TL das amostras irradiadas em relação às das amostras de controle. Os recozimentos a 300°C, 400°C e 500°C foram diminuindo essa sensibilização à medida que o tempo de recozimento aumentou. Resultados mais detalhados são apresentados a seguir.

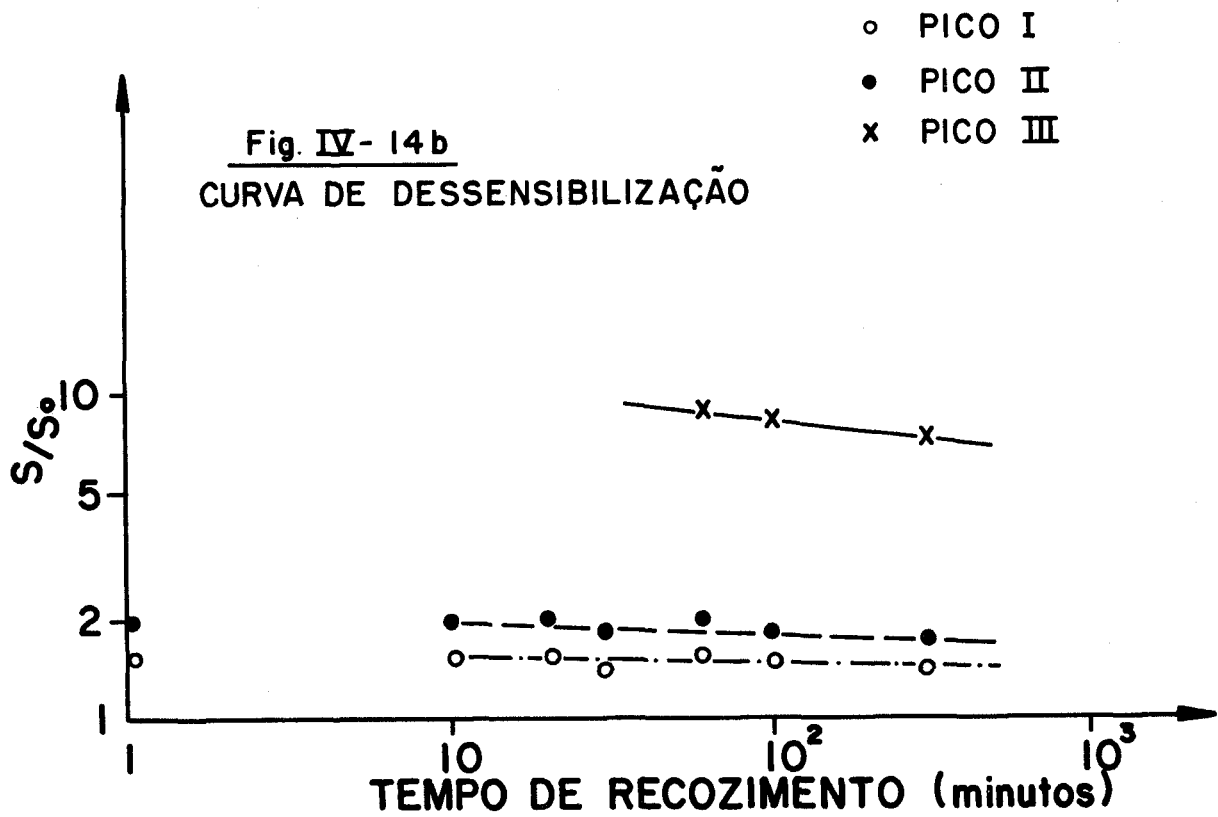
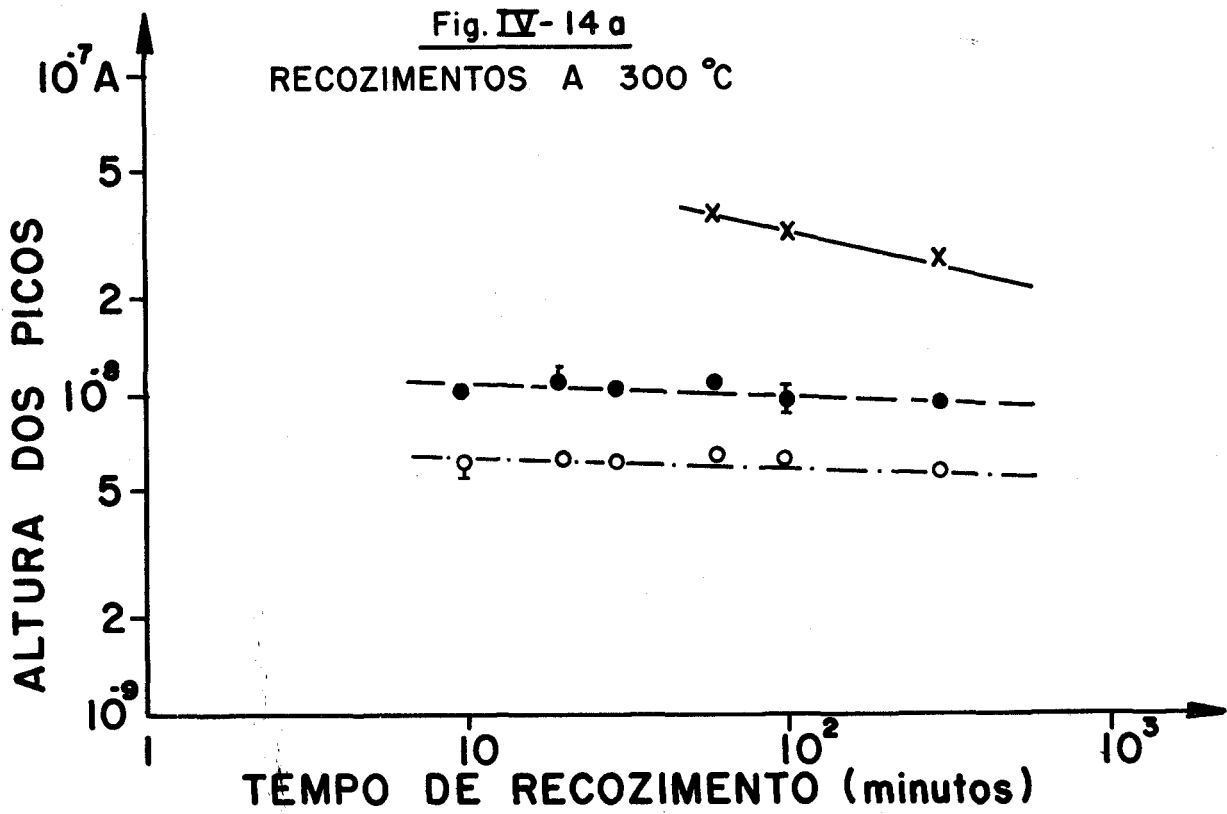
1. Recozimentos a 300°C

Para efeito de clareza de exposição, são apresentados, neste item, os resultados da sensibilização da fluorita violeta, amostra A II-2, pelas exposições de $2,8 \times 10^4$ R, $3,5 \times 10^5$ R e $1,0 \times 10^6$ R e também o efeito do tempo do recozimento a 300°C, posterior a essas exposições, sobre essa sensibilização.

Primeiramente recozeu-se a amostra de controle durante vários intervalos de tempo a 300°C, para verificar a influência desses recozimentos sobre a sua sensibilidade. Quase não se observou diferença na resposta TL a 100R devido a esses recozimentos.

A fig. IV-14a apresenta os gráficos das alturas dos picos de emissão TL em função do tempo de recozimento a 300°C da fluorita que recebeu exposição sensibilizante de $2,8 \times 10^4$ R e teste de 100R. Notou-se que essas alturas foram maiores do que as obtidas com a amostra de controle e que decresceram com o aumento do tempo de recozimento; esse fato pode ser expresso por uma equação da forma $TL = TL_0 t^{-\alpha_i}$, $t > t_0$.

Cumpre lembrar que os primeiros recozimentos causam também um decréscimo nas alturas dos picos de emissão TL, que pode ser expresso por uma equação similar, como foi descrito no item A. Os valores das potên-



FLUORITA VIOLETA AII-2

RECOZIMENTO PADRÃO: EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE: $2,8 \times 10^4$ R
 RECOZIMENTOS A 300 °C: EXPOSIÇÃO TESTE: 100R

cias α_i dependem, aqui como lá, da temperatura do recozimento, do pico particular observado e também da exposição sensibilizante.

Para a exposição sensibilizante de $2,8 \times 10^4 R$, os valores obtidos para α_i foram: $0,03 \pm 0,01$ para α_I , $0,05 \pm 0,02$ para α_{II} e $0,22 \pm 0,01$ para α_{III} .

Na fig. IV-14b podem-se ver as curvas de S_i/S_{oi} , onde S_i é igual à sensibilidade da amostra sensibilizada por $2,8 \times 10^4 R$, e S_{oi} é igual à sensibilidade da amostra de controle em função do tempo do recozimento a $300^\circ C$. Foi construída dividindo-se a altura dos vários picos da curva de emissão da amostra sensibilizada pela altura dos picos correspondentes da amostra de controle, quando ambas foram expostas a $100R$, depois de terem sido submetidas aos mesmos recozimentos. Dessa forma, um efeito puramente térmico que possa existir fica corrigido. As curvas de S_i/S_{oi} mostram somente o efeito do recozimento na dessensibilização da fluorita e por isso serão denominadas curvas de "dessensibilização".

Na fig. IV-15a podem-se ver as respostas TL da fluorita violeta à exposição teste de $100R$ depois de sensibilizada por $3,5 \times 10^5 R$ em função do tempo do recozimento a $300^\circ C$. Novamente, os pontos correspondentes aos log das alturas dos vários picos de emissão alinham-se ao redor de retas quando representadas como função do log do tempo de recozimento. Os valores dos coeficientes angulares das várias retas podem ser encontrados na tabela IV-1.

Na fig. IV-15b, onde se vêem as curvas de "dessensibilização" pelos recozimentos a $300^\circ C$, nota-se que os valores das razões S_i/S_{oi} são maiores do que os obtidos quando a exposição dessensibilizante foi $2,8 \times 10^4 R$ (fig. IV-14b), indicando que a sensibilização cresce com a irradiação.

A fig. IV-16 representa a resposta TL do fósforo a $100R$ depois de sensibilizado pela exposição de

Fig. IV- 15a

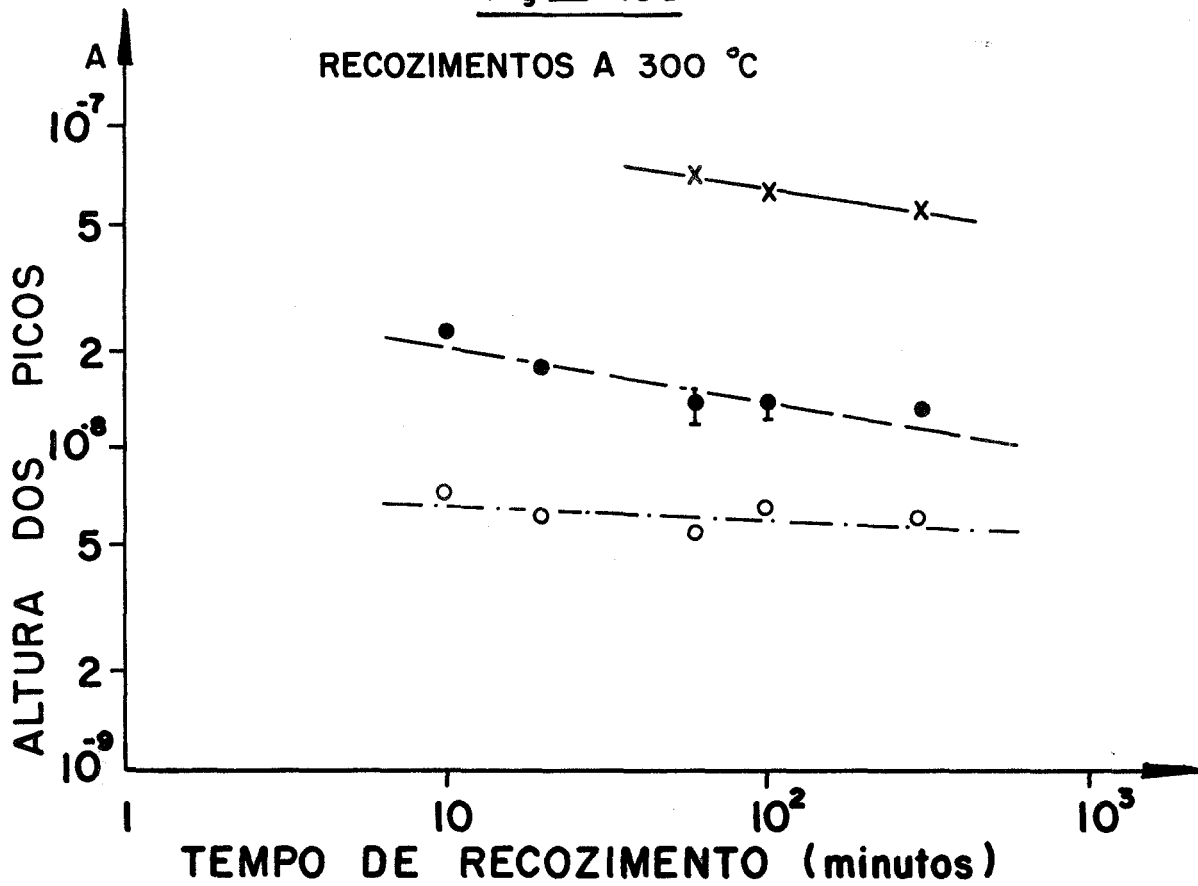
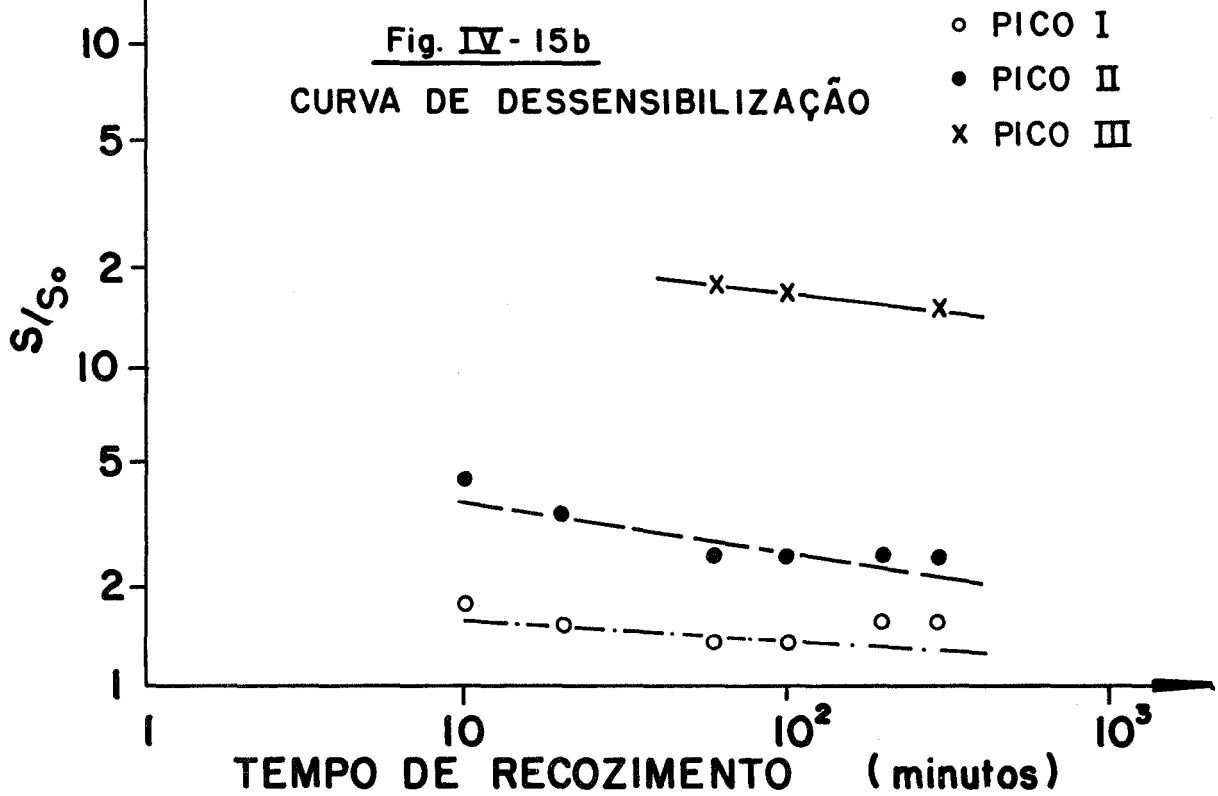


Fig. IV- 15b



FLUORITA VIOLETA A II- 2

RECOZIMENTO PADRÃO: EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE: $3,5 \times 10^5$ R
RECOZIMENTOS A 300 °C: EXPOSIÇÃO TESTE: 100 R

Fig. IV-16 a

RECOZIMENTOS A 300 °C

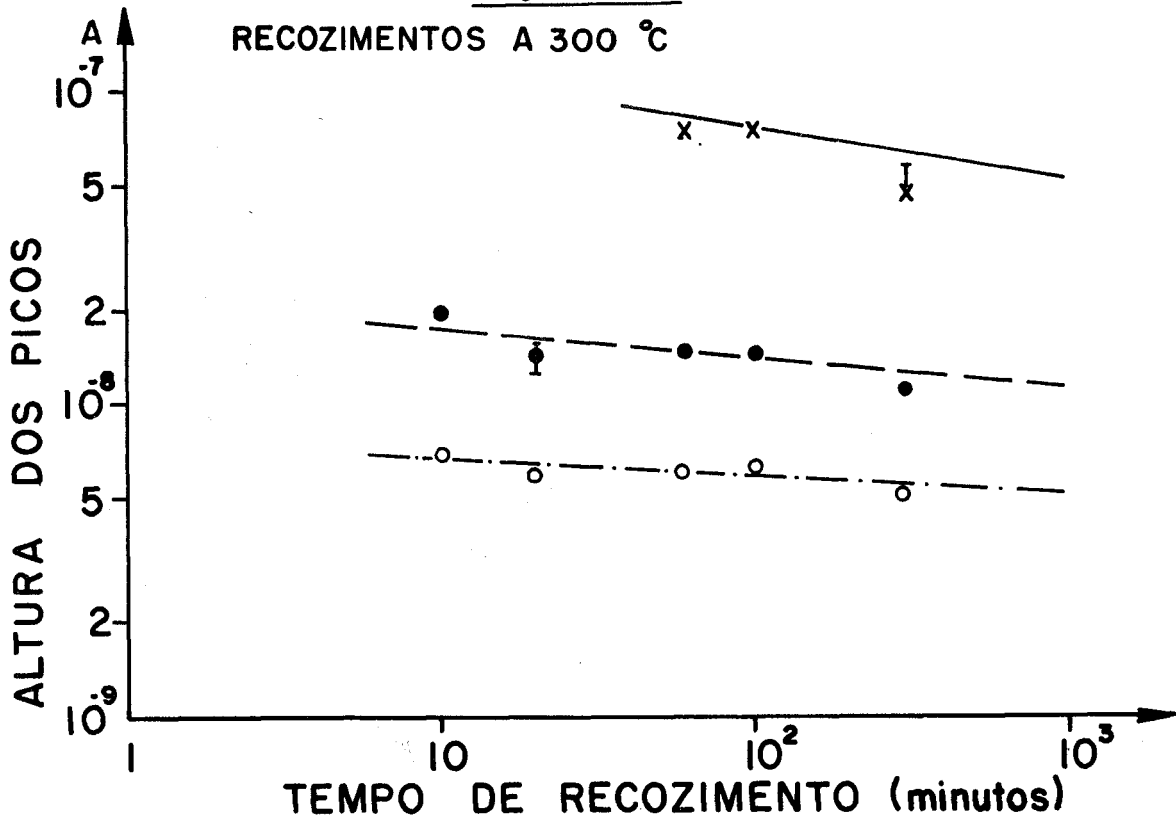
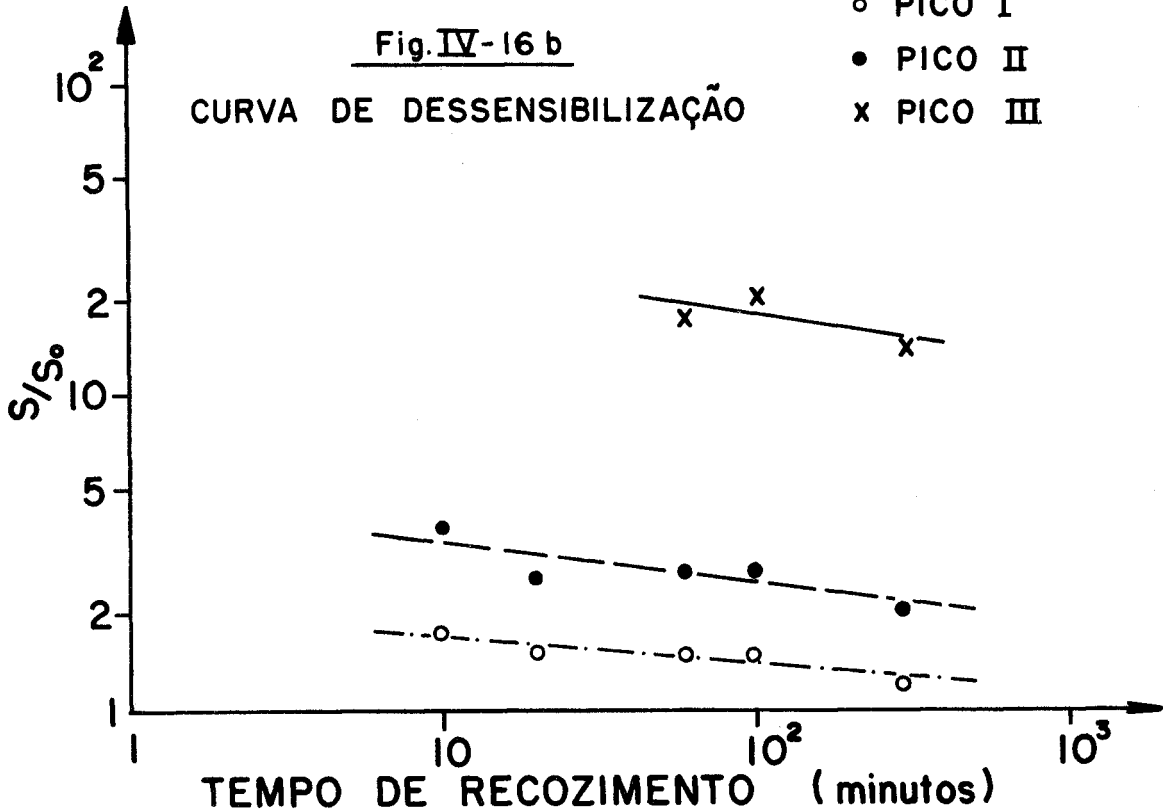


Fig. IV-16 b

CURVA DE DESSENSIBILIZAÇÃO

- o PICO I
- PICO II
- x PICO III



FLUORITA VIOLETA AII-2

RECOZIMENTO PADRÃO: EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE: 1 × 10⁶ R
 RECOZIMENTOS A 300 °C: EXPOSIÇÃO TESTE: 100 R

$1,0 \times 10^6 R$ em função do tempo do recozimento a $300^\circ C$, realizado entre as duas exposições. Analogamente, nota-se que as alturas dos picos decaem segundo leis de potência do tempo de recozimento. Os valores numéricos dos expoentes das várias curvas podem ser encontrados na tabela IV-1. Na parte b da figura, vêem-se novamente as curvas de dessensibilização. Observa-se que os valores numéricos das razões S_i/S_{oi} são iguais aos obtidos quando a exposição sensibilizante foi de $3,5 \times 10^5 R$, o que mostra que o efeito da sensibilização por irradiação atinge um valor máximo para exposições elevadas, ou seja, observa-se uma saturação.

2. Recozimentos a $400^\circ C$

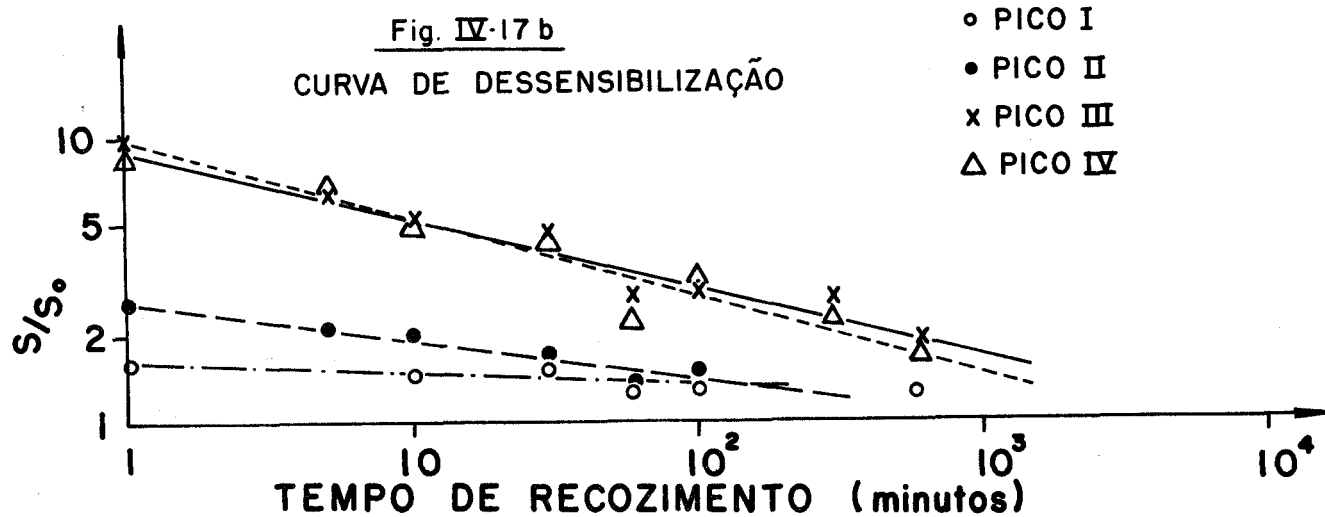
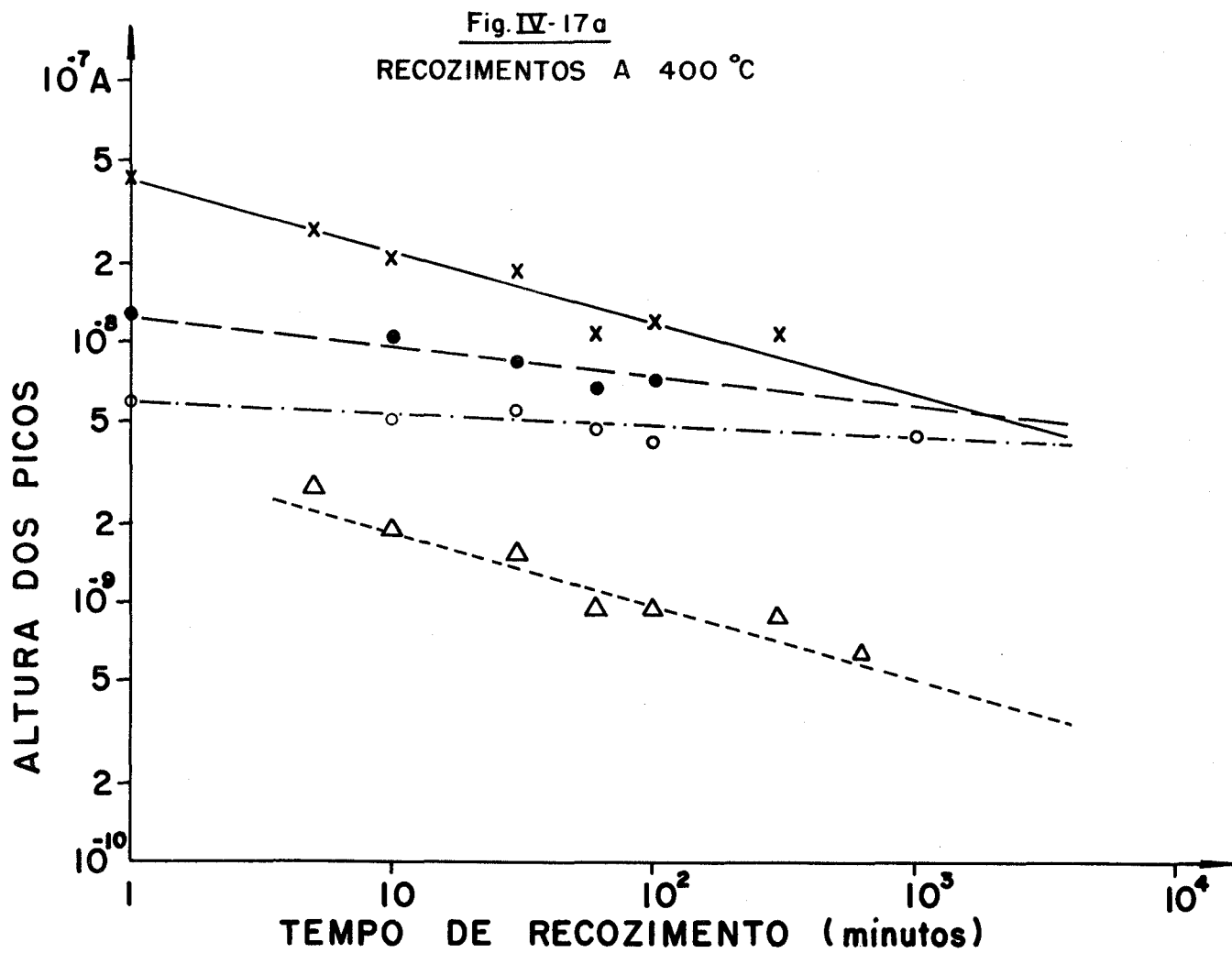
As figs. IV-17, 18 e 19 resumem os resultados encontrados para o decréscimo das alturas dos picos de emissão TL da fluorita violeta exposta a $100R$ depois de sensibilizada por $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$ em função do tempo do recozimento a $400^\circ C$, realizada entre as duas exposições.

Recozendo-se a amostra de controle por 60 e por 500 minutos a $400^\circ C$, notou-se que a sua sensibilidade à radiação permaneceu praticamente constante.

Nas figs. IV-17a, 18a e 19a, vê-se novamente que o decréscimo da sensibilidade pode ser ajustado por uma lei de potência do tempo de recozimento, onde os expoentes α_i são diferentes para os vários picos de emissão TL e variam com a exposição sensibilizante. Os valores numéricos dos α_{is} podem ser encontrados na tabela IV-1.

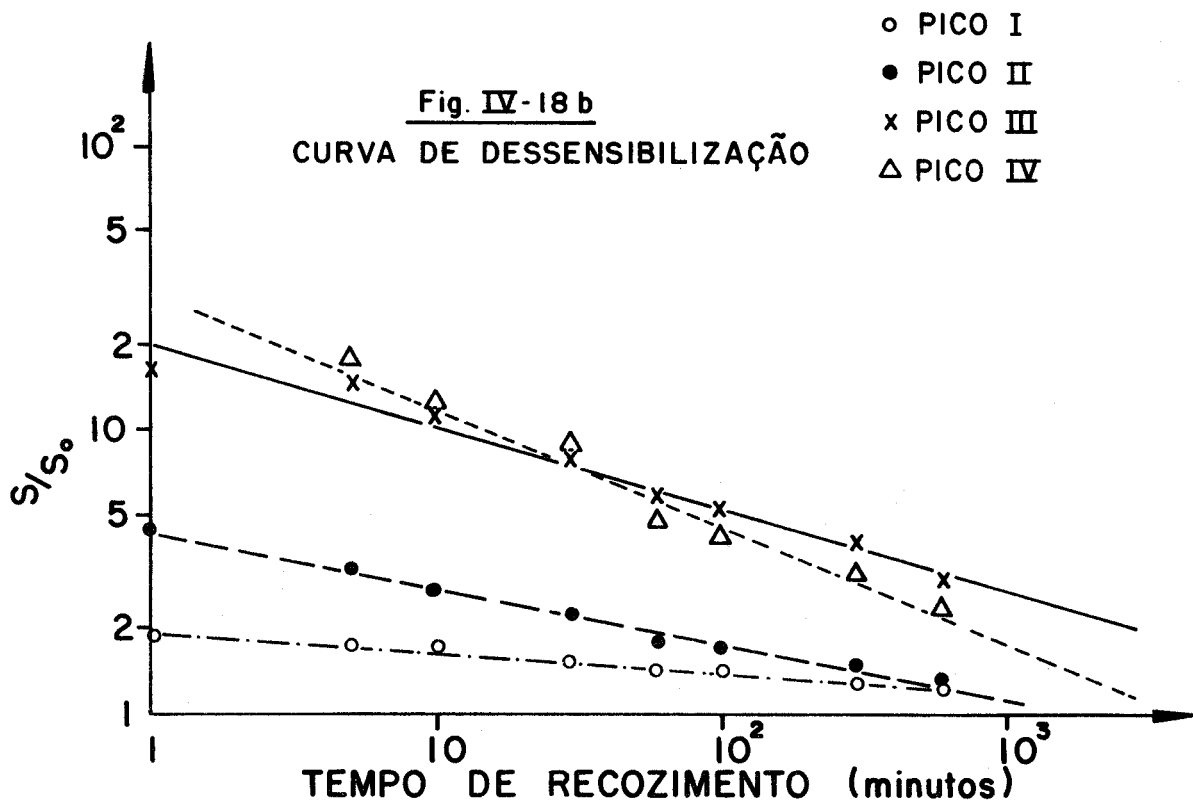
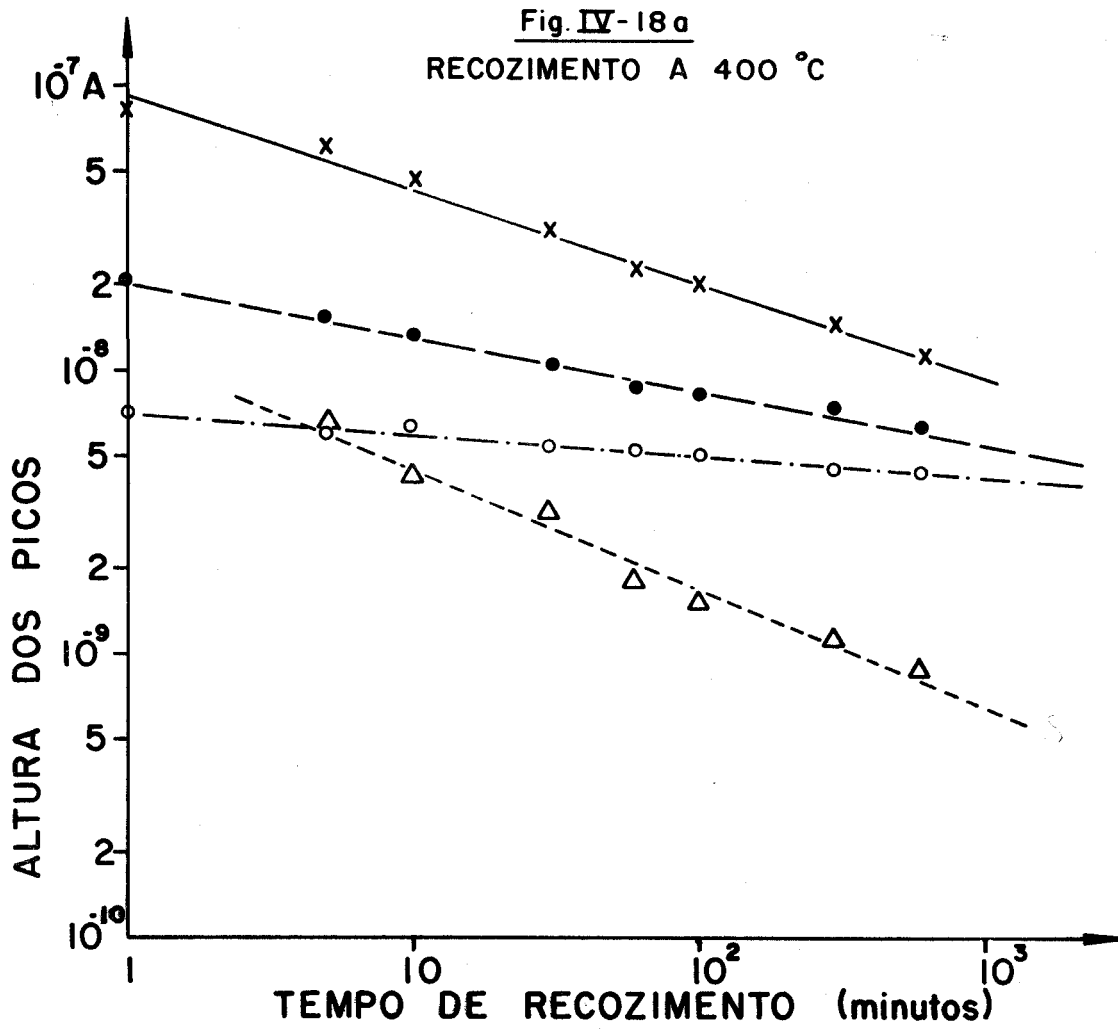
Nota-se que α_i aumenta para os picos que ocorrem em temperaturas mais altas e também quando a exposição sensibilizante vai de $2,8 \times 10^4 R$ para $3,5 \times 10^5 R$.

