



**MECANISMO PROPOSTO DE TERMOLUMINESCÊNCIA INDUZIDA
PELA LUZ UV NO CaF_2 NATURAL.**

Wanda Cecília Las

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 025

OUTUBRO/1976

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 025

OUTUBRO/1976

**MECANISMO PROPOSTO DE TERMOLUMINESCÊNCIA INDUZIDA
PELA LUZ UV NO CaF_2 NATURAL.**

Wanda Cecília Las

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" - Orientador Prof. Dr. Shigeko Wetanabe. Apresentada e defendida em 14 de agosto de 1975, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM NOVEMBRO/1975

CONSELHO DELIBERATIVO

Klaus Reinach -- Presidente
Roberto D'Utra Vaz -- Vice-Presidente
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini
Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Furoni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.069 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
a) Notas Historicas	1
b) Modelo Simples de Termoluminescência	2
c) Principais Características da Termoluminescência	4
d) Objetivos do Presente Trabalho	6
CAPÍTULO II	
MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	7
a) Material Utilizado: CaF ₂ Natural (Fluorita)	7
b) Medida Termoluminescente	7
c) Irradiação	9
d) Recozimento	9
e) Iluminação	9
f) Erros Experimentais	10
g) Estabilidade	11
CAPÍTULO III	
RESPOSTA TL DA FLUORITA À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	11
a) Indução Termoluminescente na Fluorita Pela Luz UV	11
b) Resposta TL da Fluorita ao Aclaramento Total da Luz UV	13
c) Comportamento da Resposta TL Induzida, na Fluorita, pela Radiação UV em Função da Temperatura do Recozimento	19
d) Exposições Sucessivas da Fluorita à Luz Ultravioleta	25
CAPÍTULO IV	
MODELOS DESENVOLVIDOS E CÁLCULOS EFETUADOS	35
a) Modelo de Okuno e Watanabe (1º Modelo)	35
b) 2º Modelo: Considerando Recaptura de Portadores de Carga pelas Armadilhas Profundas	41
c) 3º Modelo: Considerando o Pico Residual Composto por dois Picos	53
d) 4º Modelo: Modelo de Distribuição Contínua de Energias das Armadilhas do Pico Residual	61

	Página
CAPÍTULO V	
CONCLUSÕES	72
a) Sobre os Resultados Experimentais	72
b) Sobre os Modelos Matemáticos	73
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

MECANISMO PROPOSTO DE TERMOLUMINESCÊNCIA INDUZIDA PELA LUZ UV NO CaF₂ NATURAL.

Wanda Cecília Las

RESUMO

A resposta TL da fluorita azul foi medida em função do aclaramento total da luz UV, para 250 nm e 365 nm. Essa resposta TL é linear para aclaramentos totais pequenos, torna-se sublinear, atinge um máximo e decresce para aclaramentos totais grandes. Variou-se a concentração de armadilhas profundas preenchidas, correspondentes ao pico residual por meio de recozimentos a diferentes temperaturas. O máximo da resposta TL é proporcional a essa concentração. O decrescimento do pico residual, que ocorre simultaneamente com o aumento dos demais picos TL, quando a amostra é submetida a diferentes iluminações, sugere um processo de transferência de portadores de carga de armadilhas profundas para outras mais rasas.

Okuno e Watanabe, baseados nesse mecanismo, propuseram um modelo matemático a fim de explicar os resultados experimentais. Além das curvas de resposta TL, outros dados foram obtidos durante um ciclo de exposições sucessivas a luz UV. Nesse experiência, à altura dos picos TL apresenta dois decaimentos distintos em função do número de exposições sucessivas. Esse decaimento é proporcional a probabilidade de esvaziamento das armadilhas profundas. O modelo proposto, no entanto, não explicou todos os dados experimentais.

Foram feitas duas modificações: uma, levando em conta a probabilidade de ocorrer a recaptura, e a outra, considerando que o pico residual é composto por dois picos. A partir desta, foi possível um ajuste simultâneo entre as curvas de resposta TL a luz de 250 nm e a de 365 nm e os respectivos decrescimentos dos picos residuais.

As curvas de exposições sucessivas, contudo, não puderam ser explicadas com este modelo.

O decrescimento contínuo da probabilidade de esvaziamento das armadilhas profundas em função do aclaramento total da luz UV sugeriu a hipótese de uma distribuição contínua dos níveis de energia para o pico residual. Esse último modelo ajustou todos os dados experimentais para 250 nm, bem como as curvas de emissão do pico residual.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

a) Notas Históricas

A termoluminescência (TL) foi observada pela primeira vez por Boyle, em 1663, nos diamantes e fluoritas. Pearsall, em 1830, induziu TL na fluorita, expondo-a à luz ultravioleta (UV). Após a descoberta da radioatividade, Becquerel foi um dos primeiros a observar regeneração de TL, irradiando a fluorita com rádio. Contudo, os estudos sistemáticos foram iniciados somente por volta de 1930, quando Urbach⁽²²⁾ descreveu um método para calcular a energia de ativação de um elétron capturado numa armadilha correspondente a um pico de emissão termoluminescente. Mais tarde, Randall e Wilkins⁽¹⁹⁾ formularam um modelo teórico simples para explicar esse tipo de emissão.

Apesar do fenômeno termoluminescente ter sido conhecido por muito tempo, somente após a descoberta da radiação ionizante é que surgiu a possibilidade de se utilizar a TL para medir essa radiação, a qual, em determinadas condições, é prejudicial ao corpo humano.

A partir de então, o estudo da TL tomou impulso, sendo iniciadas, em 1947, experiências, na Universidade de Wisconsin, por Daniels⁽⁶⁾ e, mais tarde, por Cameron⁽³⁾ com o LiF (Mg) visando a aplicação da TL na dosimetria da radiação

Paralelamente, o grupo do Naval Research Laboratory, liderado por Schulman, estudou as propriedades dosimétricas do CaF₂ (Mn)

Atualmente, a dosimetria termoluminescente encontra aplicação em vários campos como a Física, Química, Biologia, Medicina, Agricultura, Arqueologia e Indústria, apresentando uma série de vantagens sobre as outras técnicas de medida de radiações, como por exemplo:

- i) os dosímetros são pequenos e de custo relativamente baixo;
- ii) precisão e rapidez na leitura;
- iii) pode ser usada na dosimetria das radiações α , β , γ , X, UV, e de prótons, nêutrons e elétrons;
- iv) pode medir intervalos grandes de exposições ($\sim 10^{-2}$ a 10^6 R).

Além dos cristais iônicos, a TL é estudada em outros materiais, como por exemplo, alguns compostos orgânicos e vidros

Houve também bastante desenvolvimento no que diz respeito ao aperfeiçoamento dos aparelhos leitores de TL, possibilitando o uso de dosímetros em larga escala, o que constituiu um dos tópicos recentemente apresentados na IV Conferência Internacional de Dosimetria Luminescente⁽⁹⁾

Com a crescente aplicação da TL na dosimetria, aumentou o interesse pelo estudo dos mecanismos envolvidos, bem como da identificação das armadilhas termoluminescentes

Ampla bibliografia sobre o assunto é citada nas referências^(4, 18, 21, 22)

b) Modelo Simples de Termoluminescência

O fenômeno da termoluminescência (TL) é caracterizado pela emissão de luz que ocorre aquecendo-se o sólido a uma temperatura abaixo da de incandescência. O melhor termo a ser empregado, no entanto, seria luminescência termicamente estimulada, pois o fenômeno deve ser previamente induzido por uma radiação para, em seguida, ser observado por meio da excitação térmica. Se o material não for tratado, isto é, não for exposto a radiação, não se verificará emissão de luz durante o processo de aquecimento

As substâncias que apresentam esse comportamento são denominadas fósforos termoluminescentes (TL)

A TL pode ser observada também quando o fosforo é submetido a outros tratamentos, como choques mecânicos, campos elétricos ou pressões elevadas

Os fósforos TL são, em geral, cristais iônicos, nos quais a banda de valência se encontra repleta e a de condução vazia, ambas separadas por uma faixa larga de estados energéticos não permitidos aos elétrons, e denominada, portanto, banda proibida (10,6 eV no CaF₂)⁽⁷⁾.

A maioria dos cristais iônicos, como por exemplo os halogenetos alcalinos, é transparente na região que vai do ultravioleta ao infravermelho. Por outro lado, a incorporação de impurezas ou a

formação de defeitos na rede cristalina introduz níveis de energia metastáveis localizados na banda proibida, denominados armadilhas. Elas podem ou não estar associadas a centros de cor, que são uma configuração eletrônica especial responsável pelas bandas de absorção na região normalmente transparente do cristal⁽²¹⁾

A emissão de luz que ocorre durante o aquecimento pode ser explicada qualitativamente da maneira descrita a seguir

Quando o cristal é exposto à radiação ionizante, os elétrons vão para a banda de condução deixando livres os buracos na banda de valência, podendo ambos ser capturados em armadilhas (Figura I-1a). Como a probabilidade de escape do elétron de uma armadilha aumenta com a temperatura, ele pode ir, durante o aquecimento, para a banda de condução de onde pode vir a se recombinar com o buraco armadilhado, emitindo luz durante o processo (Figura I-1b). Se os buracos forem menos estáveis termicamente, o processo inverso ocorre, como ilustrado na figura I-1c. Os centros responsáveis pela emissão de luz são chamados centros luminescentes.

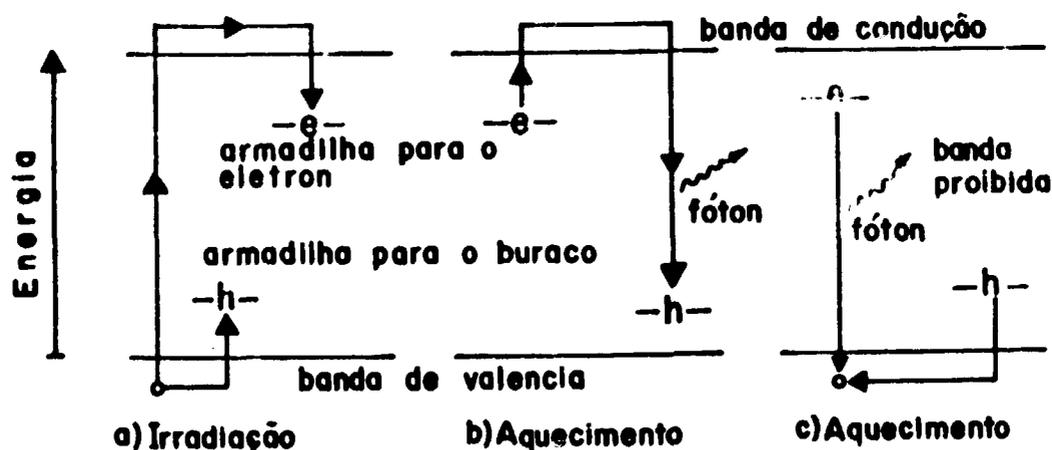


Fig I- 1

Figura I-1

De acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann, a probabilidade por unidade de tempo de um elétron escapar de uma armadilha, devido a energia térmica, é igual a:

$$p = s \exp (- E/kT)$$

onde k é a constante de Boltzmann, s é o fator de frequência do movimento dos elétrons nas armadilhas e E é a energia de ativação térmica que caracteriza a profundidade da armadilha

Aquecendo, então, o fosforo, podemos medir a luz emitida em função do tempo ou da temperatura de aquecimento, obtendo, desse modo, a curva de emissão. O modelo de Randall-Wilkins, citado no item anterior, dá teoricamente a quantidade de luz emitida durante o processo, isto é, a curva de emissão

Apesar da medida de TL ser uma técnica eficiente utilizada em dosimetria, quando se trata de estudar mais a fundo os mecanismos do fenômeno, torna-se necessário investigar outras propriedades físicas do cristal, como absorção ótica, ressonância paramagnética (EPR), fotocondutividade e outras

Assim, vários trabalhos foram publicados, visando a identificação das armadilhas termoluminescentes com os defeitos e impurezas existentes no cristal, como por exemplo, as terras raras na fluorita^(10 13 23 25 26)

Outro estudo que pode vir a esclarecer qual é o tipo de mecanismo envolvido, é a correlação entre os centros de cor e as armadilhas TL⁽¹²⁾

c) Principais Características da Termoluminescência

i) curva de emissão termoluminescente

O que melhor caracteriza um fosforo TL e a sua curva de emissão, ou seja, a luz emitida em função da temperatura de aquecimento. No início, a intensidade é fraca, depois aumenta, atinge um máximo e decresce em seguida, compondo assim, um dos picos de emissão TL. Cada um deles está associado a uma determinada armadilha de profundidade E, e é caracterizado pela temperatura em que ocorre o máximo de emissão. A formação de um pico de emissão TL está relacionada com a probabilidade de escape do elétron da armadilha correspondente, isto é, quando a temperatura do fosforo é menor que a do pico considerado, poucos elétrons são liberados, e a luz emitida é fraca. Aquecendo-se o cristal, a probabilidade de escape aumenta, causando um aumento na emissão, que é máxima na temperatura do pico. A intensidade decresce, em seguida, devido a redução do número de elétrons armadilhados.