Nas figs. IV-17b, 18b e 19b, observam-se as curvas de dessensibilização da fluorita sensibilizada pelas exposições acima mencionadas em função do tempo do

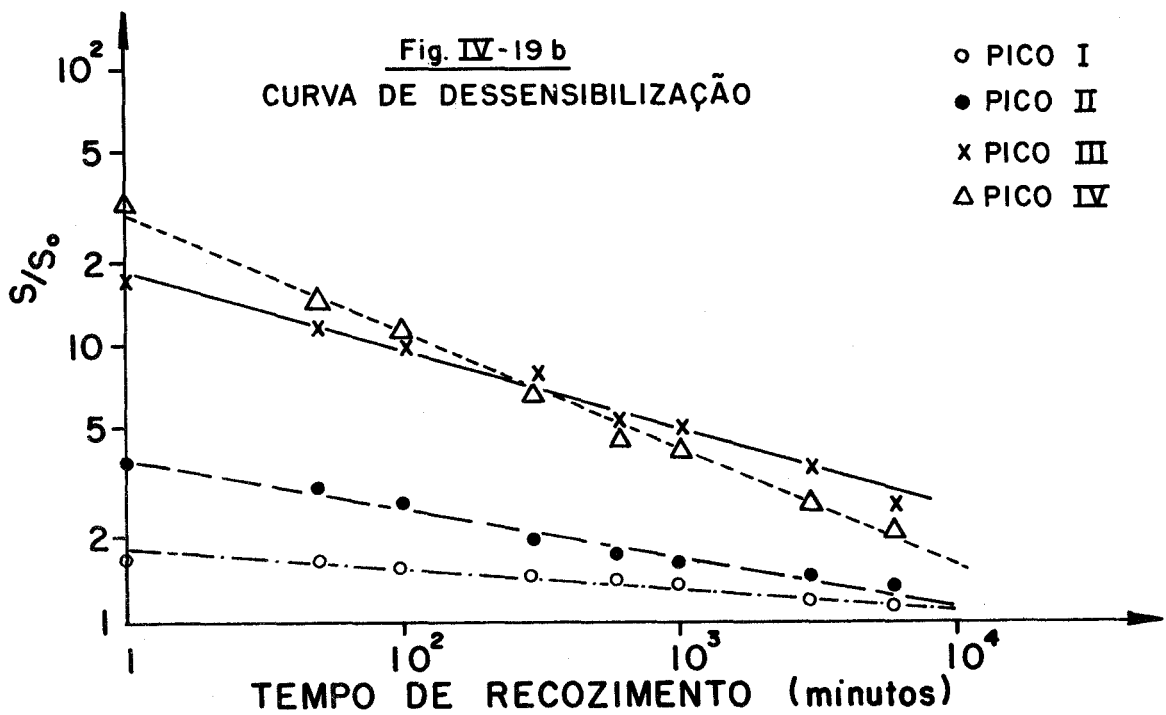
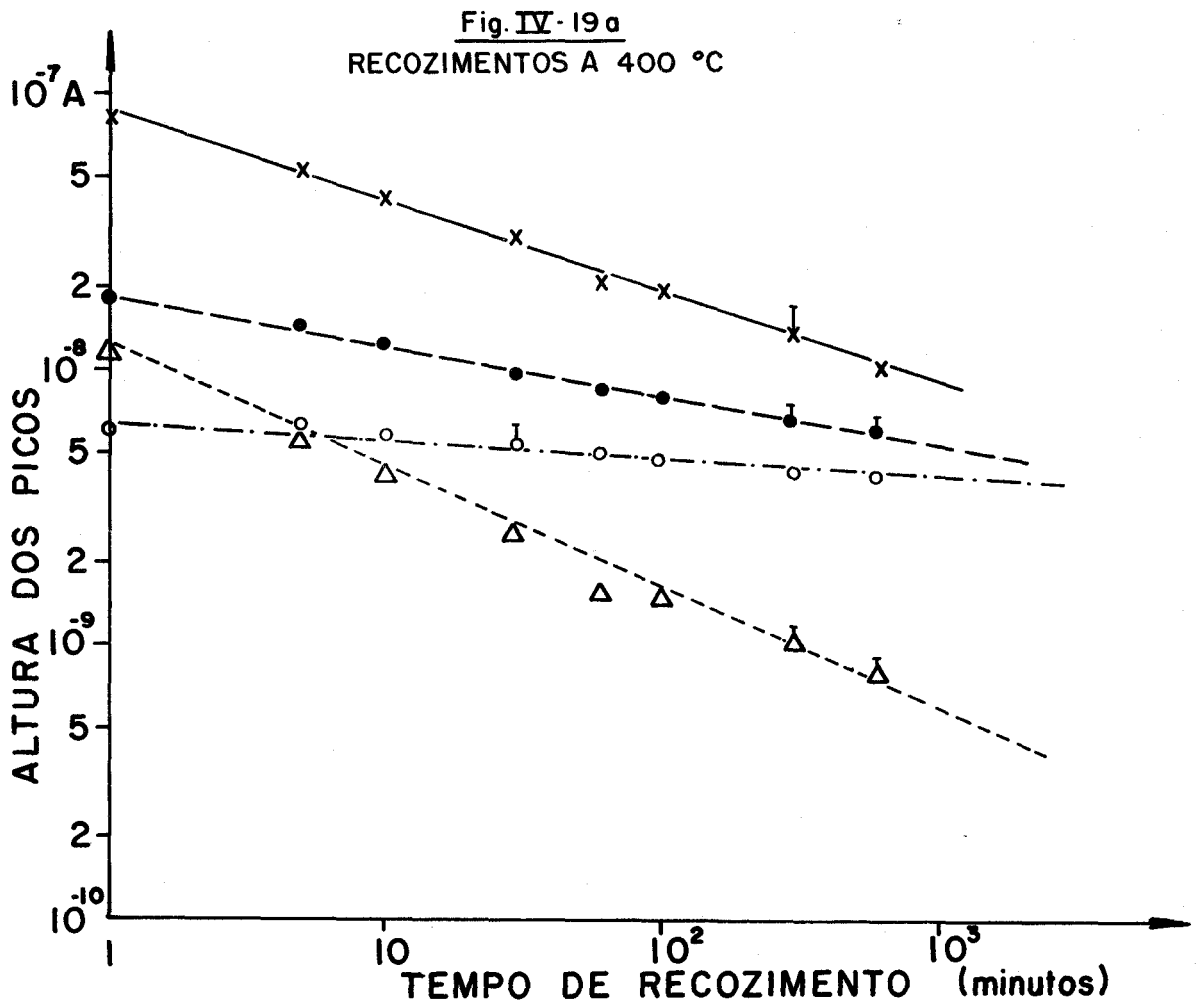


FLUORITA VIOLETA A II-2

RECOZIMENTO PADRÃO: EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE - $2,8 \times 10^4 R$
 RECOZIMENTOS A 400°C: EXPOSIÇÃO TESTE - 100R



FLUORITA VIOLETA A II-2
 RECOZIMENTO PADRÃO - EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE: $3,5 \times 10^5$ R
 RECOZIMENTOS A 400 °C - EXPOSIÇÃO TESTE 100 R



FLUORITA VIOLETA A II-2

RECOZIMENTO PADRÃO: EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE: 1×10^6 R
RECOZIMENTOSA 400°C: EXPOSIÇÃO TESTE 100 R

recozimento a 400°C.

Cumpra ressaltar que a sensibilização cresce quando a exposição sensibilizante aumenta de $2,8 \times 10^4 R$ para $3,5 \times 10^5 R$ e que é maior para os picos de emissão TL que ocorrem a temperaturas mais altas, fatos já observados anteriormente.

3. Recozimentos a 500°C

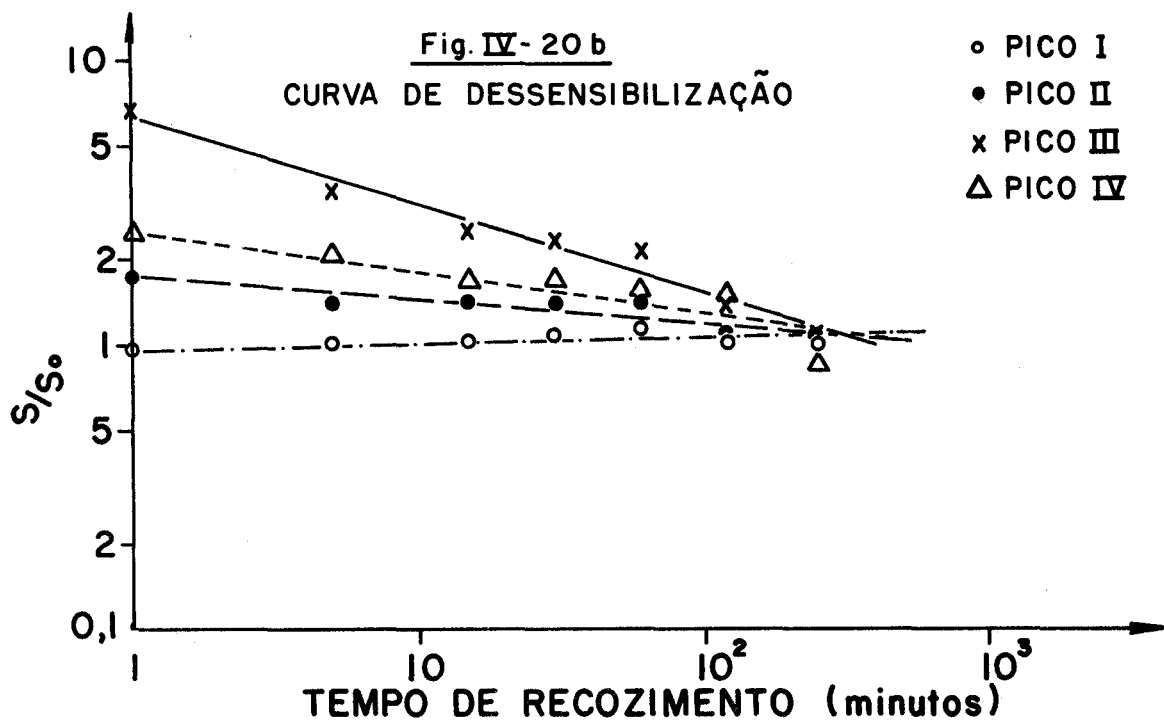
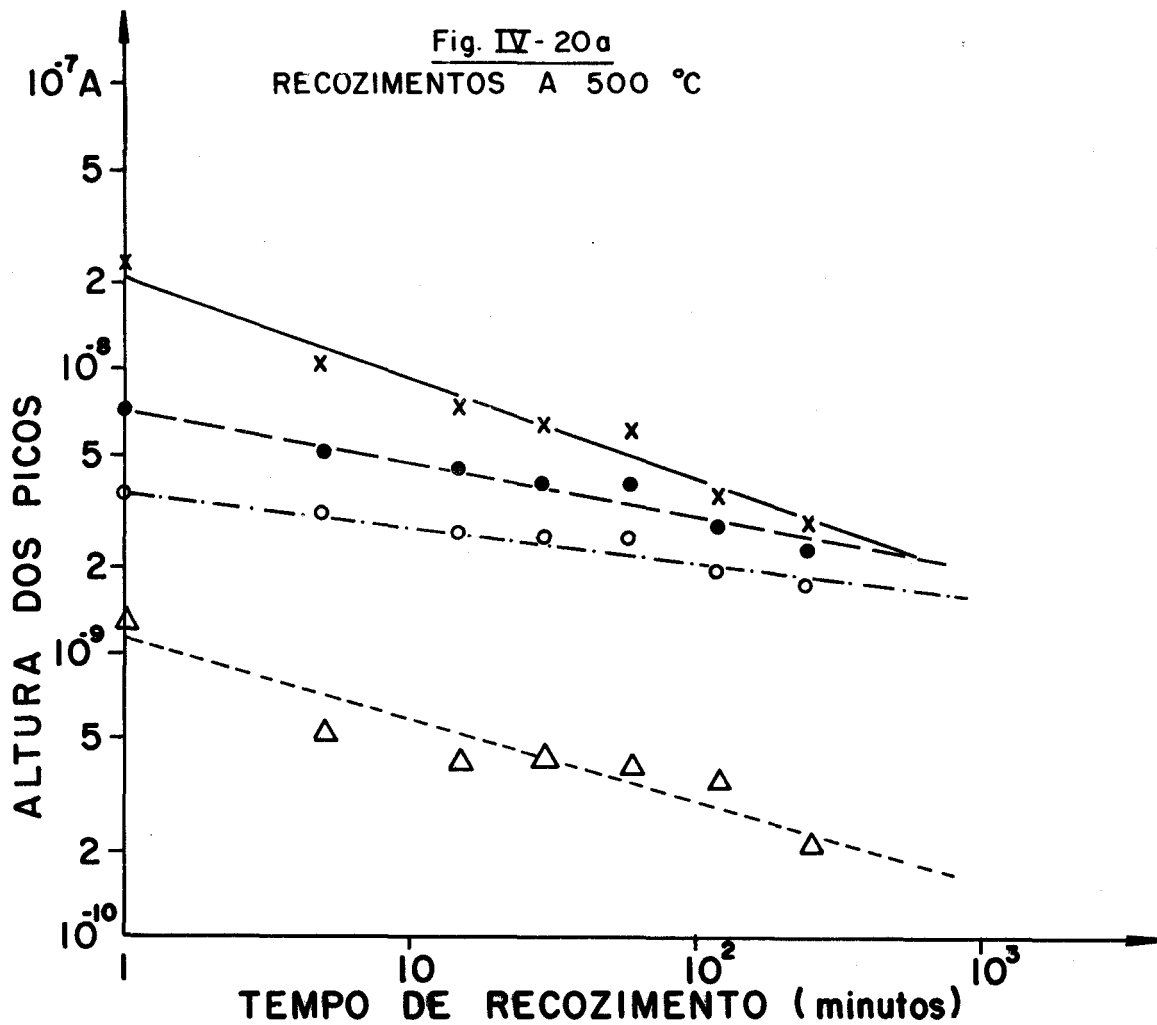
Notou-se, ao se fazerem os recozimentos de 60 e de 250 minutos a 500°C, que a sensibilidade da amostra de controle decresceu devido ao tempo de recozimento, contrariamente ao observado quando os recozimentos se deram a 300°C e a 400°C.

O decréscimo, todavia, é muito menor do que o observado nas figs. IV-20a, 21a e 22a, onde se vêem as alturas dos vários picos de emissão TL representados em função do tempo do recozimento a 500°C para as amostras sensibilizadas por $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$. Nas figs. IV-20b, 21b e 22b, observam-se novamente as curvas de dessensibilização das várias amostras em função do tempo do recozimento a 500°C. Deve-se recordar que nessas curvas os efeitos puramente térmicos não estão presentes.

Mais uma vez observou-se que as alturas dos vários picos de emissão TL decrescem como função de potência do tempo de recozimento. Os valores numéricos dos expoentes encontram-se na tabela IV-1.

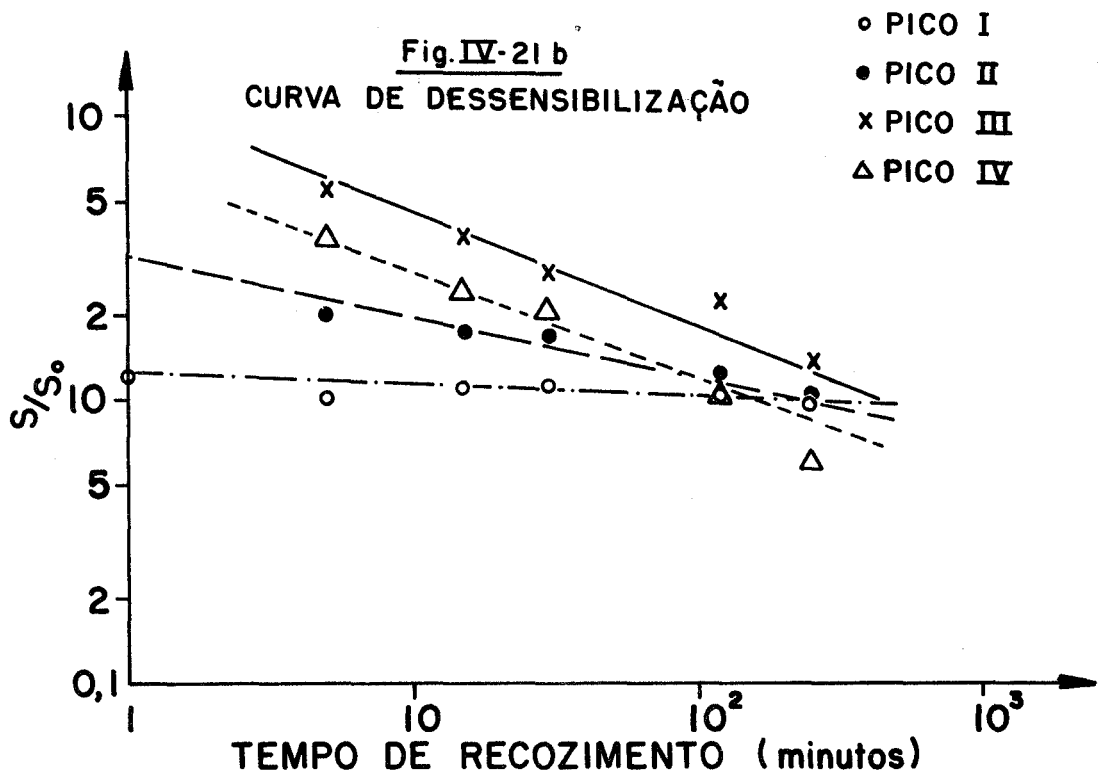
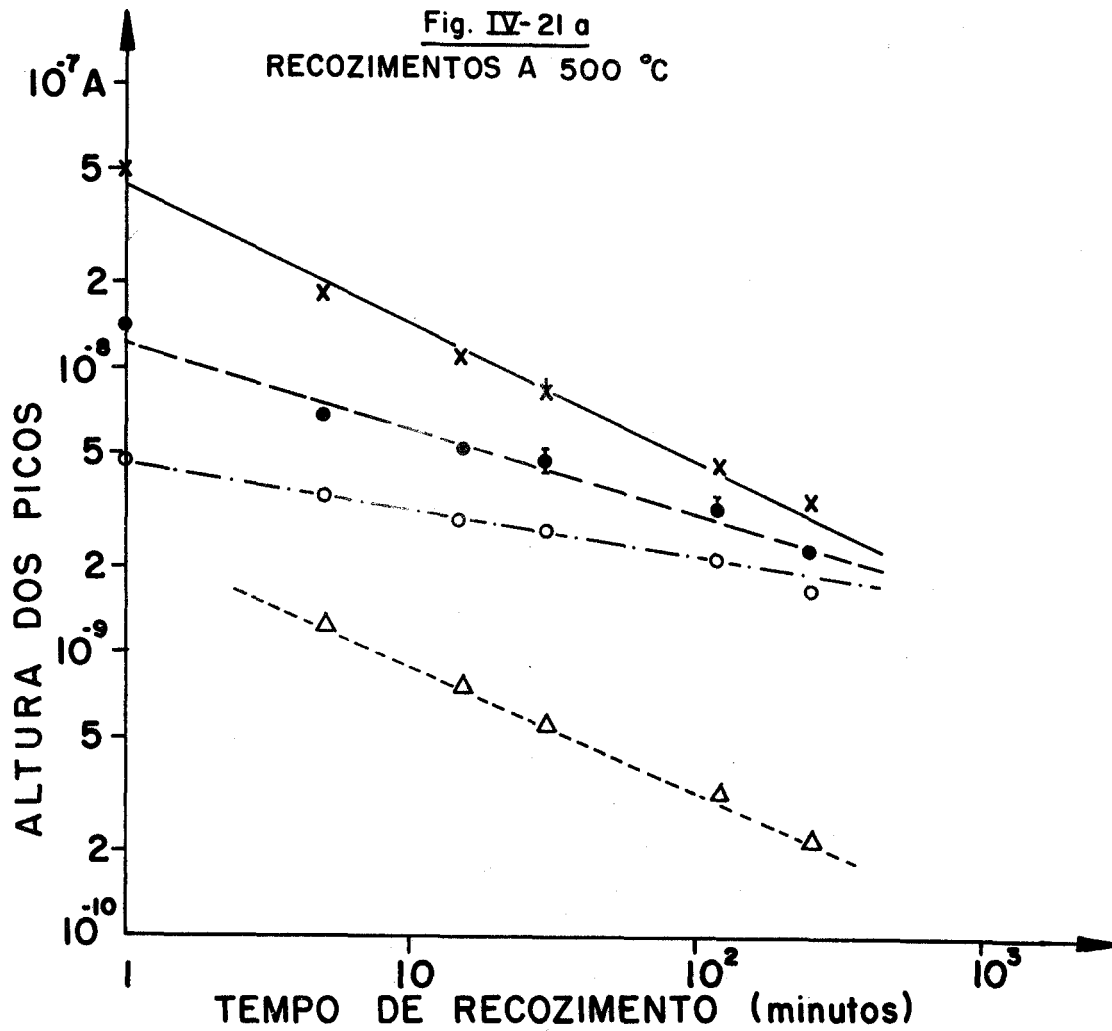
Resumindo-se, pode-se dizer: as exposições de $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$ sensibilizaram as amostras de fluorita violeta A II-2, anteriormente submetidas ao recozimento padrão, para as próximas irradiações. Isso pode ser observado nas figs. IV-14 a IV-22.

A sensibilização foi maior para os picos de emissão TL que ocorrem a temperaturas mais elevadas, ou seja,



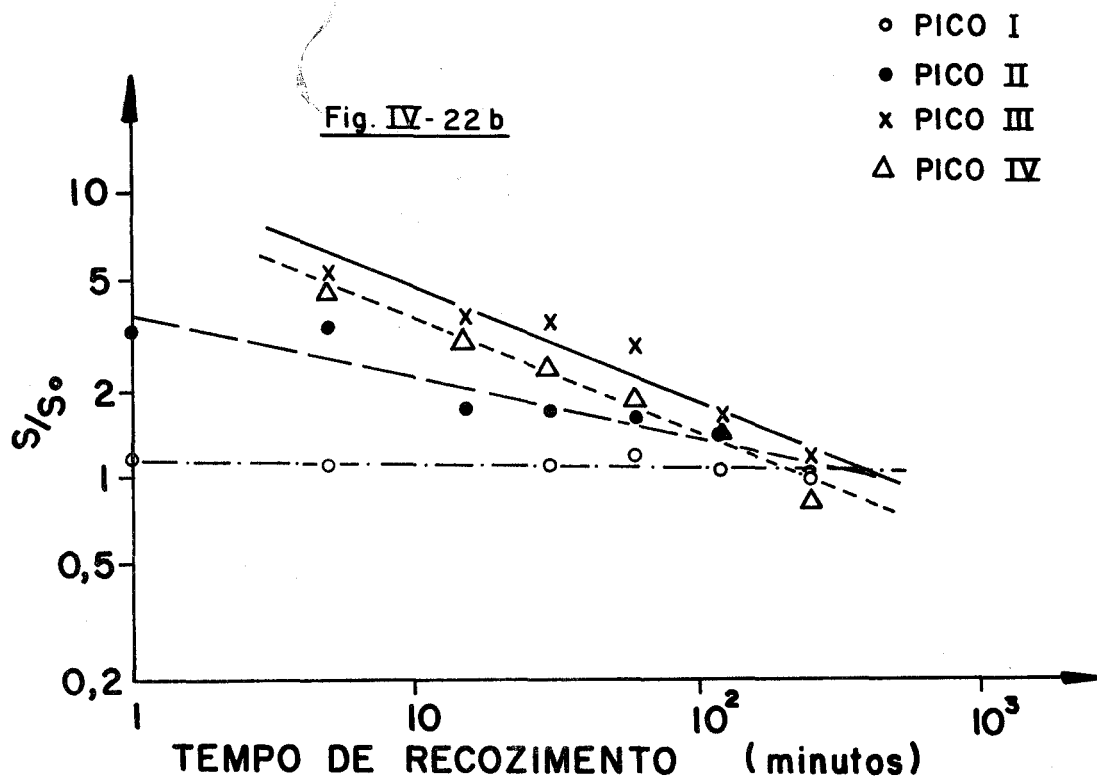
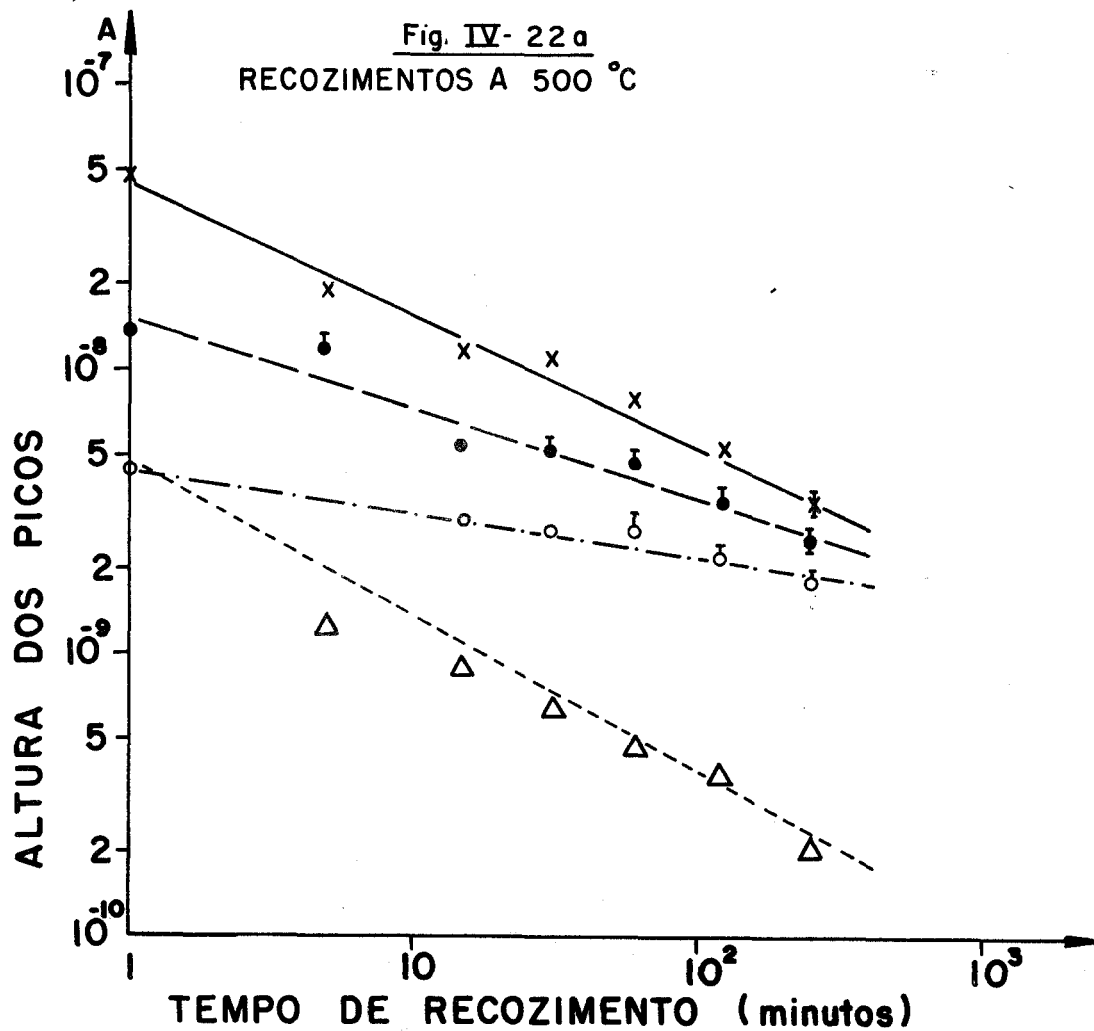
FLUORITA VIOLETA AII-2

RECOZIMENTO PADRÃO: EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE $2,8 \times 10^4$ R
RECOZIMENTOS A 500 °C : EXPOSIÇÃO TESTE : 100 R



FLUORITA VIOLETA A II-2

RECOZIMENTO PADRÃO: EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE: $3,5 \times 10^5$ R
 RECOZIMENTOS A 500 °C: EXPOSIÇÃO TESTE: 100 R



FLUORITA VIOLETA AII-2

RECOZIMENTO PADRÃO-EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE: 1×10^6 R
RECOZIMENTOS A 500 °C- EXPOSIÇÃO TESTE: 100R

$$\frac{S_{IV}}{S_{OIV}} \geq \frac{S_{III}}{S_{OIII}} \geq \frac{S_{II}}{S_{OII}} \geq \frac{S_I}{S_{OI}}$$

Notou-se que as razões S_i/S_{oi} aumentaram quando a exposição aumentou de $2,8 \times 10^4 R$ para $3,5 \times 10^5 R$, mas que se mantiveram constantes e iguais às de $3,5 \times 10^5 R$ quando a exposição sensibilizante foi de $1,0 \times 10^6 R$. Isso mostra que o efeito da sensibilização satura como função da exposição, fato também observado para outros fósforos.

Verificou-se, ainda, que os recozimentos a $300^\circ C$, $400^\circ C$ e $500^\circ C$, a que as várias amostras foram submetidas, tiveram como efeito diminuir a sensibilização que as mesmas adquiriram quando foram irradiadas com $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$ da radiação γ do ^{137}Cs .

Observou-se que o decréscimo da sensibilidade, em todos os casos, pode ser expresso por uma lei de potência do tempo de recozimento da forma

$$TL_i = TL_0 t^{-\alpha_i}, \quad t > t_0$$

A tabela IV-1* resume os valores dos expoentes α_{is} das várias leis de potência que ajustaram os dados experimentais correspondentes aos decréscimos das alturas dos picos de emissão TL em função do tempo do recozimento a $300^\circ C$, $400^\circ C$ e $500^\circ C$, das amostras de fluorita violeta sensibilizadas por $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$.

Na tabela IV-2* encontram-se, analogamente, os valores dos expoentes α_{is} das expressões que ajustaram as várias curvas de dessensibilização.

* Os ajustes dos dados pelas expressões $TL_i = TL_{oi} t^{-\alpha_i}$ e $S_i = S_{oi} t^{-\alpha_i}$ foram feitos pela Profa. Wanda Cecília Las, a quem agradecemos.

TABELA IV-1

Decréscimos das alturas dos picos

exposição	α_I			α_{II}		
	$2,8 \times 10^4 R$	$3,5 \times 10^5 R$	$1,0 \times 10^6 R$	$2,8 \times 10^4 R$	$3,5 \times 10^5 R$	$1,0 \times 10^6 R$
300°C	$0,03 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,03$
400°C	$0,04 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$
500°C	$0,12 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,03$

exposição	α_{III}			α_{IV}		
	$2,8 \times 10^4 R$	$3,5 \times 10^5 R$	$1,0 \times 10^6 R$	$2,8 \times 10^4 R$	$3,5 \times 10^5 R$	$1,0 \times 10^6 R$
300°C	$0,22 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,02$			
400°C	$0,27 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,01$
500°C	$0,35 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,07$

Os resultados são acompanhados dos erros médios quadráticos.

TABELA IV-2

Decrêscimos das razões S/S₀

exposição	α_I			α_{II}		
	$2,8 \times 10^4 R$	$3,5 \times 10^5 R$	$1,0 \times 10^6 R$	$2,8 \times 10^4 R$	$3,5 \times 10^5 R$	$1,0 \times 10^6 R$
300°C	0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,04	0,08 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,15 ± 0,04	0,13 ± 0,04
400°C	0,04 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,17 ± 0,01
500°C	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,21 ± 0,03

exposição	α_{III}			α_{IV}		
	$2,8 \times 10^4 R$	$3,5 \times 10^5 R$	$1,0 \times 10^6 R$	$2,8 \times 10^4 R$	$3,5 \times 10^5 R$	$1,0 \times 10^6 R$
300°C	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,17 ± 0,11			
400°C	0,23 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,29 ± 0,01	0,26 ± 0,02	0,42 ± 0,02	0,42 ± 0,02
500°C	0,31 ± 0,02	0,40 ± 0,02	0,40 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,44 ± 0,02	0,41 ± 0,03

Os resultados são acompanhados dos erros médios quadráticos.

Comparando-se os vários valores de α_i obtidos, pode-se estabelecer que:

a) α_i cresce quando a temperatura em que o pico de emissão TL é observado aumenta, ou seja,

$$\alpha_{IV} \geq \alpha_{III} > \alpha_{II} > \alpha_I$$

Cumpre lembrar que a sensibilização obedece a uma relação análoga:

$$\frac{S_{IV}}{S_{oIV}} \geq \frac{S_{III}}{S_{oIII}} \geq \frac{S_{II}}{S_{oII}} \geq \frac{S_I}{S_{oI}}$$

b) α_i cresce quando a temperatura do recozimento cresce;

c) α_i tendeu a aumentar quando a exposição sensibilizante variou de $2,8 \times 10^4 R$ para $3,5 \times 10^5 R$, mas manteve-se constante e igual ao de $3,5 \times 10^5 R$ quando o fósforo foi exposto a $1,0 \times 10^6 R$. Isso mostra que os expoentes das potências atingem também um valor máximo, como é observado para a sensibilização.

c) Discussão do fenômeno da sensibilização da fluorita violeta

Verificado que a fluorita violeta fica sensibilizada após receber forte exposição, fez-se uma série de experiências, descritas a seguir, para se conhecer com mais pormenores o mecanismo da sua sensibilização.

Amostras de fluorita violeta A II-2, submetidas ao recozimento padrão, foram irradiadas com várias exposições da radiação γ do ^{137}Cs , na fonte do Hospital A.C. Camargo, como foi descrito no Capítulo II.

Em seguida, a TL de parte das amostras foi lida no aparelho Harshaw, nessa ocasião ajustado para atingir a temperatura de 500°C , possibilitando a medida dos

picos V e VI nas curvas de emissão TL. Os resultados podem ser vistos na fig. IV-23, onde se registram as alturas dos vários picos da curva de emissão TL em função da exposição. Nota-se que a resposta dos vários picos à exposição é linear até aproximadamente 1000R, passando em seguida para uma região de supralinearidade, tendendo à saturação para exposições superiores a $\sim 3,5 \times 10^5 R$. Observa-se que o pico II cresce mais do que os picos III e IV, vindo a saturar para exposição $\sim 1,0 \times 10^6 R$.

A parte não lida das amostras foi recozida durante 5 minutos a 400°C, para se medir a sensibilização introduzida pelas várias exposições. Fixou-se esse tempo mínimo para os recozimentos, porque, conforme os resultados referidos no item B deste capítulo, o recozimento realizado após cada exposição sensibilizante destrói a sensibilização de forma diversa. De outro lado, para um tempo de recozimento inferior ocorreriam erros grandes, pois seria difícil que o fósforo atingisse uniformemente a temperatura de 400°C em tempo mais curto.

Novamente dividiram-se as várias amostras em duas porções. Uma delas foi lida, registrando-se as curvas de emissão e, ao mesmo tempo, as áreas residuais sob os picos V e VI. Essas áreas correspondem à corrente integrada pelo sistema do aparelho leitor Harshaw. Do valor da corrente integrada foi subtraído o correspondente a uma leitura sem irradiação; este último resulta da emissão incandescente da prancheta e também da TL espúria do fósforo. A outra parte das amostras recebeu a exposição teste de 100R e foi lida a seguir. Os resultados são apresentados nas figs. IV-24 a e b. Na fig. IV-24a vêem-se as alturas dos picos sensibilizados em função da exposição sensibilizante. Nota-se que as alturas dos vários picos de emissão TL permaneceram praticamente constantes para exposições sensibilizantes até $\sim 10^3 R$, crescendo em seguida, e atingindo um máximo em $10^5 R$ aproximadamente.

Cumprе salientar que os inícios da sensibiliza

Fig. IV-23

RESPOSTA TL À EXPOSIÇÃO

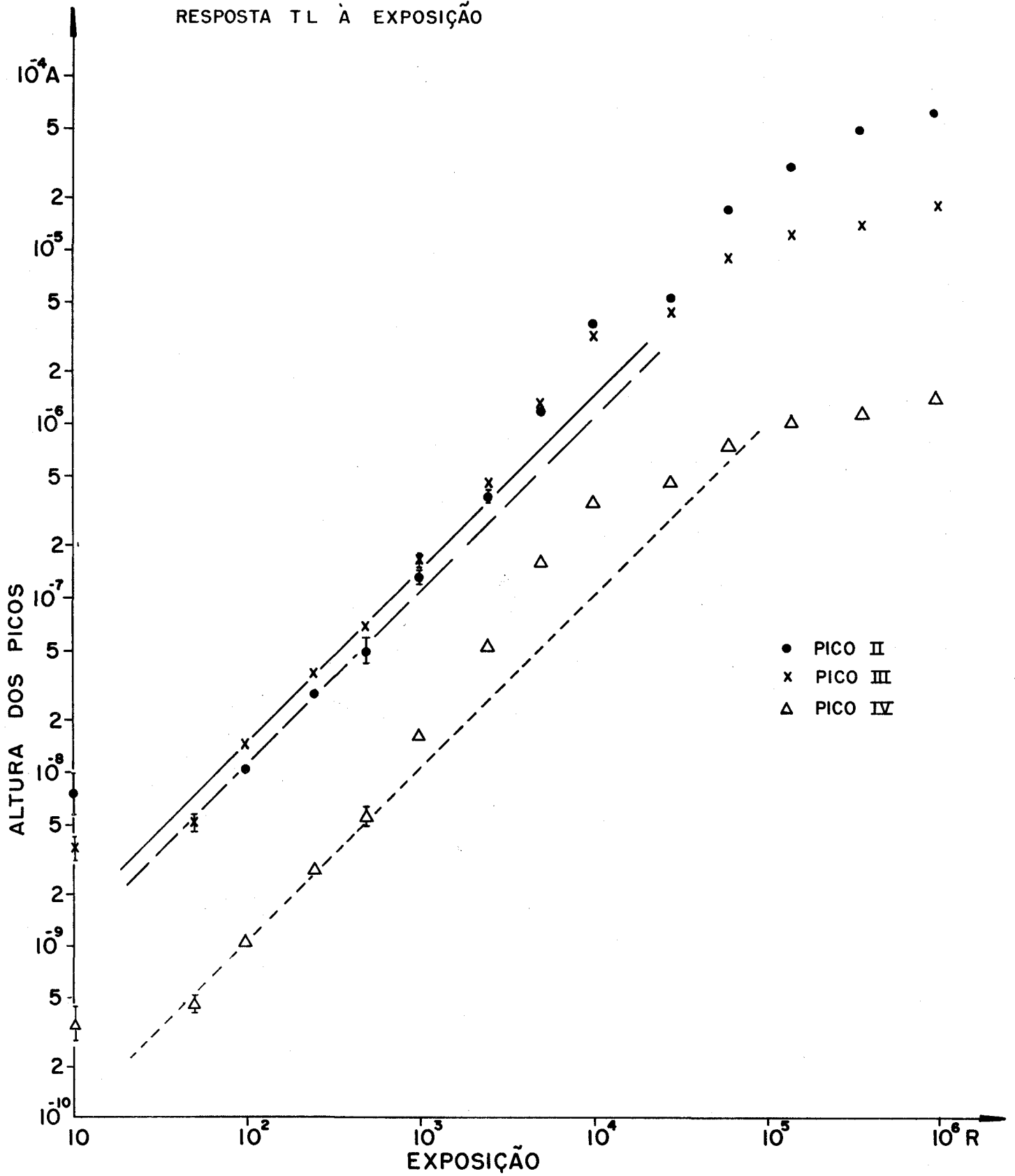


Fig. IV-24 a

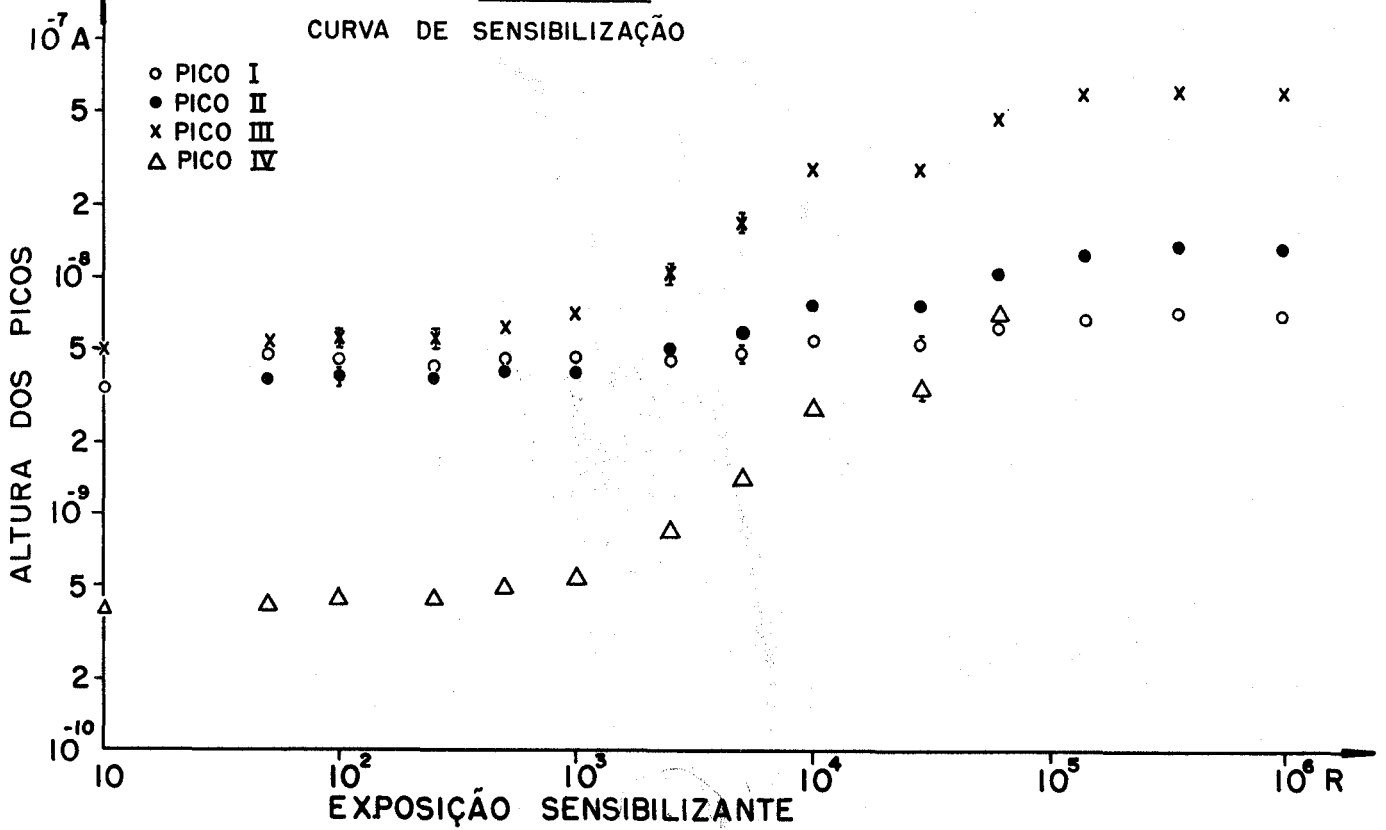
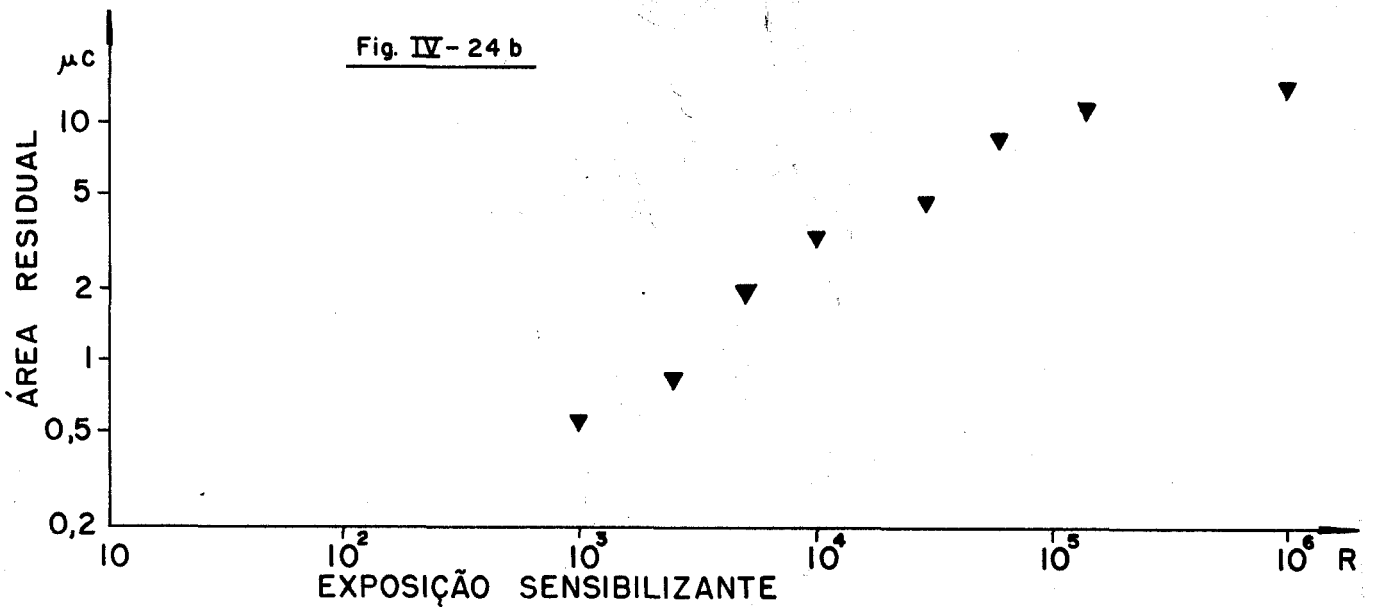


Fig. IV-24 b



ção e da supralinearidade se dão aproximadamente na mesma exposição. Fatos similares foram também observados por outros autores^{5) 9) 18) 29) 31)}. É interessante lembrar também que o pico II fica menos sensibilizado do que os picos III e IV, como se vê na fig. IV-24a, mas apresenta maior supralinearidade (fig. IV-23). Resultado análogo foi observado por Okuno na fluorita verde; nesta, o pico II apresentou-se supralinear mas não sensibilizado⁹⁾.

Na fig. IV-24b vê-se a área sob os picos residuais (área residual) também em função da exposição sensibilizante. Essa área começa a ser observada a partir da exposição sensibilizante de $\sim 10^3 R$ e cresce até atingir um valor máximo para exposições superiores a $\sim 10^5 R$. A observação da área residual inicia-se também na mesma exposição que a da sensibilização e da supralinearidade. Resultado semelhante já havia também sido encontrado por Sunta utilizando o LiF e a fluorita proveniente da Índia²⁹⁾.

Para explicar a sensibilização e a supralinearidade, vários modelos foram propostos, como foi dito no Capítulo I. O fato acima mencionado, ou seja, de que a supralinearidade, a sensibilização e o início da observação de uma área residual se dão na mesma exposição, fez supor que o modelo de armadilhas de competição, proposto por Cameron et al.¹⁷⁾, seria o mais apropriado para explicar a supralinearidade e a sensibilização da fluorita violeta. Havia-se notado também, como foi descrito no item B deste capítulo, que o decréscimo da sensibilidade da fluorita sensibilizada, causado por recozimentos isotérmicos, era maior quando o tempo e a temperatura dos recozimentos se elevavam. Esse decréscimo poderia ser consequência do esvaziamento da armadilha de competição, esvaziamento que naturalmente seria maior quando o tempo ou a temperatura do recozimento aumentassem.

O modelo referido supõe a existência de uma armadilha de competição com uma grande seção de choque para

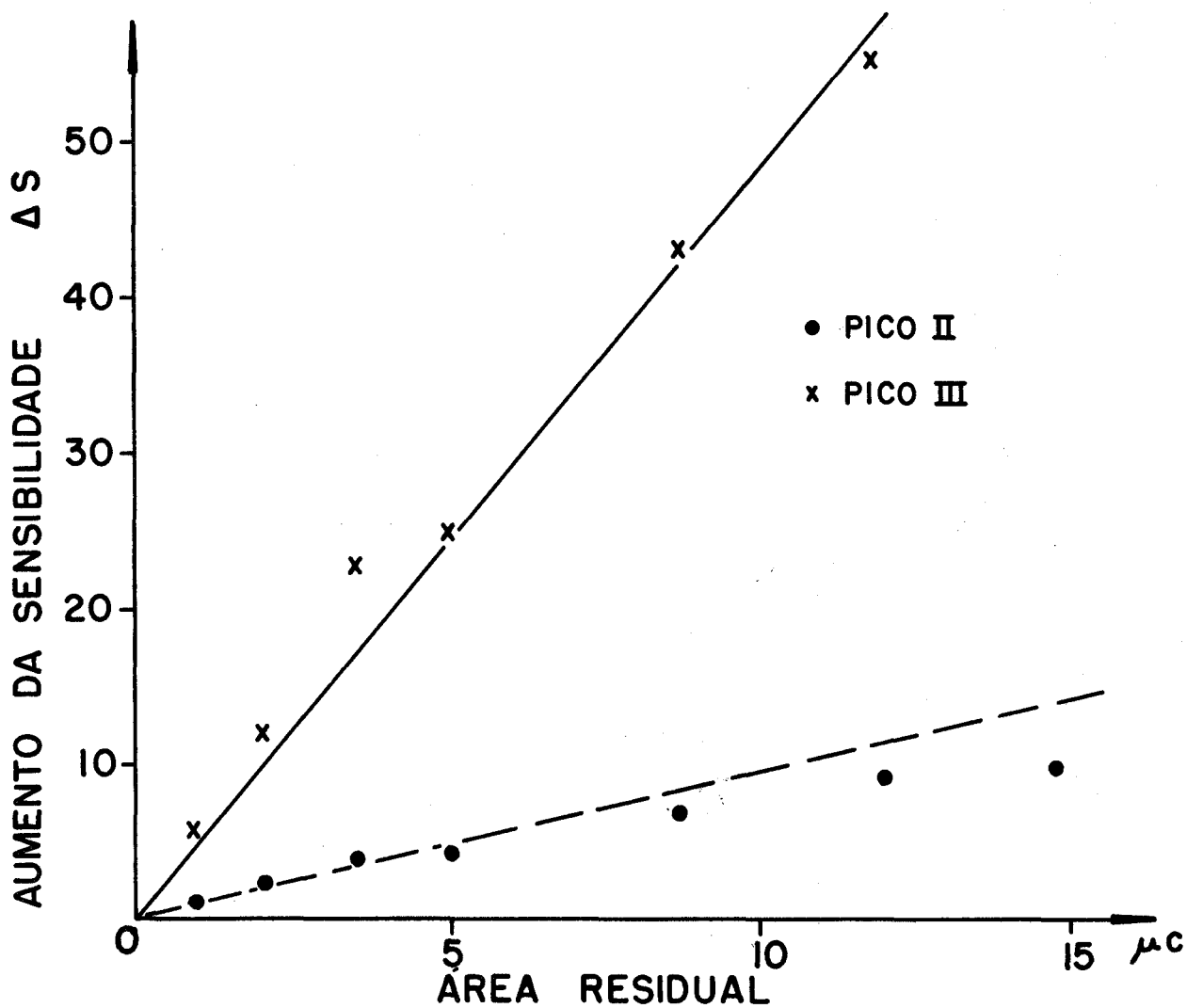
a captura das cargas liberadas durante a irradiação. Admite também que o número das armadilhas de competição é menor do que o das armadilhas TL. Com o aumento da exposição, a armadilha de competição é preenchida, deixando maior número de cargas disponíveis para as armadilhas TL, o que explicaria a supralinearidade da resposta TL como função da exposição. A sensibilização seria entendida por esse modelo da seguinte forma: o recozimento intermediário a que o fósforo é submetido entre as exposições sensibilizante e teste não esvazia a armadilha de competição; isso conduz, numa próxima exposição, à existência de maior número de cargas disponíveis para serem capturadas pelas armadilhas TL, levando a um aumento da sensibilidade do fósforo. Esse modelo, todavia, teria que ser ligeiramente modificado para se poder entender o comportamento do pico II, que se apresentou mais supralinear e menos sensibilizado do que os picos III e IV. Postulou-se, então, a existência de uma competição entre todas as armadilhas TL da fluorita, e não somente com uma armadilha profunda. Nesse caso, não seria essencial também que a armadilha profunda apresentasse maior seção de choque do que as outras. A idéia de uma competição entre as armadilhas TL não é nova e já havia sido proposta por Okuno⁹⁾ supondo uma competição entre as armadilhas II e III da fluorita verde. Sunta²⁹⁾, no trabalho já mencionado, e Nakajima¹⁸⁾ mostraram que, no caso do LiF e da fluorita africana, o fenômeno da sensibilização está ligado com a presença de cargas capturadas nas armadilhas TL profundas.

Passou-se, então, a correlacionar a sensibilização da fluorita, medida pelos acréscimos das alturas dos vários picos, com a área residual.

Na fig. IV-25 pode-se ver o aumento das alturas dos picos II e III como função da área residual sob os picos V e VI. Essa figura foi construída a partir dos dados obtidos quando foi medida a sensibilização da fluorita como função da exposição sensibilizante (fig. IV

Fig. IV-25

AUMENTO DA SENSIBILIDADE DOS PICOS II E III
EM FUNÇÃO DA ÁREA RESIDUAL

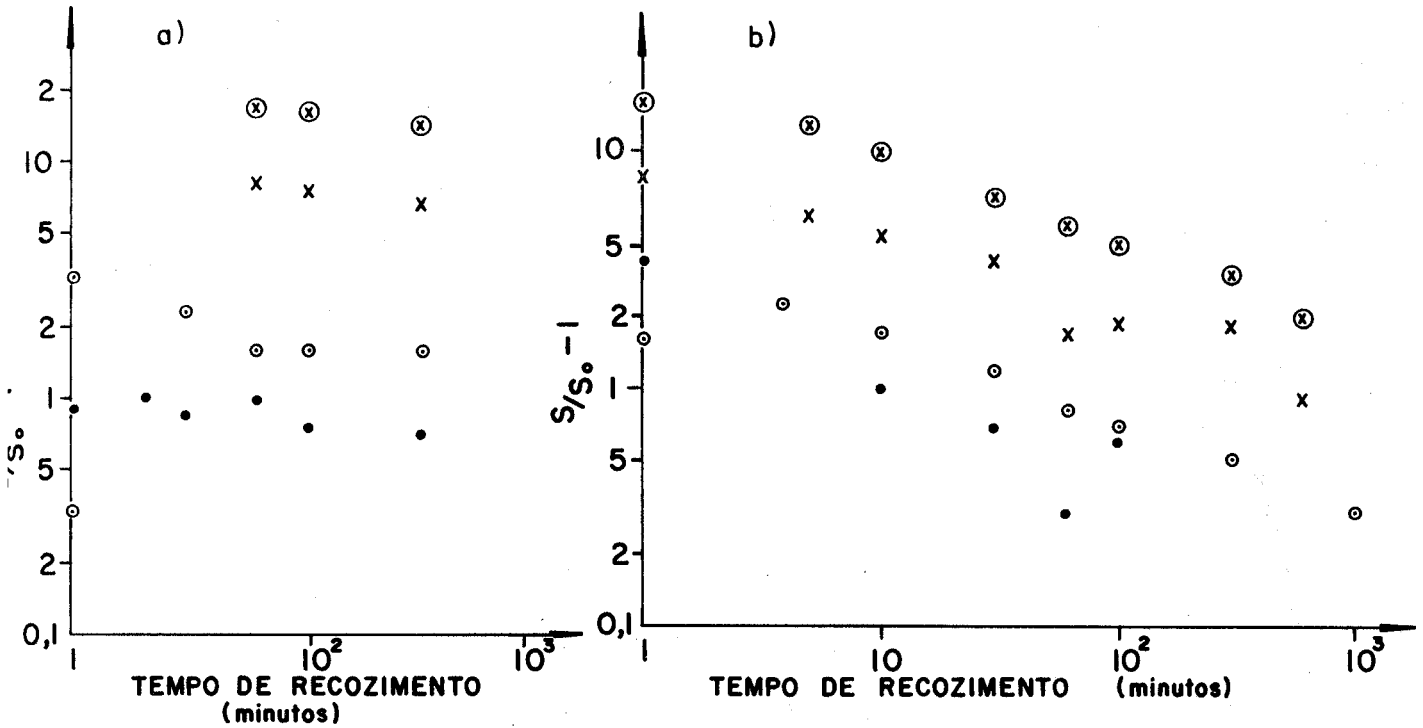


24a e b). A área residual, nesse caso, é composta pelos picos V e VI, que vão sendo preenchidos à medida que aumenta a exposição sensibilizante. Nota-se que a variação da sensibilidade dos picos cresce como função dessa área residual e que o aumento da sensibilidade do pico III é muito maior do que idêntico aumento do pico II.

A seguir, tornava-se necessário explicar também o decréscimo da sensibilidade devido aos recozimentos isotérmicos (como descrito no item B) pela presença de cargas capturadas nas armadilhas TL profundas. Infelizmente, quando se realizaram essas experiências, a temperatura da prancheta somente atingiu ~ 400°C, durante a leitura TL, de forma que não seria possível calcular as áreas residuais para esses dados. Foram, contudo, traçadas as curvas de $(S_i/S_{oi} - 1)$ para os picos II e III, como função do tempo de recozimento para as três exposições sensibilizantes e temperaturas dos recozimentos.

Na fig. IV-26 vêem-se algumas dessas curvas apresentadas na forma $\log(S_i/S_{oi} - 1)$ para os picos II ou III em função do logaritmo do tempo de recozimento. Observa-se, para os recozimentos a 300°C e a 400°C, que os pontos se alinham ao redor de retas, cujos coeficientes angulares são aproximadamente iguais para os picos II e III e para as três exposições sensibilizantes, fato que não ocorre no caso do recozimento a 500°C. A variação da sensibilidade $(S_i/S_{oi} - 1)$ deveria, no caso do modelo de competição, corresponder à variação da área sob o pico residual. Dessa forma, se houvesse competição somente com uma armadilha de competição, então essas curvas deveriam corresponder ao esvaziamento dessa armadilha pelos recozimentos. Esperar-se-ia assim um decréscimo da forma exponencial, caso o processo seguisse uma cinética de primeira ordem, ou um decréscimo de forma mais complexa, para outros tipos de cinética, mas que certamente não seriam expressos por uma lei de potência do tempo de recozimento como observadas quando estes se deram a 300°C e a 400°C. Lembre-se, contudo, que havia sido postulada uma

Fig. IV-26



DECRÉSCIMO DA SENSIBILIDADE DOS PICOS II e III

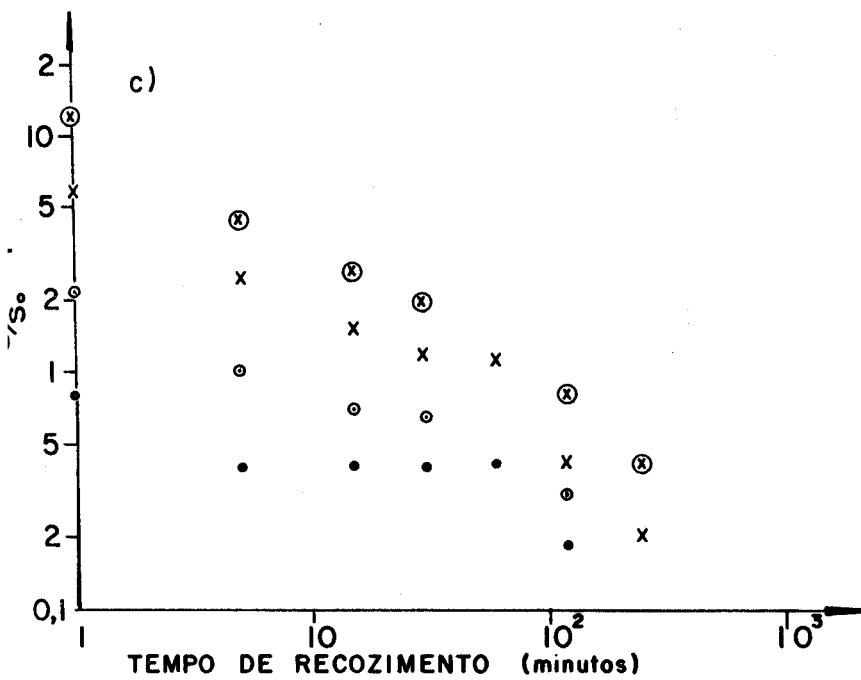
a) RECOZIMENTOS A 300 °C

b) RECOZIMENTOS A 400 °C

c) RECOZIMENTOS A 500 °C

• PICO II } ESPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE
x PICO III } $2,8 \times 10^4 R$

⊙ PICO II } ESPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE
⊗ PICO III } $3,5 \times 10^5 R$



competição entre todas as armadilhas TL, podendo esse fato ser o responsável pelos resultados acima descritos. Prosseguiram-se, então, as experiências da forma seguinte: amostras de fluorita violeta virgem A II-2, irradiadas com $\sim 7,0 \times 10^6$ R da radiação γ remanescente na piscina do reator do I.E.A., foram recozidas a 400°C e a 500°C durante vários intervalos de tempo. A seguir, a TL residual foi lida em parte das amostras. A outra parte foi irradiada com a exposição teste de 100R e também lida. Na fig. IV-27a pode-se ver o decréscimo da área residual em função do tempo do recozimento a 400°C . Observa-se que essa curva pode ser ajustada por uma lei de potência do tempo de recozimento da forma $A = A_0 t^{-\alpha_i}$, $t > t_0$, expressão análoga à obtida para as razões $(S_i/S_{oi} - 1)$, acima mencionada.

É imprescindível lembrar, neste ponto, o fato do pico natural ser, como foi suposto no Capítulo III, composto por vários picos e os recozimentos irem esvaziando primeiramente as armadilhas mais rasas, deslocando o pico residual para temperaturas mais altas. As áreas residuais estariam, então, ligadas a uma soma de decaimentos de picos correspondentes a armadilhas de várias energias e o resultado final poderia ser expresso, para algumas temperaturas de recozimento, como uma lei de potência do tempo de recozimento.

O decréscimo da sensibilidade das amostras pelos recozimentos a 400°C , medido através da exposição teste de 100R, foi análogo ao causado pelos primeiros recozimentos descritos no item A, tornando desnecessária a apresentação do gráfico correspondente. Para se comparar o decréscimo da sensibilidade com o da área residual era necessário saber-se também a sensibilidade inicial S_0 do fósforo antes de ser sensibilizado. Como este valor não era conhecido (pois se utilizaram amostras de fluorita violeta virgem), tornou-se necessário determiná-lo. Observando-se a curva de dessensibilização pelos recozimentos a 500°C das amostras de fluorita violeta sensibili

Fig. IV 27-a

DECRÉSCIMO DA ÁREA RESIDUAL PELOS RECOZIMENTOS A 400 °C

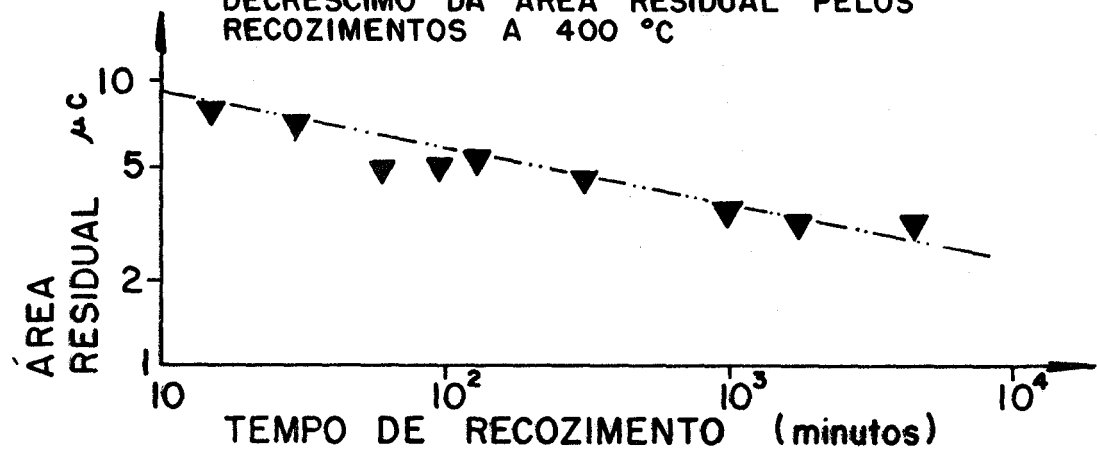
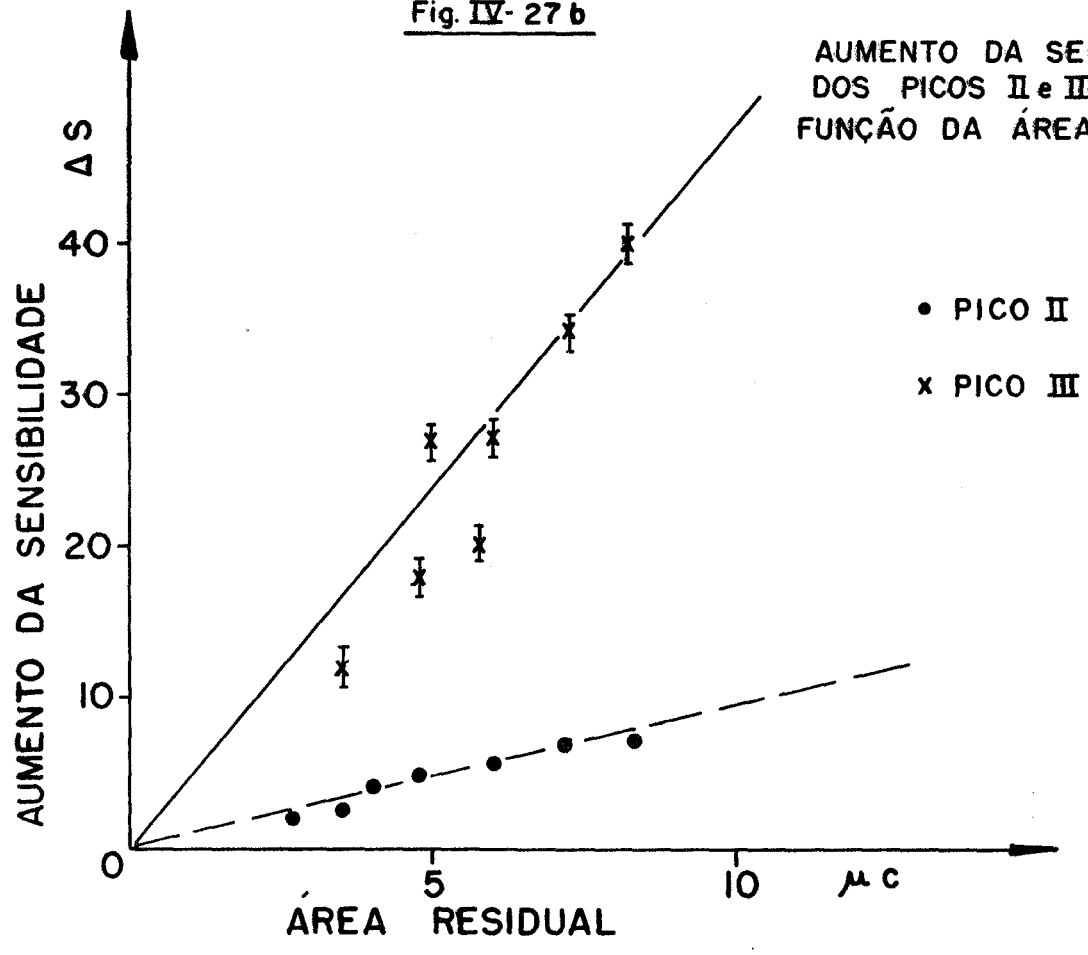


Fig. IV- 27 b

AUMENTO DA SENSIBILIDADE DOS PICOS II e III EM FUNÇÃO DA ÁREA RESIDUAL.



zadas por $1,0 \times 10^6 R$ da radiação γ , notou-se que após 400 minutos de recozimento a razão S/S_0 torna-se igual a 1 (vide item B, fig. IV-22b). Supôs-se, então, que a fluorita virgem apresenta comportamento análogo e tomaram-se as alturas dos picos II e III, correspondentes à exposição teste de amostras recozidas 400 minutos a $500^\circ C$, como sendo as alturas dos picos da fluorita não sensibilizada.

Na fig. IV-27b vêm-se os gráficos de $(S_i - S_{oi})$ dos picos II e III da fluorita violeta A II-2 recozida a $400^\circ C$ como função da área residual. Nota-se também que a dessensibilização dos picos segue linearmente o decréscimo da área residual, o que vem confirmar a hipótese de que há uma competição entre as armadilhas II e III e as armadilhas V e VI.

Resta ainda entender por que o pico II apresenta maior supralinearidade do que os picos III e IV e é menos sensibilizado do que eles. Verificou-se que o pico II compete menos com o pico profundo do que o pico III. No modelo em discussão, isso significa que as cargas adicionais, ou seja, as que não são capturadas pelas armadilhas V e VI, quando estas últimas estão preenchidas são, em maior número, capturadas pelas armadilhas III. Tal fato poderia indicar a existência de uma competição entre as armadilhas II e III.

Observando-se a curva de resposta TL à exposição, nota-se que a altura máxima atingida pelo pico III é menor do que a alcançada pelo II, indicando que o número total de armadilhas III é menor do que o de armadilhas II. Uma competição existente entre as armadilhas II e III poderia explicar a maior supralinearidade e menor sensibilização do pico II, de forma análoga à descrita anteriormente para a armadilha de competição profunda.

Foi então programada mais uma experiência, descrita a seguir, visando a observar essa competição. Amostras de fluorita A II-2 foram tratadas da seguinte forma: recozimento padrão; irradiação com $3,5 \times 10^5 R$ da ra

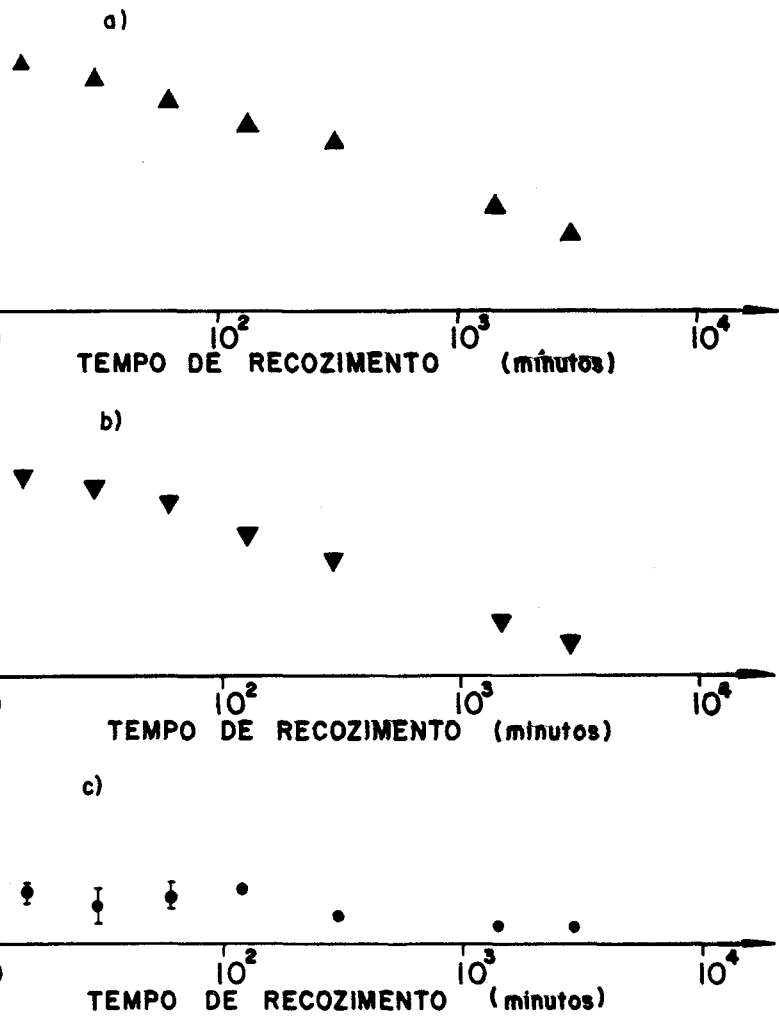
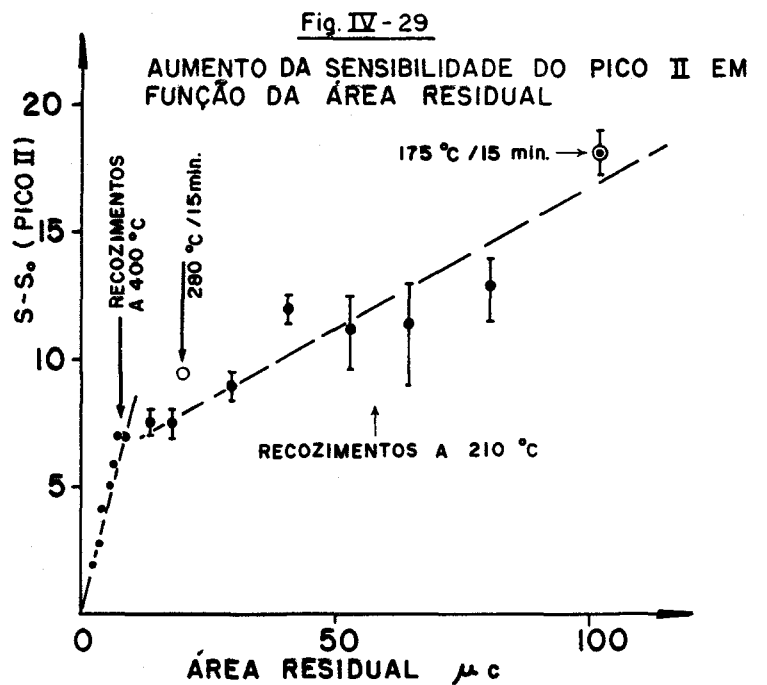


Fig. IV-28

- a) DECRÉSCIMO DO PICO RESIDUAL
- b) ÁREA RESIDUAL SOB OS PICOS III, III', IV, V e VI
- c) DECRÉSCIMO DO PICO II



dição γ do ^{137}Cs ; recozimento a 210°C durante vários intervalos de tempo; leitura TL da área residual de parte das amostras; irradiação da outra parte com 1000R da radiação γ do ^{137}Cs e leitura dessa parte.

Os resultados estão resumidos na fig. IV-28. Nela podem-se ver: 1) decréscimo do pico residual (composto agora pelos picos III, III', IV, V e VI) em função do tempo de recozimento. As curvas a) e b) mostram, respectivamente, o decréscimo da altura do pico e da área residuais como função do tempo de recozimento. 2) o decaimento da sensibilidade do pico II (curva c) em função do tempo de recozimento.

Na fig. IV-29 pode-se ver a relação entre a área residual e o acréscimo de sensibilidade do pico II. Essa curva foi construída utilizando-se os dados da fig. IV-27b para áreas residuais até $10\mu\text{c}$ e os dados da fig. IV-28a e c para valores maiores dessas áreas. O ponto correspondente à área residual de $20\mu\text{c}$ foi obtido mediante o recozimento de 15 minutos a 280°C entre as exposições sensibilizante e teste, e o último ponto da curva fazendo-se esse recozimento intermediário a 175°C durante 15 minutos.

Nota-se claramente que a curva pode ser aproximada por dois segmentos de reta que se cruzam para a área residual de $10\mu\text{c}$. Considera-se, contudo, que os pontos até $10\mu\text{c}$ corresponderam à variação da área residual devida ao decréscimo dos picos V e VI e, a partir de $10\mu\text{c}$, as variações da área foram devidas ao esvaziamento das armadilhas III e III'. Pode-se entender, então, a mudança de inclinação como sendo devida a uma competição diferente entre as armadilhas II e V + VI, ou entre II e III + III'. A menor inclinação da curva na região de áreas maiores do que $10\mu\text{c}$ poderia sugerir que há uma competição menor entre as armadilhas II e III do que entre as armadilhas II e as profundas. É bom lembrar, por outro lado, que a eficiência da luminescência diminui quando a temperatura do cristal aumenta²⁷⁾. Assim, uma menor va-

riação da área lida a temperaturas elevadas poderia não corresponder à menor variação do número de armadilhas TL.

Resumindo-se os fatos experimentais descritos neste item, pode-se dizer:

a) A resposta TL da fluorita violeta (submetida ao recozimento padrão) à exposição é linear no começo, torna-se supralinear para exposições aproximadas de 10^3R e atinge um valor máximo para exposição de $\sim 3,5 \times 10^5R$.

b) A fluorita violeta fica sensibilizada quando previamente exposta à radiação γ . A sensibilização começa a ser observada para exposição $\sim 10^3R$ e atinge um valor máximo para $\sim 3,5 \times 10^5R$.

c) O pico II é menos sensibilizado do que o pico III, mas apresenta maior supralinearidade.

d) A sensibilização do pico III cresce linearmente com o aumento da área residual sob os picos V e VI.

e) A sensibilização do pico II cresce linearmente com o aumento da área residual sob os picos V e VI, mas também cresce linearmente com o aumento da área residual sob os picos III e III'. O fator de proporcionalidade é diferente nos dois casos.

Foi utilizado o modelo de armadilhas de competição acrescido da idéia de uma competição entre todas as armadilhas TL para explicar os fatos experimentais acima sumarizados, durante a descrição das várias experiências.

Cumprе lembrar, contudo, o mecanismo da TL: durante a irradiação, são produzidas cargas livres, algumas das quais são capturadas pelas armadilhas TL. Durante o aquecimento, essas cargas são liberadas das armadilhas e, quando capturadas por um centro de luminescência, emitem luz.

A sensibilização do fósforo pode, então, ser explicada por dois tipos de mecanismos básicos: a) aumento do número de cargas capturadas pelas armadilhas TL ou b) aumento da probabilidade de uma carga capturada emitir luz (aumento da eficiência da luminescência).

No caso da fluorita, viu-se que a presença das cargas capturadas nas armadilhas profundas influi na sensibilidade das mais rasas. Apesar de se haver descrito as experiências supondo que a competição entre as várias armadilhas se dava no processo do preenchimento das armadilhas, este poderia ter ocorrido durante a luminescência; para isso, somente é necessário supor-se que as armadilhas TL profundas competem com os centros de luminescência durante a leitura TL e que a captura de uma carga por uma armadilha TL é um processo não luminescente.

Para se distinguir entre os dois tipos de competição, foi utilizado o método proposto por Zimmerman³¹⁾, que consiste na comparação das curvas de TL/S_0R e de S/S_0 em função da exposição, descrito no Apêndice.

Zimmerman mostrou que, se o aumento da sensibilidade crescer linearmente como função da exposição sensibilizante, a razão TL/S_0R crescerá de forma análoga se a sensibilização for devida a um aumento na eficiência da luminescência. De outro lado, se a sensibilização for devida a um aumento do número de cargas capturadas pelas armadilhas, então, TL/S_0R crescerá de forma diversa. Se S/S_0 for expresso por $S/S_0 = 1 + aR$, no segundo caso, TL/S_0R será igual a $TL/S_0R = 1 + aR/2S_0$.

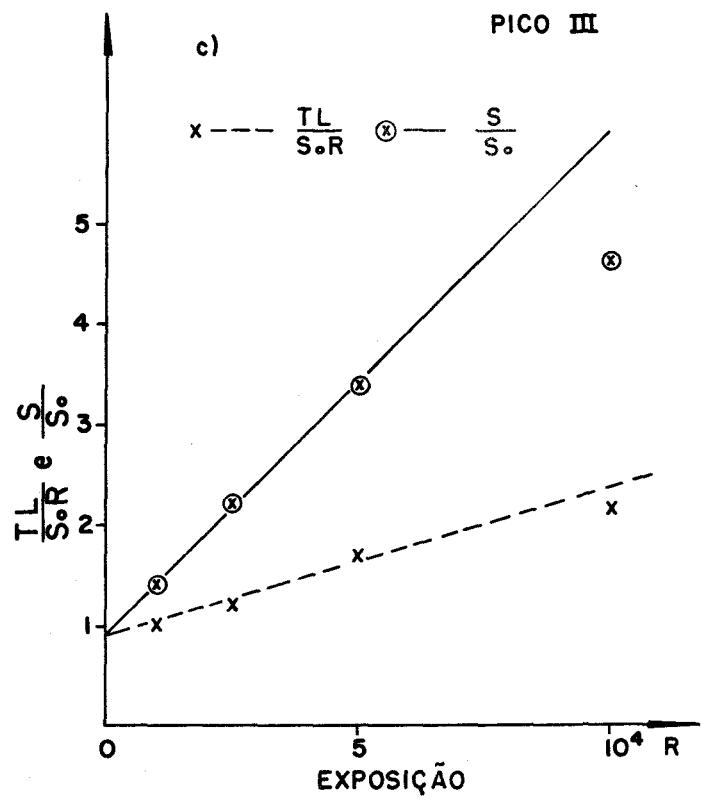
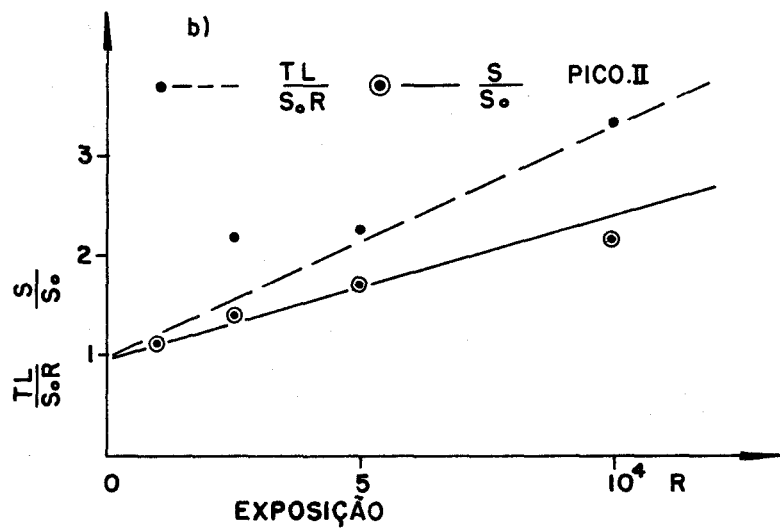
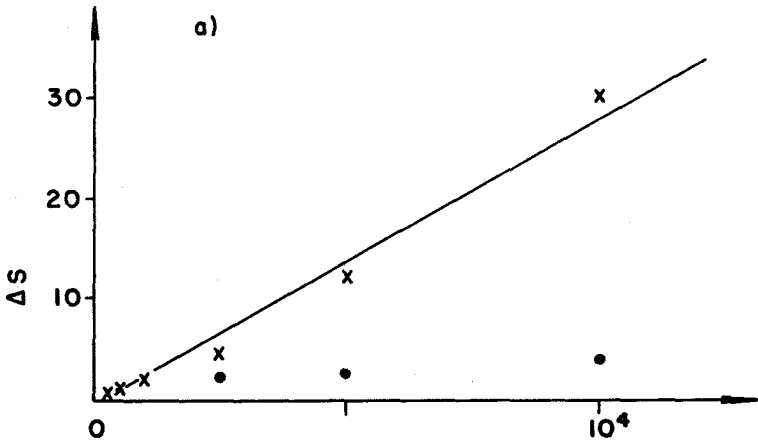
Na fig. IV-30, podem-se ver:

- a) aumento da sensibilidade ΔS como função da exposição sensibilizante;
- b) curva de TL/S_0R e S/S_0 em função da exposição R para o pico II;
- c) idem para o pico III.

Observa-se que, em nenhum dos dois casos, o crescimento da razão TL/S_0R em função da exposição foi exatamente a metade do crescimento de S/S_0 , como previsto pela teoria. Isso mostra que algum dos postulados introduzidos por Zimmerman não é totalmente válido no caso da fluorita violeta. No decorrer da experiência, verificou-se que os picos II e III competem entre si.