A forma da curva de emissão varia de um fosforo para outro. Para um dado cristal, ela depende da razão de aquecimento, da história térmica dos centros luminescentes existentes e do efeito da radiação a que ele foi submetido.

A altura do pico de emissão, em unidades de corrente, foi utilizada, durante o transcorrer do trabalho, como medida da TL, pois é proporcional a luz termoluminescente emitida.

Como exemplo vê-se na figura 12, uma curva de emissão TL da fluorita após diversos tratamentos, mostrando os principais picos de emissão, desde a temperatura ambiente até 620°C aproximadamente. Na mesma figura está representada a curva de aquecimento.

ii) resposta TL a radiação gama

Em geral, a TL emitida por um fosforo aumenta com a exposição à radiação gama, atingindo um valor de saturação para exposições elevadas. Na fluorita, por exemplo, esse valor é da ordem de 10^5 R⁽³¹⁾. Conhecendo-se a resposta TL em função da exposição gama, torna-se mais fácil escolher o valor a que a amostra deve ser submetida de modo a preencher completamente as armadilhas.

iii) recozimento

O recozimento tem por efeito esvaziar as armadilhas correspondentes aos picos cujas temperaturas são iguais ou menores que a temperatura do recozimento. Por outro lado, se o tempo de recozimento for longo, picos de maior temperatura também podem ser afetados.

Isso acontece normalmente na fluorita, mas em materiais, como o LiF (Mg), outros efeitos ocorrem, como por exemplo a criação de armadilhas TL, se o recozimento é feito antes de uma exposição a radiação⁽³⁰⁾.

FIG-I-2

CURVA DE EMISSÃO TL DA FLUORITA AZUL

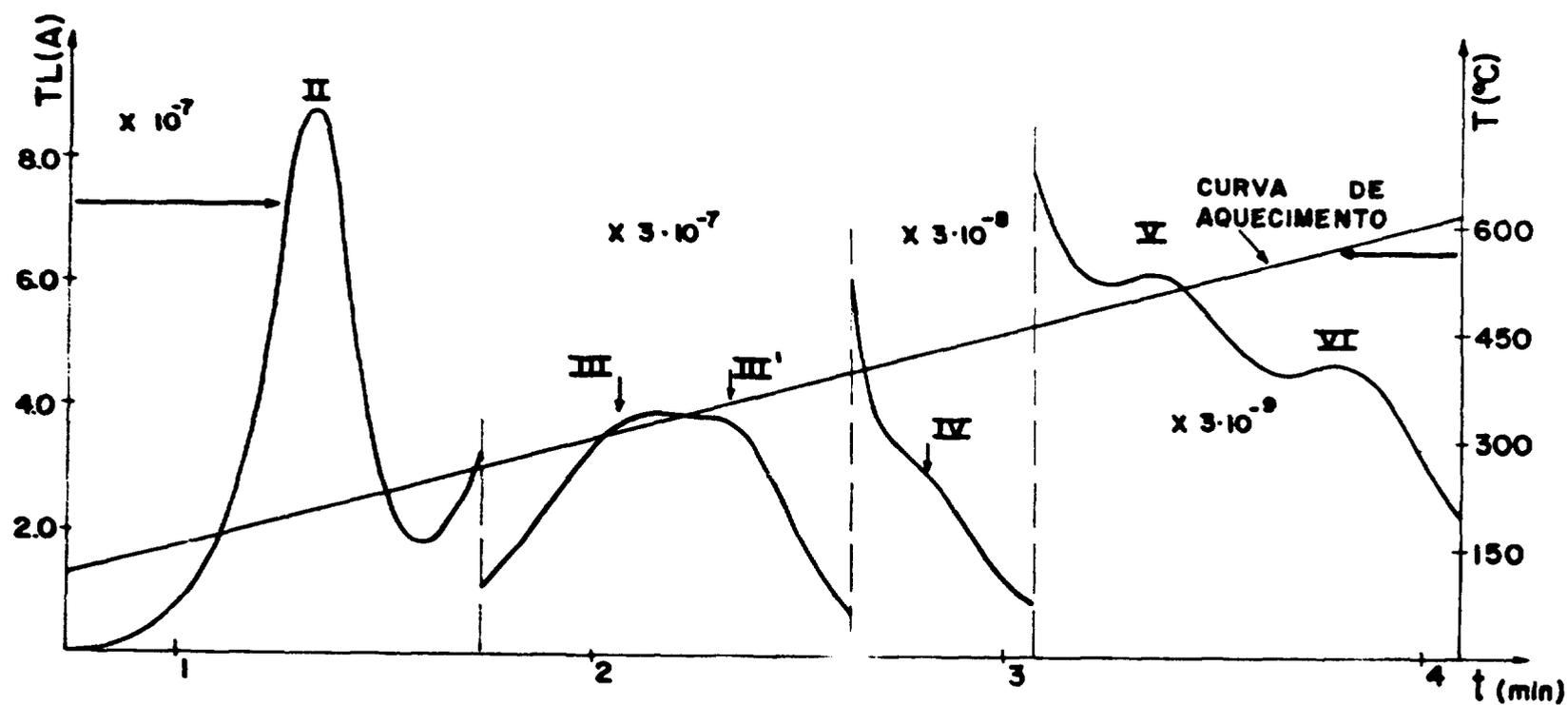


Figura I-2 - Amostra: fluorita azul AZ2
Tratamentos: 400°C/90 min. e 400°C/15 min → AZ2-400 $1,53 \times 10^5$ R (radiação gama)
Aparelho leitor: Con-Rad
Razão de aquecimento: 2,5°C/s

iv) estabilidade

Um fósforo apresenta boa estabilidade quando, durante o seu armazenamento à temperatura ambiente, a TL devida à radiação gama ou UV não diminui, nem aumenta. Para fins dosimétricos é essencial trabalhar com picos TL estáveis.

d) Objetivos do Presente Trabalho

Alguns fósforos, quando submetidos a uma exposição e recozimento adequados, apresentam TL fotoestimulada, ou seja, TL induzida pela luz UV, a qual transfere cargas de armadilhas profundas para outras mais rasas.

A intensidade da radiação UV é medida em termos de aclaramento total, que é a integração do aclaramento durante o tempo de exposição à luz. Ele corresponde a energia luminosa total que incide em um cm^2 da amostra, e é medido em Ws/cm^2 .

A resposta TL a radiação UV cresce linearmente com o aclaramento total, atinge um máximo e decresce em seguida; depende também do comprimento de onda da luz incidente.

A região do aclaramento total em que a resposta TL é linear pode ser utilizada na dosimetria UV e, com esse objetivo, vários materiais foram estudados, como por exemplo: CaSO_4 ⁽¹⁵⁾, CaF_2 ^(2,11), LiF ⁽²⁾ e BeO ⁽²⁾.

Muitos trabalhos vêm sendo publicados sobre a fluorita^(5, 17, 20, 25, 32) visando a um melhor entendimento da TL fotoestimulada, cujo mecanismo, entretanto, ainda não é totalmente compreendido.

Sunta et al estudaram a TL fotoestimulada⁽²⁸⁾ e a supralinearidade⁽²⁹⁾ no LiF, e os efeitos da TL residual no LiF e CaF_2 ⁽²⁷⁾. Sunta, ainda, investigou a correlação entre o espectro de emissão e a TL dos diversos picos da fluorita⁽²⁶⁾, bem como o mecanismo de transferência de cargas pela luz UV nesse material⁽²⁴⁾.

Wilson et al⁽³²⁾ propuseram um modelo qualitativo para explicar o fenômeno TL, supondo que a luz UV transfere cargas de armadilhas profundas para outras mais rasas, ao mesmo tempo que esvazia essas armadilhas. Mais tarde, esse mecanismo foi formulado matematicamente por Okuno e Watanabe⁽¹⁷⁾.

Nosso trabalho consistiu basicamente no estudo do modelo por eles proposto, com o objetivo de explicar os resultados experimentais obtidos com a fluorita verde, por Okuno⁽¹⁶⁾, e com violeta, por Cruz⁽⁵⁾.

Entretanto, como os dados existentes não eram suficientes para testar o modelo, fizemos medidas adicionais, utilizando a fluorita azul. Assim, observamos o comportamento da resposta TL à luz UV dos picos de maior temperatura (residuais), variando as condições iniciais da amostra.

Estudamos também o decrescimento da altura dos picos TL de menor temperatura (I, II, III e IV) durante um ciclo de exposições sucessivas à luz UV, sob diversas condições experimentais. Constatamos, então, que o modelo proposto não era satisfatório para explicar os nossos resultados, levando-nos a introduzir modificações, que possibilitaram a determinação dos parâmetros característicos de algumas das armadilhas TL.

Desse modo, obtivemos um melhor ajuste das curvas experimentais, contribuindo para o esclarecimento do mecanismo de transferência de cargas, processo esse importante para a utilização dos fósforos na dosimetria UV.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

a) Material utilizado: CaF_2 Natural (Fluorita)

O fósforo empregado na realização desse trabalho foi o CaF_2 natural, fluorita, de coloração azul, proveniente de Criciúma, Santa Catarina*. Duas porções de fluorita, denominadas AZ1 e AZ2, foram preparadas a partir de blocos de cristal semelhantes. O material foi pulverizado e peneirado, obtendo-se grãos entre 80 e 200 mesh.

A fluorita apresenta o efeito de uma dose natural de radiação, que é proveniente de elementos radioativos existentes no solo e da radiação cósmica local. Na Figura II-1, vêem-se as curvas de emissão TL, a e b, resultantes dessa dose natural, para as duas amostras, onde a razão de aquecimento foi fixada em $2,5^\circ\text{C/s}$.

Os picos de emissão III, III', V e VI se encontram, respectivamente, na região de 310°C , 350°C , 500°C e 580°C , tanto para AZ1 como para AZ2, diferenciando-se apenas pela altura relativa dos picos.

b) Medida Termoluminescente

A luz de termoluminescência de uma amostra é medida num sistema leitor de TL, do qual faz parte uma prancheta, onde o fósforo é colocado. A prancheta é aquecida pela passagem de uma corrente elétrica, e a luz emitida pelo material é recebida numa válvula fotomultiplicadora. Esta é alimentada por uma fonte de alta tensão, fornecendo uma corrente que, depois de amplificada, é registrada como função do tempo de aquecimento. Utilizando a curva de aquecimento, pode-se obter a curva de emissão TL em função da temperatura da amostra durante a leitura.

Para medida da TL foram utilizados dois aparelhos leitores. Um é fabricado pela Harshaw Chemical Co. mod. 2000A acoplado a um picoamperímetro automático, mod. 200CB. Um outro amperímetro ligado ao conjunto permite uma expansão de fator 3 na escala de corrente.

O aparelho possui uma fonte de luz padrão que emite fluorescência constante e possibilita a calibração do ganho do aparelho, bem como possíveis correções para valores diferentes de alta tensão da fotomultiplicadora. Existe ainda um filtro que transmite luz somente nas regiões de 350 nm a 550 nm e de 700 nm a 1000 nm. Apesar da transmissão nessa última região ser de menor intensidade, a obtenção dos picos de alta temperatura se torna difícil por causa da emissão incandescente da prancheta.

Outro aparelho utilizado foi o Con-Rad, mod. 5100, acoplado a um eletrômetro da Keithley Instruments Co., mod. 610C. Um filtro, que transmite luz apenas entre 345 nm e 480 nm aproximadamente, foi colocado entre a amostra e a fotomultiplicadora, a fim de reduzir a leitura da luz proveniente da incandescência da prancheta, permitindo assim uma melhor observação dos picos de alta temperatura da fluorita.

Ambos aparelhos leitores tiveram seus sistemas de aquecimento modificados por um programador de temperatura, mod. TP-2000, da Thermal Technology Associates, ligado por meio de um termopar de NiCr-Ni à prancheta, permitindo obter as curvas de emissão TL, que foram registradas em um aparelho da Keithley Instruments Co. mod. 370.

(*) Agradecemos à firma Mical Minérios Catarinenses S A de Criciúma, Santa Catarina, pelo fornecimento das amostras

FIG-II-1 CURVAS DE EMISSÃO TL DA FLUORITA AZUL

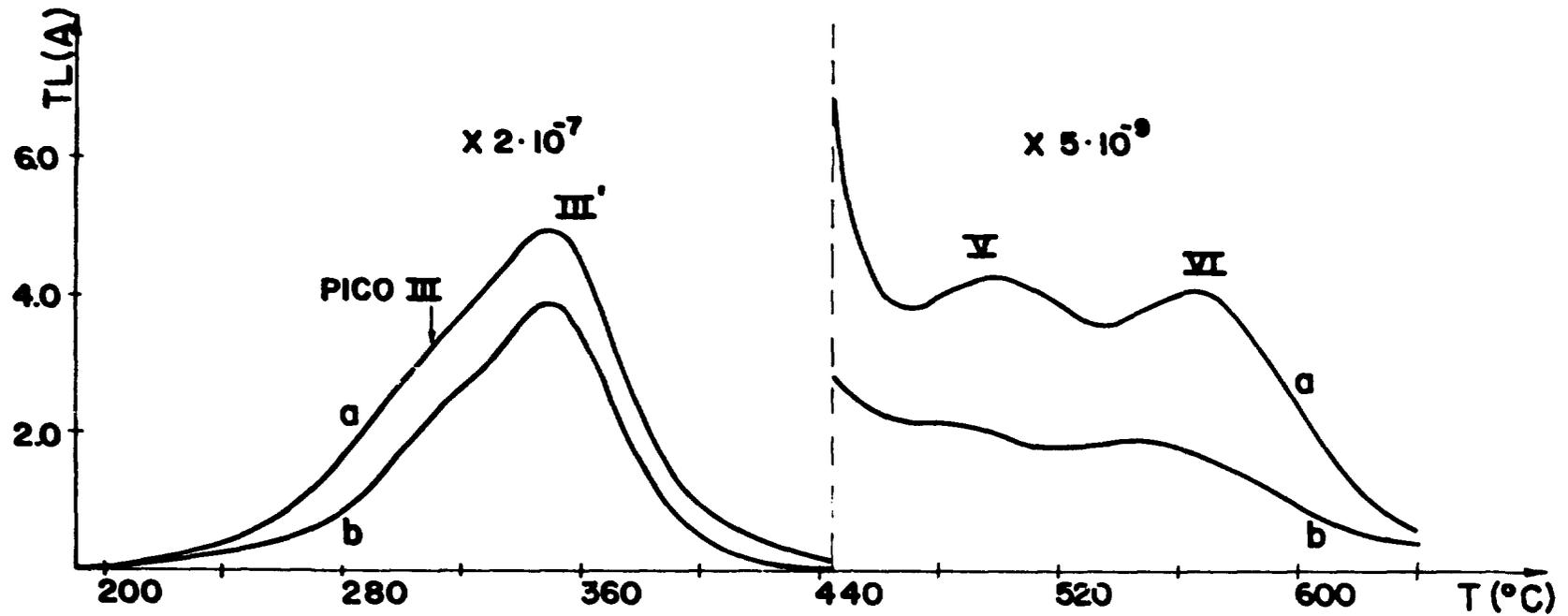


Figura II-1 - Amostras: a) AZ1
b) AZ2

Aparelho leitor: Con-Rad
Razão de aquecimento: 2,5°C/s

O programador foi ajustado de forma que as leituras fossem iniciadas à temperatura ambiente e atingissem um máximo de aproximadamente 650°C, para se obter os picos de alta temperatura.

Foram utilizadas nesse trabalho duas razões de aquecimento: 2,5°C/s e 5,0°C/s. Quanto menor esse valor, menor será a altura dos picos, mas, por outro lado, a estrutura dos picos de emissão TL será melhor observada⁽⁴⁾.

Para evitar o problema da TL espúria, isto é, a TL não devida à radiação, todas as leituras foram feitas em ambiente de nitrogênio, que reduz esse efeito, diminuindo os picos TL não induzidos pela radiação⁽⁴⁾.

A quantidade de amostra usada em cada leitura feita no aparelho leitor Harshaw foi de ~ 8,3 mg e, no Con-Rad, o dobro desse valor.

c) Irradiação

As irradiações com raios gama foram feitas com uma fonte de ¹³⁷Cs do Departamento de Biologia do Instituto de Biociências da USP*.

As amostras, encapsuladas, ficaram a uma distância de 10 cm da fonte, onde a razão de exposição era igual a 15,42 R/min.

d) Recozimento

As amostras foram recozidas no ar em fornos de temperatura regulável, colocando-as em um recipiente de alumínio, exceto quando recozidas a 600°C, caso em que foi utilizado um cadinho de porcelana. Na maioria dos recozimentos, foi usada uma placa de alumínio ou latão com a finalidade de diminuir a variação de temperatura dentro do forno. Além disso, um termopar de NiCr-Ni foi usado para medir a temperatura do recipiente, e o tempo de recozimento foi contado a partir do instante da estabilização da temperatura desejada. Após o recozimento, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente, em dois minutos, aproximadamente, de modo reprodutível.

e) Iluminação

As iluminações foram feitas com lâmpadas de alta pressão de Xe e de Hg, acopladas a monocromadores fabricados pela Bausch & Lomb. Em um deles, as fendas de entrada e saída da luz foram variadas continuamente, de 0,356 a 5,34 mm, e de 0,2 a 3,0 mm respectivamente, correspondendo a bandas passantes de 1,48 a 22,2 nm. No outro, usou-se um conjunto fixo de fendas de entrada e saída, de 5,34 a 3,0 mm respectivamente, cuja banda passante era de 9,6 nm. As fendas maiores foram usadas para diminuir o tempo de exposição à luz ultravioleta.

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

Cumpra lembrar ainda que, para um determinado conjunto de fendas, o tempo de exposição à luz é diretamente proporcional ao aclaramento total.

(*) A fonte de ¹³⁷Cs foi preparada pelo Oak Ridge National Laboratory, e doada ao Instituto de Biociências, pela Fundação Rockefeller. Agradecemos ao Departamento de Biologia a permissão para utilizá-la.

Foram feitos dois tipos de iluminação, a saber:

- 1) exposição de quantidades iguais de amostra, cada uma delas a diferentes aclaramentos totais, I , da luz ultravioleta, usando o monocromador de fendas variáveis (Ver capítulo III-b).
- 2) exposição de uma porção de amostra a um aclaramento total fixo, ΔI , da luz ultravioleta (Ver capítulo III-d). Como nessa experiência, a mesma amostra deveria ser iluminada e depois aquecida no aparelho leitor TL, sucessivamente, achou-se melhor iluminá-la diretamente na prancheta. Para isso, o sistema de iluminação constando de lâmpada, monocromador e radiômetro, foi acoplado ao leitor da Harshaw, trazendo uma série de vantagens.

Uma delas se refere à quantidade de fósforo gasta para se obter uma curva de decaimentos sucessivos. Anteriormente, as iluminações e leituras TL, feitas em locais separados, requeriam uma grande quantidade de amostra, pois, esta ia se perdendo durante o curso da experiência. Com o tipo de montagem utilizado, uma pequena quantidade de fósforo foi suficiente para se obter a curva experimental, já que a amostra foi iluminada no mesmo lugar em que se fez a leitura TL. Evitou-se, ainda, o problema de distribuição não uniforme do pó durante as iluminações pelo método anterior, e a precisão das medidas aumentou consideravelmente.

Outra vantagem foi que o tempo gasto na realização da experiência reduziu-se pelo menos, dez vezes. No entanto, como cada ponto da curva foi obtido apenas com uma leitura, foi necessário verificar se não foram introduzidos erros sistemáticos. Por isso, uma das experiências foi refeita, constatando-se a repetição dos dados, dentro dos erros experimentais.

f) Erros Experimentais

i) durante a leitura TL

Foi determinado um desvio padrão de $\sim 6\%$ na medida da altura dos picos TL, devido aos seguintes fatores:

- 1) variação na quantidade de amostra a ser lida;
- 2) diferenças no espalhamento do pó na prancheta;
- 3) variação da corrente de aquecimento da prancheta;
- 4) variação da corrente de fundo da fotomultiplicadora devido ao seu aquecimento quando o período de leituras era longo.

Houve um erro também, na medida da altura dos picos de alta temperatura, devido à incandescência da prancheta nessa região ($> 500^\circ\text{C}$). Essa emissão incandescente foi medida aquecendo-se a amostra pela segunda vez, e a altura dos picos foi determinada, subtraindo-se esse valor da primeira curva de emissão, mas com uma certa imprecisão, devido à variação da temperatura máxima atingida durante o ciclo de aquecimento.

ii) durante a irradiação gama

Foi determinado por Okuno⁽¹⁶⁾ um desvio padrão de 5% , devido às variações no tempo de exposição à radiação gama e na distância entre a amostra e a fonte.

iii) durante o recozimento

Variação de $\sim 5^{\circ}\text{C}$ na temperatura do forno, cujo efeito é desprezível nos resultados obtidos.

iv) durante a iluminação

- 1) espalhamento não uniforme do fosforo;
- 2) variação na intensidade da lâmpada, utilizando-se o valor médio (I_m) das intensidades medidas antes e após a exposição da amostra à luz. O desvio padrão na medida de I_m foi de $\sim 5\%$

v) devido à luz ambiente

As amostras que têm as armadilhas profundas preenchidas (Ver Figura III 2a) são bem sensíveis à luz ambiente⁽²⁰⁾ e durante a manipulação das mesmas, evitou-se ao máximo esse tipo de exposição

g) Estabilidade

Após uma exposição à luz UV, o pico I decai em poucas horas a temperatura ambiente, e os demais apresentam maior estabilidade, decaindo cerca de 10% em seis meses, aproximadamente⁽¹⁶⁾, sendo, por isso, utilizados na dosimetria UV

CAPÍTULO III

RESPOSTA TL DA FLUORITA À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

a) Indução Termoluminescente na Fluorita pela Luz UV

Como foi visto no capítulo anterior, item a, a fluorita AZ1, por exemplo, apresenta uma emissão TL devida a dose natural de radiação (figura III-1a), que pode ser eliminada fazendo-se um recozimento a 600°C durante 10 min, o qual esvazia todas as armadilhas correspondentes aos picos de até 600°C . Se a amostra, nessas condições, for exposta a luz ultravioleta, não se observará nenhuma resposta TL⁽²⁵⁾. Expondo-se, a seguir, a amostra a $6,7 \times 10^5$ R da radiação gama, as armadilhas serão preenchidas e, durante a próxima leitura TL, observam-se novamente picos (figura III-1b), mais altos que os vistos na fluorita sem tratamento e mais o pico II. A fluorita exposta à radiação gama pode ser utilizada como dosímetro UV se for submetida a um recozimento adequado, de maneira a deixar as armadilhas profundas preenchidas e as rasas, vazias. A escolha da temperatura, bem como do tempo desse recozimento e dos demais que foram efetuados no decorrer do trabalho, baseou-se na literatura existente^(5,24). Um recozimento a 400°C durante 90 min, por exemplo, deixa um pico residual visto na figura III-2a, cuja forma sugere ser o mesmo composto pelo pico VI e por parte do pico V.

Expondo-se em seguida a amostra ao aclaramento total de $0,447 \text{ Ws/cm}^2$ da luz de 250 nm, observa-se a curva da figura III 2b, onde são mostrados os picos de I a IV. O pico III', característico da fluorita irradiada com doses altas⁽⁵⁾, não é regenerado pela luz UV. O pico V, após a iluminação, torna-se um pouco mais evidente, e o pico VI diminui, além de se deslocar para temperaturas maiores

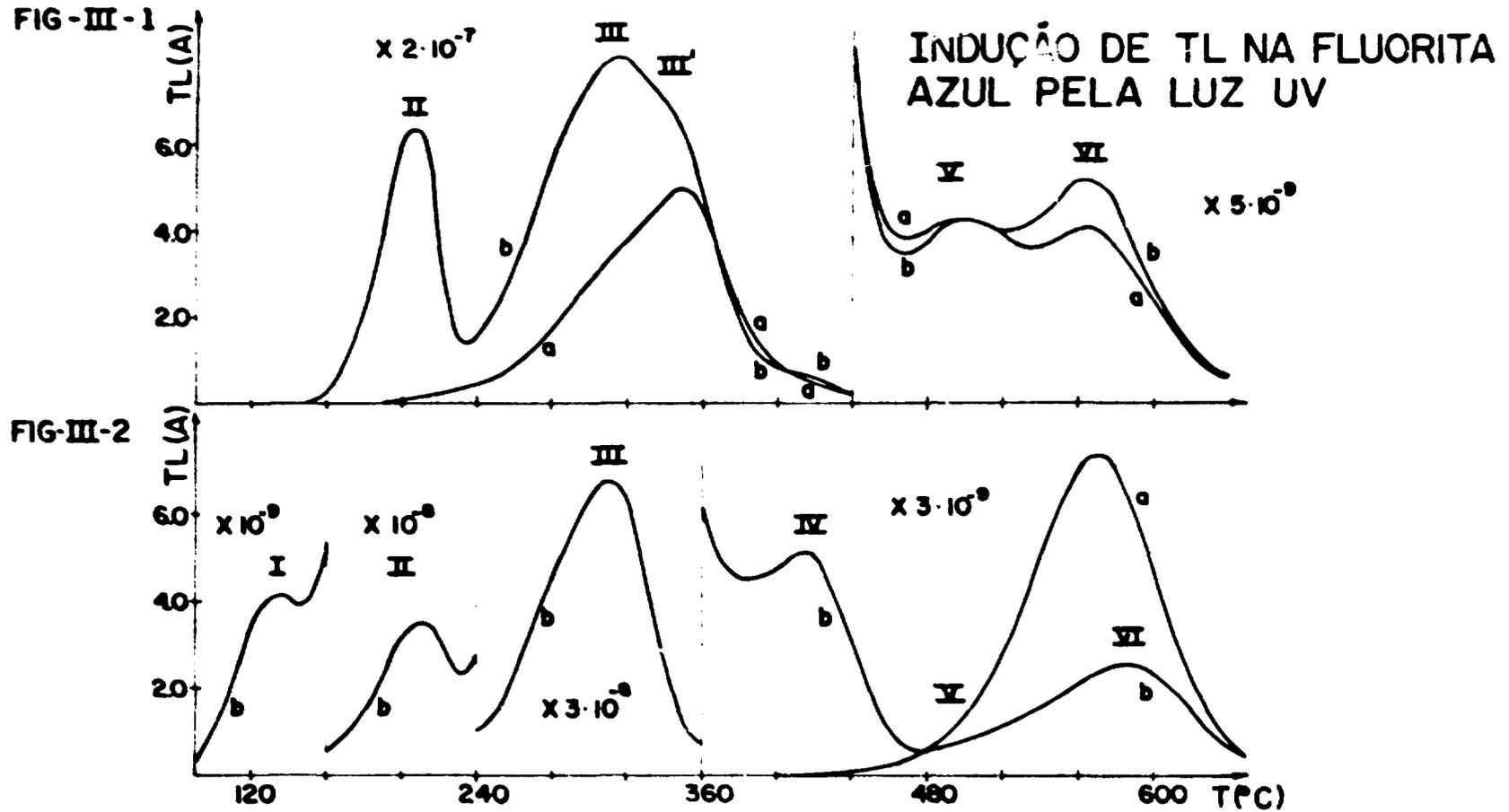


Figura III-1 - a) amostra AZ1 sem tratamento Aparelho leitor: Con-Rad Razão de aquecimento: 2,5°C/s
 b) AZ1: 600°C/10 min. + $6,7 \times 10^5$ R (radiação gama) → AZ1-600r