• PICO II
x PICO III

Fig. IV-30



O recozimento de 5 minutos, executado entre as exposições sensibilizante e teste, esvaziou o pico III, modificando assim a sensibilização do pico II, o que explica por que a teoria não é aplicável ao pico II. No caso do pico III, o crescimento de S/S_0 foi ~ 2,4 vezes maior do que o da razão TL/S_0R , valor esse que difere de 2 de ~ 20%. Considerando-se a existência de outros picos na fluorita, o I, II e IV que competem com o III, poder-se-ia entender esse erro. O resultado dessa comparação, ou seja, do crescimento da razão TL/S_0R com S/S_0 , ambas em função da exposição para o pico III, indicaria que a competição entre as armadilhas TL da fluorita violeta se dá no processo do preenchimento das mesmas e não durante a leitura TL.

d) Comparação entre os resultados dos recozimentos do fósforo após ter sido sensibilizado com os dos primeiros recozimentos da fluorita virgem

Quando se deseja comparar quantitativamente os resultados de duas experiências, é necessário utilizarem-se amostras idênticas de fluorita. As experiências descritas no item IV-A - Efeitos dos primeiros recozimentos - foram realizadas utilizando-se a amostra A II-1 de fluorita violeta, e as experiências de sensibilização foram realizadas com a amostra A II-2. Tornou-se, pois, necessário repetir a experiência de sensibilização utilizando-se a amostra A II-1 para se fazer a comparação. Amostras de fluorita violeta A II-1 foram, então, submetidas ao recozimento padrão e expostas a $3,5 \times 10^5 R$ da radiação γ do ^{137}Cs na fonte do Hospital A.C. Camargo. A seguir foram divididas em três porções, sendo uma delas recozida a $300^\circ C$, outra a $400^\circ C$ e a terceira a $500^\circ C$ durante intervalos de tempo de 1 a 300 minutos. O decréscimo da sensibilidade foi medido utilizando-se a exposição teste de 100R. Os resultados serão apresentados

nas figs. IV-31 a 33, onde se vêem as alturas dos picos de emissão TL em função do tempo de recozimento. Novamente observa-se que as várias alturas decaem como função de potência do tempo de recozimento $TL = TL_0 t^{-\alpha_i}$, $t > t_0$. Os valores dos expoentes α_i são encontrados na tabela abaixo juntamente com os valores de α_i obtidos nas experiências dos primeiros recozimentos.

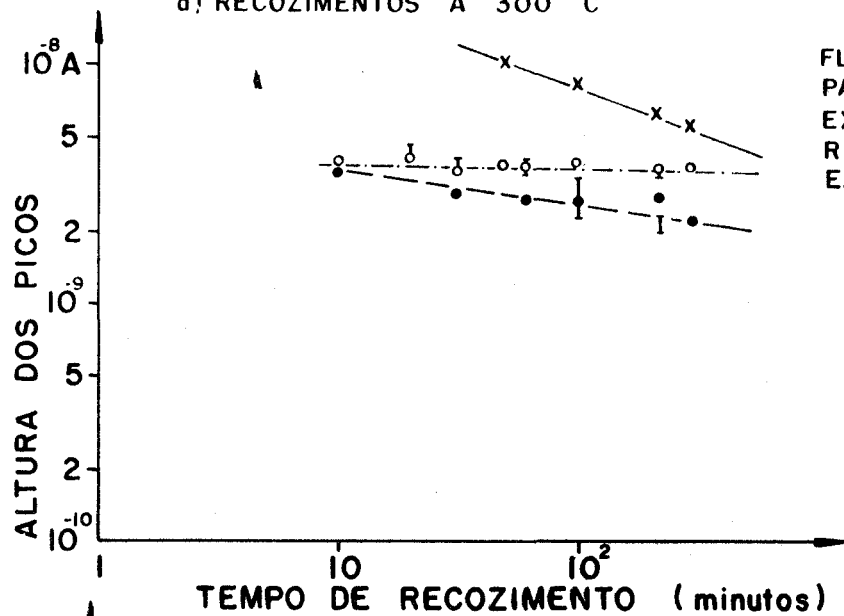
Temperatura do recozimento	Primeiros recozimentos Exposição teste $10^3 R$		
	Pico I α_I	Pico II α_{II}	Pico III α_{III}
300°C	0,03 ± 0,02	0,04 ± 0,03	0,10 ± 0,03
400°C	0,08 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,26 ± 0,01
500°C	0,31 ± 0,03	0,53 ± 0,03	0,59 ± 0,03

Temperatura do recozimento	Sensibilizada por $3,5 \times 10^5 R$ Exposição teste 100R		
	Pico I α_I	Pico II α_{II}	Pico III α_{III}
300°C	0,02 ± 0,01	0,15 ± 0,04	0,39 ± 0,02
400°C	0,05 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,37 ± 0,03
500°C	0,07 ± 0,02	0,18 ± 0,04	0,25 ± 0,03

Comparando-se os dois resultados, nota-se que as inclinações das retas dos primeiros recozimentos às temperaturas de 300°C e 400°C são menores do que as do fósforo sensibilizado, mas que na curva correspondente ao recozimento a 500°C as inclinações tornaram-se muito maiores. Por outro lado, observa-se que os valores dos expoentes α_i diminuíram quando a temperatura do recozi

Fig. IV-31

a) RECOZIMENTOS A 300 °C



FLUORITA VIOLETA A II-I RECOZIMENTO-PADRÃO
EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE $3,5 \times 10^5$ R
RECOZIMENTOS
EXPOSIÇÃO TESTE: 100 R

- o PICO I
- PICO II
- x PICO III

Fig. IV-32

b) RECOZIMENTOS A 400 °C

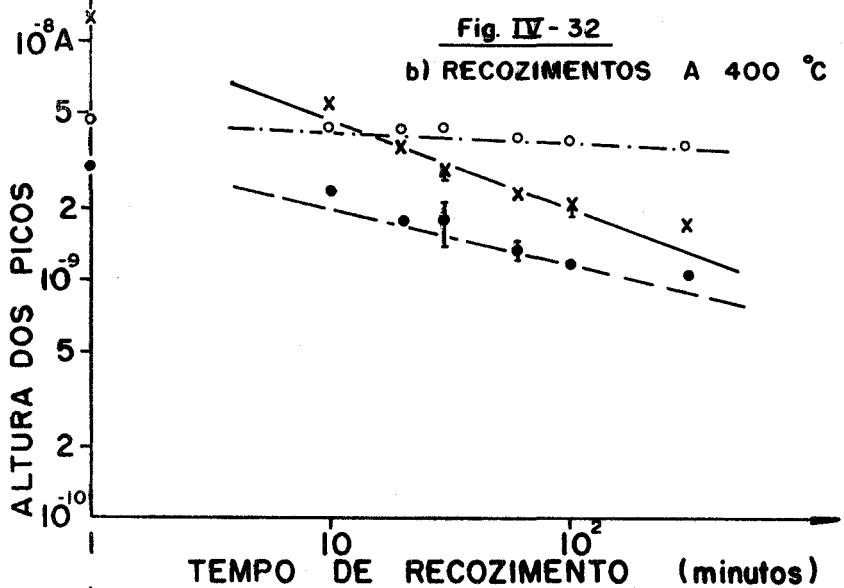
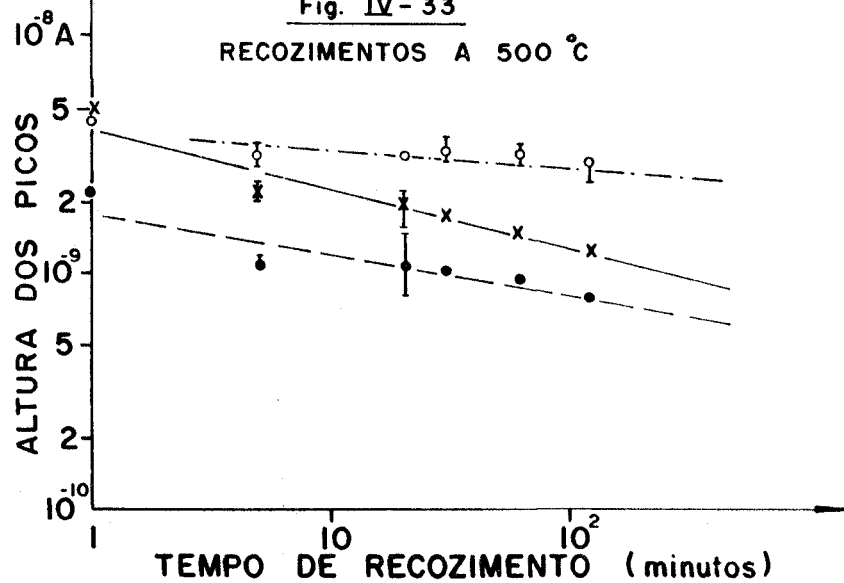


Fig. IV-33

RECOZIMENTOS A 500 °C



mento aumentou de 400°C para 500°C, no caso da amostra sensibilizada, o que fez supor-se um erro durante a experiência, pois este comportamento era contrário ao esperado. Como não se dispunha mais de amostra de fluorita violeta A II-1, para repeti-la, prosseguiram-se as experiências, utilizando-se, agora, amostra de fluorita violeta A II-2.

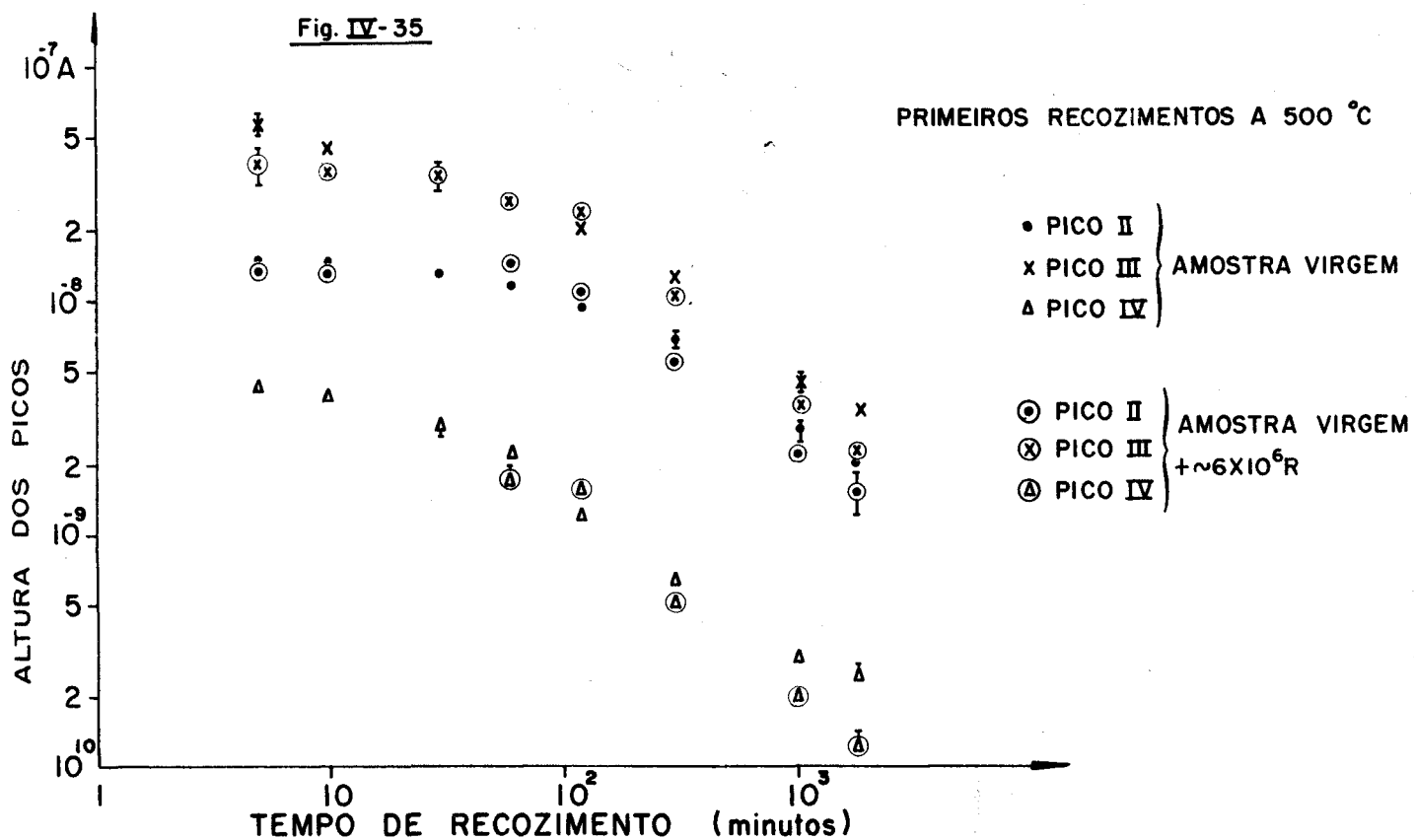
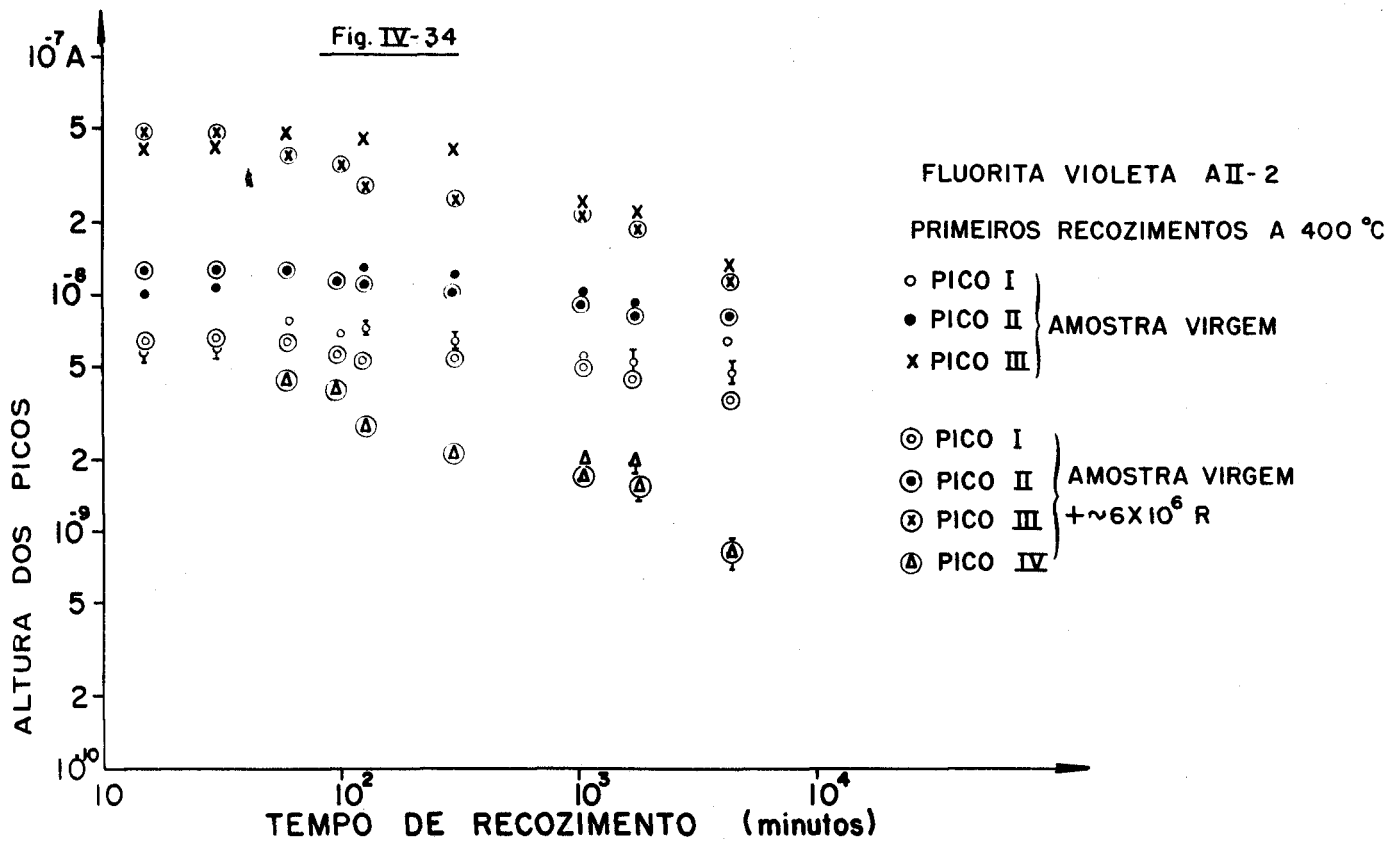
Havia-se, entretanto, notado que a sensibilidade das amostras virgens A II-1 decrescia menos do que a das amostras sensibilizadas (quando recozidas a 300°C ou a 400°C), fazendo supor que não foi atingido o máximo de sensibilização somente com a dose natural. Por isso, procurou-se estudar o efeito dos primeiros recozimentos nas amostras A II-2 da seguinte forma: irradiaram-se amostras virgens com $\sim 7 \times 10^6 R$ da radiação γ remanescente na piscina do reator do I.E.A.; em seguida, recozeram-se essas e outras amostras virgens a 400°C e a 500°C durante vários intervalos de tempo. Os resultados são apresentados nas figs. IV-34 e IV-35, em que se vêem os pontos correspondentes às amostras virgens que receberam mais $\sim 7 \times 10^6 R$ com um círculo em volta.

Observa-se que o decréscimo da sensibilidade foi praticamente o mesmo para as duas amostras, indicando que a amostra virgem apresenta realmente o máximo de sensibilização.

Por outro lado, observou-se, especialmente para os recozimentos a 500°C, que a sensibilidade decrescia lentamente para tempos de recozimento de até 120 minutos, e para tempos mais longos o fazia mais rapidamente.

Esse fato suscitou interesse no sentido de verificar se a fluorita virgem A II-2 se comportaria de modo diverso das amostras sensibilizadas e também da fluorita A II-1. Foram então realizadas mais duas experiências, descritas a seguir:

Na primeira irradiaram-se amostras A II-1, que haviam sido submetidas aos primeiros recozimentos a 400°C e a 500°C, com exposição teste de $\sim 6 \times 10^6 R$ da radia-



ção γ remanescente na piscina do reator do I.E.A. e fez-se a leitura TL. Os resultados se vêem nas figs. IV-36 e IV-37. Nota-se, comparando-se os resultados com os da fig. IV-8, que, quando se utiliza $\sim 6 \times 10^6 R$ como exposição teste, não se observa decréscimo da sensibilidade da amostra recozida a $400^\circ C$. Quando recozida a $500^\circ C$, a sensibilidade da fluorita decresce lentamente para tempos de recozimento inferiores a 120 minutos, e mais rapidamente para tempos superiores. Este comportamento se assemelha ao verificado acima com as amostras A II-2.

Interpretou-se assim esse resultado: os recozimentos da fluorita a $400^\circ C$ apenas dessensibilizam a mesma, esvaziando as armadilhas profundas, como foi visto no item C. Quando se fez a medida da sensibilidade com a exposição teste de 100R, o fato das armadilhas profundas estarem vazias influenciou na sensibilidade das armadilhas rasas, e observou-se um decréscimo da sensibilidade. Quando se utilizou uma exposição teste elevada, todas as armadilhas da fluorita foram preenchidas. Daí, não haver mais o efeito da competição entre as armadilhas e observar-se o número total de armadilhas rasas existentes. No caso do recozimento a $500^\circ C$, os recozimentos por tempo superior a 120 minutos teriam destruído armadilhas - ou centros de luminescência e, por isso, ainda se observou um decréscimo na sensibilidade do fósforo. Uma redução da sensibilidade de vários fósforos devida a recozimentos prolongados no ar, a temperaturas acima de $500^\circ C$, já havia sido observada por muitos autores^{32) 33) 34) 35)}.

Para se confirmar tal hipótese, foi realizada a seguinte experiência: as amostras de fluorita violeta A II-2 que foram primeiramente recozidas a $400^\circ C$ e a $500^\circ C$ durante vários intervalos de tempo, referidas acima, foram irradiadas com $\sim 7 \times 10^6 R$ da radiação γ remanescente na piscina do reator do I.E.A., recozidas a $400^\circ C$ durante 60 ou 80 minutos, irradiadas com a exposição teste de 100R e lidas. Os resultados podem ser vistos nas figs. IV-38 e IV-39.

FLUORITA VIOLETA A II-1 - PRIMEIROS RECOZIMENTOS
 ESPOSIÇÃO TESTE $\sim 10^7$ R

Fig. IV - 36

TEMPERATURA DO RECOZIMENTO 400°C

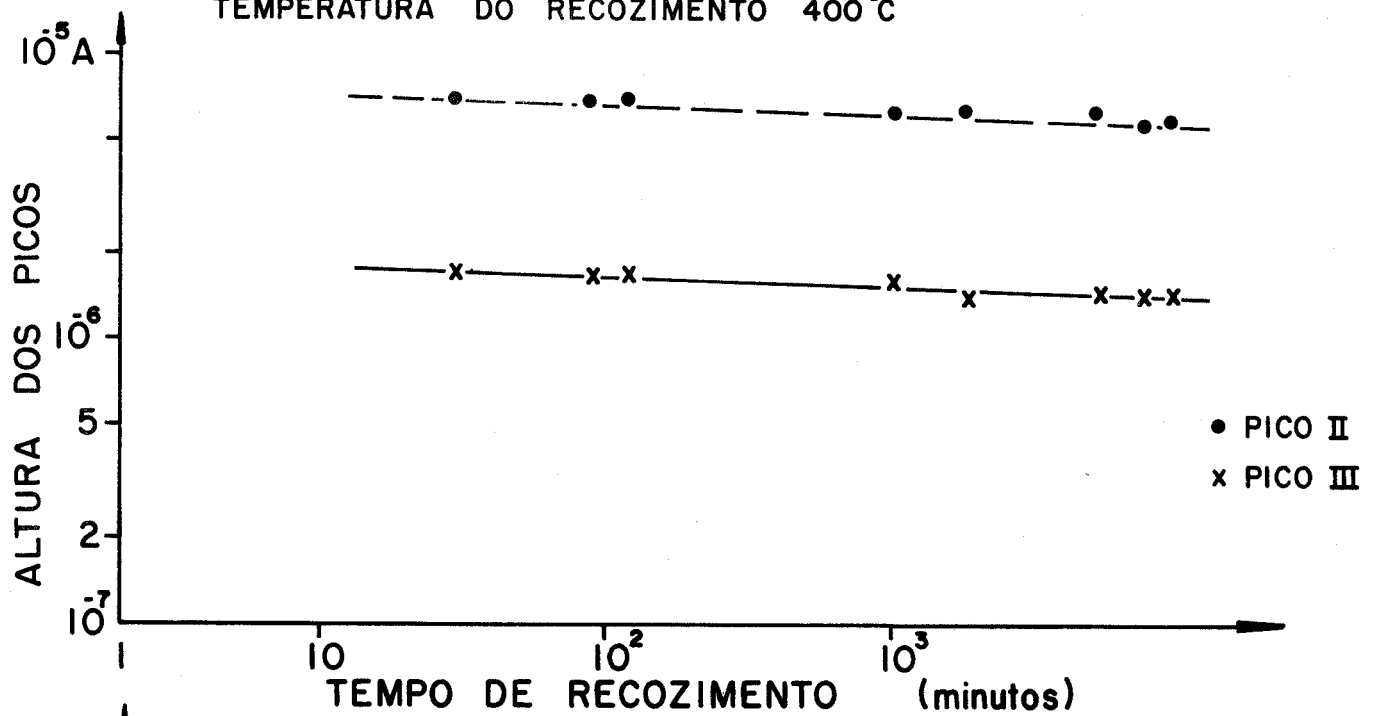


Fig. IV - 37

TEMPERATURA DO RECOZIMENTO 500°C

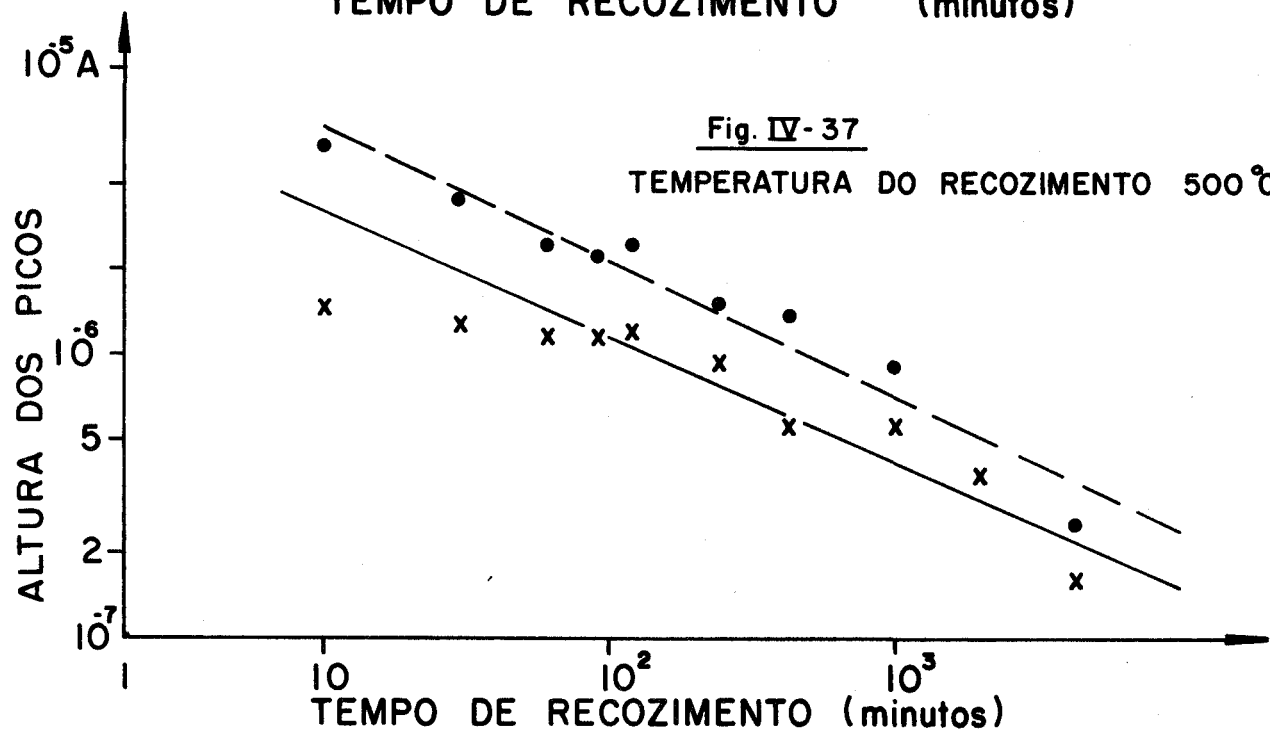


Fig. IV-38

DESTRUIÇÃO TÉRMICA DAS ARMADILHAS DEVIDO AOS PRIMEIROS RECOZIMENTOS.

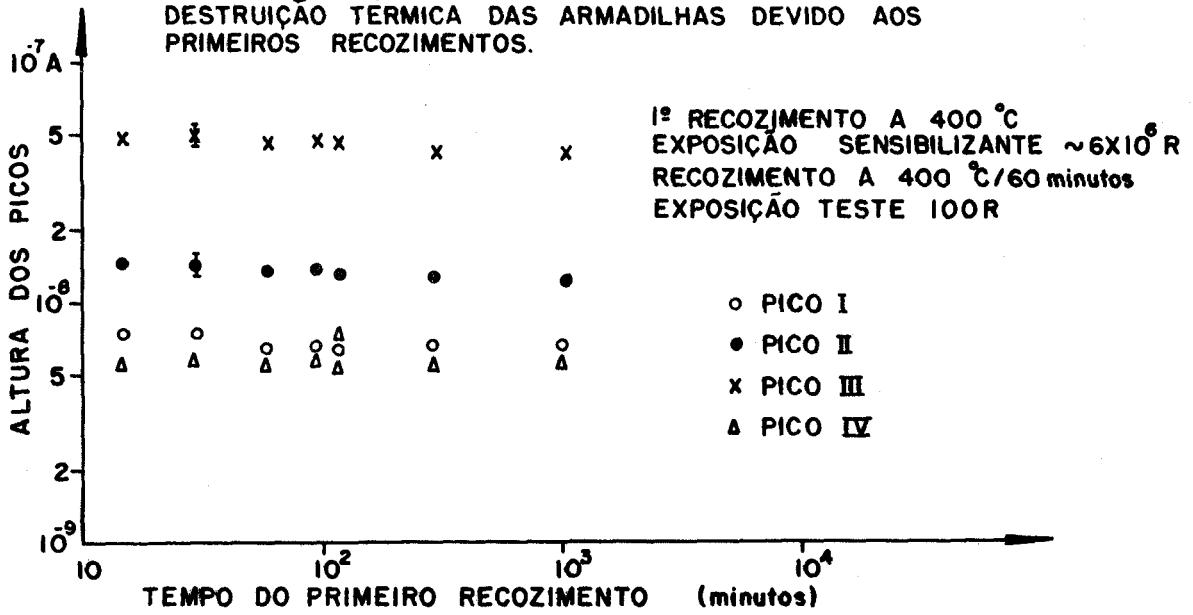
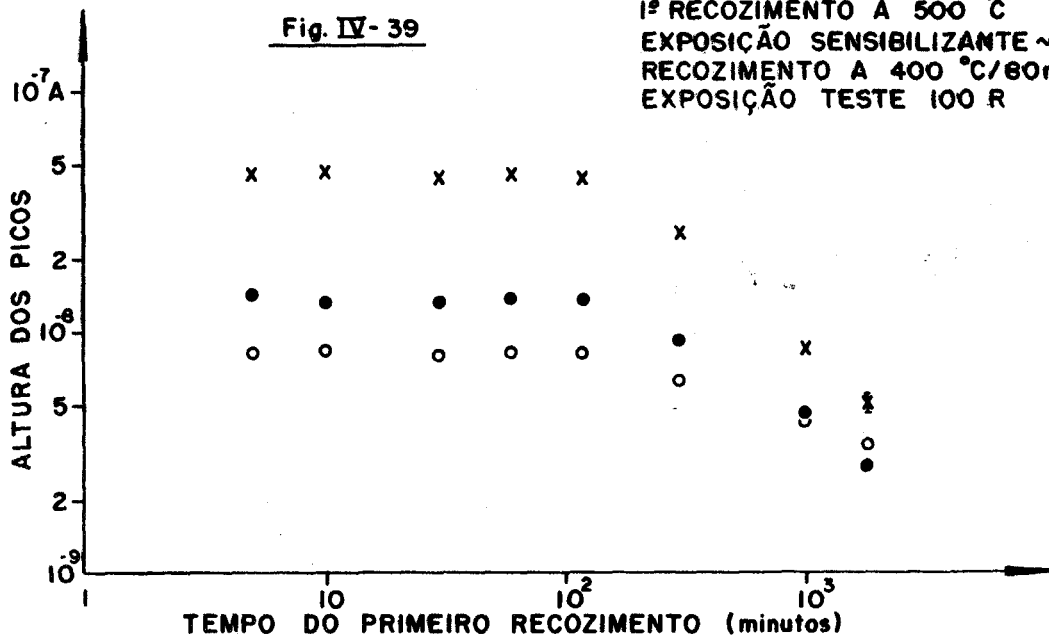


Fig. IV-39

1º RECOZIMENTO A 500 °C
EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE ~6X10⁶ R
RECOZIMENTO A 400 °C/80 minutos
EXPOSIÇÃO TESTE 100 R



Nota-se, nesse caso, que a sensibilidade da fluorita não decaiu quando o primeiro recozimento foi feito a 400°C . Isso mostra que o primeiro recozimento realizado na fluorita virgem não destrói a sensibilidade da mesma de forma permanente, ou seja, uma irradiação de $\sim 7 \times 10^6 \text{R}$ pode recuperá-la. No caso do primeiro recozimento ter sido realizado a 500°C , fig. IV-39, nota-se que a sensibilidade permanece aproximadamente constante quando o tempo de recozimento é inferior a 120 minutos, mas que decai para tempos de recozimentos maiores. Poder-se-ia dizer que nessa temperatura os fenômenos de difusão e de hidrólise já começam a ocorrer e destroem a sensibilidade da fluorita, como sugerido por Fleming³³⁾, para o CaF_2 , e por Stoebe³⁴⁾ e por Nakajima³⁵⁾ para o LiF.

As figuras seguintes, IV-40 e IV-41, ilustram o efeito dos recozimentos de 1 e de 24 horas como função da temperatura desses recozimentos sobre a sensibilidade da fluorita. Utilizaram-se como exposição teste os valores 10^3R (γ de ^{137}Cs) e de $\sim 10^7 \text{R}$ (γ da piscina do reator). Nota-se que, para as duas exposições testes, a sensibilidade da fluorita decai com o aumento da temperatura do recozimento. Entretanto, a queda é mais acentuada quando a exposição teste é 10^3R . Nota-se que quando os recozimentos são feitos a temperaturas acima de 500°C durante 24 horas a sensibilidade TL da fluorita à radiação é praticamente destruída.

Na fig. IV-42, podem-se ver as razões entre a altura do pico III quando a exposição teste foi $\sim 10^7 \text{R}$ e a altura do pico III para a exposição 10^3R e, analogamente, as razões para o pico II.

Observa-se que essas razões cresceram quando a temperatura do recozimento aumentou e também quando o tempo de recozimento aumentou de 1 para 24 horas.

As experiências descritas neste item demonstraram que os recozimentos à temperatura de 500°C durante intervalos de tempo superiores a duas horas diminuem de forma permanente a sensibilidade TL da fluorita para

EFEITO DA TEMPERATURA DO RECOZIMENTO SOBRE A SENSIBILIDADE DA FLUORITA VIOLETA,

Fig. IV-40

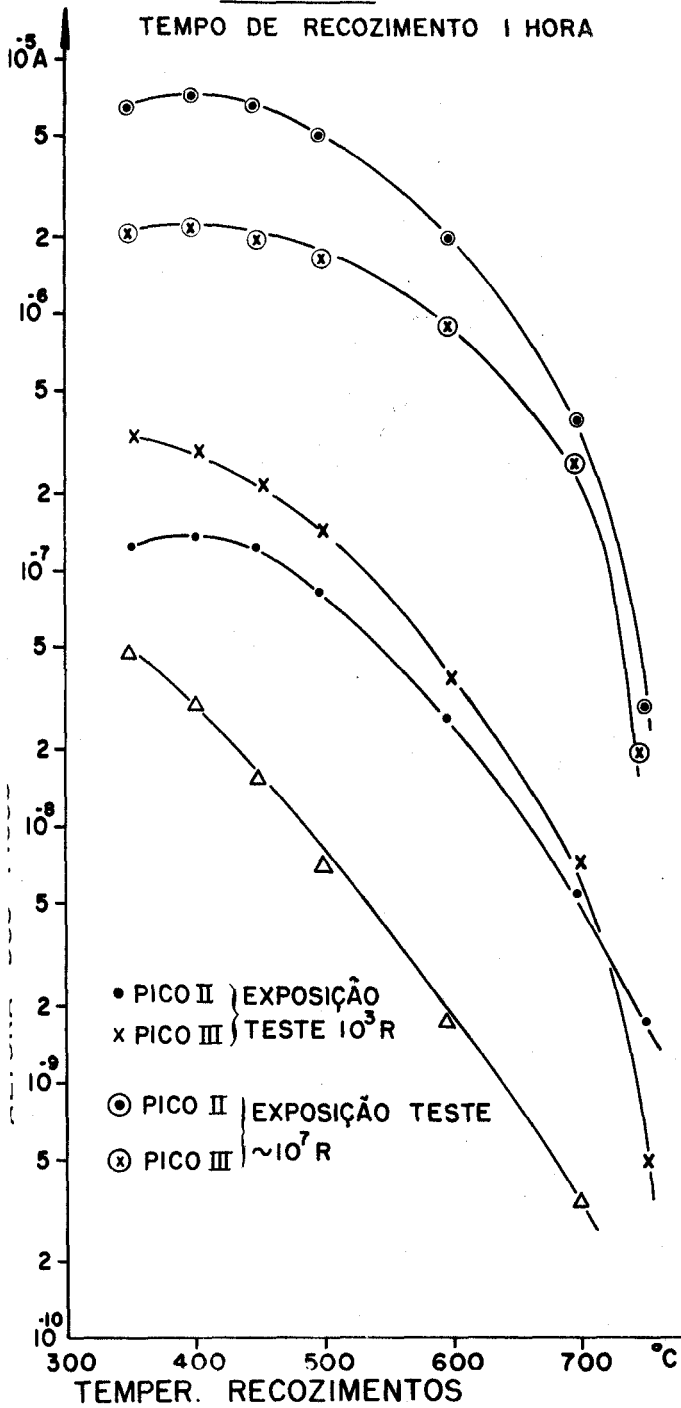


Fig. IV-41

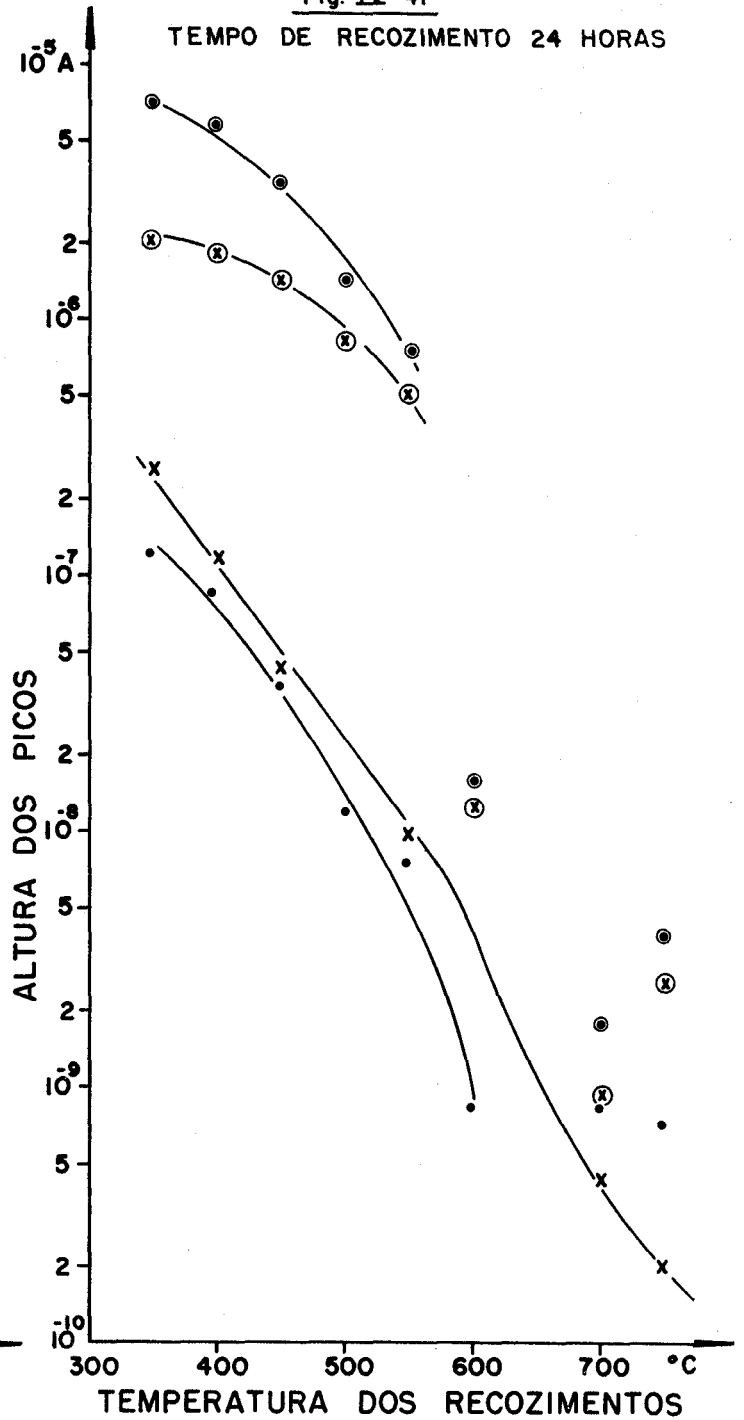
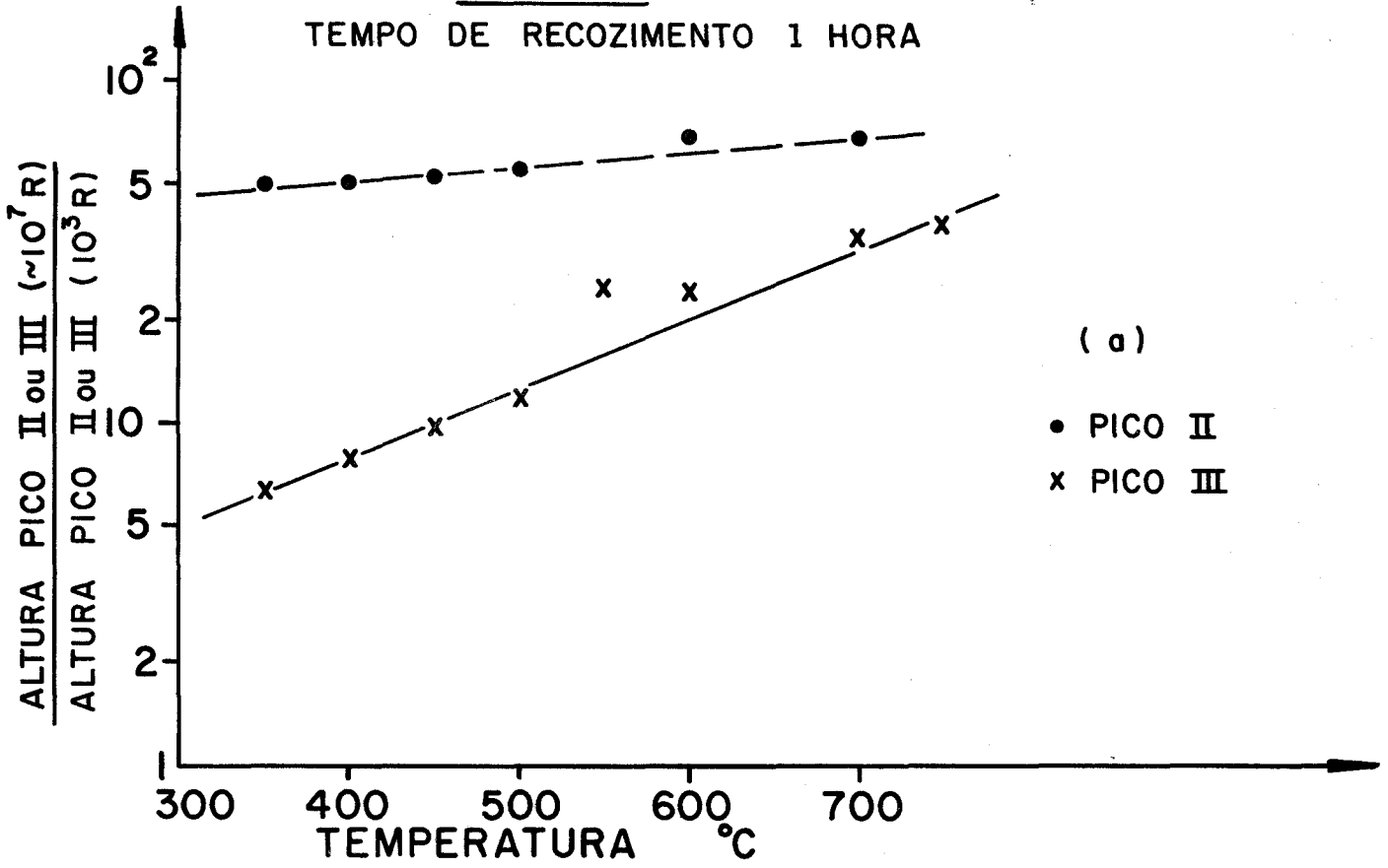