Figura III-2 - a) AZ1-600r: 400°C/90 min. → AZ1-400
 b) AZ1-400: iluminação com $\lambda = 250$ nm ($0,447$ Ws/cm²)

Esse fato sugere um mecanismo de transferência de cargas armadilhadas em centros profundos correspondentes ao pico residual para outras armadilhas mais rasas.

b) Resposta TL da Fluorita ao Aclaramento Total da Luz UV

As duas amostras de fluorita azul, AZ1 e AZ2, foram submetidas, respectivamente, aos seguintes recozimentos:

- 1) i) a 527°C durante 10 min. e a 400°C durante 60 min, eliminando os picos de I a V e ~ 80% do VI – (AZ1-527);
- ii) a 548°C durante 10 min. e a 400°C durante 60 min, eliminando os picos de I a V e ~ 90% do VI – (AZ1-548);
- iii) a 600°C durante 10 min., exposição a $6,7 \times 10^5$ R e novamente recozimento a 400°C durante 90 min, restando pequena parte do pico V e ~ 90% do VI – (AZ1-400).
- 2) A 400°C durante 90 min. e a 400°C durante 15 min. – (AZ2-400). Este último foi feito porque no recozimento anterior, os picos de baixa temperatura não haviam sido eliminados totalmente.

Como se observa, as notações das amostras utilizadas neste trabalho referem-se à temperatura do primeiro recozimento efetuado no CaF_2 natural, ou à do recozimento feito logo após uma exposição à radiação gama.

Em seguida, as amostras foram expostas a vários aclaramentos totais, I, de luz de comprimento de onda igual a 250 nm e a 365 nm, valores esses em que a resposta TL da fluorita apresenta um máximo⁽⁵⁾.

A altura dos picos de emissão TL em função do aclaramento total pode ser vista nas Figuras III-3 a III-7 para as duas amostras. Observa-se que em todas elas há uma região inicial em que a resposta TL é linear, passando, em seguida, a ser sublinear, atingindo um máximo e decrescendo depois.

Essa região linear estende-se até cerca de 5×10^{-3} Ws/cm², tanto para 250 nm, como para 365 nm.

Observa-se também, comparando-se as figuras III-6 e III-7, que os picos TL da amostra AZ2-400 atingem um máximo, maior para 250nm do que para 365nm

Essa relação entre os máximos é maior para os picos de baixa temperatura do que para os de alta temperatura, isto é:

$$R_{\lambda} = \frac{\text{TL máx. (250nm)}}{\text{TL máx. (365nm)}}; R_{\lambda I} > R_{\lambda II} > R_{\lambda III} > R_{\lambda IV}$$

Considerando as amostras AZ1-527 e AZ1-400, que sofreram recozimentos diferentes, pode-se comparar, através das Figuras III-3 e III-5, os máximos atingidos em função da altura do pico residual (VI), o qual é aproximadamente cinco vezes maior na segunda amostra do que na primeira. Verifica-se que os valores máximos atingidos pelos picos I, II e III da amostra AZ1-400, em relação aos da amostra AZ1-527, também aumentam por um fator cinco (para o IV, esse fator é três), mostrando assim, uma proporcionalidade entre o número de cargas existentes nas armadilhas profundas e as existentes nas rasas.

Quanto à região em que a resposta TL atinge o seu máximo, pode-se ver nas Figuras III-3, III-5 e III-6, onde λ é igual a 250 nm, que para o pico I, essa região está compreendida entre 0,1 e 0,2 Ws/cm² e para os picos II, III e IV, entre 0,2 e 0,5 Ws/cm²

FIG-III-3

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO
TOTAL DA LUZ DE 250 nm

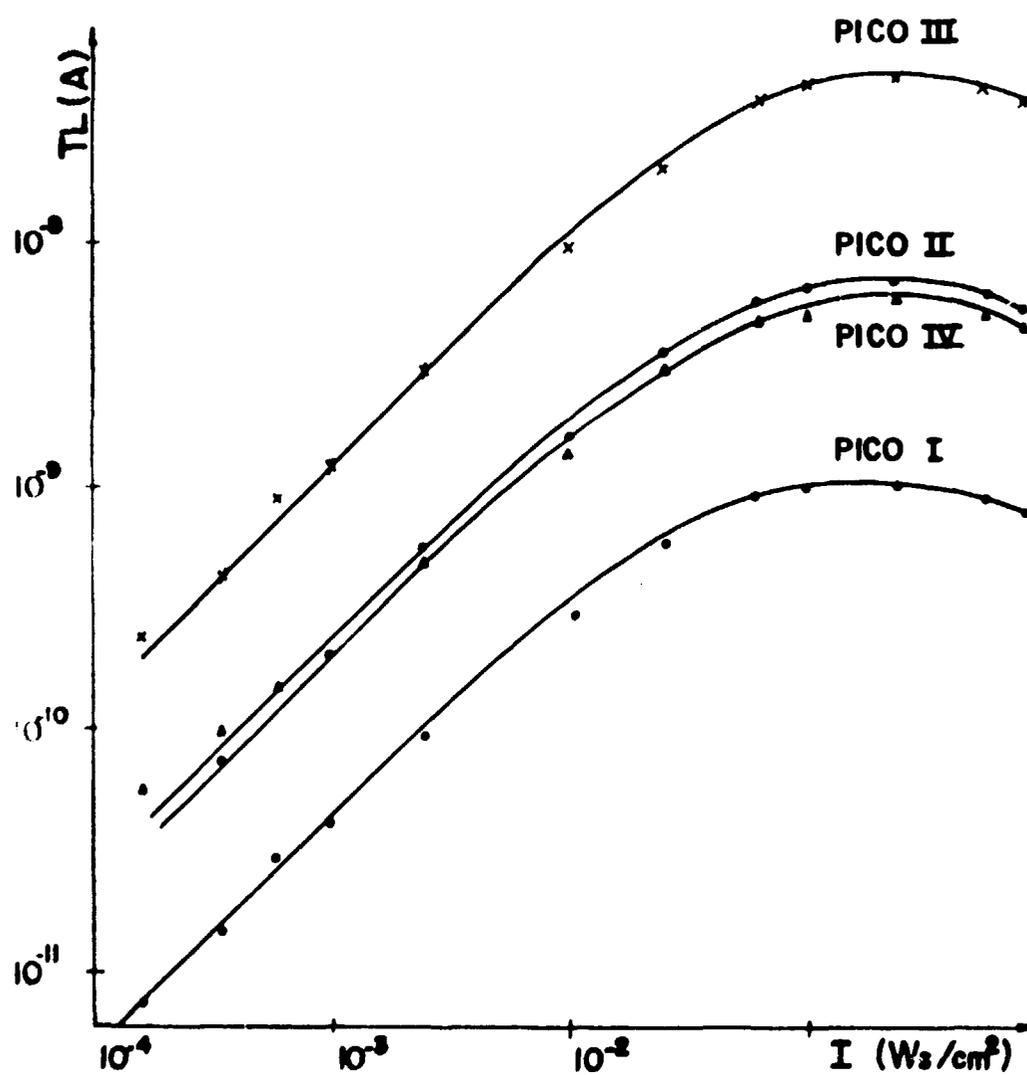


Figura III-3 - Amostra: fluorita azul AZ1
Aparelho leitor: Con-Red

Tratamentos: 527°C/10 min. e 400°C/60 min. → AZ1-527
Razão de aquecimento: 2,5°C/s

FIG-III-4 RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 365 nm

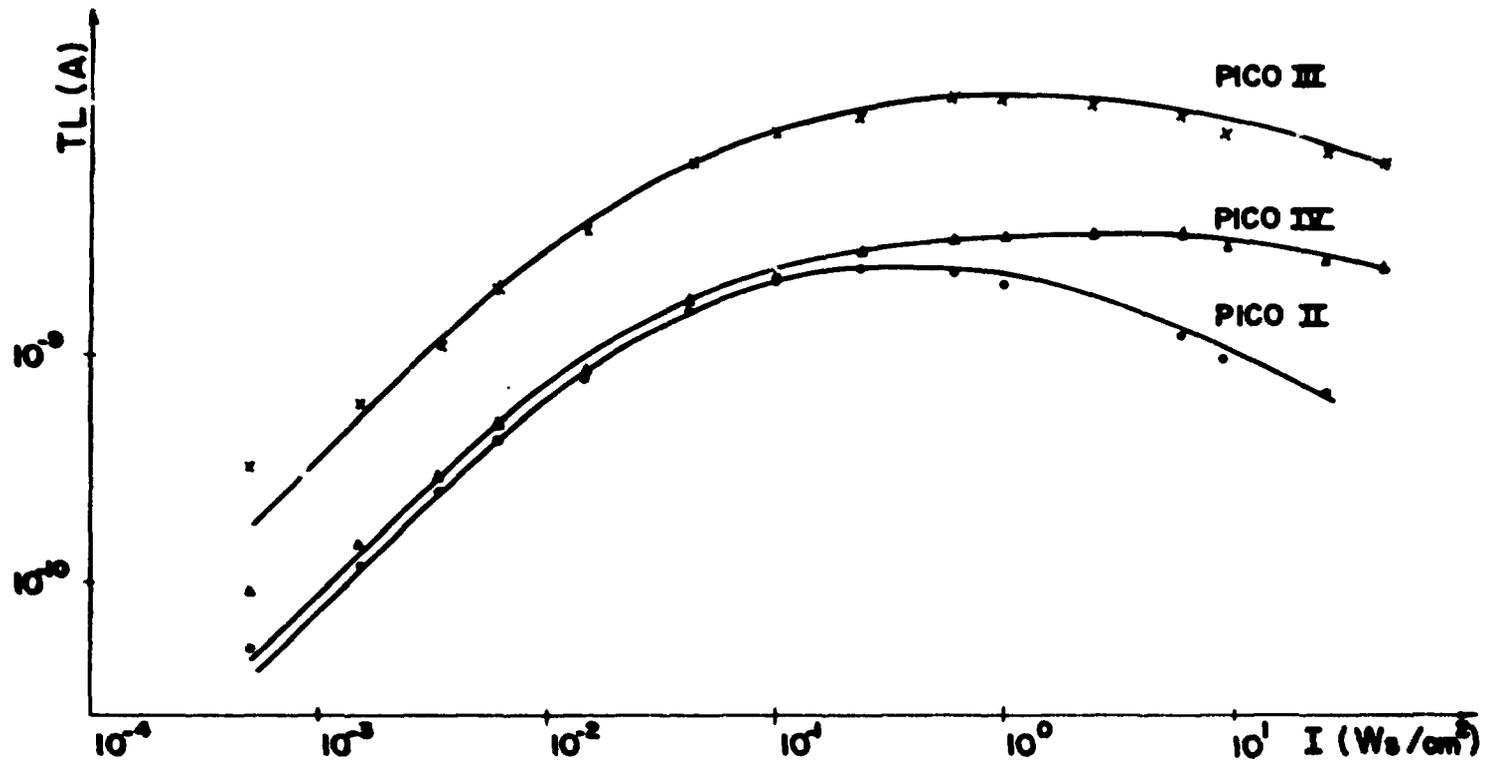


Figura III-4 - Amostra: fluorita azul AZ1
 Tratamentos: 548°C/90 min. e 400°C/60 min. → AZ1-548

Aparelho leitor: Con-Rad
 Razão de aquecimento: 2,5°C/s

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250 nm

FIG-III-5

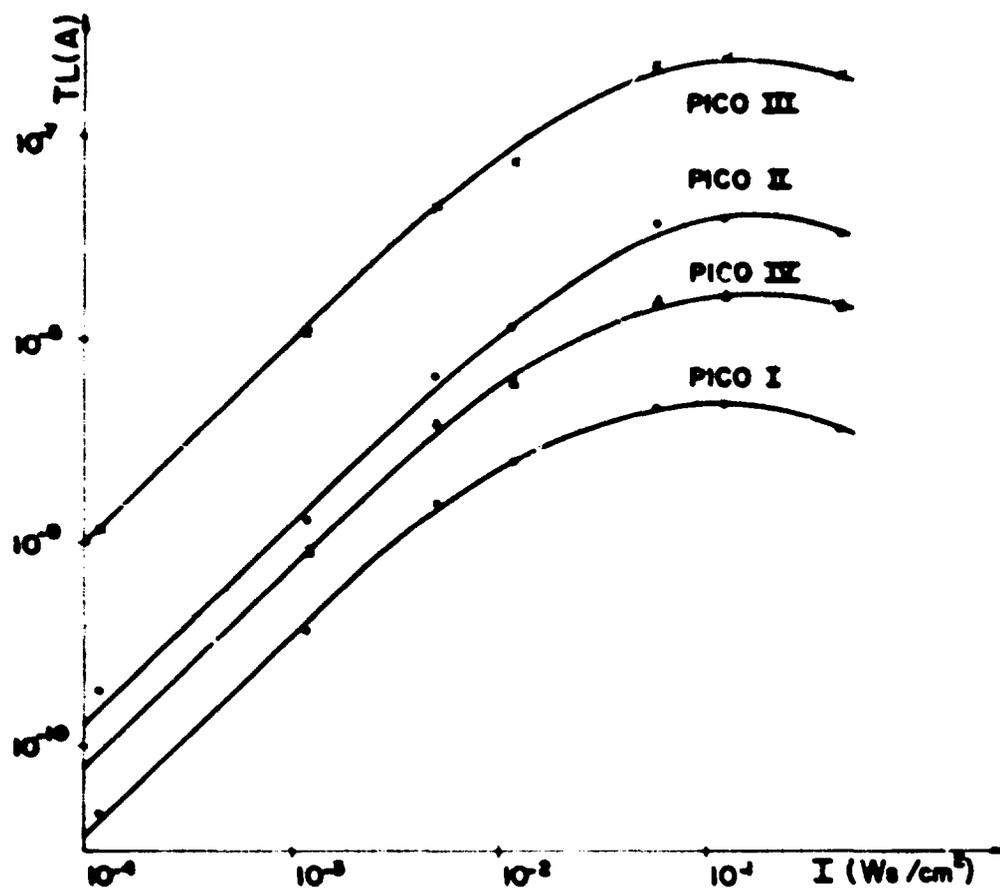


Figura III-5 - Amostra: fluorita azul AZ1; Tratamentos: 600°C/10 min. 6,7 x 10⁵ R (radiação gama) 400°C/90 min. → AZ1-400
Aparelho leitor: Con Rad Razão de aquecimento: 2,5°C/s

FIG-III-6 RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250 nm

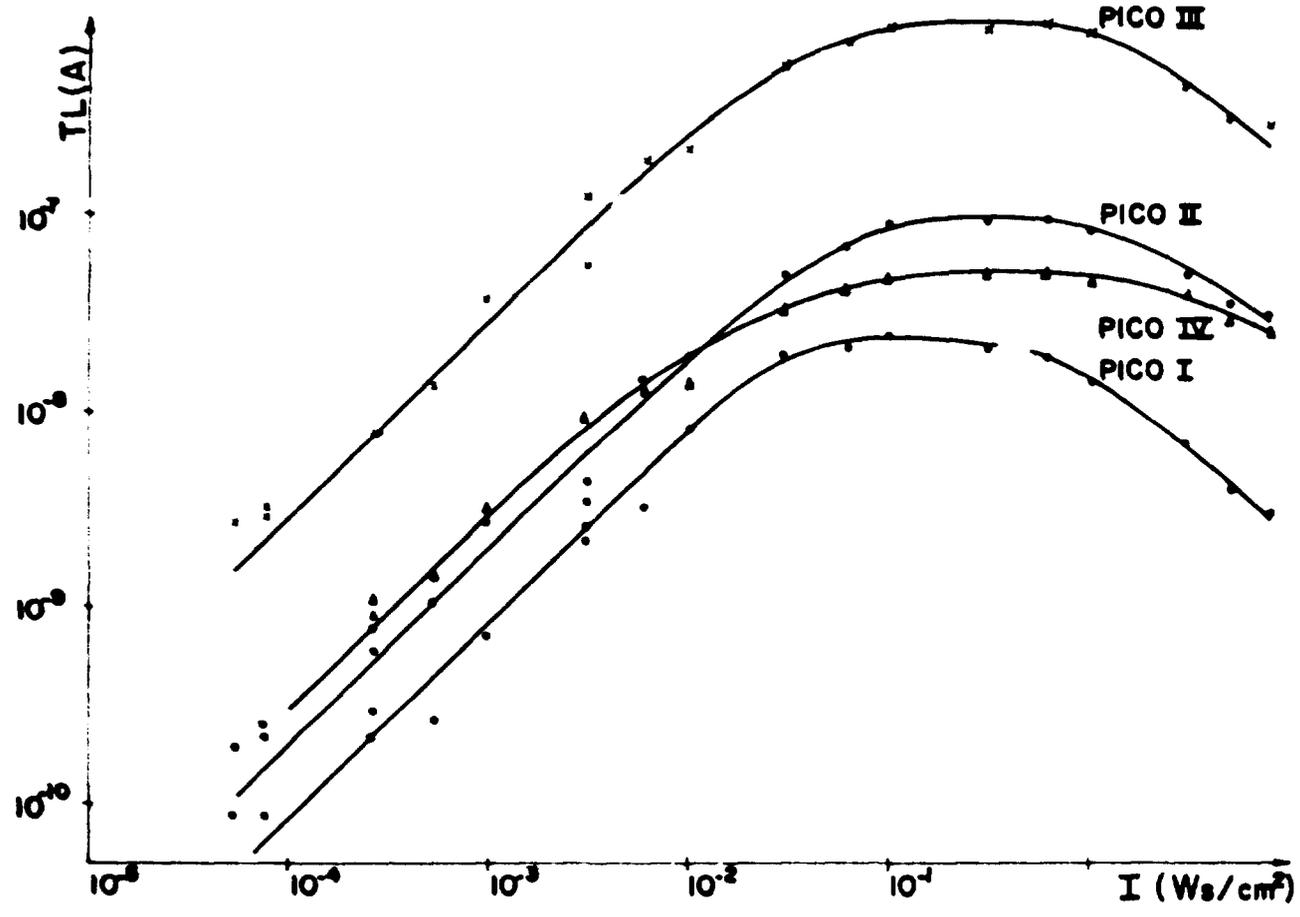


Figura III-6 - Amostra: fluorita azul AZ2 Tratamentos: 400°C/90 min e 400°C/15 min → AZ2 400
 Aparelho leitor: Harshaw Razão de aquecimento: 5,0°C/s

FIG-III-7

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 365 nm

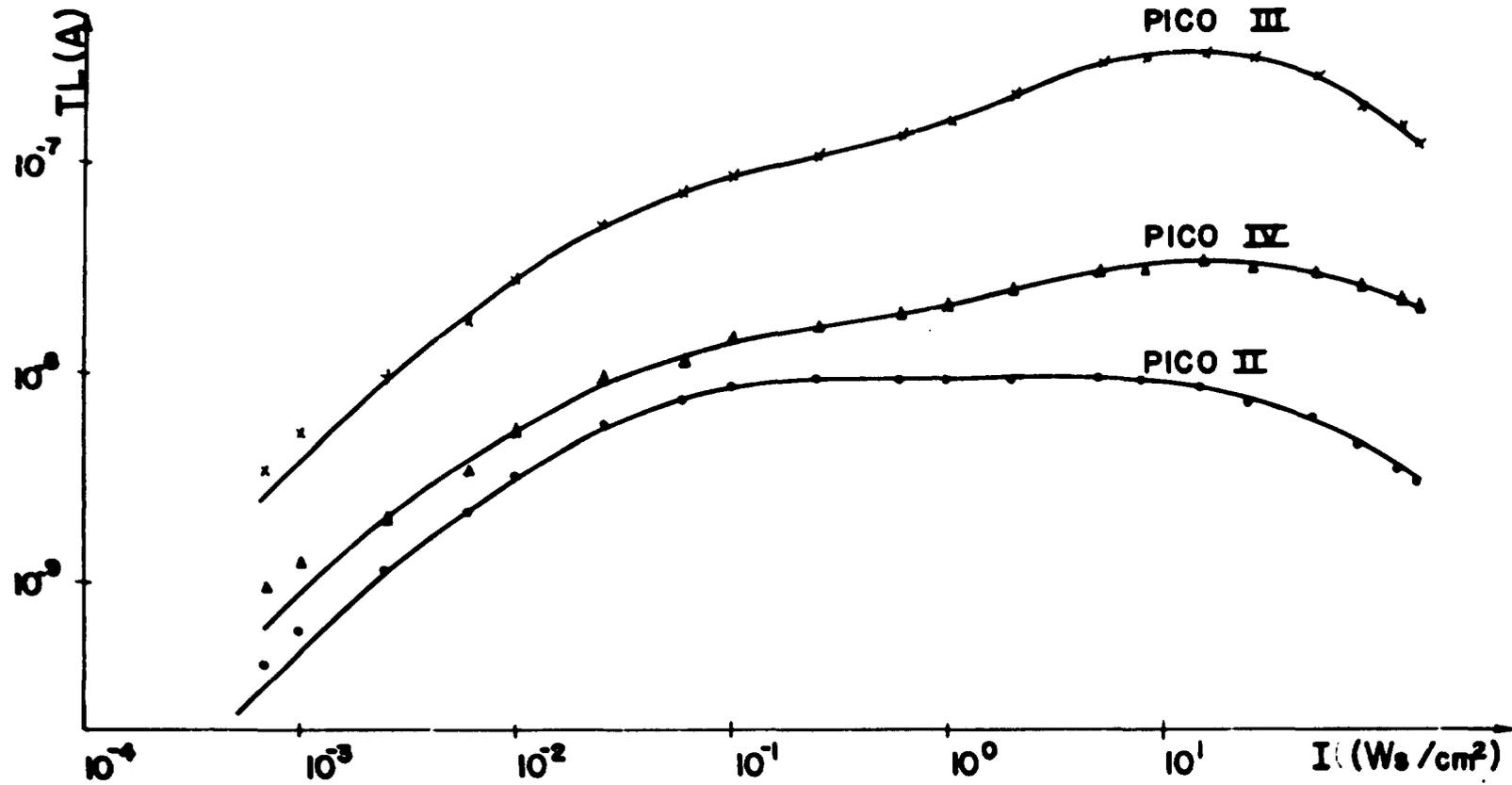


Figura III-7 - Amostra: fluorita azul AZ2
Aparelho leitor: Harshaw

Tratamentos: 400°C/90 min. e 400°C/15 min. → AZ2-400
Razão de aquecimento: 5,0°C/s

Para 365 nm, as Figuras III-4 e III-7 mostram que essa região é diferente conforme a temperatura do recozimento. O pico II da amostra AZ2-400 abrange uma região extensa de máximo que vai de 0,25 a 5,0 Ws/cm², enquanto que na amostra AZ1-548 essa região abrange o intervalo 0,2 – 0,6 Ws/cm². As regiões de máximo dos picos III e IV estão, respectivamente, entre 0,6 e 1,5 Ws/cm² e 3,0 e 10,0 Ws/cm² para a amostra AZ1-548, e entre 10,0 e 20,0 Ws/cm² e 10,0 e 15,0 Ws/cm² para a amostra AZ2-400. Portanto, quanto maior a temperatura do recozimento, menor é o aclaramento total, I, onde ocorre o máximo, o que pode ser explicado pelo fato do número de armadilhas inicialmente preenchidas ser menor.

Uma característica que não se observou nas curvas de 250 nm, mas apenas na de 365 nm da amostra AZ2-400 (Figura III-7), é que entre a região linear e a de máximo, a curva apresenta, além da sublinearidade, um novo aumento tanto para o pico III, como para o pico IV. No entanto, o pico II continua constante nessa região, e os três picos decrescem a partir do mesmo aclaramento total. Esse comportamento parece depender, portanto, do comprimento de onda da luz incidente e da temperatura do recozimento, pois a amostra AZ1-548 exposta à luz de 365 nm não apresenta essa característica.

Esses resultados confirmam aqueles já obtidos por Okuno⁽¹⁶⁾ e Cruz⁽¹⁵⁾.

Em alguns gráficos deste trabalho, não foi possível representar a curva de resposta TL correspondente ao pico I, pois o seu decaimento à temperatura ambiente é rápido⁽³⁰⁾.