Fig. IV- 42

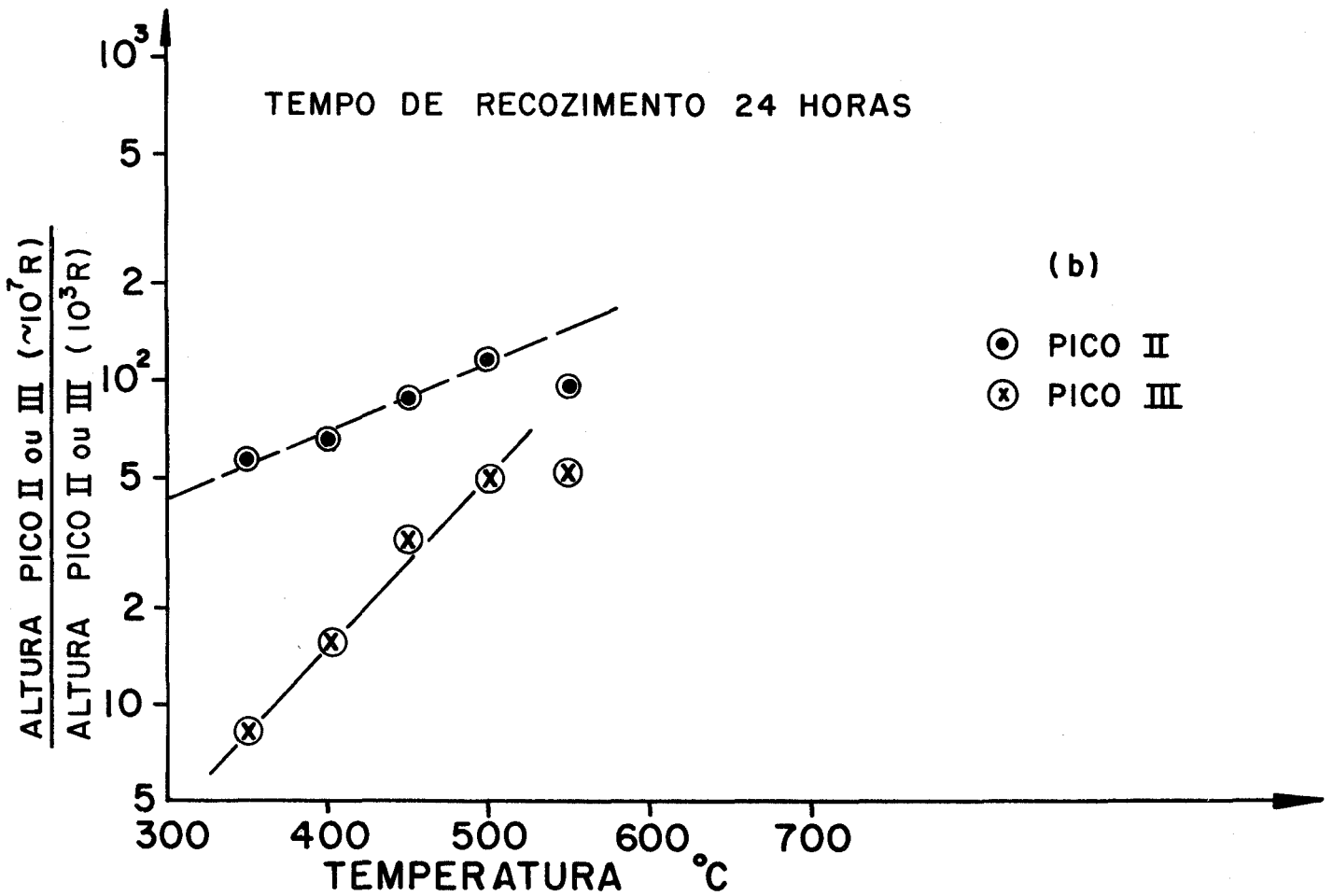
TEMPO DE RECOZIMENTO 1 HORA



(a)

• PICO II
x PICO III

TEMPO DE RECOZIMENTO 24 HORAS



(b)

⊙ PICO II
⊗ PICO III

novas irradiações. Todavia, essa destruição independe da exposição teste. As razões acima mencionadas, ou seja,

$$\frac{\text{altura do pico III } (\sim 10^7 R)}{\text{altura do pico III } (10^3 R)} \quad \text{e, analogamente,}$$

$$\frac{\text{altura do pico II } (\sim 10^7 R)}{\text{altura do pico II } (10^3 R)}$$

já normalizam esse efeito da destruição térmica da sensibilidade. A sua dependência com a temperatura não pode, pois, ser atribuída a uma destruição das armadilhas (ou centros de luminescência) pelos recozimentos. Poder-se-ia interpretá-las com o auxílio do modelo de competição de armadilhas proposto no item anterior da seguinte forma:

Os recozimentos em temperaturas mais elevadas esvaziam mais facilmente as armadilhas profundas. Quando se usa para exposição teste o valor $\sim 10^7 R$, mede-se o número total de armadilhas rasas. Então, o fato das armadilhas profundas estarem vazias não interfere nessa medida. Quando a sensibilidade é medida utilizando-se $10^3 R$ como exposição teste, então a competição entre as armadilhas III, por exemplo, e as profundas interfere no processo, diminuindo a altura do pico III como função da temperatura do recozimento, causando então o aumento observado da razão $\frac{\text{altura do pico III } (\sim 10^7 R)}{\text{altura do pico III } (10^3 R)}$. Fato similar ocorre para o pico II.

CAPÍTULO V

RESPOSTA TL DA FLUORITA À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Depois de submetidos a uma exposição elevada da radiação β ou γ e a um recozimento tal que os centros profundos* não fiquem completamente vazios, quase todos os fósforos podem fornecer uma resposta TL quando excitados por luz ultravioleta^{5) 6) 19) 20) 22) 26) 36)}.

Os fósforos têm sido utilizados como dosímetros da radiação ultravioleta^{19) 36) 37)} e algumas tentativas foram realizadas no sentido de se entender o fenômeno da TL fotoestimulada^{6) 20) 22)}.

Várias propriedades da fluorita violeta e também das fluoritas verde e amarela, procedentes de Criciúma, foram investigadas, visando à aplicação desses fósforos à dosimetria ultravioleta e também à compreensão do mecanismo da excitação TL por essa radiação.

Como foi visto no Capítulo anterior, as amostras de fluorita virgem possuem a "dose natural" de radiação. É, pois, necessário somente submetê-la a um primeiro recozimento adequado que não esvazie totalmente os centros profundos para que a mesma apresente TL fotoestimulada.

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas recozendo-se a fluorita virgem durante tempos e a temperaturas diversas, como se verá à medida que as experiências forem sendo apresentadas.

Para simplificar, a exposição será dividida em tópicos.

* Por centro profundo entende-se uma armadilha com uma carga capturada, que só se libera quando o fósforo atinge a temperatura aproximada de 600°C. O conjunto funciona como um "centro de cor", já que absorve luz. Pode ou não corresponder a uma armadilha TL.

a) Resposta TL da fluorita ao aclaramento total

Foram utilizadas amostras de fluorita violeta AI virgem, submetidas aos seguintes recozimentos: 90 minutos a 400°C (AI 400); 15 minutos a 520°C seguidos de 62 minutos a 400°C (AI 520); e 15 minutos a 600°C e logo depois 60 minutos a 400°C (AI 600); de fluorita amarela recozida a 400°C durante 90 minutos (AA 400) e a 520°C durante 15 minutos, seguidos de 62 minutos a 400°C (AA 520); de fluorita verde recozida a 400°C durante 90 minutos (AV 400). As notações acima identificarão os tratamentos térmicos a que as várias amostras foram submetidas nas diversas experiências. Os números correspondem à temperatura do primeiro recozimento.

Todas as amostras foram expostas a vários aclaramentos totais de luzes de comprimentos de onda iguais a 365 nm e a 249 nm.

As alturas dos vários picos de emissão TL em função do aclaramento total podem ser vistas nas figs. V-1, 2, 3, 4 e 5 para a fluorita violeta, V-6 e 7 para a fluorita amarela e V-8 e 9 para a fluorita verde. Em todas as figuras, observa-se que as alturas dos picos TL crescem a princípio linearmente como função do aclaramento total, passam por uma região de sublinearidade, atingem um máximo e decrescem em seguida.

A resposta TL à luz tem sido interpretada como devido à transferência de cargas capturadas nos centros profundos para as armadilhas TL rasas, que serão esvaziadas durante a próxima leitura TL. Considera-se, ainda, como efeito da luz ultravioleta, o esvaziamento das armadilhas rasas. O modelo apresentado por Okuno e Watanabe²⁰⁾ prevê que a resposta TL ao aclaramento total deve no início aumentar linearmente como função do aclaramento total, atingir uma região de equilíbrio e decrescer em seguida.

Comparando-se as diversas figuras, podem-se observar mais fatos relacionados com o efeito do comprimen-

to de onda da luz incidente, do recozimento e das diferentes amostras de fluorita utilizadas.

Primeiramente, utilizou-se a mesma amostra de fluorita violeta AI 400 e luzes de comprimentos de onda iguais a 249 nm (banda passante 5,2 nm e 22,2 nm) e a 365 nm (banda passante 1,5 nm e 22,2 nm).

Observou-se, como se pode ver nas figs. V-1 e 2, que as regiões lineares das curvas correspondentes ao pico III se estendem até um aclaramento total de $\sim 10^{-2}$ wattseg/cm², mas o máximo atingido, quando se ilumina com luz de 249 nm, é maior do que o alcançado quando a luz incidente é de 365 nm; o início do decréscimo também difere para as duas curvas; no caso da luz incidente ter 249 nm, observa-se uma queda da resposta TL a partir de 5×10^{-1} wattseg/cm², enquanto que, para a luz de 365 nm, esta só é notada para aclaramentos totais maiores do que 10 wattseg/cm². Para o pico II ocorre fato semelhante, enquanto que o pico I começa a decrescer para aclaramentos totais menores se a luz incidente é de 365 nm.

Em seguida, repetiu-se a experiência acima, mas utilizando-se amostras de fluorita violeta AI 520. Observando-se as várias curvas, pode-se notar que elas apresentam a mesma forma, ou seja, crescem, atingem um máximo e decrescem em seguida, mas vê-se que as alturas dos picos são sistematicamente menores do que as obtidas quando se utiliza a fluorita AI 400 e também que os aclaramentos totais, para os quais as alturas dos picos começam a decair, são diferentes:

$$\begin{array}{l} \lambda = 249 \text{ nm} \\ \lambda = 365 \text{ nm} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{pico I} = \sim 5 \times 10^{-1} \text{ wattseg/cm}^2 \\ \text{pico II} = \sim 1 \text{ wattseg/cm}^2 \\ \text{pico III} = \sim 1 \text{ wattseg/cm}^2 \\ \text{pico I} = \sim 2,5 \times 10^{-2} \text{ wattseg/cm}^2 \\ \text{pico II} = \sim 4,5 \times 10^{-1} \text{ wattseg/cm}^2 \\ \text{pico III} = \sim 10 \text{ wattseg/cm}^2. \end{array} \right.$$

Fig. V-1

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 249 nm
FLUORITA VIOLETA A I 400
RECOZIMENTO - 90 minutos a 400 °C

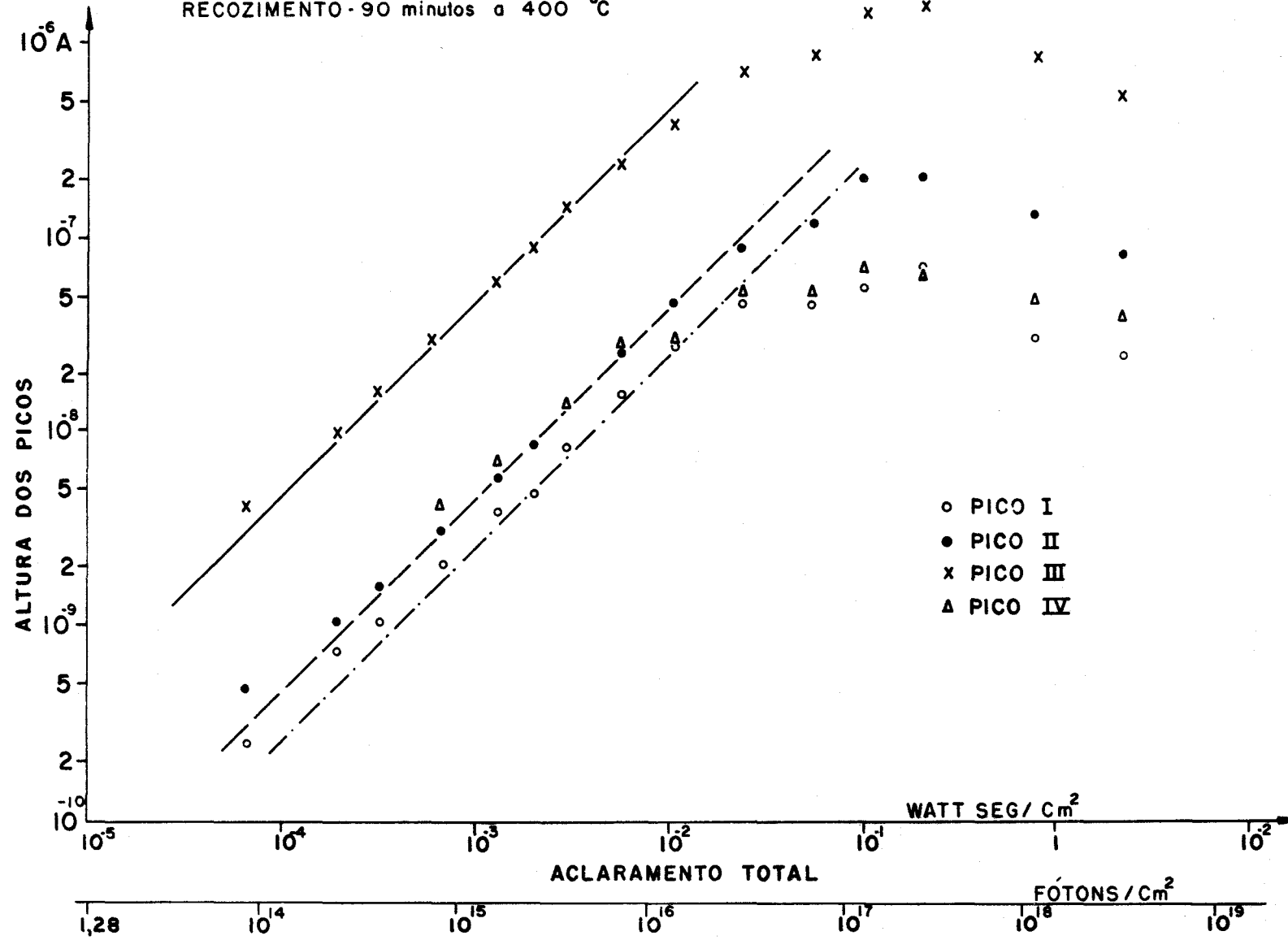


Fig. V-2

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 365 nm
FLUORITA VIOLETA AI-400.
RECOZIMENTO - 90 minutos a 400 °C

- PICO I
- PICO II
- x PICO III
- △ PICO IV

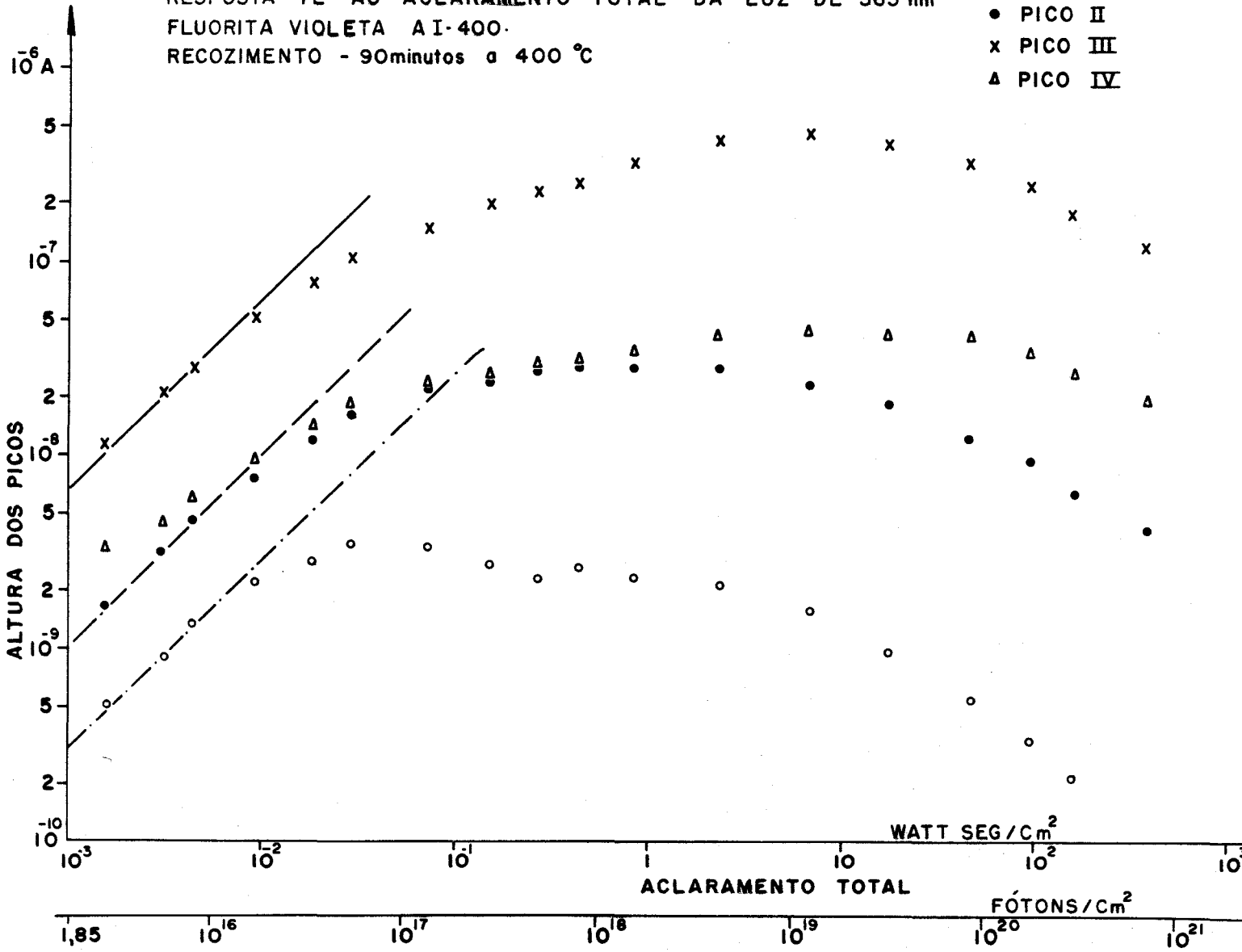


Fig. V-3

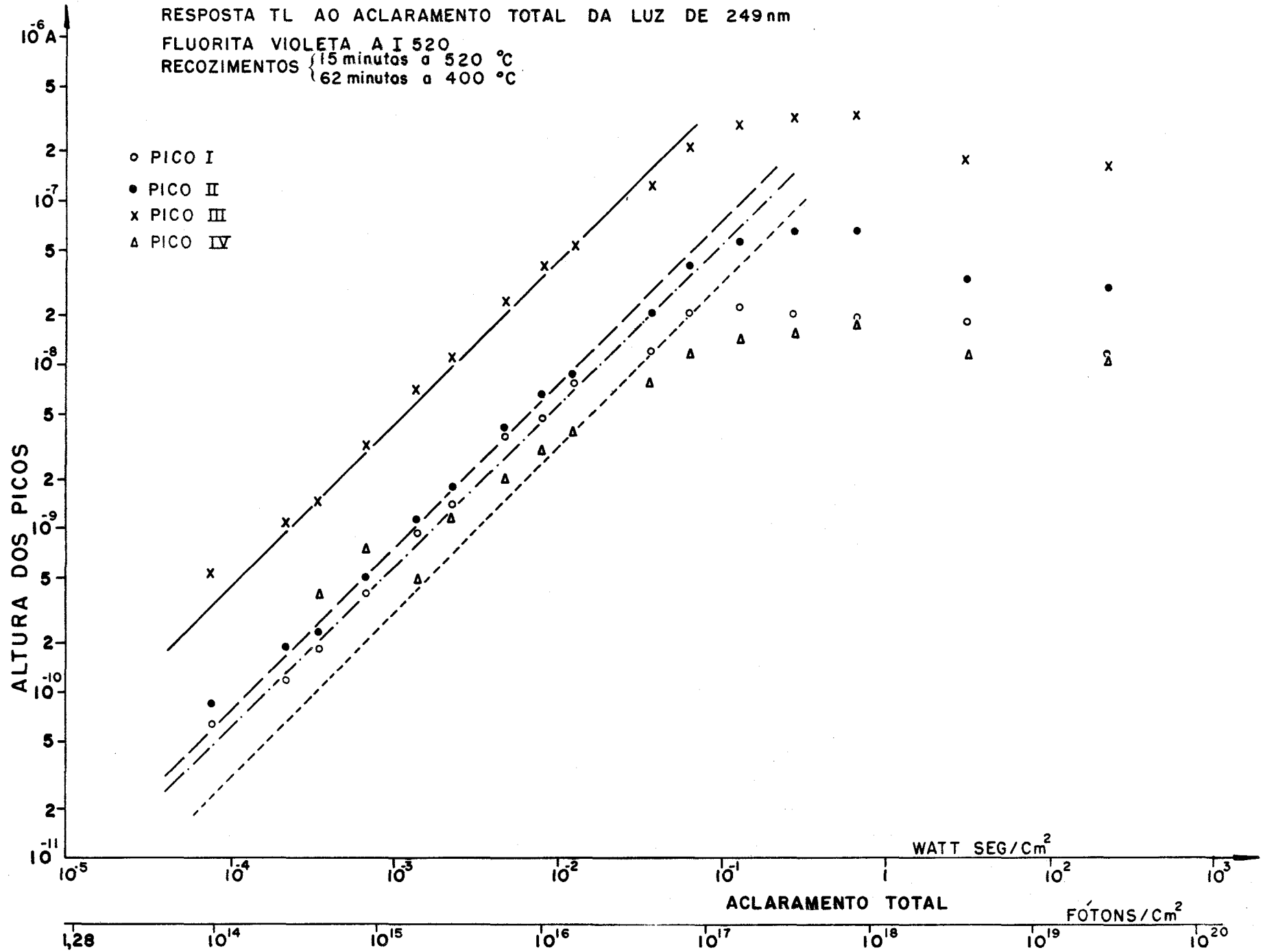


Fig. V-4

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 365 nm

FLUORITA VIOLETA A I 520 - RECOZIMENTOS { 15 minutos a 520 °C
62 minutos a 400 °C

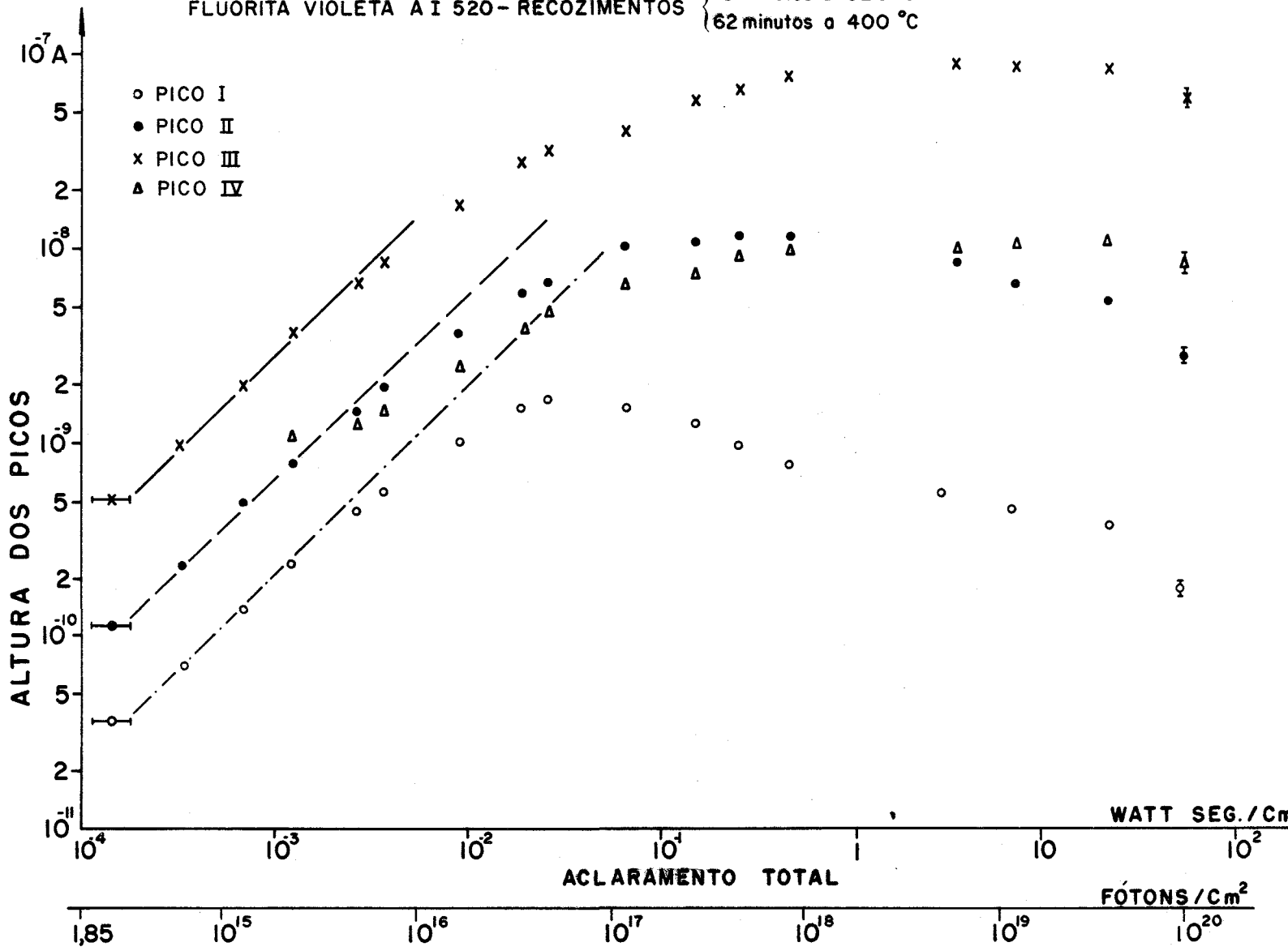
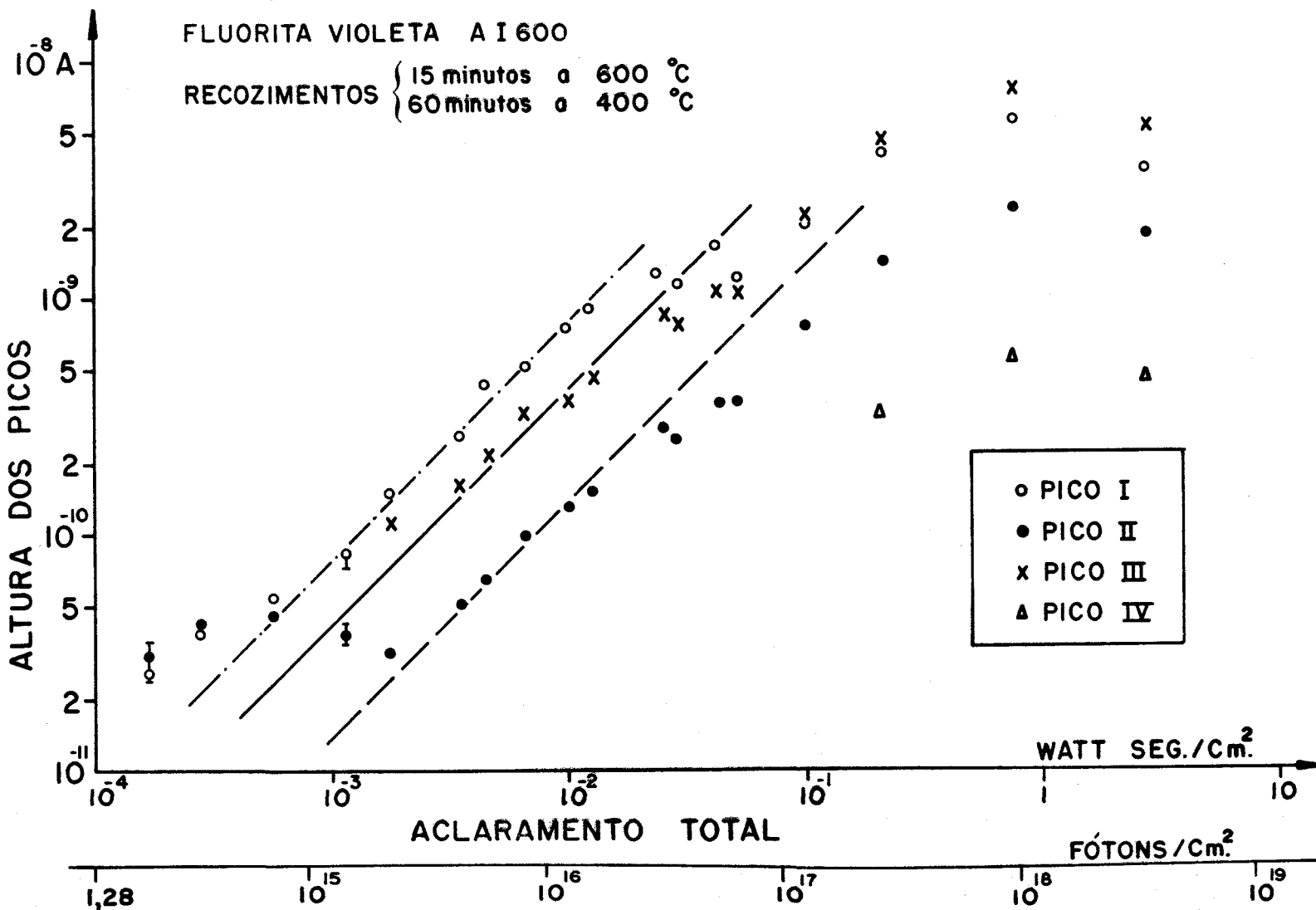


Fig.V-5

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 249nm

FLUORITA VIOLETA A I 600

RECOZIMENTOS { 15 minutos a 600 °C
60 minutos a 400 °C



A fig. V-5 mostra as curvas de resposta TL da fluorita AI 600 ao aclaramento total com luz de 249 nm. Como se pode ver pelo gráfico, as medidas abaixo de 10^{-3} wattseg/cm² são muito imprecisas, mas pode-se notar um comportamento análogo do fósforo, ou seja, há uma região linear, depois uma sublinearidade, um máximo, seguido de uma queda. Esta inicia-se em 1 wattseg/cm² para o pico III.

As respostas TL da fluorita amarela ao aclaramento total de luz de 365 nm podem ser vistas nas figs. V-6 e 7 para os recozimentos a 400°C, AA 400 e a 520°C AA 520.

Nota-se, comparando-se as figs. V-6 com V-2 e V-7 com V-5, que a fluorita amarela é bem menos sensível à luz do que a fluorita violeta; que a fluorita amarela recozida a 400°C, AA 400 é mais sensível à luz do que a recozida a 520°C, AA 520.

As respostas TL fotoestimuladas de fluorita verde AV 400 em função do aclaramento total de luzes de 249 nm e 365 nm são apresentadas nas figs. V-8 e V-9.

Novamente, observa-se que as curvas apresentam uma região linear, atingem um máximo e decrescem em seguida. Também se nota que o valor máximo atingido é maior quando a luz é de 249 nm, como no caso da fluorita violeta.

Comparando-se a fig. V-8 com a V-1 e a fig. V-9 com as figs. V-2 e V-6, pode-se verificar que a fluorita verde é a mais sensível às luzes de 249 nm e 365 nm. Fato similar foi observado por Sunta no estudo da fluorita da Índia, segundo o qual a fluorita de coloração verde se apresentou mais sensível à radiação UV²²⁾.