Em todas as amostras iluminadas com aclaramentos totais grandes, notou-se a presença do pico V, como um ombro do pico VI, maior no caso de 250 nm do que no de 365 nm.

Existem ainda outros picos, que no entanto, não interferem na medida dos demais, denominados I', entre o I e o II, II', entre o II e o III, observados também por Schayes et al⁽²⁰⁾. O pico II', geralmente um ombro do III, aumenta com o aclaramento total de 250 nm. Para 365 nm, porém, o comportamento é diferente nas duas amostras utilizadas, AZ2-400 e AZ1-548. Na primeira, ele aparece apenas para aclaramentos totais pequenos, mas na segunda ele aumenta, vindo a diminuir para valores grandes de I.

Para melhor observar o mecanismo de transferência, representaram-se, por exemplo, as curvas de resposta TL do pico III obtidas das Figuras III-5, III-6 e III-7 em escala semi-logarítmica, juntamente com os respectivos decaimentos do pico VI. As curvas são apresentadas nas Figuras III-8, III-9 e III-10, observando-se duas regiões distintas. Na primeira, o pico III aumenta até atingir um máximo e o pico VI decresce e, na segunda, ambos diminuem, o pico VI mais lentamente do que na região anterior.

Na primeira região, o comportamento descrito pode ser interpretado como devido à transferência de cargas de armadilhas profundas correspondentes ao pico residual, para as mais rasas correspondentes aos demais picos. Na segunda, o decréscimo do pico III, assim como dos demais picos, pode ser explicado, admitindo-se um esvaziamento ótico, pela luz UV, das armadilhas rasas correspondentes, maior que o seu preenchimento. A região de máximo é onde os dois processos se contrabalançam. Uma possível explicação para o decaimento mais lento do pico VI na segunda região seria a recaptura das cargas liberadas óticamente das armadilhas rasas, pelas profundas.

Cumpre mencionar que os dados das Figuras III-1 a III-5 e III-8 foram obtidos no aparelho Con-Rad, com razão de aquecimento de 2,5° C/s e os das Figuras III-6, III-7, III-9 e III-10, no aparelho Harshaw, com 5,0° C/s.

c) Comportamento da Resposta TL Induzida, na Fluorita, pela Radiação UV em Função da Temperatura do Recozimento

Nessa parte do trabalho, estudou-se a resposta TL dos vários picos em função da temperatura do recozimento com o objetivo de verificar se outros picos, além do VI, estariam envolvidos no processo de

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250nm

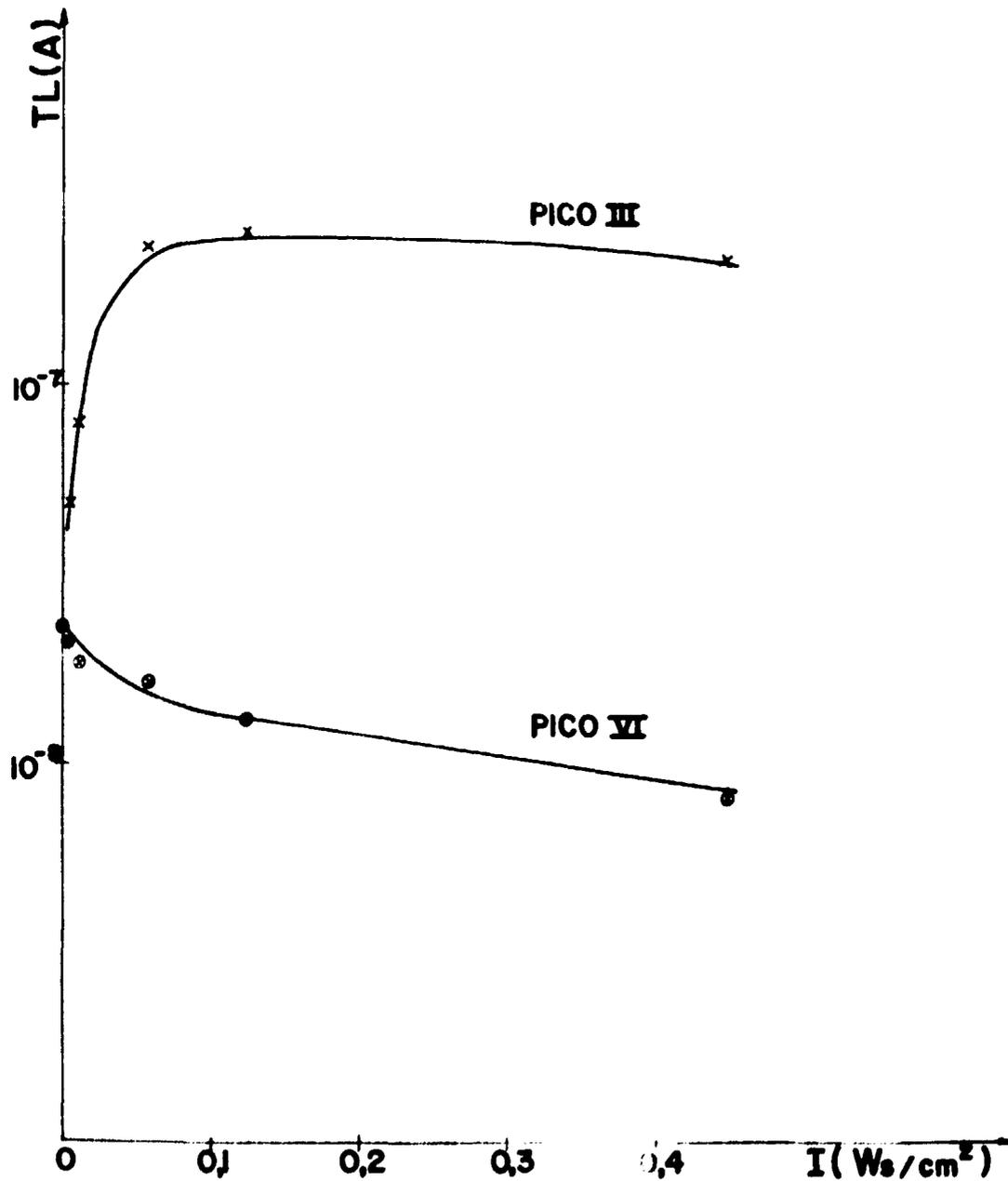


Figura III-8 -- Amostra: fluorita azul AZ1

Tratamentos: $600^\circ\text{C}/10$ min. $6,7 \times 10^5$ R (radiação gama) $400^\circ\text{C}/90$ min. → AZ1-400

Aparelho leitor: Con-Rad

Razão de aquecimento: $2,5^\circ\text{C/s}$

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ UV

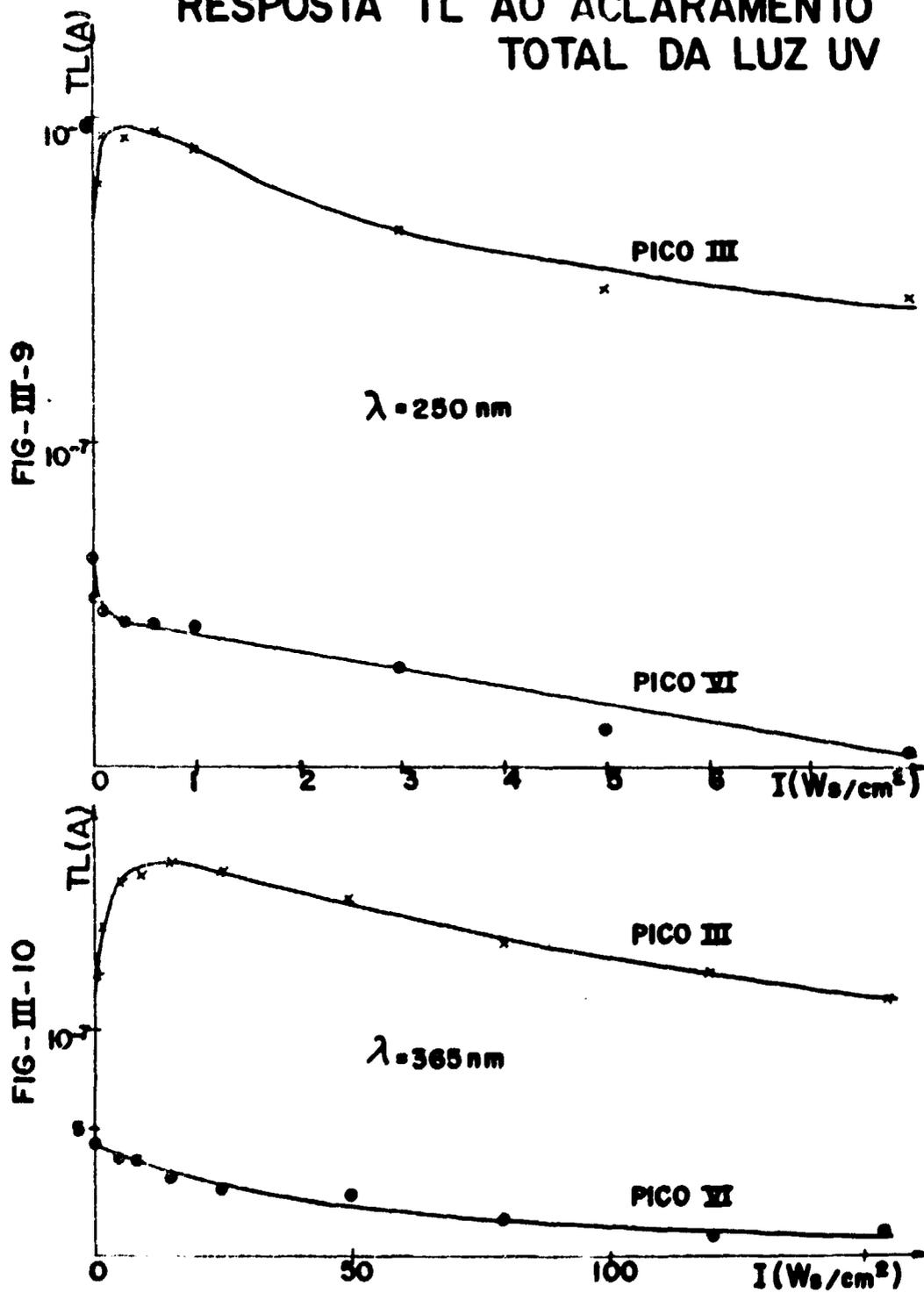


Figura III-9 e Figura III-10 - Amostra: fluorita azul AZZ
 Tratamentos: $400^\circ\text{C}/90 \text{ min}$ e $400^\circ\text{C}/15 \text{ min}$ → AZZ 400
 Aparelho leitor: Harshaw
 Razão de aquecimento: $5,0^\circ\text{C/s}$

transferência de cargas, principalmente o pico V. Nas experiências do item anterior não foi possível observar o comportamento desse pico com a luz UV, pois ele não estava bem resolvido. Por isso, as temperaturas dos recozimentos foram escolhidas de modo a não esvaziar as armadilhas correspondentes aos picos V e VI.

A amostra utilizada, AZ2-400, foi exposta a 1.53×10^5 R da radiação gama, exposição essa em que ocorre saturação, segundo Okuno⁽¹⁶⁾, de modo a preencher novamente todas as armadilhas.

Em seguida, dividiu-se a amostra irradiada em três partes, que foram recozidas durante uma hora a 175°C (AZ2-175), 205°C (AZ2-205) e 310°C (AZ2-310), respectivamente. Esse tratamento eliminou os picos I e II da primeira amostra, os picos I, II e pequena parte ($\sim 10\%$) do III da segunda, e os picos I, II, III e metade do IV da terceira.

Cada uma das amostras foi então exposta à luz de 250 nm e de 365 nm, obtendo-se as curvas de resposta TL dos picos de I a VI em função do aclaramento total, representadas graficamente nas figuras III 11 a III 16. As leituras TL foram feitas no aparelho Con-Rad, fixando-se a razão de aquecimento em $2,5^\circ\text{C/s}$.

Observa-se que os picos residuais, correspondentes às armadilhas não esvaziadas com o recozimento, apenas diminuem, ou ficam constantes, enquanto que os demais aumentam, atingem um máximo e diminuem, em seguida.

A altura máxima dos picos I, II e III diminui quando se aumenta a temperatura do recozimento, sendo maior para 250 nm do que para 365 nm.

Para a amostra AZ2-175 e iluminada com 250 nm o máximo dos picos I e II ocorre em $0,07 \text{ Ws/cm}^2$ aproximadamente, enquanto que para as outras duas amostras, AZ2-205 e AZ2-310, o máximo se dá em $0,15 \text{ Ws/cm}^2$. Para 365 nm, os valores de I em que ocorre o máximo do pico II para as três amostras acima são, respectivamente, 0,4, 0,7 e $3,0 \text{ Ws/cm}^2$.

Verifica-se que quanto menor a temperatura do recozimento, o decréscimo de altura dos picos I e II, a partir do máximo, é mais acentuado, enquanto que a altura dos picos residuais decresce mais lentamente.

Para a amostra AZ2-310 os picos IV, V e VI decaírem mais rapidamente no início, ou seja, na região em que os picos I, II e III aumentaram até atingir o máximo. Quando esses picos começaram a decrescer, aqueles se tornaram aproximadamente constantes. Novamente, poderíamos interpretar esse comportamento, supondo que as cargas liberadas das armadilhas rasas fossem recapturadas pelas profundas.

Para as amostras AZ2-175 e AZ2-205, no entanto, somente o pico III decresceu consideravelmente. Os demais, IV, V e VI, diminuíram muito pouco ou ficaram constantes. Nesse caso, a transferência se dá principalmente das armadilhas correspondentes ao pico III para as de menor temperatura, mas pode haver também uma contribuição menor dos demais picos. Para aqueles em que a resposta TL se manteve constante, o decréscimo seria compensado por um rearmadilhamento simultâneo.

O processo de recaptura parece ocorrer também para o pico III, pois o seu decaimento é composto de duas etapas distintas.

Assim, verifica-se que a transferência de cargas se dá preferencialmente das armadilhas correspondentes aos picos residuais de menor temperatura.

Concluiu-se então que, dependendo das condições iniciais das diversas armadilhas na amostra, todos os picos são envolvidos no mecanismo de transferência, além do pico VI.

RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250 nm

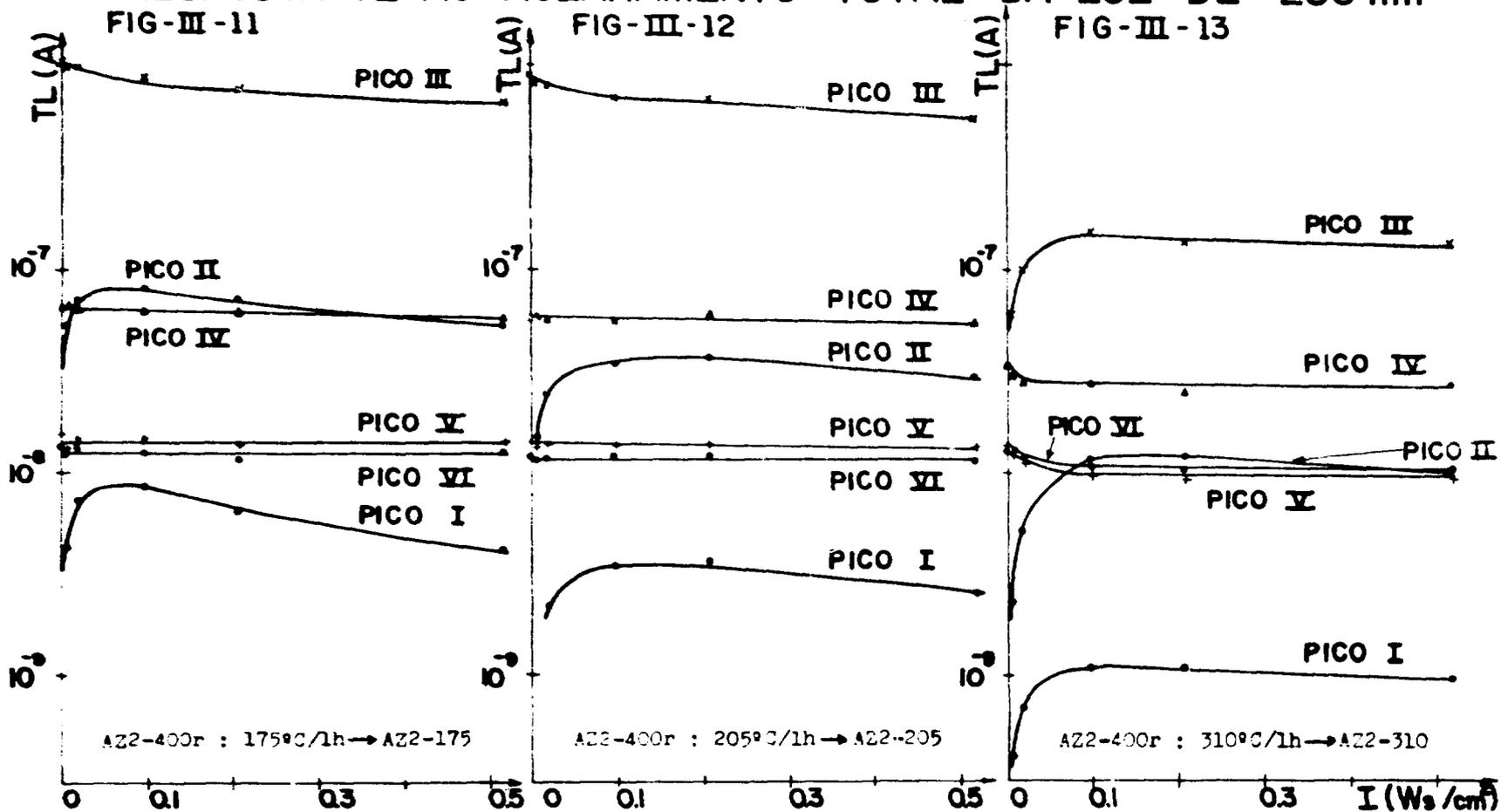


Figura III-11, Figura III-12 e Figura III-13 - Amostra: fluorita A22-400
Aparelho leitor: Con-Rad

Tratamento: $1,53 \times 10^5$ R (radiação gama) → A22-400r
Razão de aquecimento: 2,5°C/s

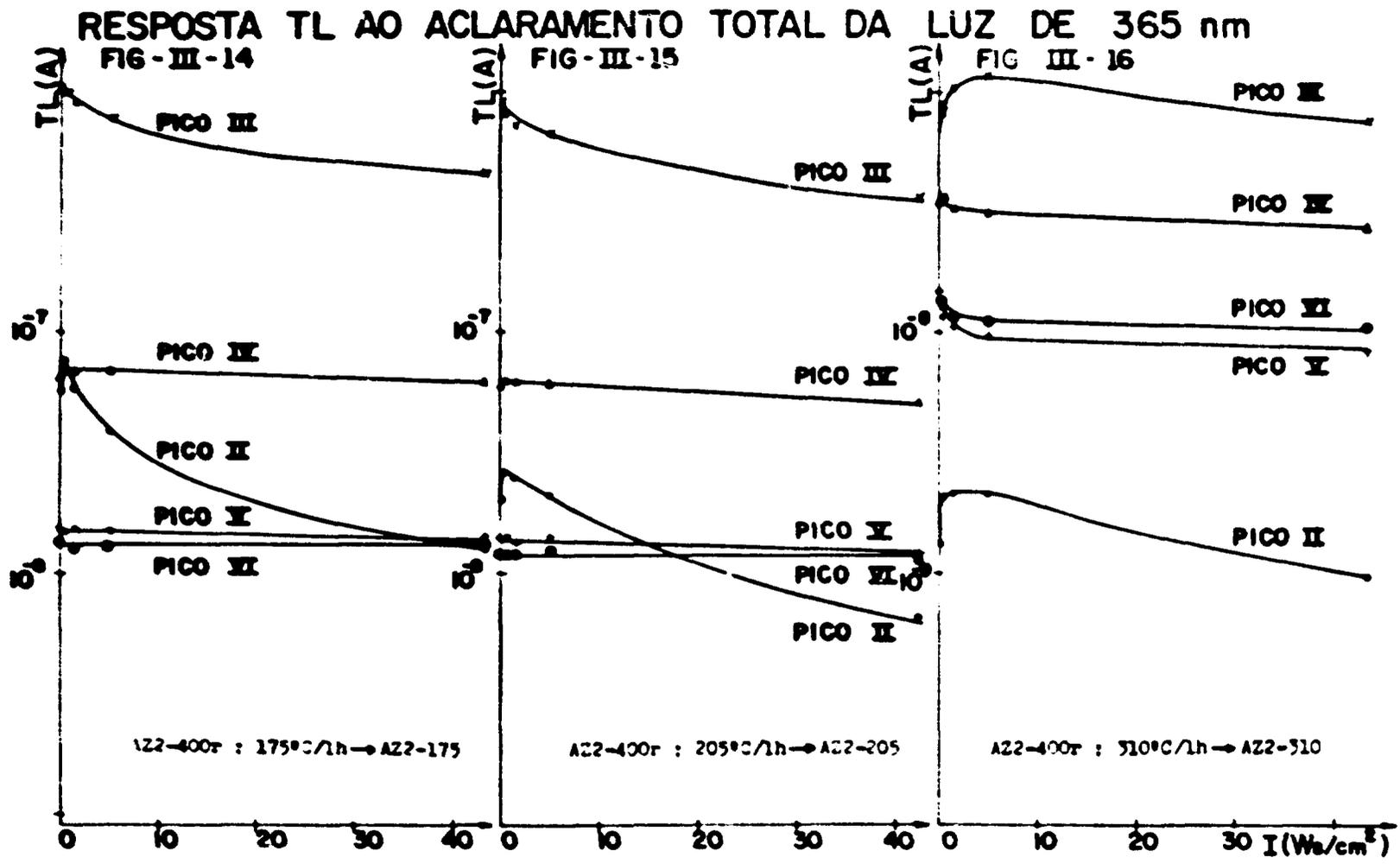


Figura III-14, Figura III-15 e Figura III-16 – Amostra: fluorita AZ2-400
 Aparelho leitor: Con-Rad Tratamento: $1,53 \times 10^5$ R (radiação gama) → AZ2-400r
 Razão de aquecimento: 2,5°C/s

d) Exposições Sucessivas de Fluorita à Luz Ultravioleta

Foi observado^(5.11.17.20), que se após uma leitura dos picos TL induzidos pela luz ultravioleta (conforme descrito no item a), a amostra for exposta novamente à mesma luz, a resposta TL será sistematicamente menor que a anterior

Esse fato foi investigado para varios aclaramentos totais de 250 nm e 365 nm, a fim de esclarecer o mecanismo envolvido no processo e eliminar alguns dos modelos prováveis apresentados no capítulo seguinte.

Foram utilizadas quatro amostras de fluorita azul, a saber:

- i) AZ1-400;
- ii) AZ1 recozida a 520°C durante 15 min. e, em seguida, a 400°C durante 62 min. – (AZ1-520).

Tais recozimentos eliminaram os picos de I a V e aproximadamente 90% do pico VI da curva de emissão;

- iii) AZ2-175;
- iv) AZ2-400 exposta a $1,53 \times 10^5$ R e recozida a 350°C durante 90 min. – (AZ2-350), restando apenas os picos V e VI.

O ciclo de exposições sucessivas a que as várias amostras foram submetidas, constou de:

- i) exposição da amostra a um determinado aclaramento total ΔI de luz UV;
- ii) leitura TL da amostra iluminada, desde a temperatura ambiente até 470°C aproximadamente, de modo a não afetar o pico residual;
- iii) repetição dos itens anteriores.

Na última exposição, a leitura TL foi feita até cerca de 650°C, com a finalidade de se comparar a altura do pico residual com o de outra porção da mesma amostra (amostra padrão) que não foi submetida ao ciclo de exposições sucessivas. Observou-se que o pico residual diminuiu, o que já era esperado, pois se, numa primeira exposição, a luz UV transfere cargas de armadilhas profundas para as rasas, na seguinte, o número de centros profundos preenchidos será menor. Por essa razão, se um pico de baixa temperatura é proporcional ao pico residual, ele deve diminuir com o número de exposições sucessivas.

Nas figuras III-17 a III-28, III-30 e III-31 vê-se o decréscimo dos picos I, II, III e IV das quatro amostras utilizadas, em função do número n de exposições sucessivas à luz de 250 nm e à de 365 nm para diversos valores de ΔI .

As curvas foram obtidas no aparelho da Harshaw, usando o sistema de iluminação acoplado a ele, fixando-se a razão de aquecimento em 2,5°C/s.

Os erros devido à variação da intensidade da lâmpada, que foi medida antes e após a iluminação, estão representados por barras.

Nas curvas, observa-se sempre dois decaimentos, um mais rápido no início, e outro mais lento a seguir, sendo possível ajustá-las, em princípio, por uma soma de duas exponenciais, do tipo:

$$a \exp [-\alpha_p \Delta I (n-1)] + b \exp [-\alpha_{pf} \Delta I (n-1)],$$

onde a e b são constantes.