Como fatos mais importantes referidos neste item, podem-se destacar:

- 1) as curvas de resposta TL das fluoritas amarela, verde e violeta, ao aclaramento total com luzes de 249 nm e 365 nm, crescem no início linearmente como

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 365nm
 FLUORITA AMARELA AA 400-RECOZIMENTO 90 minutos a 400 °C

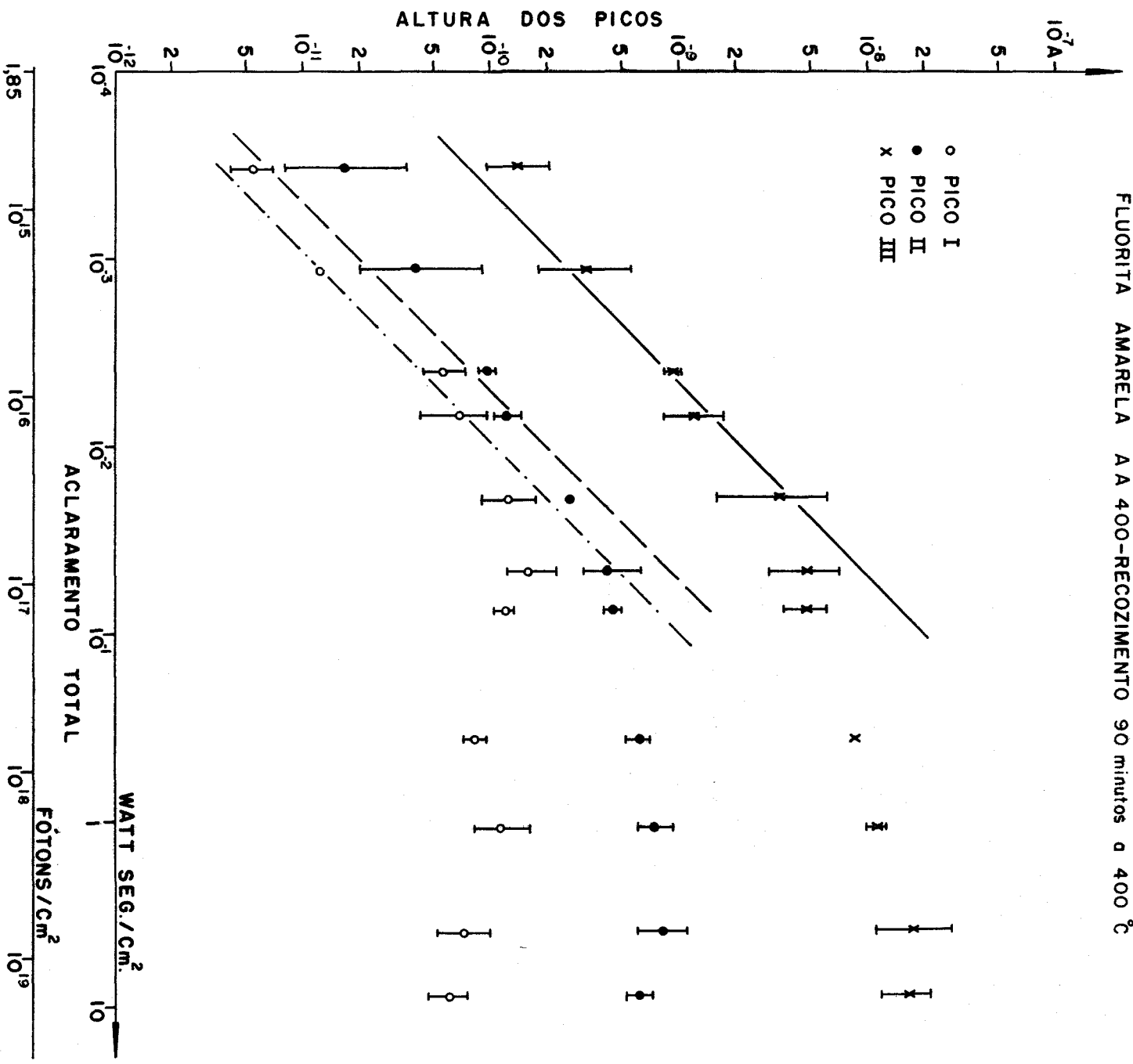


Fig.V-7

CURVA DE RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 365 nm
FLUORITA AMARELA AA 520

RECOZIMENTOS { 15 minutos a 520 °C
 { 62 minutos a 400 °C

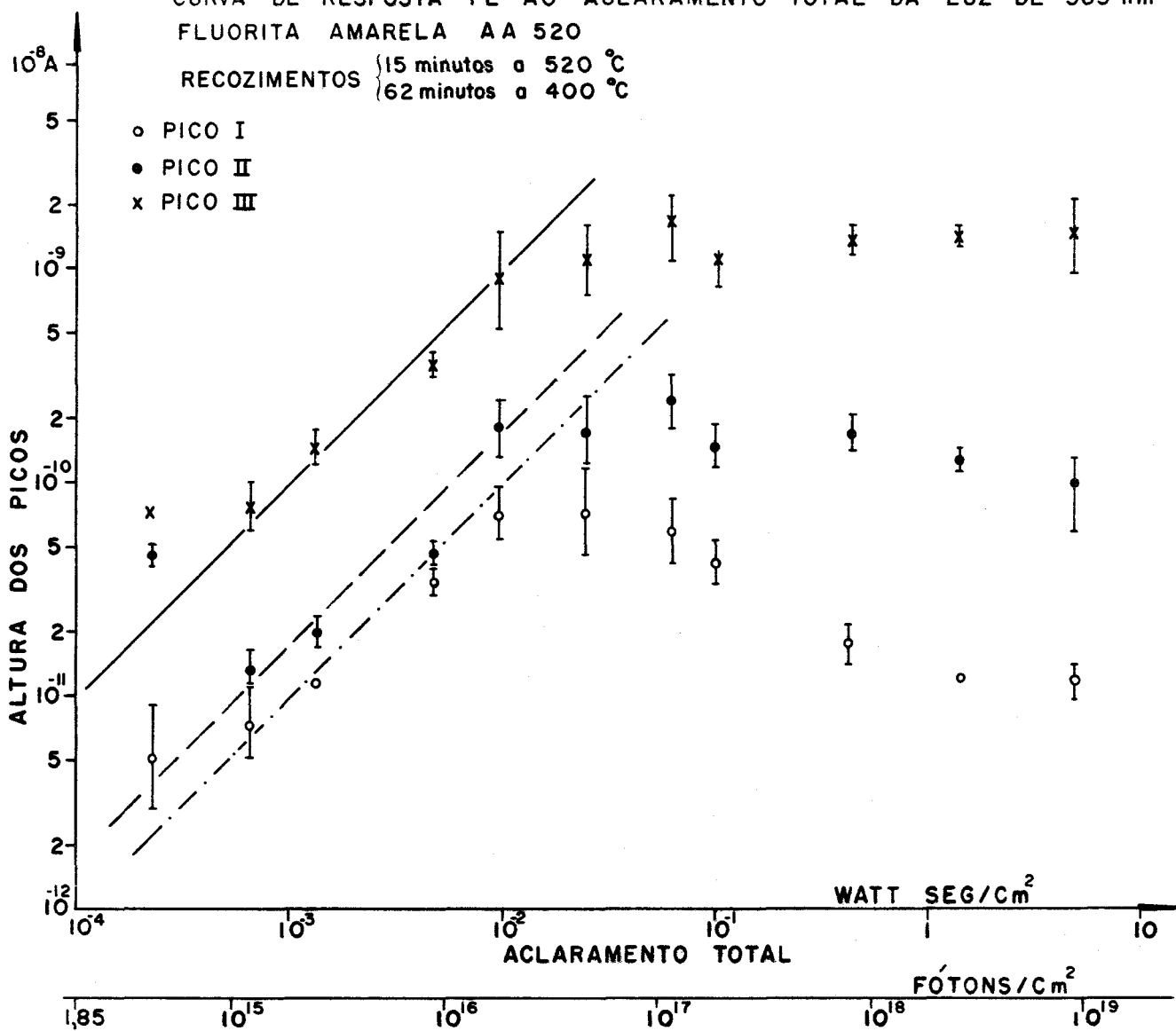
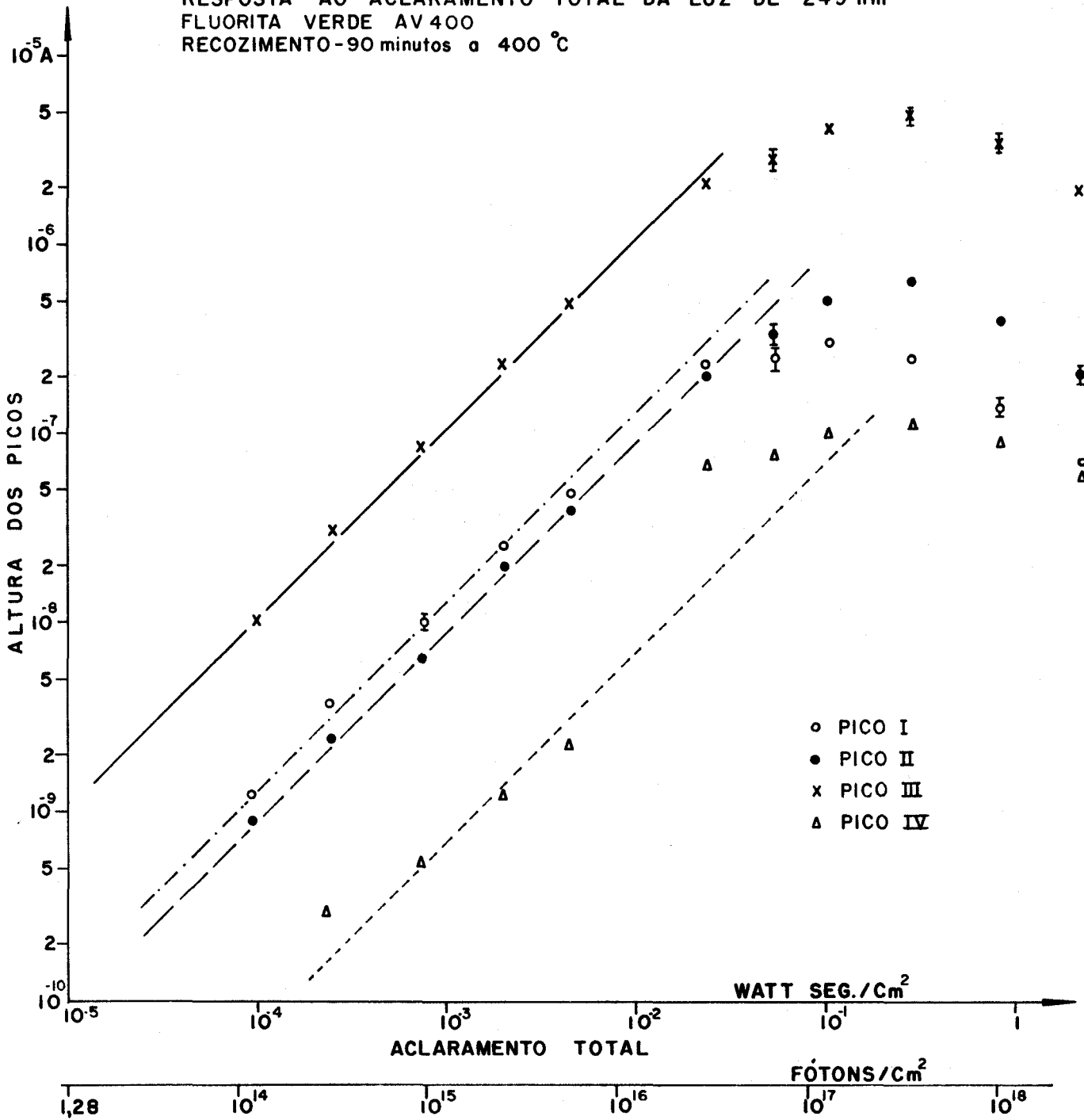


Fig. V-8

RESPOSTA AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 249 nm
FLUORITA VERDE AV 400
RECOZIMENTO - 90 minutos a 400 °C



função do aclaramento total, passam por uma região de sub-linearidade, atingem um máximo e decrescem em seguida;

2) esses fatos podem, ao menos qualitativamente, ser explicados pelo modelo proposto por Okuno e Watanabe²⁰⁾, segundo o qual a luz transfere cargas já capturadas nos centros profundos para armadilhas mais rasas, e ao mesmo tempo libera cargas das armadilhas rasas. O número de armadilhas rasas preenchidas para cada aclaramento total resulta, pois, da diferença entre o número de cargas capturadas e retiradas das mesmas por aquela quantidade de luz. Esse número determina a resposta TL à quele aclaramento total;

3) a sensibilidade à luz decresce com a temperatura do primeiro recozimento;

4) a sensibilidade é diferente para os dois comprimentos de onda utilizados;

5) a fluorita de coloração verde é a mais sensível à luz, vindo em seguida a fluorita violeta e depois a amarela;

6) a região de linearidade praticamente independe do λ utilizado e também do tratamento térmico a que a fluorita é submetida, se o aclaramento total é expresso em wattseg/cm².

b) Efeito da radiação ultravioleta sobre uma amostra previamente exposta à radiação X

O modelo descrito para explicar o mecanismo da TL fotoestimulada prevê que a exposição à luz esvazia os centros profundos do fósforo, transferindo as cargas para armadilhas mais rasas. Prevê também que a luz esvazia as armadilhas rasas. O número de cargas liberadas das armadilhas III, por exemplo, por um aclaramento total é proporcional ao número de cargas já capturadas nas armadilhas III, antes da iluminação do fósforo.

Nas experiências descritas no item a), utilizaram-se amostras de fluorita que foram recozidas antes de serem expostas à luz. Esses recozimentos esvaziaram as armadilhas rasas e a luz foi, então, preenchendo essas armadilhas, até que, para um dado aclaramento total, o processo de esvaziamento das armadilhas rasas começou a dominar e a resposta TL decresceu.

Considere-se, agora, uma amostra de fluorita submetida aos mesmos recozimentos, irradiada com raios X e logo a seguir exposta à luz. A irradiação com raios X preenche parcialmente as armadilhas rasas, além de, provavelmente, aumentar o número de cargas capturadas nos centros profundos. A luz encontra, assim, uma outra distribuição de cargas no cristal, sobre a qual passa a agir. O número de armadilhas rasas esvaziadas por um certo aclaramento total deve ser maior neste caso. Em consequência, a resposta TL deve ser menor do que a correspondente à soma das respostas TL aos raios X e àquele aclaramento total (supõe-se que o número de cargas a mais capturadas pelos centros profundos não interfere no processo). Para se observar tal fato, realizaram-se as seguintes experiências: duas amostras de fluorita violeta AI 520 foram irradiadas, uma com 40R e a outra com 460R da radiação X. A primeira exposição torna o pico III aproximadamente da mesma altura que a máxima alcançada pelo pico III na curva de resposta TL ao aclaramento total ($\lambda = 365$ nm, fig. V-4). A outra torna-a 10 vezes maior*. Em seguida, as amostras foram expostas a vários aclaramentos totais de luz de 365 nm. As respostas TL foram medidas e os resultados podem ser vistos nas figs. V-10 e V-11.

Na fig. V-10 nota-se que a altura do pico III

* A altura do pico III em resposta à exposição de 460R da radiação X é, aproximadamente, 25 vezes menor do que a correspondente à dose natural.

Fig V-10

ESVAZIAMENTO ÓTICO DAS ARMADILHAS

FLUORITA VIOLETA A I 520: RECOZIMENTOS

15 minutos a 520 °C
62 minutos a 400 °C

EXPOSIÇÃO PRÉVIA: 40R DA RADIAÇÃO X

$\lambda = 365 \text{ nm}$

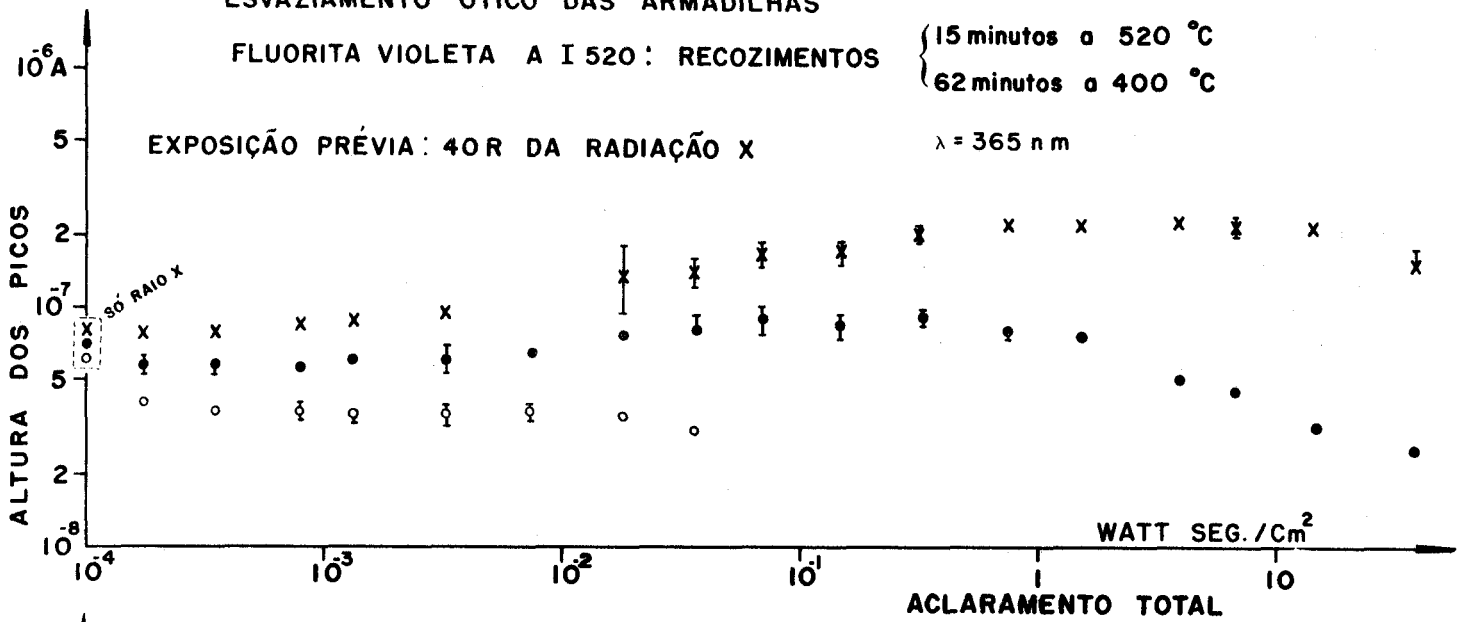


Fig. V-11

EXPOSIÇÃO PRÉVIA: 460 R DA RADIAÇÃO X

$\lambda = 365 \text{ nm}$

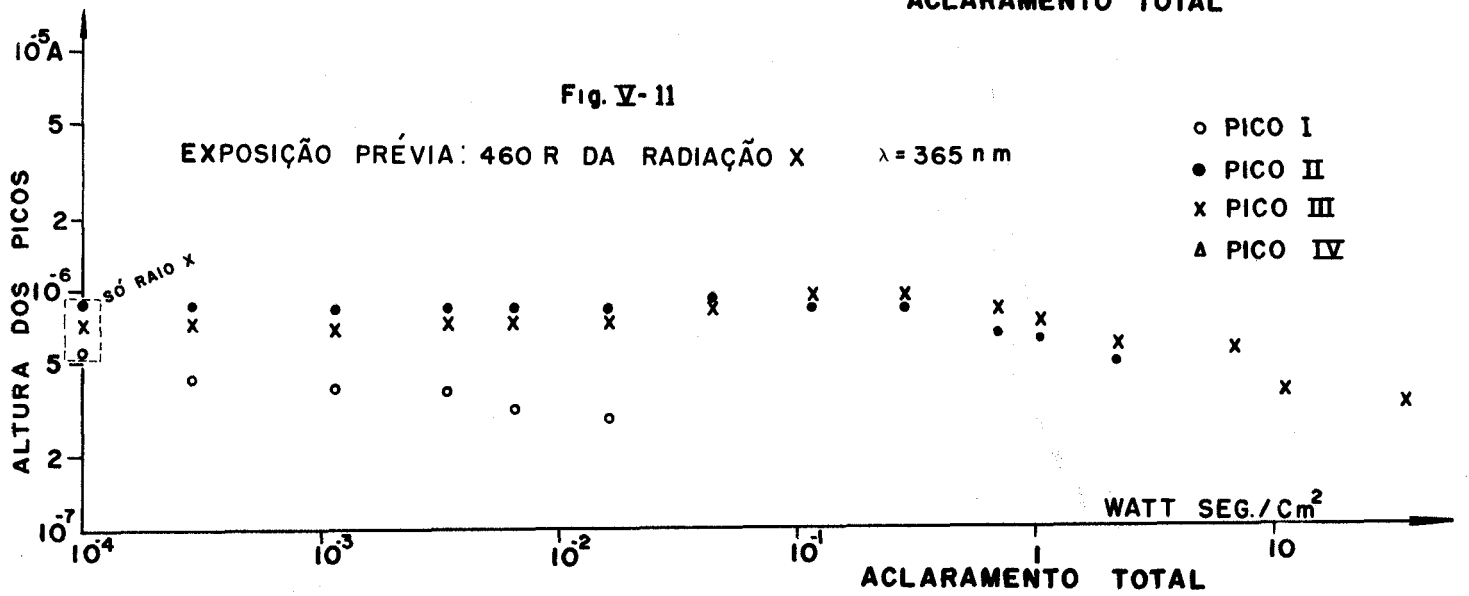
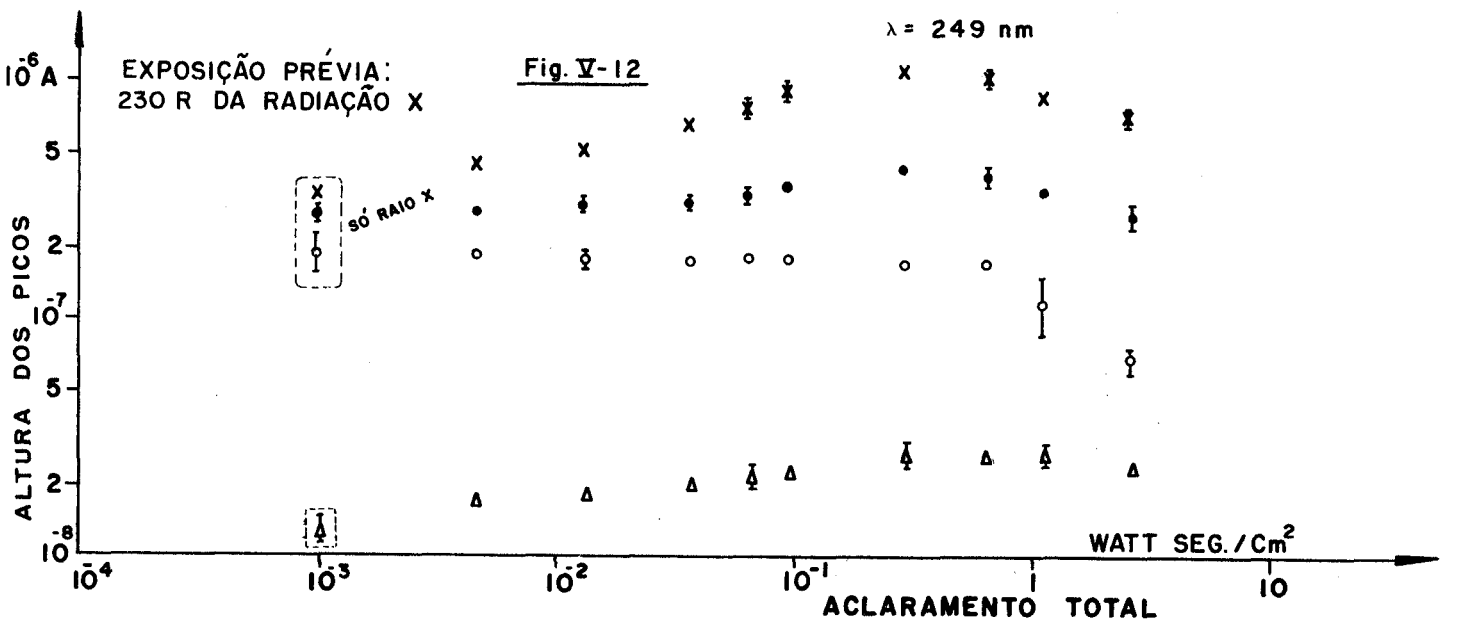


Fig. V-12

EXPOSIÇÃO PRÉVIA:
230 R DA RADIAÇÃO X

$\lambda = 249 \text{ nm}$



vai crescendo lentamente e, para um aclaramento total de 1 wattseg/cm^2 , atinge um valor máximo e decai a partir de 10 wattseg/cm^2 . Fato similar ocorre para o pico II, mas para este o aumento é menor e de mais difícil observação.

Na fig. V-11, em que a exposição aos raios X tornou a altura do pico III dez vezes maior, ainda se nota um aumento na altura do pico III. Para o pico II não foi notado esse aumento. Todavia, é conveniente lembrar que o pico II atinge, quando iluminado com luz de 365 nm , uma altura máxima de $1,1 \times 10^{-8} \text{ A}$ e, com a exposição de 460R de raios X, esta se torna $8,7 \times 10^{-7} \text{ A}$, portanto, 80 vezes maior, o que dificulta a observação de um possível aumento.

Observa-se, ainda, na fig. V-10, que o início do decréscimo das alturas dos picos dá-se aproximadamente com o mesmo aclaramento total que na fig. V-4, em que a amostra foi somente exposta à radiação ultravioleta. Já na fig. V-11, nota-se que o decréscimo da altura do pico III começa a ocorrer no aclaramento de $\sim 1 \text{ wattseg/cm}^2$, uma ordem de grandeza abaixo do que no caso das amostras sem irradiação X (fig. V-4).

Na fig. V-12 vê-se a curva de resposta TL ao aclaramento total de luz de 249 nm de uma amostra AI 520 irradiada previamente com 230R da radiação X. A altura do pico III correspondente a essa exposição é da mesma ordem de grandeza que o máximo atingido pela curva de resposta TL ao aclaramento total de uma amostra não irradiada (fig. V-3). Verifica-se que as alturas dos vários picos aumentam quando o aclaramento total cresce, atingem um máximo em $\sim 2 \times 10^{-1} \text{ wattseg/cm}^2$ e em seguida começam a decair. O decréscimo inicia-se num aclaramento total ligeiramente menor do que na curva da amostra não irradiada (aproximadamente duas vezes menor).

Os fatos experimentais observados para a fluorita com a exposição X de 460R podem ser explicados pe-

las previsões feitas no início do tópico. A exposição X modificou a distribuição de cargas no cristal, preenchendo um número significativo de armadilhas III. A luz de 365 nm, ao incidir sobre o cristal, ainda transferiu cargas dos centros profundos para as armadilhas III (observou-se um ligeiro aumento de altura do pico III como função do aclaramento total), mas o número de cargas liberadas dessas armadilhas foi maior (havia maior número de armadilhas III preenchidas). Dessa forma, o início do decréscimo da curva de resposta TL ao aclaramento total deslocou-se para valores menores deste último. Fato similar foi observado quando a luz incidente foi de 249 nm.

Quando a exposição X, de outro lado, foi de 40R, não se observou um deslocamento do início do decréscimo da curva em função do aclaramento total para valores menores deste último, fato esse que não foi explicado.

Cumprе salientar que existe uma probabilidade muito maior das armadilhas III serem preenchidas pela luz do que as armadilhas II, fato que não ocorre no caso da exposição aos raios X, em que as probabilidades são iguais. Outro fato interessante é que o efeito do esvaziamento das armadilhas rasas pela luz ocorre para os dois comprimentos de onda da luz incidente (365 nm e 249 nm).

Foi observado, também, que a luz pode esvaziar as armadilhas preenchidas pela dose natural, tendo-se conseguido reduzir a altura do pico natural a 1/7 do seu valor inicial. Essas experiências, todavia, foram realizadas utilizando-se a radiação solar e os valores dos aclaramentos totais não são conhecidos.

c) Dependência da resposta TL do comprimento de onda da luz incidente

Os resultados obtidos nas experiências descritas nos itens anteriores mostraram que as respostas TL da

fluorita à radiação UV de 249 nm e de 365 nm são diferentes. Por outro lado, verificou-se que para esses dois comprimentos de onda as respostas TL ao aclaramento total são lineares até $\sim 10^{-2}$ wattseg/cm².

Para se conhecer com mais pormenores a dependência da TL fotoestimulada do comprimento de onda da luz incidente, foram utilizadas duas amostras de fluorita violeta AI 400 e AI 520 e uma amostra de fluorita verde AV 400.

As respostas TL das várias amostras aos aclaramentos totais de 10^{-2} wattseg/cm² (fluorita violeta) e 5×10^{-3} wattseg/cm² (fluorita verde) foram medidas, variando-se o comprimento de onda da luz incidente de 200 nm a 400 nm (banda passante 5,2 nm). Os resultados podem ser vistos nas figs. V-13, 14 e 15, que apresentam as alturas dos vários picos de emissão TL em função da energia da radiação UV ou do comprimento de onda da luz incidente para as três amostras acima mencionadas.

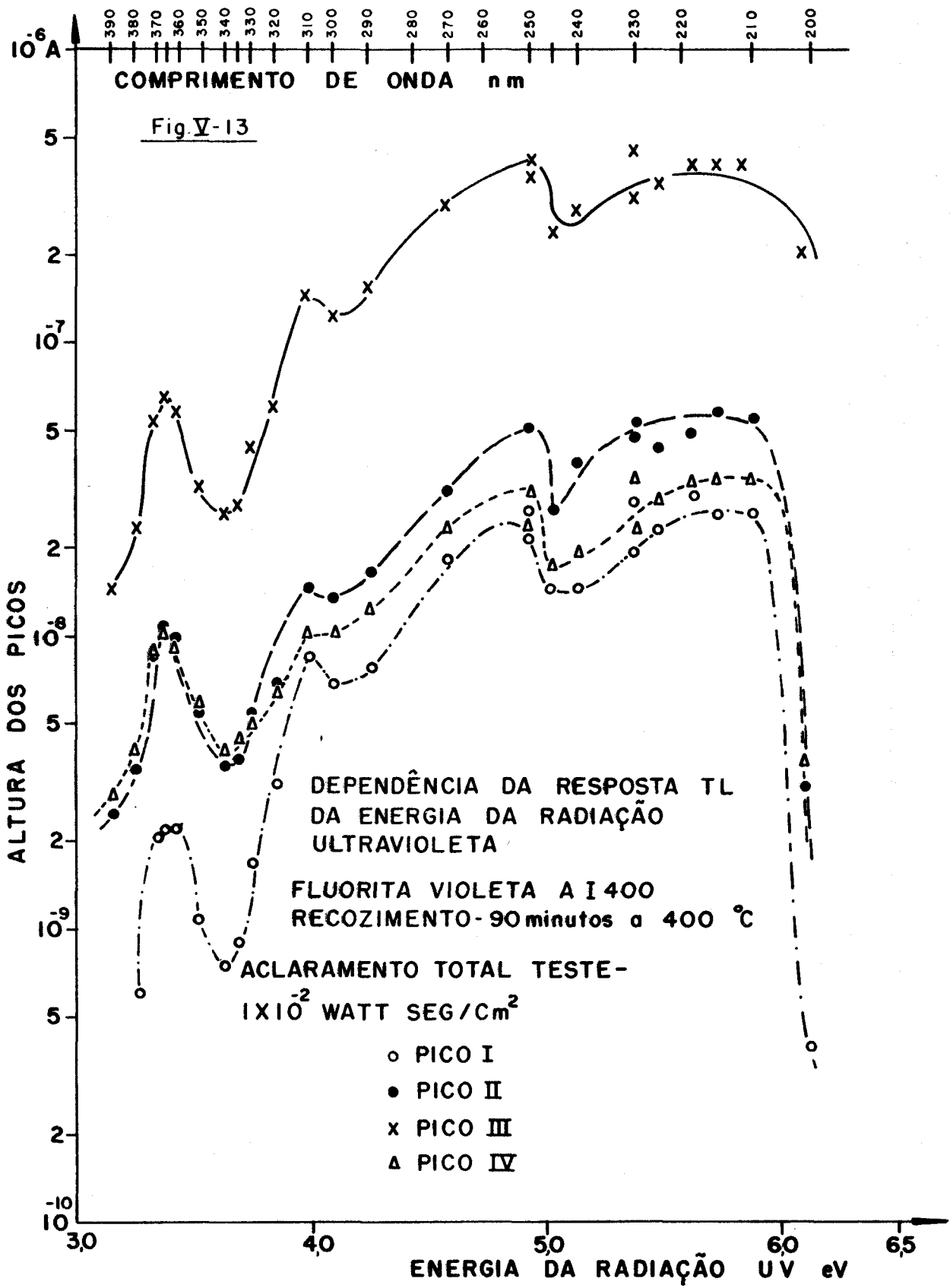
Nota-se, em todas as amostras, que a sensibilidade TL apresenta picos em 365, 310, 250 e 225 nm, sendo que os que aparecem em 225 e 250 nm são sistematicamente maiores do que os de 310 e 365 nm.

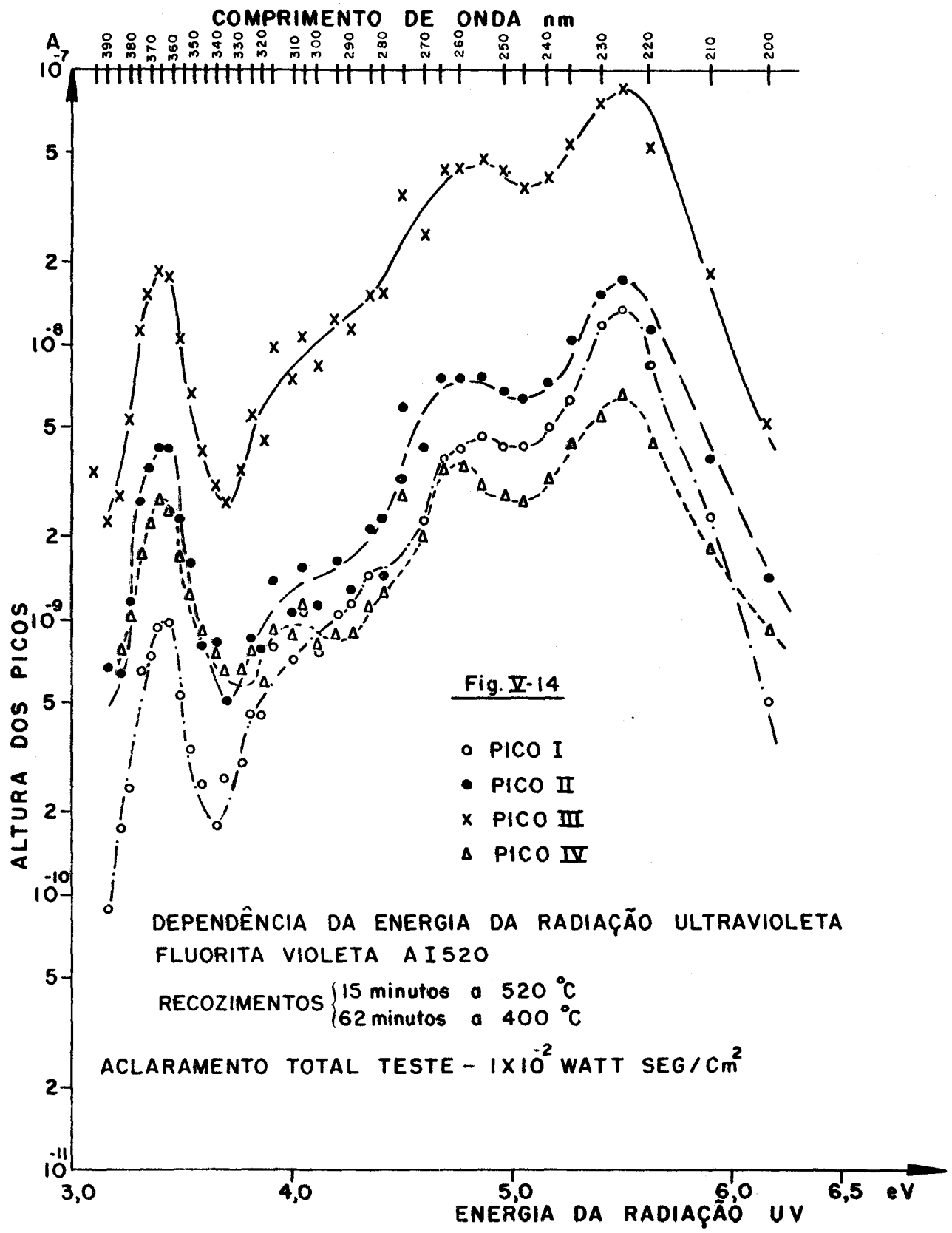
Comparando-se as curvas de resposta TL em função da energia da radiação UV para as duas amostras de fluorita violeta, nota-se que:

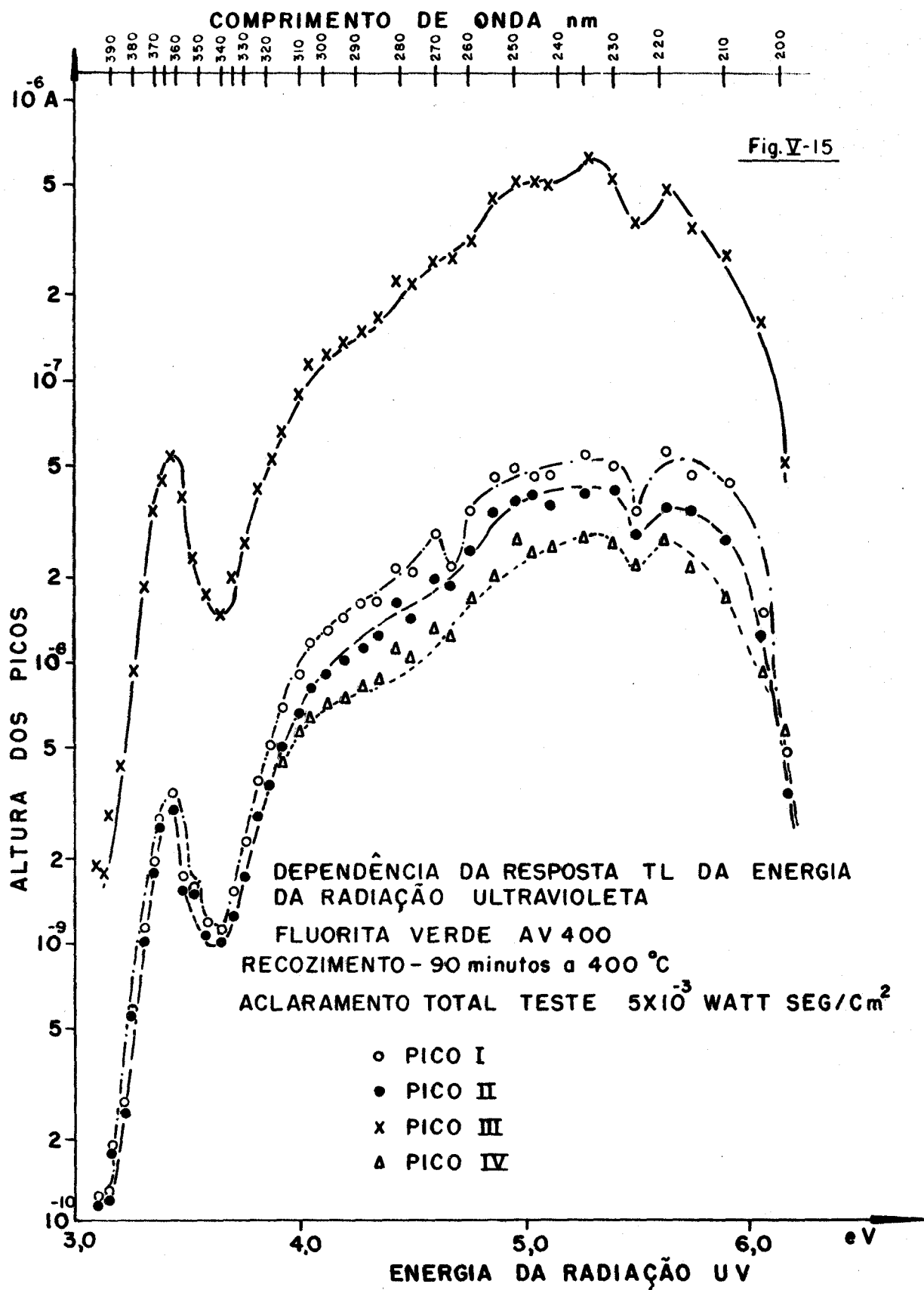
a) a sensibilidade à luz da amostra recozida a 520°C (AI 520) é sistematicamente menor do que a da amostra recozida a 400°C (AI 400) (cerca de 4 vezes);

b) a forma da curva da sensibilidade em função da energia difere para as duas amostras. Apesar de se notarem picos nos mesmos comprimentos de onda, as alturas relativas desses picos dependem do recozimento a que a fluorita foi submetida.

Comparem-se, agora, as respostas obtidas pelas fluoritas verde AV 400 e violeta AI 400. Nota-se que a sensibilidade da fluorita verde é maior do que a da







fluorita violeta (cerca de 1,5 vezes). Observa-se, também, que as alturas relativas dos picos da sensibilidade em função da energia da radiação UV diferem para as duas amostras.

Sunta³⁸⁾ mediu a resposta TL fotoestimulada da fluorita indiana em função do comprimento de onda da luz incidente no intervalo de 300 a 450 nm. Refere que recozeu a fluorita a 600°C, irradiou-a com 10^5 R da radiação γ do ^{60}Co e depois a recozeu novamente a 400°C, antes da iluminação. Observou que a sensibilidade TL apresenta máximos nos comprimentos de onda de 365 e 310 nm aproximadamente, valores similares aos encontrados com a fluorita brasileira.

McCullough et al.³⁷⁾, igualmente, utilizando a fluorita proveniente da Bélgica, mediram a curva de resposta TL fotoestimulada em função do comprimento de onda da luz incidente. Entretanto, observaram um máximo em 300 nm aproximadamente, uma resposta que foi quase nula para comprimento de onda acima de 340 nm e sempre crescente entre 290 e 250 nm, mostrando que a fluorita belga responde de forma diferente à luz ultravioleta do que a fluorita brasileira. Cumpre salientar, por outro lado, que na experiência acima descrita a fluorita foi recozida a 700°C, irradiada com 4×10^3 R da radiação γ do ^{137}Cs , recozida a 400°C por 10 minutos e então iluminada. Como foi visto no capítulo precedente, o recozimento à temperatura elevada destrói a sensibilidade da fluorita brasileira para novas exposições de forma permanente. Se este resultado for válido para a fluorita belga, poder-se-ia sugerir que a diferença no comportamento das duas fluoritas provém de uma modificação introduzida na fluorita belga pelo recozimento a 700°C. Essa suposição encontra apoio, ainda, no fato de que Schayes et al.²⁶⁾ observaram respostas TL fotoestimulada de algumas amostras de fluorita belga que foram recozidas a 600°C, expostas à radiação γ , recozidas a 400°C e iluminadas

com luzes de 365 nm e de 400 nm.

A existência de picos na resposta TL fotoestimulada em função da energia da radiação UV incidente faz supor que diferentes centros profundos estejam envolvidos no processo da estimulação da TL pela luz ultravioleta. A variação das alturas relativas desses picos, devido aos diferentes recozimentos a que as amostras foram submetidas, vem confirmar essa hipótese; se todos os picos fossem devidos a um só centro, a redução do número de centros os diminuiria igualmente.

Uma correlação entre a TL fotoestimulada e medidas de absorção ótica da fluorita poderá ser útil na identificação dos centros profundos. Infelizmente, a estrutura policristalina da fluorita torna esse estudo bastante difícil, pois, durante os recozimentos a temperaturas acima de 300°C, as lâminas de fluorita rompem-se facilmente devido a tensões internas. Outro fato observado foi que pequenas amostras de fluorita, de aproximadamente 1 cm², apresentaram regiões com coloração bem diferentes quando irradiadas; isso torna necessário estudar-se a TL de uma determinada amostra para compará-la com as medidas de absorção ótica.

No LiF, algumas armadilhas TL rasas já foram identificadas com centros de cor existentes naquele fósforo²³⁾. Isso tem possibilitado estudos interessantes sobre os mecanismos da TL e da supralinearidade e sensibilização da resposta TL à exposição daquele fósforo.

d) Modelos explicativos do fenômeno da TL fotoestimulada

Cameron et al.¹⁹⁾ propuseram um modelo qualitativo para explicar a TL fotoestimulada. Segundo esse modelo, o fósforo, inicialmente irradiado com a radiação β ou γ , captura cargas nos centros profundos que não são esvaziadas pelo recozimento a que o mesmo é submetido

entre a irradiação γ e a iluminação. Durante o processo de iluminação, as cargas são liberadas dos centros profundos e capturadas pelas armadilhas TL rasas. A luz também esvazia as armadilhas rasas do cristal.

Posteriormente, Okuno e Watanabe²⁰⁾ escreveram a fórmula matemática para esse modelo, segundo a qual o número de armadilhas III, por exemplo, preenchidas após um tempo t de exposição à radiação ultravioleta de intensidade constante é dado por

$$N_3 = \beta_N \alpha_P N_{F3} e^{(-\alpha_3 t) + \beta_N e^{-\alpha_P t} \int_0^t e^{-(\alpha_P - \alpha_3)t' - \beta_N e^{-\alpha_P t'}} dt'} \quad (1)$$

onde: N_3 = número de armadilhas III que são preenchidas quando o fósforo é exposto à radiação UV por um tempo t ;

N_{F3} = número máximo de armadilhas III disponíveis;

α_P = probabilidade de esvaziamento dos centros profundos por unidade de tempo;

α_3 = probabilidade de preenchimento das armadilhas III por unidade de tempo;

$\beta_N = \beta_3 N_{op}$

β_3 = probabilidade de esvaziamento das armadilhas III por unidade de tempo;

N_{op} = número inicial de centros profundos preenchidos.

O modelo acima descrito foi posteriormente modificado* porque não foi possível ajustar a curva de resposta TL fotoestimulada por luz de 365 nm da fluorita verde em função do tempo de iluminação. Na nova proposição do modelo, foi admitido que as cargas liberadas pela

* *Comunicação particular.*

luz das armadilhas III podem ser recapturadas pelos centros profundos. A nova expressão matemática para o número de cargas capturadas num dado instante nas armadilhas III é:

$$N_3 = \frac{\beta_3 N_{op}}{\alpha_3 - \alpha_p} \left(e^{-\alpha_p t} - e^{-\alpha_3 t} \right) + \beta_p e^{-\alpha_p t} \int_0^t e^{\alpha_p t'} N_3(t') dt' - e^{-\alpha_3 t} \int_0^t e^{\alpha_3 t'} N_3(t') dt' \quad (2)$$

$$N_p = N_{op} e^{-\alpha_p t} + e^{-\alpha_p t} \int_0^t \beta_p N_3(t') e^{\alpha_p t'} dt' \quad (3)$$

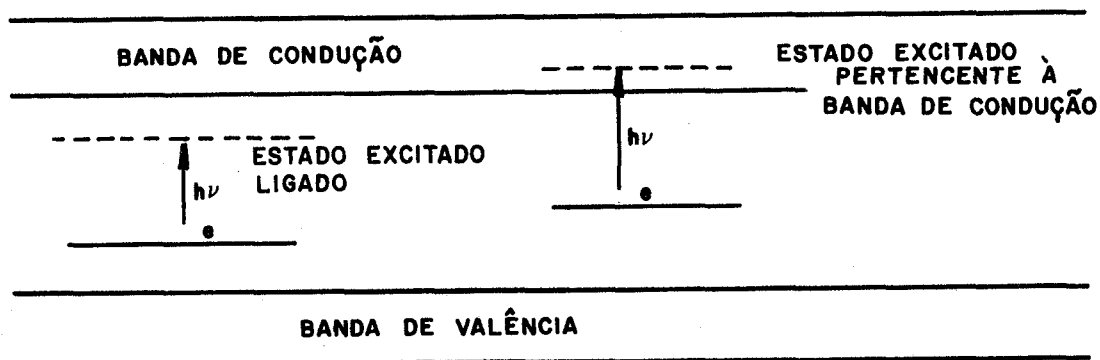
onde: β_p = probabilidade de preenchimento dos centros profundos por unidade de tempo.

O ajuste matemático das várias curvas da resposta TL fotoestimulada em função do aclaramento total está sendo processado por Wanda Cecília Las e será descrito na sua tese de mestrado.

Esse modelo não especifica qual o centro profundo de onde estão sendo transferidas as cargas. Assim, se as luzes de diferentes comprimentos de onda excitarem centros profundos diferentes, o modelo pode ainda ser aplicado, bastando para isso identificar N_p com o número de centros profundos excitáveis por luz daquele comprimento de onda. Para cada luz e para cada centro profundo e armadilha rasa, os valores dos vários parâmetros são diferentes, como esperado, uma vez que as constantes de absorção variam. Esse fato reflete-se nas várias curvas de resposta TL em função do aclaramento total, cujos valores numéricos são diversos (vide figs. V-1 a V-(9)).

e) Efeito da temperatura das amostras na sensibilidade TL fotoestimulada

A existência de picos no espectro de excitação da TL fotoestimulada fez supor que há mais de um centro profundo. Estes, certamente, são centros de cor, já que absorvem a luz. Os centros de cor possuem estados excitados para permitir a absorção de luz, que podem ser ligados ou pertencer à banda de condução, como exemplificado no diagrama abaixo:



Durante a iluminação, a carga capturada no centro de cor pode absorver uma quantidade de luz e ir para o estado excitado. Daí ela pode retornar ao estado fundamental, talvez emitindo uma quantidade de luz de menor energia (emissão luminescente), ou sair da armadilha (esvaziamento ótico dos centros de cor). Se o estado excitado pertencer à banda de condução, a liberação da carga é imediata. Se este for ligado, então, a liberação da carga se faz pela absorção de fônons da rede cristalina. Neste último caso, um aumento da temperatura da amostra deve facilitar o esvaziamento ótico, pois aumenta o número de fônons disponíveis.

Considere-se, agora, o mecanismo de excitação da TL pela luz. Se os centros profundos de onde as cargas são transferidas possuírem estados excitados ligados, então, um aumento da temperatura da amostra facilitará a

saída das cargas desses centros. Conseqüentemente, haverá maior número de cargas a serem capturadas pelas armadilhas rasas e assim a resposta TL a um determinado aclaramento total (menor do que o correspondente à máxima resposta TL) deve crescer, se o aumento da temperatura não alterar a probabilidade de esvaziamento das armadilhas rasas.

Além dessa possibilidade de se compreender melhor o mecanismo da transferência das cargas dos centros profundos para as armadilhas mais rasas, existe uma necessidade prática de se conhecer a dependência da resposta TL fotoestimulada da temperatura da amostra, no caso da fluorita ser utilizada como dosímetro da radiação ultravioleta.

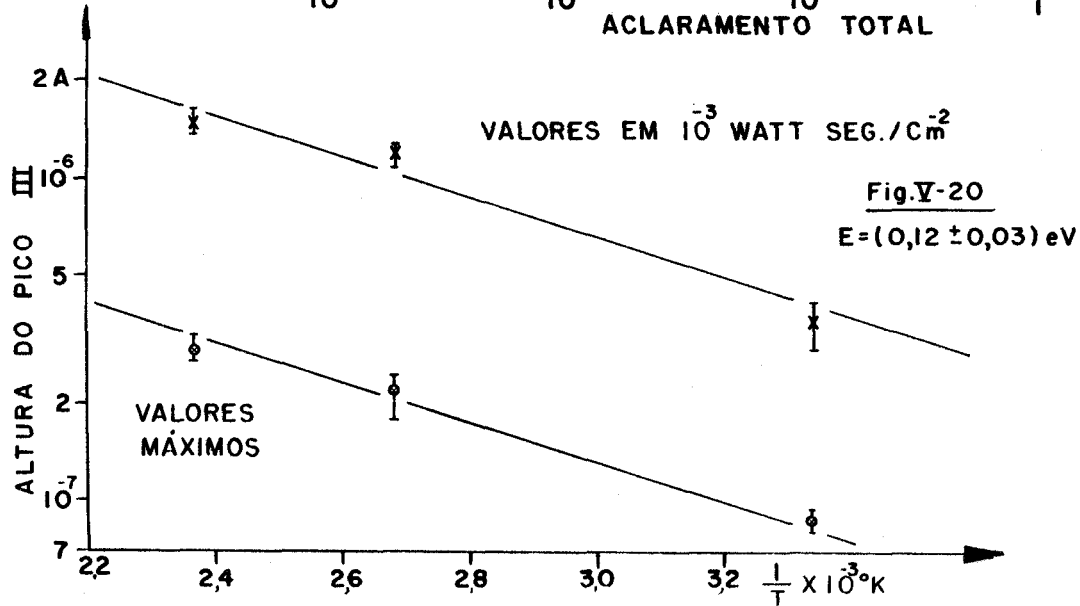
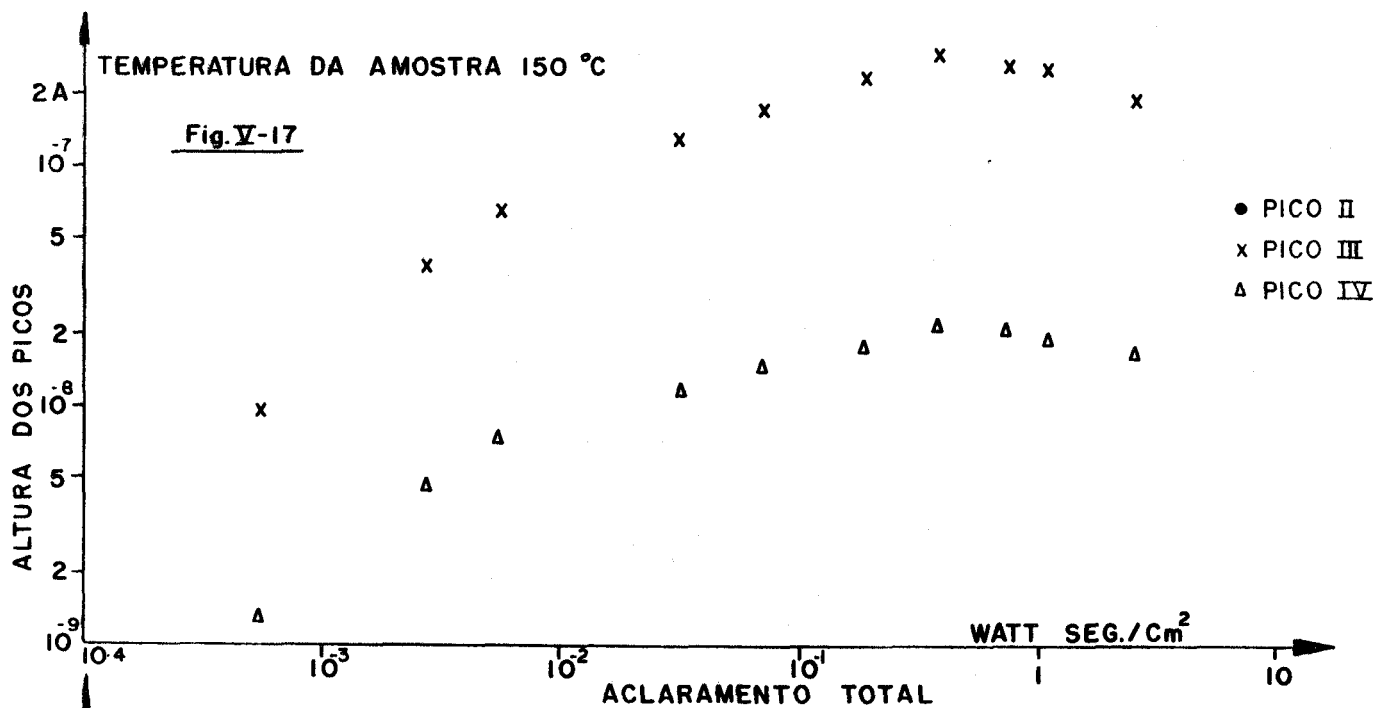
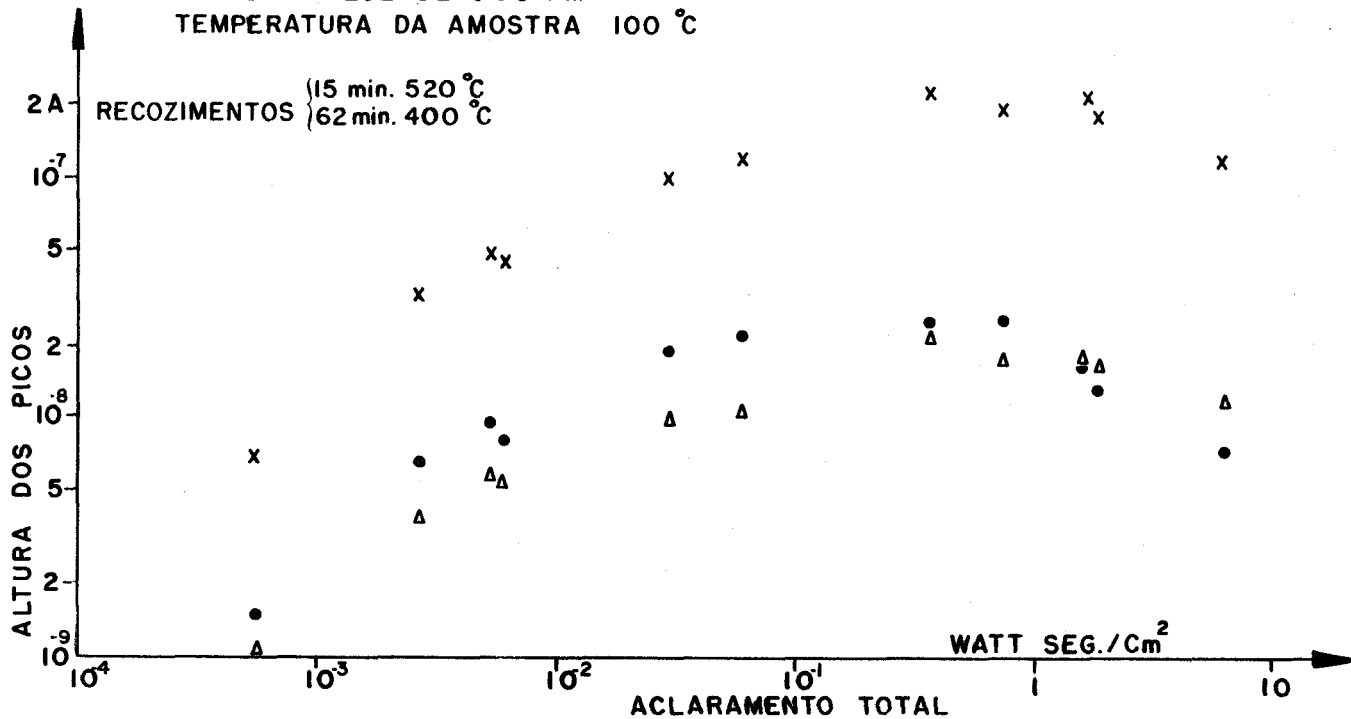
Amostras de fluorita violeta AI 520 foram, então, simultaneamente aquecidas e expostas a vários aclaramentos totais da radiação ultravioleta.

As figs. V-16 e V-17 apresentam as respostas TL em função do aclaramento total com luz de 365 nm, quando a amostra estava a 100°C e a 150°C. Observa-se, comparando-se com a fig. V-5, que as alturas máximas dos picos II, III e IV cresceram quando a temperatura do fóforo aumentou. Não é possível fazer-se uma comparação precisa dos aclaramentos totais, onde os máximos são atingidos, ou onde terminam as regiões lineares, porque os aclaramentos totais não foram medidos com boa precisão, devido ao arranjo experimental utilizado. Verifica-se que o decréscimo das alturas dos picos é mais acentuado para as amostras em temperaturas mais altas.

As respostas TL aos vários aclaramentos totais da luz de 249 nm das amostras de fluorita violeta AI 520 às temperaturas de 100°C e 150°C são apresentadas nas figs. V-18 e V-19. Verifica-se que houve um aumento do máximo atingido quando a temperatura da amostra subiu de ~25°C (temperatura ambiente) para 100°C, mas não houve diferença entre as respostas das amostras a 100°C e 150°C.

Fig.V-16

RESPOSTA TL DA FLUORITA VIOLETA AI 520 AO ACLARAMENTO
TOTAL DA LUZ DE 365 nm
TEMPERATURA DA AMOSTRA 100 °C



Os resultados obtidos são explicados pelo modelo anteriormente descrito, que sugere a existência de um estado excitado ligado do centro profundo.

Para a radiação de 249 nm, notou-se que a 100°C e a 150°C as respostas TL foram iguais. Interpretou-se esse resultado dizendo que o estado excitado do centro profundo se acha bastante próximo da banda de condução, de forma que a energia térmica fornecida pelo aquecimento a 100°C é suficiente para tornar a eficiência do processo de esvaziamento ótico igual a 1. No caso da luz de 365 nm, o estado excitado encontra-se mais longe da banda de condução, já que a resposta TL ainda aumenta quando a temperatura da amostra subiu de 100°C para 150°C. Sunta²²⁾ também observou um aumento da resposta TL fotoestimulada por luz de 365 nm quando a temperatura da fluorita indiana aumentou. Explicou esse aumento, de forma similar à descrita no início do tópico. Postulou a existência de um estado excitado do centro profundo próximo à banda de condução; supondo que as cargas capturadas no estado excitado seguem a lei de distribuição de energia de Boltzmann, calculou a diferença de energia entre o estado excitado e a banda de condução.

Se análise similar for feita no caso da fluorita violeta iluminada com luz de 365 nm, encontrar-se-á uma diferença de energia de $(0,12 \pm 0,03)$ entre o estado excitado e a banda de condução (vide fig. V-20). Esse valor, entretanto, foi obtido somente a partir de medidas efetuadas com as amostras a três temperaturas e precisa ser confirmado. Observe-se que nos resultados encontrados por Sunta, a curva do logaritmo das alturas dos picos de 250°C em função de $1/T$, onde T é a temperatura da amostra, apresenta duas inclinações distintas, uma correspondendo a uma diferença de energia de 0,067 eV e a outra a 0,32 eV.

Os resultados descritos neste tópico não invalidam o modelo apresentado no item anterior, somente esclarecem o mecanismo da liberação das cargas dos centros profundos.

f) Resposta da fluorita violeta a exposições sucessivas à luz ultravioleta

O modelo discutido durante a apresentação deste capítulo prevê que a luz transfere as cargas capturadas - nos centros profundos para as armadilhas mais rasas. Deve-se, então, esperar que a realização de uma exposição à luz ultravioleta diminua a sensibilidade daquela amostra para uma nova exposição à mesma luz, fato já observado por outros autores. De outro lado, o modelo apresentado por Okuno e Watanabe²⁰⁾ não conseguiu descrever corretamente os resultados por eles obtidos para as várias séries de exposições sucessivas à luz de 365 nm a que submeteu a fluorita verde. O modelo original previa que a diminuição da sensibilidade TL deveria aumentar com o aclaramento total de cada exposição, mas os resultados mostraram que essa diminuição foi constante.

Neste trabalho, foram também investigadas as respostas TL da fluorita violeta AI 520 a exposições sucessivas à luz de 365 nm e 249 nm, mas a experiência foi conduzida de modo diverso, como se verá a seguir.

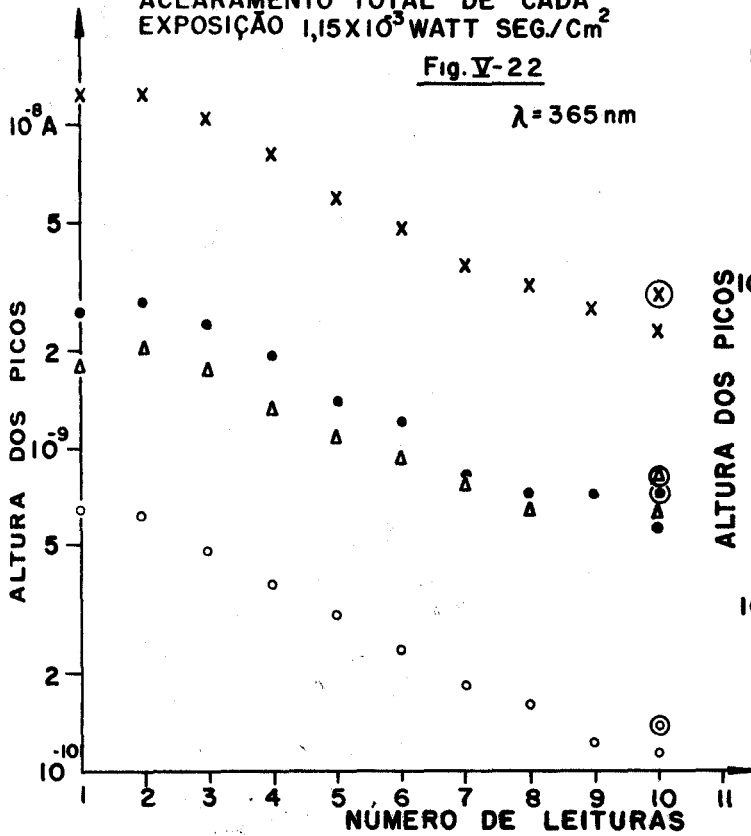
Amostras de fluorita violeta AI 520 foram expostas por 10 vezes a aclaramentos totais de $2,6 \times 10^{-1}$ wattseg/cm² cada um, à luz de 249 nm. As leituras foram feitas após cada exposição; os resultados são apresentados na fig. V-21, onde se vêem os logaritmos das alturas dos picos de emissão TL em função do número da exposição. Como parte da experiência, foi também exposta a $9 \times 2,6 \times 10^{-1}$ wattseg/cm² da luz de 249 nm outra porção da mesma amostra e em seguida realizada uma leitura TL (para se igualarem as histórias térmicas das duas amostras, essa leitura foi repetida 9 vezes). Após isso, essa amostra foi exposta a $2,6 \times 10^{-1}$ wattseg/cm² de luz de 249 nm e lida. O resultado desta última leitura pode ser visto também na fig. V-21, na posição correspondente à 10a. exposição. Verifica-se que, embora as duas amostras tenham sido previamente expostas ao mesmo aclara

EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

ACLARAMENTO TOTAL DE CADA EXPOSIÇÃO $1,15 \times 10^3$ WATT SEG./Cm²

Fig. V-22

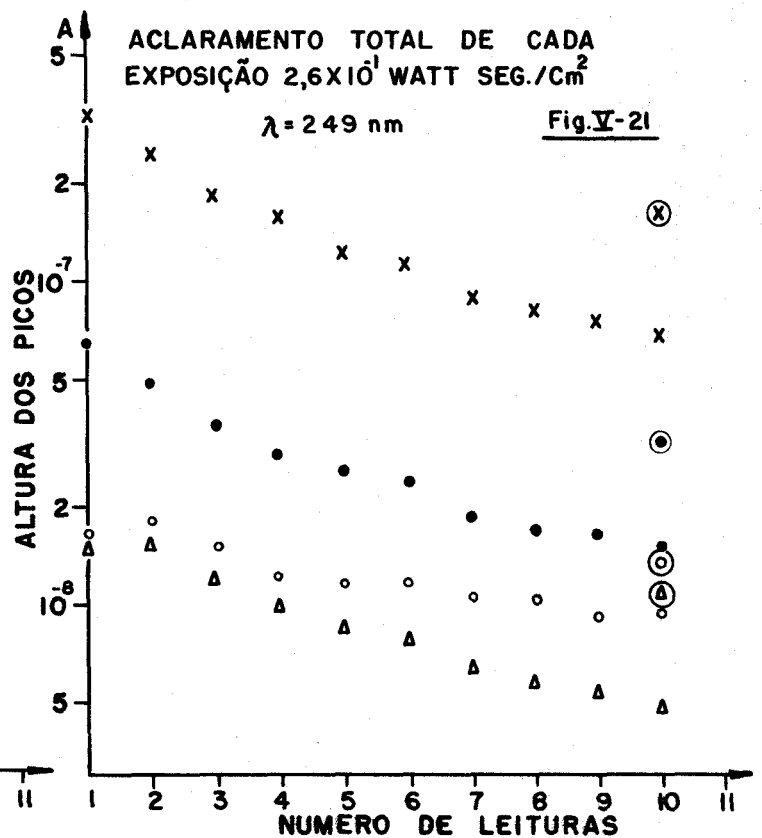
$\lambda = 365$ nm



ACLARAMENTO TOTAL DE CADA EXPOSIÇÃO $2,6 \times 10^1$ WATT SEG./Cm²

Fig. V-21

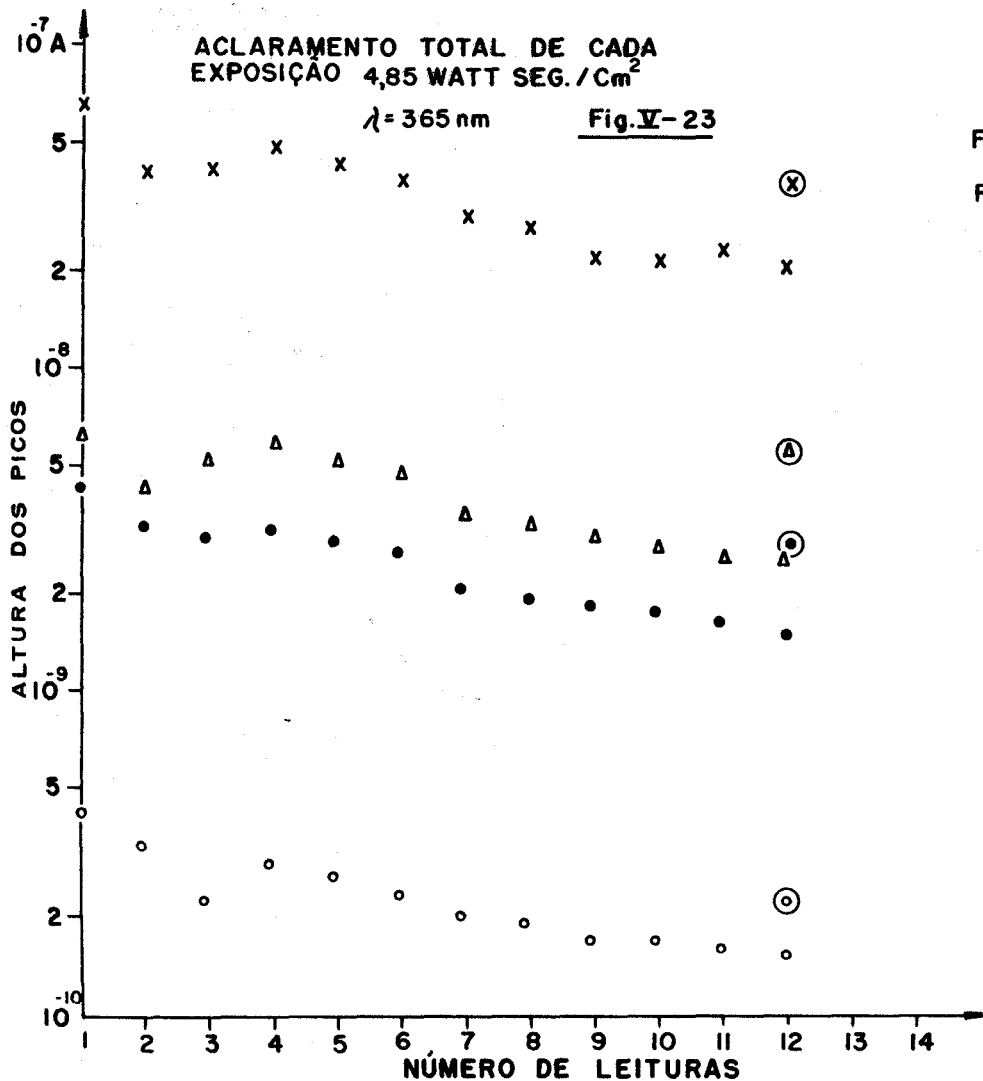
$\lambda = 249$ nm



ACLARAMENTO TOTAL DE CADA EXPOSIÇÃO 4,85 WATT SEG./Cm²

Fig. V-23

$\lambda = 365$ nm



FLUORITA VIOLETA AI 520

RECOZIMENTOS { 15 minutos a 520 °C
62 minutos a 400 °C

- PICO I
- PICO II
- x PICO III
- △ PICO IV

OS PONTOS COM CIRCULOS EM VOLTA CORRESPONDEM AS AMOSTRAS EXPOSTAS AO ACLARAMENTO TOTAL DE UMA SÓ VEZ

mento total da luz de 249 nm , a amostra iluminada de uma só vez se revelou mais sensível à luz do que a outra.

A experiência foi também realizada utilizando luz incidente de 365 nm, agora para dois valores de aclaramentos totais. Um deles com tempos de iluminação bem pequenos, de tal forma que a resposta TL da amostra exposta ao aclaramento total de uma só vez ainda estivesse na região linear da curva de resposta TL ao aclaramento total. Para a outra série de medidas, foi escolhido um aclaramento total correspondente ao máximo dessa curva. Outra vez foram utilizadas duas amostras em cada experiência, uma delas exposta ao aclaramento total de uma só vez e a outra intercalada por leitura TL. Observou-se que as amostras expostas aos aclaramentos totais de uma só vez novamente se apresentaram mais sensíveis à luz do que as outras. A diferença de sensibilidade, entretanto, foi menor no caso da fluorita exposta ao mesmo aclaramento total , como se pode ver nas figs. V-22 e V-23.

O modelo apresentado supõe que a diminuição da sensibilidade é devida a uma redução do número de cargas capturadas nos centros profundos. Realmente essa é a possibilidade mais viável, pois a sensibilidade à radiação γ não diminui devido a um recozimento até 400°C durante um minuto, o que ocorre durante a leitura TL.

Essa experiência mostrou, assim, que a amostra exposta ao aclaramento total de uma só vez conservou maior número de cargas capturadas nos centros profundos. O primeiro modelo proposto por Okuno e Watanabe prevê que esse número seria igual, e, portanto, não explica os resultados experimentais encontrados. Considere-se, agora, o segundo modelo.

Segundo este, após um tempo t de iluminação , o número de cargas remanescentes nos centros profundos é dado por

$$N_p = N_{op} e^{-\alpha_p t} + \beta_p e^{-\alpha_p t} \int_0^t e^{\alpha_p t'} N_3(t') dt'$$

como foi visto no item V-d, equação (3).

No fim de um tempo Δt , onde $N_3(\Delta t)$ é linear e $\alpha_p \Delta t \ll 1$, pode-se escrever:

$$N_p(\Delta t) = N_{op} e^{-\alpha_p \Delta t}$$

Por outro lado, N_3 é dado, segundo o modelo, por:

$$N_3 = \frac{\beta_3 N_{op}}{\alpha_3 - \alpha_p} (e^{-\alpha_p t} - e^{-\alpha_3 t}) + \beta_p \left[e^{-\alpha_p t} \int_0^t e^{\alpha_p t'} N_3(t') dt' - e^{-\alpha_3 t} \int_0^t e^{\alpha_3 t'} N_3(t') dt' \right]$$

conforme a equação (2), também vista no item V-5.

Integrando-se por partes as integrais acima, e supondo $N_3(t)$ linear no intervalo Δt e $\alpha_p \Delta t \ll 1$, tem-se:

$$N_3(\Delta t) = \beta_3 N_{op} \Delta t$$

Após a leitura, na nova exposição à luz durante o tempo Δt , tem-se:

$$N_p(2\Delta t) = N_p(\Delta t) e^{-\alpha_p \Delta t} \quad e$$

$$N_3(2\Delta t) = \beta_3 N_p(\Delta t) \Delta t$$

e assim por diante ...

$$N_p(n\Delta t) = N_p[(n-1)\Delta t] e^{-\alpha_p \Delta t} \quad e$$

$$N_3(n\Delta t) = \beta_3 N_p[(n-1)\Delta t] \Delta t.$$

Então,

$$N_p(n\Delta t) = N_{op} e^{-\alpha_p n\Delta t}.$$

Se a luz correspondente a $n\Delta t$ incidir sobre o fósforo de uma só vez, então,

$$N'_p(n\Delta t) = N_{op} e^{-\alpha_p n\Delta t} + \beta_p e^{-\alpha_p n\Delta t} \int_0^{n\Delta t} N_3(t') e^{\alpha_p t'} dt'$$

será o número de cargas remanescentes no centro profundo, de modo que se a amostra for iluminada depois de ter sido lida, durante um tempo Δt , pequeno, ter-se-á:

$$N'_3(\Delta t) = \beta_3 N'_p(n\Delta t)\Delta t.$$

Esse valor deve ser comparado com:

$$N_3[(n+1)\Delta t] = \beta_3 \Delta t N_p(n\Delta t) \approx \beta_3 \Delta t N_{op} e^{-\alpha_p n\Delta t}$$

Então,

$$\frac{N'_3(\Delta t)}{N_3[(n+1)\Delta t]} = \frac{N'_p(n\Delta t)}{N_{op}(n\Delta t)} = \frac{N_{op} + \beta_p \int_0^{n\Delta t} N_3(t') e^{\alpha_p t'} dt'}{N_{op}} > 1.$$

Vê-se, assim, que o segundo modelo prevê uma resposta TL fotoestimulada maior no caso da amostra receber o aclaramento total de uma só vez, como foi verificado experimentalmente. Os cálculos acima foram feitos somente para aclaramentos totais pequenos; no caso de se terem aclaramentos totais maiores, eles se tornam bem mais longos e estão sendo programados por Wanda Cecília Las como parte de sua tese de mestrado.

É razoável, contudo, que a diferença entre as respostas TL fotoestimuladas das duas amostras de cada série aumente quando o aclaramento total cresce; mais cargas serão liberadas das armadilhas rasas durante o aclaramento total longo e poderão ser recapturadas pelos centros profundos.

g) Efeito de uma irradiação prévia, da exposição sensibilizante e de recozimentos isotérmicos na sensibilidade TL fotoestimulada

Amostras de fluorita violeta A II-2 foram recozidas 10 minutos a 680°C, 95 minutos a 400°C (recozimento padrão), irradiadas com $2,8 \times 10^4 R$, $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$, e depois recozidas a 400°C e a 500°C durante vários intervalos de tempo. Em seguida, cada amostra foi iluminada com 5×10^{-3} wattseg/cm² de luz de 365 nm ou de 249 nm.

Os resultados podem ser vistos nas figs. V-24 a V-35, onde se representam as alturas dos picos da TL fotoestimulada em função do tempo do recozimento isotérmico realizado entre a exposição sensibilizante e iluminação teste. Nota-se que os decréscimos das alturas dos picos podem ser expressas para as duas temperaturas de recozimento como função de potência do tempo de recozimento. Os valores dos expoentes das potências são resumidos nas tabelas V-1, para $\lambda = 365$ nm, e V-2, para $\lambda = 249$ nm.

Deve-se observar que todas as amostras, devido ao recozimento padrão, haviam-se tornado quase insensíveis à radiação ultravioleta. As alturas dos picos atingiam, no máximo, $5 \times 10^{-11} A$.

Vários fatos devem ser salientados a partir dos resultados obtidos:

1) A radiação γ recupera a sensibilidade da fluorita à radiação ultravioleta. Esse fato, também observado por outros autores^{29) 20)}, era esperado, pois,

Fig. V-24

RECOZIMENTOS A 400 °C - LUZ TESTE DE 365 nm

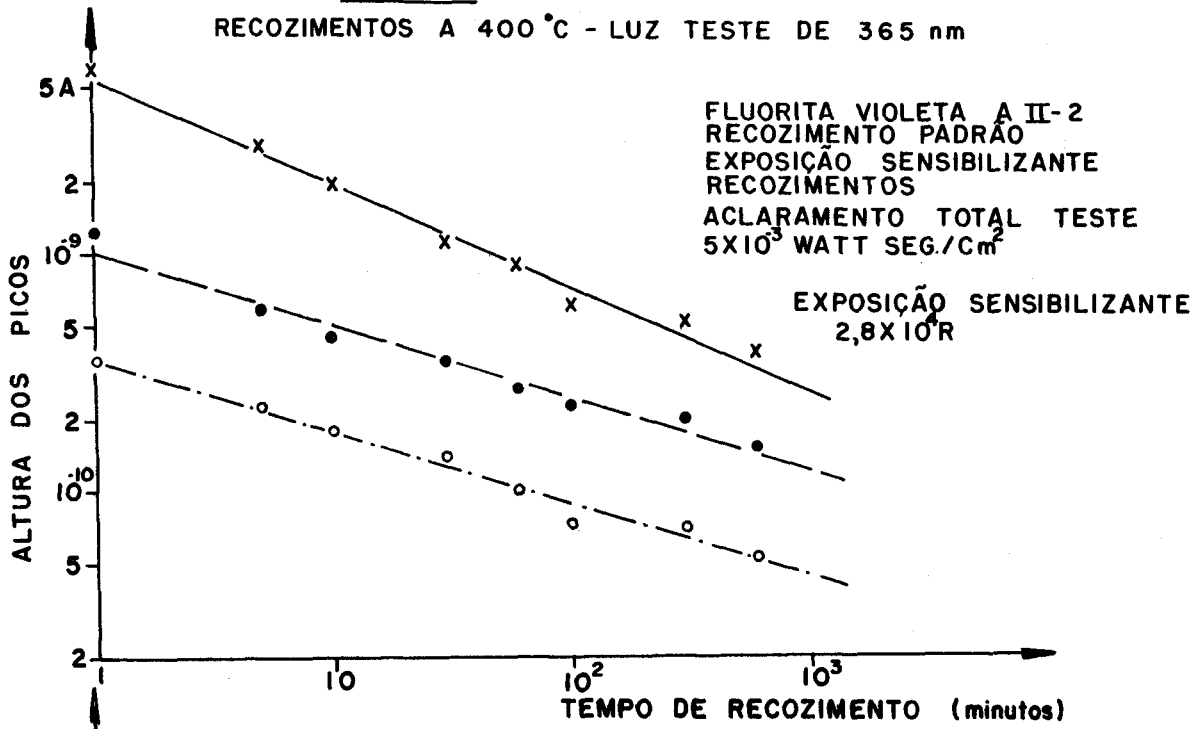


Fig. V-25

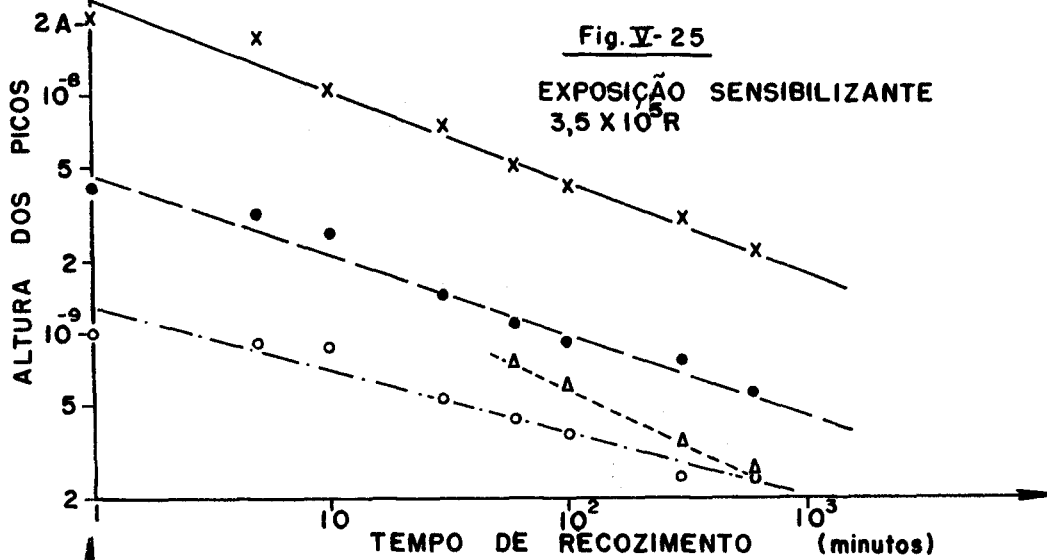


Fig. V-26

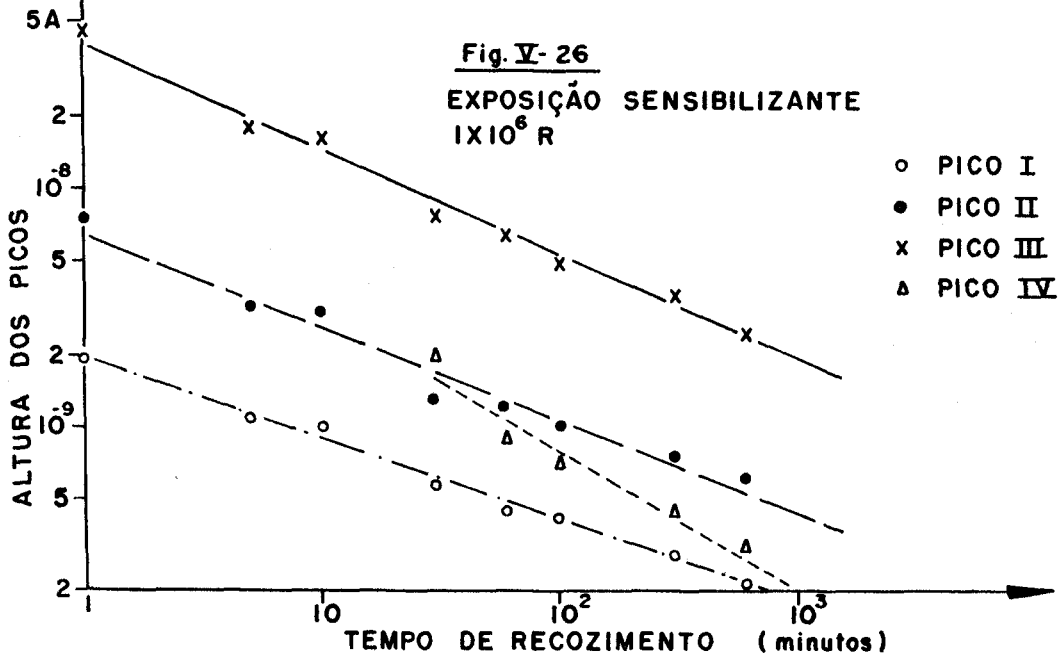


Fig.V-27

RECOZIMENTOS A 500 °C- LUZ TESTE DE 365 nm

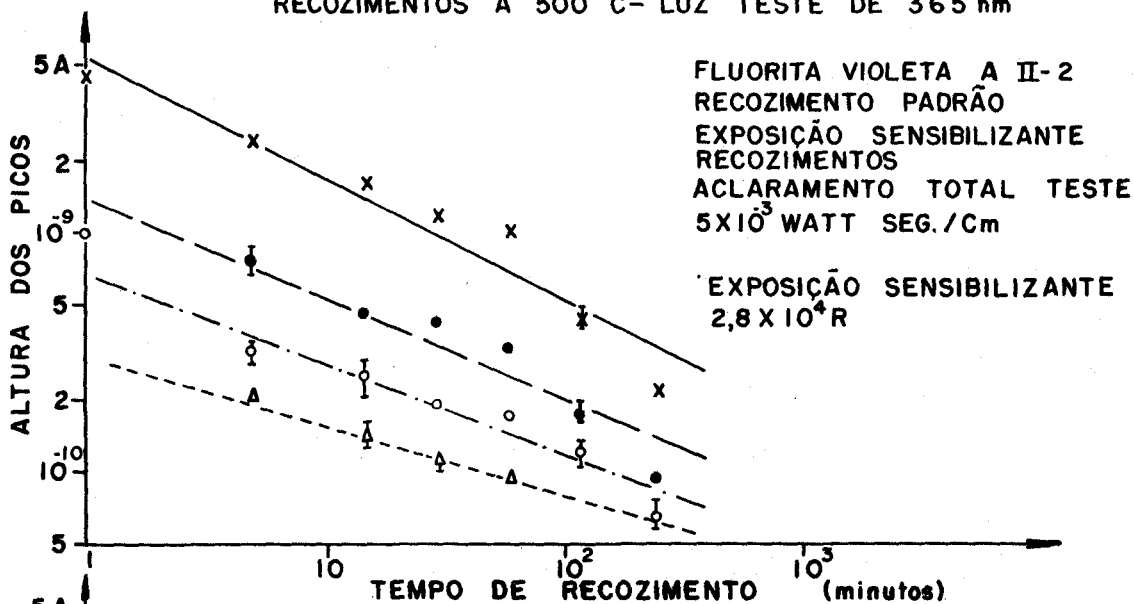


Fig.V-28

EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE
 $3,5 \times 10^5$ R

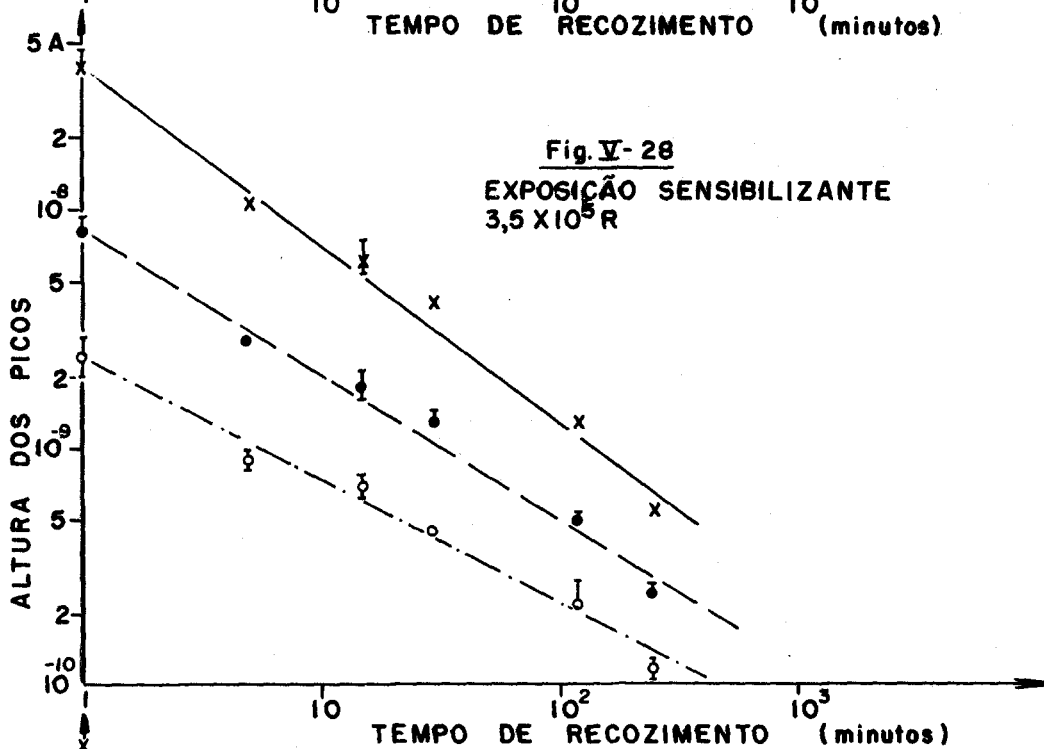


Fig.V-29

EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE
 1×10^6 R

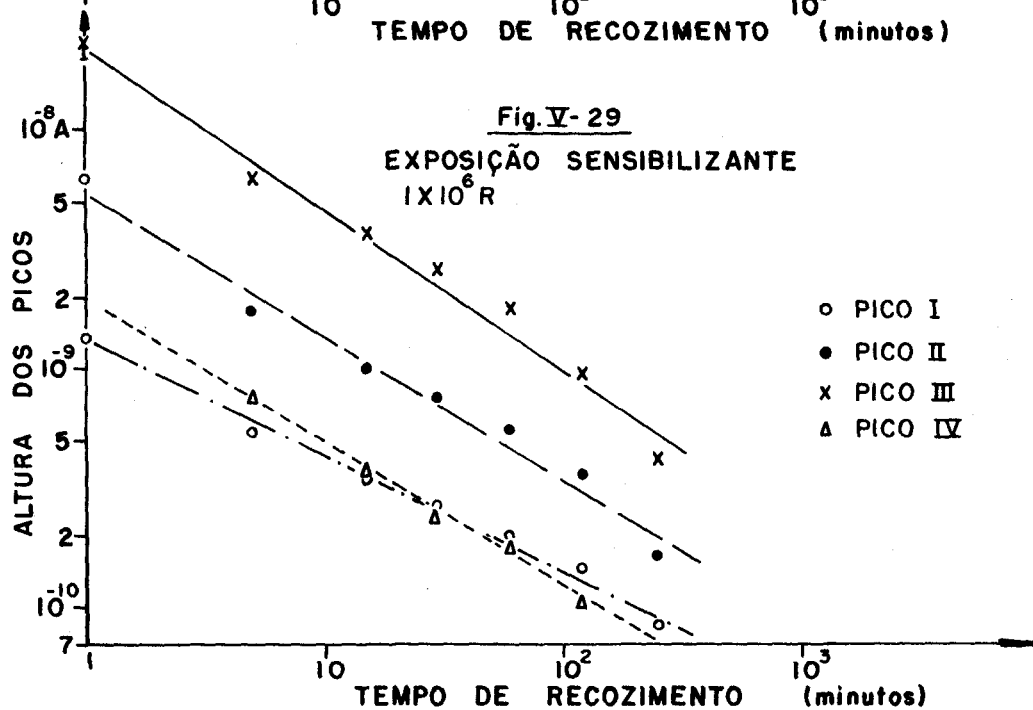


Fig. V-30

RECOZIMENTOS A 400 °C - LUZ DE 249 nm

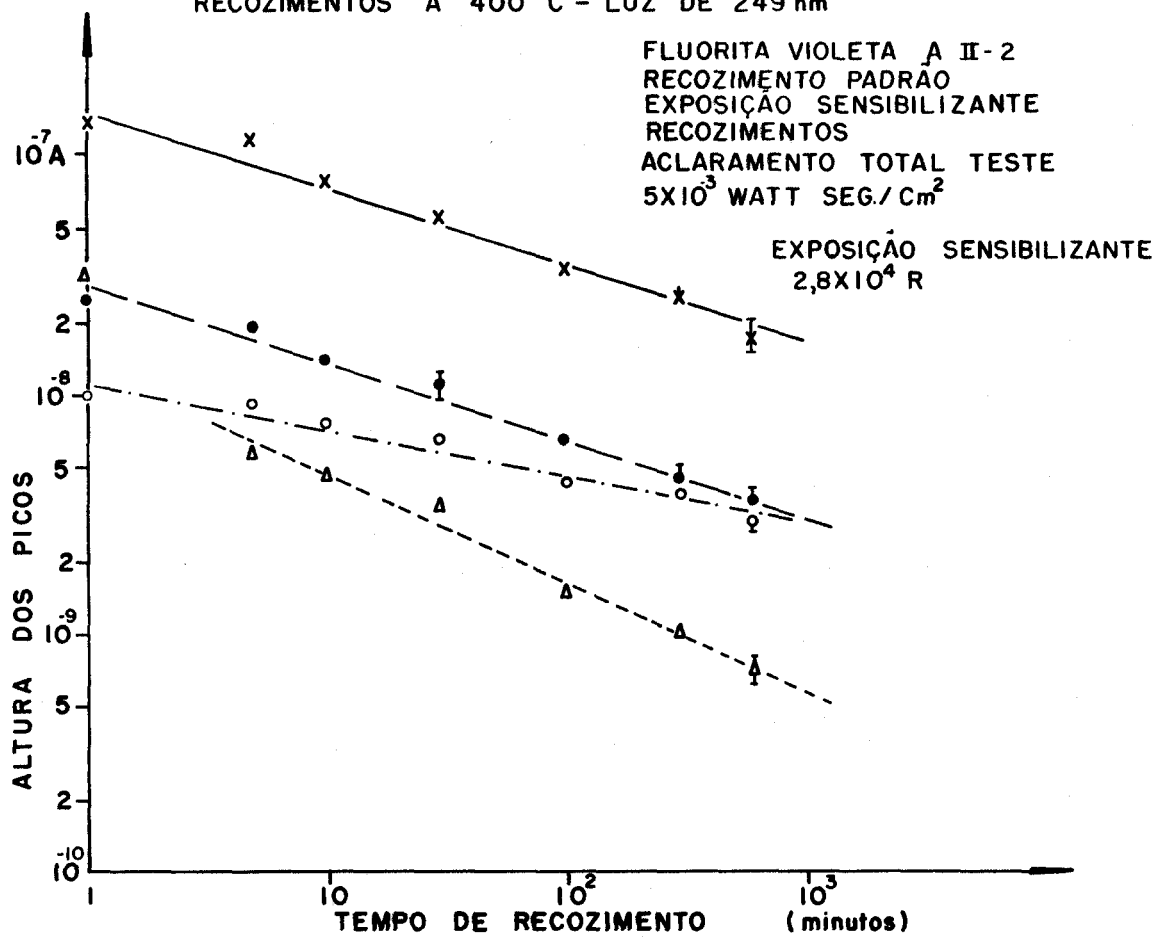
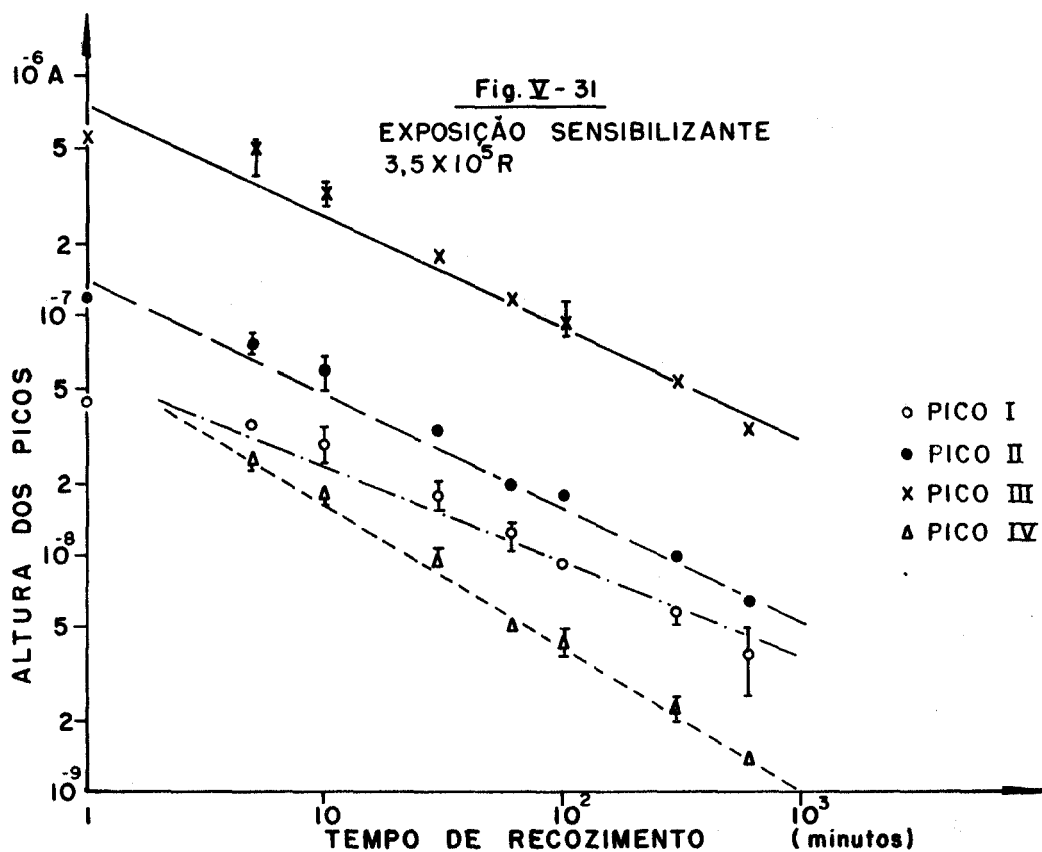


Fig. V-31

EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE
 $3,5 \times 10^5$ R



- o PICO I
- PICO II
- x PICO III
- Δ PICO IV

Fig. V-32

LUZ TESTE DE 249 nm - RECOZIMENTOS A 400 °C

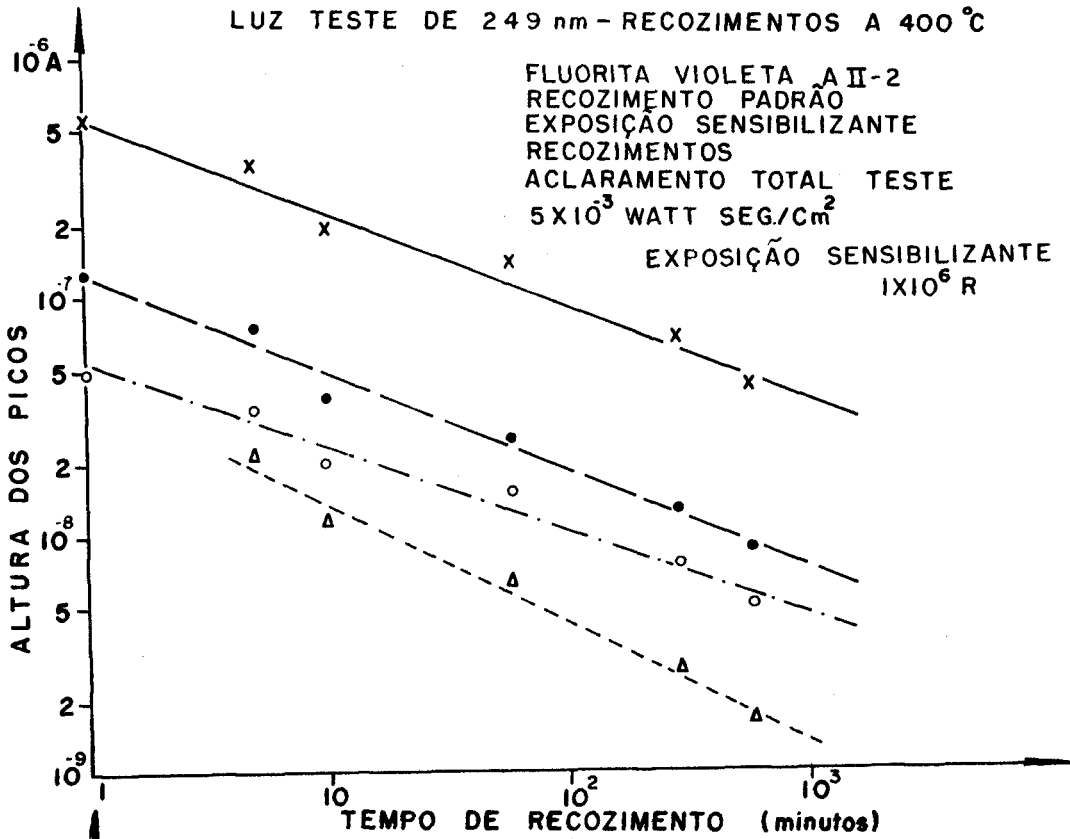


Fig. V-33

EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE $2,8 \times 10^4$ R
RECOZIMENTOS A 500 °C

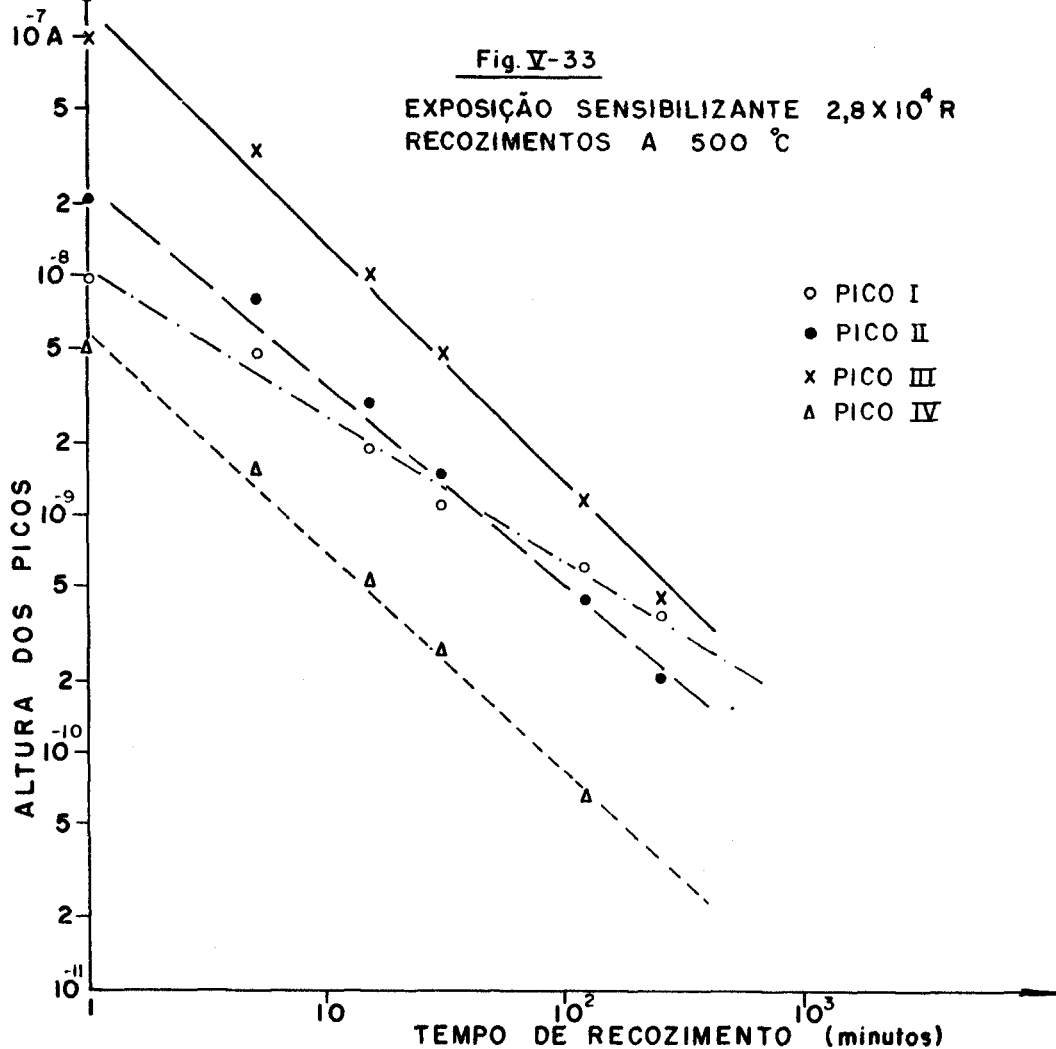


Fig. V-34

RECOZIMENTOS A 500 °C - LUZ TESTE DE 249 nm.

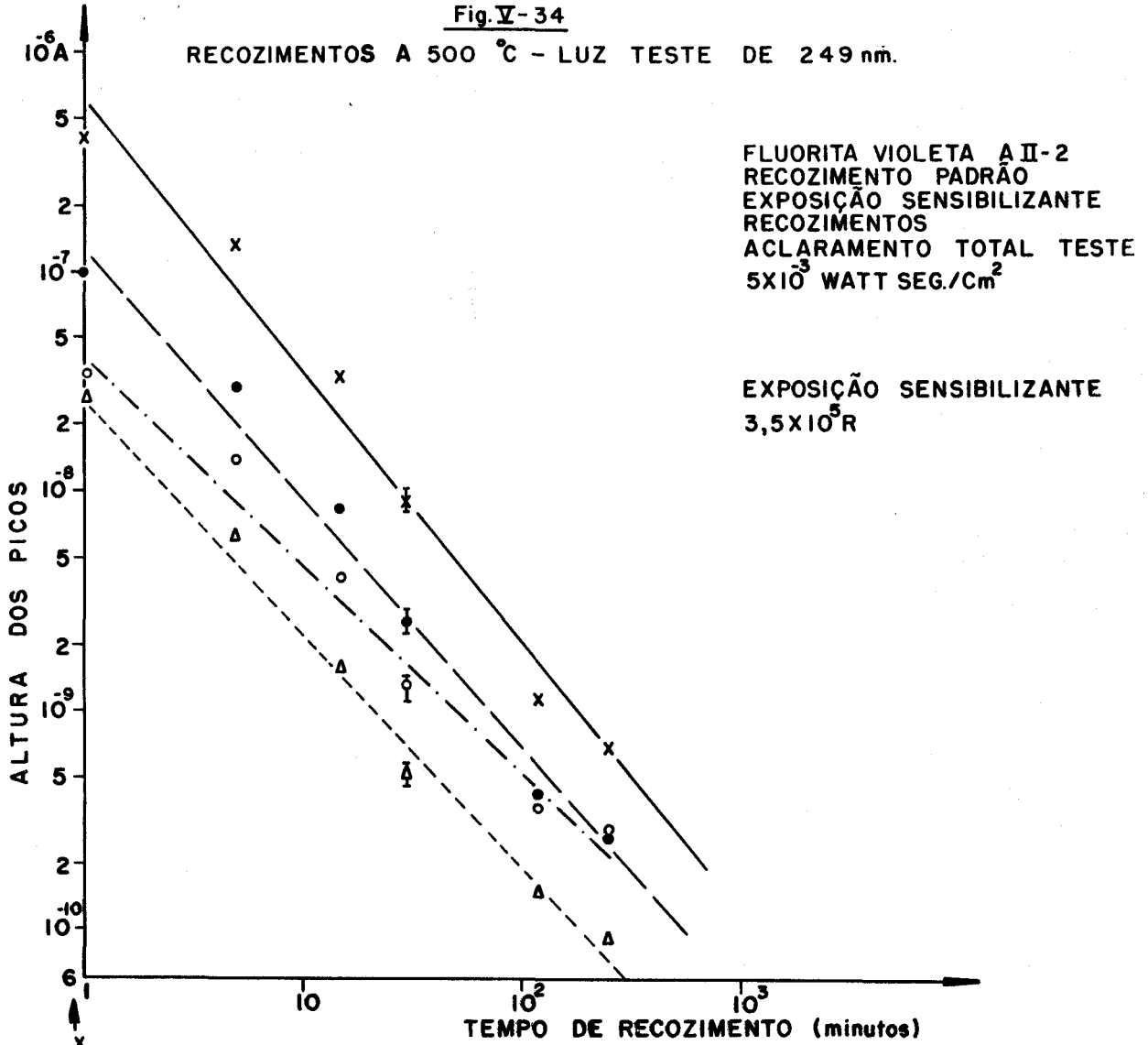


Fig. V-35

EXPOSIÇÃO SENSIBILIZANTE 1×10^6 R

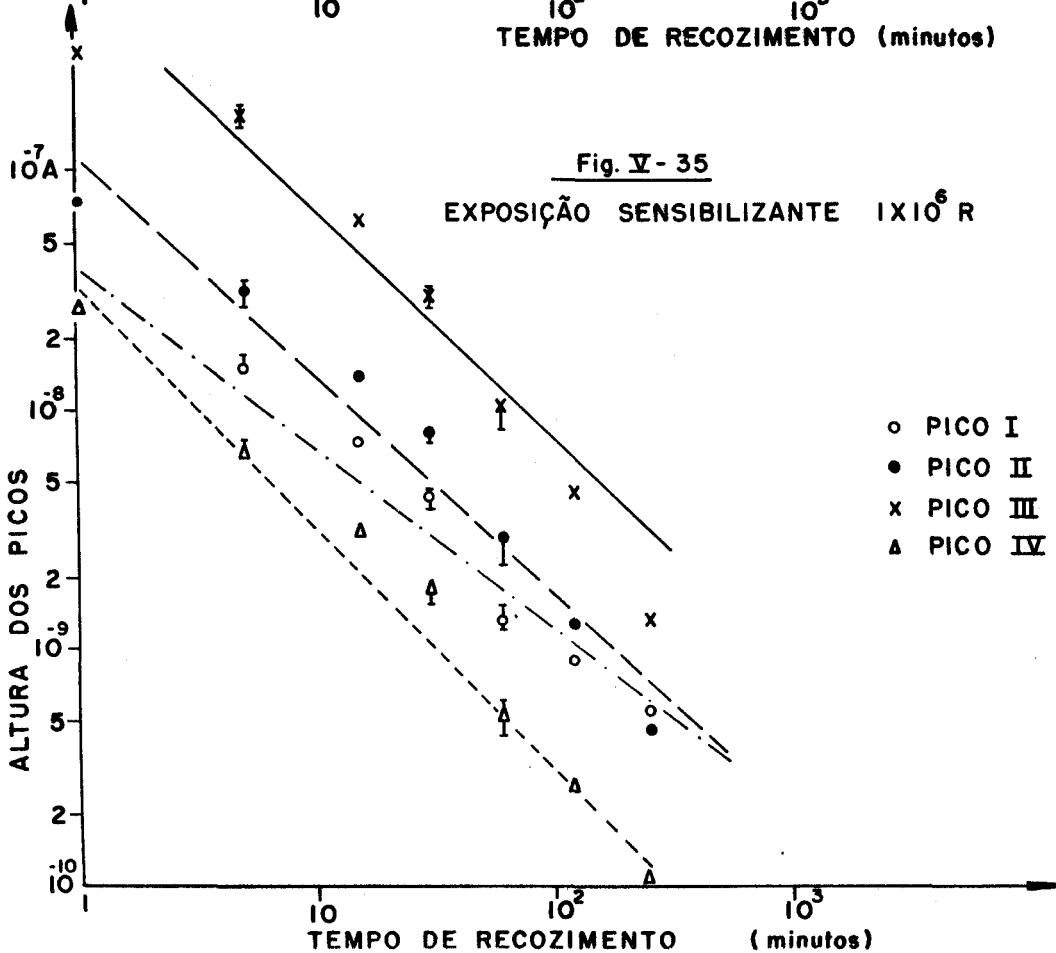


TABELA V-1

Pico	$2,8 \times 10^4 R$		$3,5 \times 10^5 R$		$1,0 \times 10^6 R$	
	400°C	500°C	400°C	500°C	400°C	500°C
α_I I	$0,30 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,02$
α_{II} II	$0,31 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,04$
α_{III} III	$0,44 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,06$	$0,37 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,04$	$0,44 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,04$

TABELA V-2

Pico	$2,8 \times 10^4 R$		$3,5 \times 10^5 R$		$1,0 \times 10^6 R$	
	400°C	500°C	400°C	500°C	400°C	500°C
α_I I	$0,19 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,03$	$0,94 \pm 0,07$	$0,35 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,07$
α_{II} II	$0,33 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,4$	$0,46 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,06$	$0,41 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,08$
α_{III} III	$0,33 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,04$	$1,24 \pm 0,08$	$0,39 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,08$
α_{IV} IV	$0,46 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,03$	$0,58 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,05$

comumente se interpreta a TL fotoestimulada como devida à transferência das cargas capturadas nos centros profundos para as armadilhas rasas.

2) Os recozimentos isotérmicos destroem a sensibilidade da fluorita à luz de 249 nm de forma diversa da sensibilidade à luz de 365 nm. Esse fato sugere que, pelo menos, dois centros profundos estão envolvidos na estimulação da TL pela luz.

3) A destruição da sensibilidade à luz pelos recozimentos isotérmicos é maior do que a da radiação γ .

4) A destruição da sensibilidade foi maior quando a temperatura do recozimento foi de 500°C, fato similar ao observado para a destruição da sensibilidade à radiação γ .

5) A recuperação da sensibilidade da fluorita à luz pela radiação γ e a sua destruição pelos recozimentos isotérmicos dependem da exposição sensibilizante de forma diferente para os dois comprimentos de onda utilizados. Para 365 nm as alturas dos picos cresceram entre as exposições sensibilizantes de $2,8 \times 10^4 R$ e $3,5 \times 10^5 R$, como no caso da exposição teste ser 100R da radiação γ do ^{137}Cs , e mantiveram-se constantes para as exposições sensibilizantes de $3,5 \times 10^5 R$ e $1,0 \times 10^6 R$.

Quando a fluorita foi exposta à luz de 249 nm, notou-se que a exposição de $3,5 \times 10^5 R$ sensibilizou mais a amostra do que as exposições de $2,8 \times 10^4 R$ e de $1,0 \times 10^6 R$.

Seria interessante comparar os decréscimos das sensibilidades das amostras acima mencionados com o decréscimo da área sob o pico residual, como foi feito no caso da exposição teste ser 100R da radiação γ do ^{137}Cs . Infelizmente, como mencionado no Capítulo IV, as áreas residuais não foram medidas durante a realização dessa experiência.

CONCLUSÕES FINAIS

I - A forma da curva de emissão observada varia com a exposição: para valores de até $\sim 10^3 R$ aparecem seis picos de emissão TL; para exposições superiores a $\sim 2,8 \times 10^4 R$ nota-se o aparecimento de mais dois picos.

II - Efeitos dos recozimentos sobre a sensibilidade TL da fluorita violeta à radiação γ .

Foram observados os efeitos dos primeiros recozimentos sobre a sensibilidade TL da fluorita violeta. Paralelamente, foram determinados os efeitos da exposição sensibilizante e de recozimentos isotérmicos posteriores a esta última sobre a sensibilidade TL da fluorita. Da comparação dos resultados das duas séries de experiências, concluiu-se que:

1) A fluorita violeta virgem acha-se sensibilizada pela "dose natural" de radiação;

2) A sensibilização aumenta com a exposição sensibilizante até um máximo. A sensibilização produzida pela dose natural coincide com esse máximo;

3) Os recozimentos isotérmicos realizados após a exposição sensibilizante diminuem a sensibilidade TL da fluorita. A diminuição se intensifica se a temperatura e/ou o tempo de recozimento aumentam;

4) A sensibilidade pode ser readquirida se a amostra receber uma exposição elevada. Se, todavia, o fósforo for recozido durante mais de duas horas a $500^\circ C$, ou a temperatura mais alta, parte da sensibilidade não pode ser recuperada, ainda que submetido à exposição referida.

III - A correlação observada entre a supralinearidade, a sensibilização e as áreas residuais permitem sugerir a existência de uma competição entre as várias armadilhas TL.

IV - Resposta TL à radiação ultravioleta:

1) A radiação ultravioleta induz TL, cuja explicação mais plausível é a de transferência das cargas capturadas nos centros profundos para as armadilhas TL rasas. O modelo proposto reproduz a resposta TL fotoestimulada por luz de comprimento de onda igual a 365 nm e 249 nm;

2) A resposta TL às exposições sucessivas à luz sugere que algumas cargas liberadas das armadilhas rasas são recapturadas pelos centros profundos;

3) A resposta TL ao aclaramento total da luz de 365 nm e 249 nm aumenta quando a temperatura da amostra durante a iluminação varia de $\sim 27^{\circ}\text{C}$ para 100°C ;

4) Pelos espectros de excitação da TL fotoestimulada das fluoritas violeta e verde, conclui-se que mais de um centro profundo participa do processo de indução de TL pela luz ultravioleta;

5) Observa-se que os recozimentos isotérmicos realizados, após uma exposição γ sensibilizante, reduzem a sensibilidade da fluorita à luz de forma mais intensa do que à radiação γ . A redução varia com o comprimento de onda da luz incidente.

Os resultados permitem concluir que a fluorita violeta pode ser utilizada como dosímetro das radiações γ e ultravioleta.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1) Rezozer, no vácuo, a fluorita a temperatura superiores a $\sim 500^{\circ}\text{C}$ durante intervalos de tempo maiores do que duas horas, para se verificar se a destruição da sensibilidade TL é devida à presença do ar. Esse estudo já foi iniciado.

2) Medir-se o espectro de excitação da TL fotoestimulada com amostras da fluorita sujeitas a diferentes pré-recozimentos, na tentativa de melhor se conhecerem os centros profundos. Utilizar também outras variedades de fluorita, tal como a verde e a amarela, bem como amostras recozidas no vácuo.

3) Tentar obter o espectro de absorção ótica de lâminas de fluorita para possibilitar uma correlação entre as armadilhas TL e os centros de cor.

4) Estudar com mais pormenores o esvaziamento ótico das armadilhas TL, variando-se o comprimento de onda da luz incidente.

5) Medir a resposta TL a exposições sucessivas à luz, variando-se os aclaramentos totais para se confirmar o modelo proposto por Okuno e Watanabe.

6) Encontrar um recozimento e uma exposição sensibilizante adequados para se utilizar a fluorita como dosímetro da radiação UV. Colocar o fósforo em tubos capilares de vidro ou de quartzo para tornar a manipulação mais fácil. Tal estudo também já foi iniciado.

7) Selecionar um conjunto de filtros de luz ultravioleta, que possibilite conhecer o espectro aproximado de uma radiação ultravioleta mista, como a radiação solar, por exemplo, ampliando, assim, a utilidade da fluorita na dosimetria UV.

8) Medir o espectro de emissão TL da fluorita.

A P Ê N D I C E

MÉTODO PROPOSTO POR ZIMMERMAN PARA DISTINGUIR OS MECANISMOS BÁSICOS RESPONSÁVEIS PELA SENSIBILIZAÇÃO DE UM FÓSFORO TL

Vários modelos têm sido propostos para explicar a sensibilização dos diversos fósforos TL.

Zimmerman classificou-os em dois grupos. Um deles admite que o aumento da sensibilidade do fósforo se deve a um acréscimo no número de cargas capturadas nas armadilhas TL. O outro propõe que a sensibilização é devida a um aumento da probabilidade de uma carga capturada emitir luz (aumento da eficiência da luminescência).

É possível distinguir, apenas por meio de medidas TL, qual dos dois tipos de mecanismos básicos é aplicável a um determinado fósforo. É o que Zimmerman demonstrou, como se verá a seguir.

Suponha-se, para simplificar, que o aumento da sensibilidade TL cresce linearmente com a exposição sensibilizante, de tal forma que a sensibilidade TL após a exposição sensibilizante R (e recozimentos para esva-ziar as armadilhas rasas) é

$$S = S_0 + aR \quad (A-1)$$

onde S_0 é a sensibilidade inicial da amostra e a , uma constante.

Admita-se, agora, que o aumento da sensibilidade é devido a um aumento na eficiência da luminescência. Nesse caso, o preenchimento das armadilhas é linear com a exposição. Suponha-se, ainda, que o recozimento a que o fósforo é submetido entre a exposição sensibilizante e a medida da sensibilidade não afeta a sensibilização. Então, a TL total correspondente à exposição R depende

do valor da sensibilidade TL no final da irradiação e é dada por

$$TL = S.R \quad (A-2)$$

A razão TL/R cresce, assim, da mesma forma que a sensibilidade S como função da exposição R.

De outro lado, suponha-se que o aumento da sensibilidade é devido a um acréscimo do número de cargas capturadas nas armadilhas TL.

Para se calcular a TL para uma dada exposição, deve-se conhecer, então, a variação do preenchimento das armadilhas em função da exposição. Supondo também que o recozimento realizado entre as leituras TL e a medida da sensibilização não diminui esta última, pode-se, para cada exposição, conhecer o preenchimento das armadilhas TL, medindo-se S.

Considerando-se que, para uma pequena variação de R, a probabilidade de preenchimento não varia, pode-se escrever que $\Delta TL/\Delta R = S(R)$. Então:

$$TL = \int_0^{TL} dTL = \int_0^R S(R)dR \quad (A-3)$$

Substituindo-se a equação (A-1) em (A-3) e integrando-se, obtém-se:

$$\frac{TL}{R} = S_0 + \frac{aR}{2} \quad (A-4)$$

Neste caso, o crescimento da razão TL/R com a exposição R varia proporcionalmente à metade do crescimento da sensibilidade S.

Se, contudo, o aumento da sensibilidade do fósforo não for linear com a exposição, ainda se pode distinguir qual o tipo de mecanismo em jogo, pois os crescimentos da razão TL/R e de S em função da exposição serão sempre diferentes nos dois casos.

R E F E R Ê N C I A S

1. Spurný, Z. - Atomic Energy Rev. 3, 61 (1965)
2. Urbach, I. - Wiener Ber. IIa 139, 363 (1930)
3. Randall and Wilkins - Proc. Roy Soc. London Ser. A184, 366 (1945)
4. Daniels, F. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Stanford, 1965 - AEC Symp. Serv. vol. 8 CONF 650637, p. 34.
5. Cameron, J.R., Suntharalingan, N. and Kenney, G.N. - Thermoluminescence Dosimetry - The Univ. of Wisconsin Press (1968)
6. Fieschi, R. and Paracchini, C. - Radiak. Eff. 4, 319 (1970)
7. Veja por exemplo - Proceedings of the Third International Conference on Luminescence Dosimetry - Risø - 1971.
8. Watanabe, S. - Tese de Livre-Docência - Universidade de São Paulo (1969)
9. Okuno, E. - Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo (1970)
10. Garlick, F.G.J. and Gibson, A.F. - Proc. Phys. Soc. Lond. A60, 574 (1948)
11. Halperin, A. and Braner, A.A. - Phys. Rev. 117, 408 (1960)
12. Watanabe, S. and Morato, S.P. - Luminescence Dosimetry- Proc. Int. Conf. Risø 58, 1971.
13. Zanetic, J. - Tese de Mestrado - Universidade de São Paulo (1972)
14. Podgorsak, E.B., Moran, P.R. and Cameron, J.R. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Risø 1, 1971.

15. Cameron, J.R., Zimmerman, D.W. and Bland, R.W. -
Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Stanford
47 (1965) - AEC Symp. Serv. vol. 8 CONF 650637.
16. Cameron, J.R., De Werd, L., Wagner, J., Wilson, C.,
Doppke, K. and Zimmerman, D. - Solid State and
Chemical Radiation Dosimetry in Medicine and
Biology IAEA, Vienna, 1967 - STI/PUB/138, p. 77.
17. Cameron, J.R., Suntharalingan, N., Wilson, C.R. and
Watanabe, S. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int.
Conf. Gatlinburg 322 (1969)
18. Nakajima, T. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int.
Conf. Risø 461 (1971)
19. Wilson, E.R., Lin F.M. and Cameron, J.R. - (TID-24640)
47383 Annual Progress Report on TL Dosimetry -
July 15, 1967 - COO - 1105-136.
20. Okuno, E. and Watanabe, S. - Luminescence Dosimetry -
Proc. Int. Conf. Risø 864 (1971)
21. Merz, J.L. and Pershan, P.S. - Phys. Rev. 162, 217,
1967.
22. Sunta, C.M. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf.
Riso 392, 1971.
23. Mayhugh, M.R. - J. Appl. Phys. 41, 4776 (1970)
24. Schulman, J.H. and Compton, W.D. - Color Centers in
Solids - Pergamon Press - 1963 - p. 1.
25. Vaughan, W.J. and Miller, L.O. - Health Phys. 18,
578 - 1970.
26. Schayes, R., Brooke, C., Kozlowitz, I. and Lheureux, M.-
Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Stanford -
138, 1965.
27. Gorbics, S.G., Nash, A.E. and Attix, F.H. - Luminescence
Dosimetry - Proc. Int. Conf. Gatlinburg - 568, 1969.

28. Watanabe, S. and Okuno, E. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Risø 380, 1971.
29. Sunta, C.M., Bapat, V.N. and Kathuria, S.P. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Risø 146, 1971.
30. Zimmerman, J. - J. Phys. C. Solid State Phys. 4, 3265, 1971.
31. Zimmerman, J. - J. Phys. C. Solid State Phys. 4, 3277, 1971.
32. Aitken, M.J. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Gatlinburg - 281, 1969.
33. Fleming, S.J. - Proc. Int. Conf. Gatlinburg - 464, 1969.
34. DeWerd, L.A. and Stoebe, T.G. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Risø 78, 1971.
35. Nakajima, T. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Risø 90, 1971.
36. Nambi, K.S.V. and Higashimura, T. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Risø 1107, 1971.
37. McCullough, E.C., Fullerton, G.D. and Cameron, J.R. - J. Appl. Phys. 43, 77, 1972.
38. Sunta, C.M. - Phys. State Sol. 37, K 81 (1970)