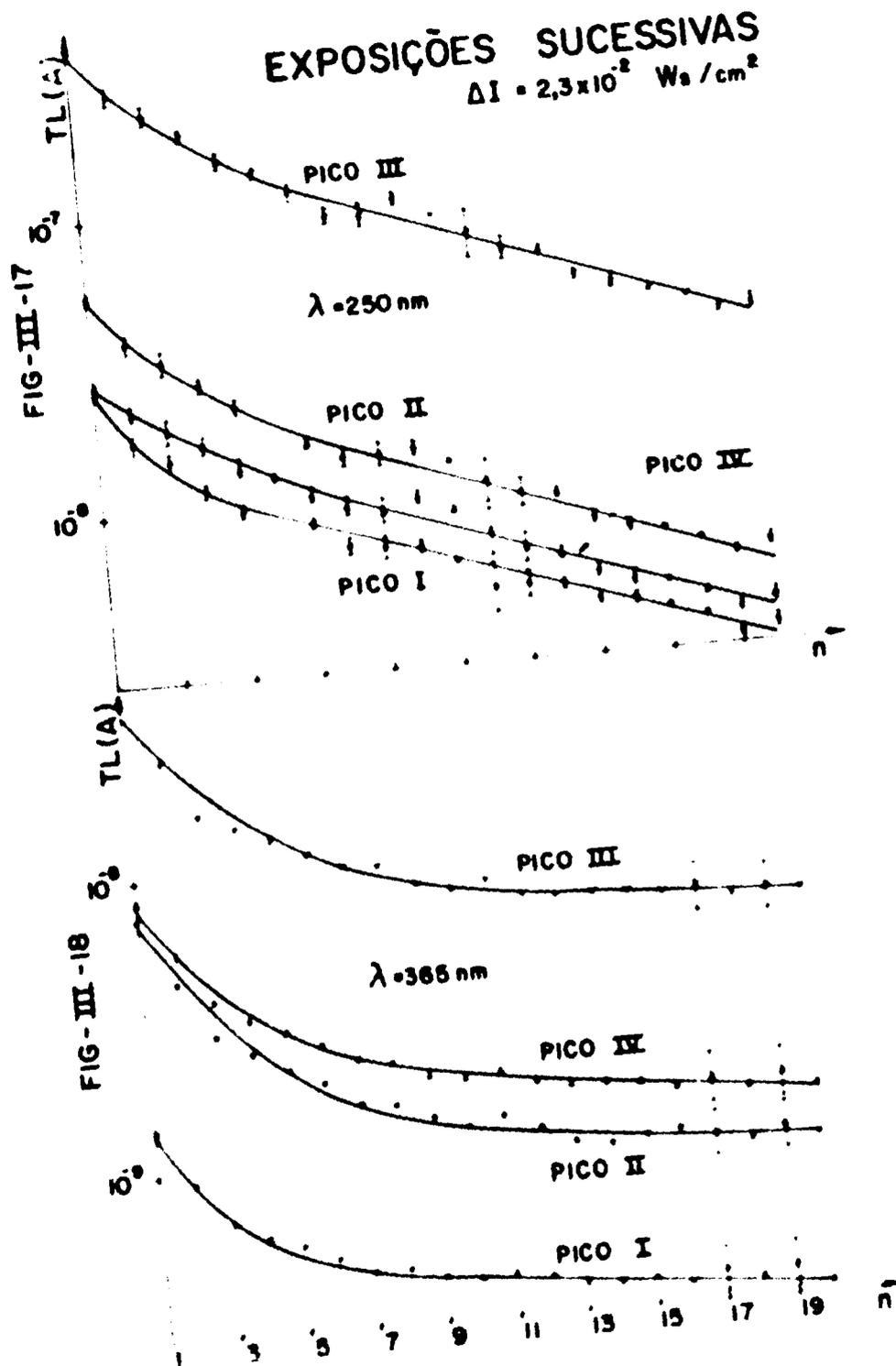


Figura III-17 e Figura III-18 - Amostra: fluorita azul AZ1
 Tratamentos: $600^\circ\text{C}/10 \text{ min. } 6,7 \times 10^5 \text{ R (radiação gama)}$
 $400^\circ\text{C}/90 \text{ min.} \rightarrow \text{AZ1-400}$
 Aparelho leitor: Harshaw
 Razão de aquecimento: $2,5^\circ\text{C/s}$

FIG-III-19 EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS

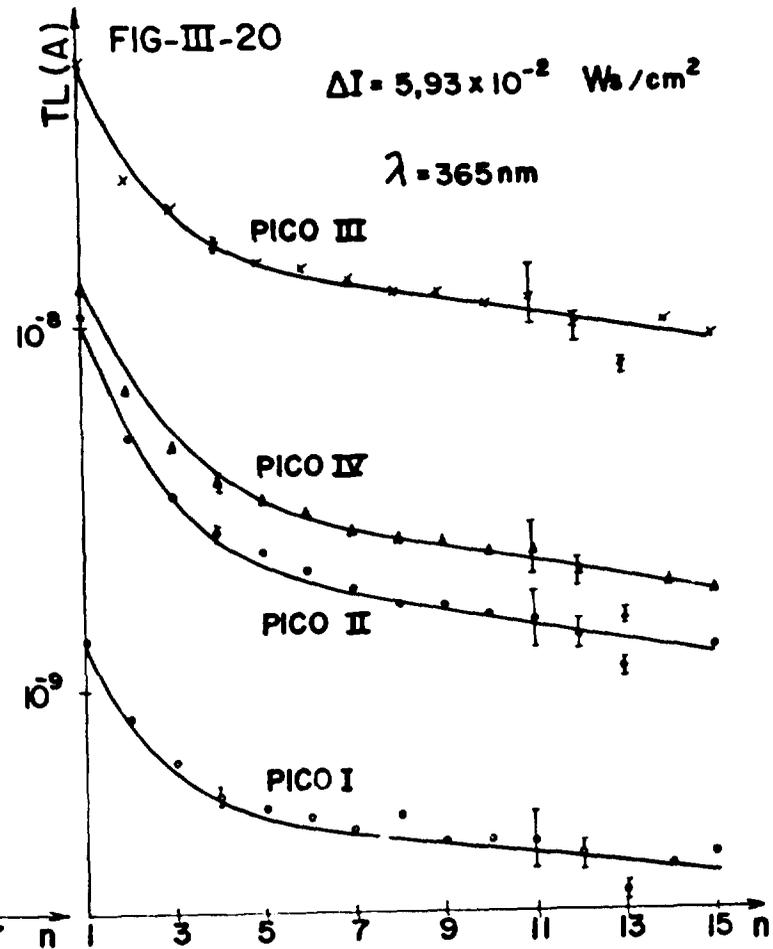
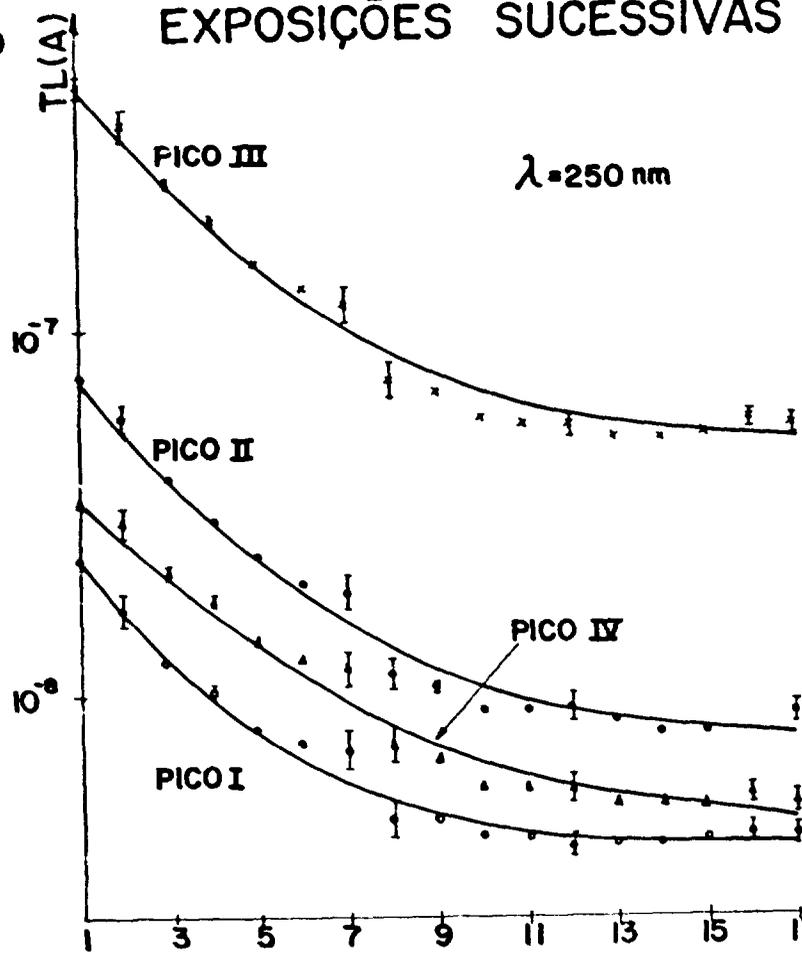


Figura III-19 e Figura III-20 — Amostra: fluorita azul AZ1
 Aparelho leitor: Harshaw
 Tratamentos: $600^\circ\text{C}/10 \text{ min} + 6,7 \times 10^5 \text{ R}$ (radiação gama) + $400^\circ\text{C}/90 \text{ min}$. → AZ1-400
 Razão de aquecimento: $2,5^\circ\text{C/s}$

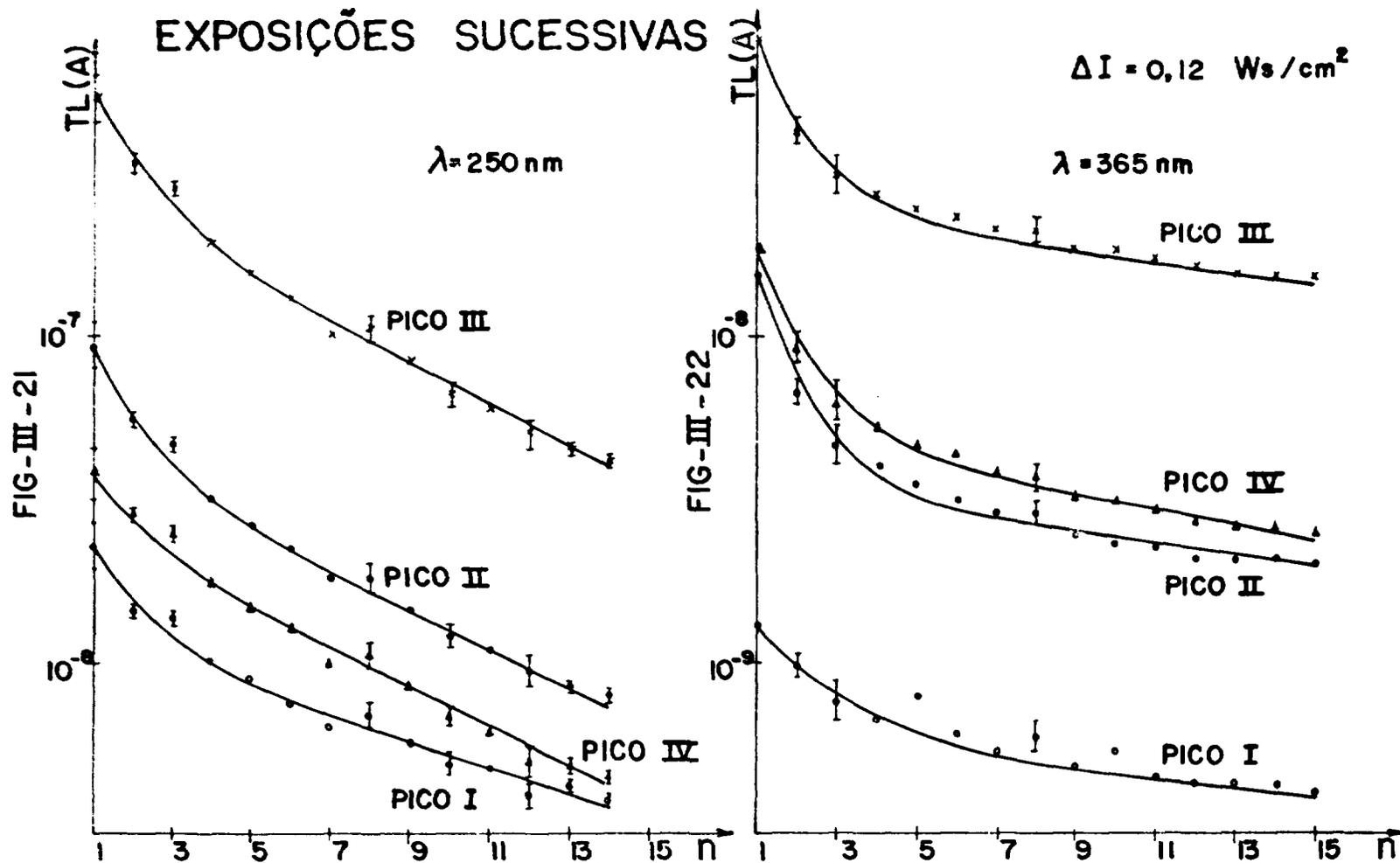


Figura III-21 e Figura III-22 — Amostra: fluorita azul AZ1 Tratamentos: $600^\circ\text{C}/10 \text{ min} + 6,7 \times 10^5 \text{ R}$ (radiação gama) + $400^\circ\text{C}/90 \text{ min} \rightarrow \text{AZ1 400}$
 Aparelho leitor: Harshaw Razão de aquecimento: $2,5^\circ\text{C/s}$

EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS

$\lambda = 250 \text{ nm}$

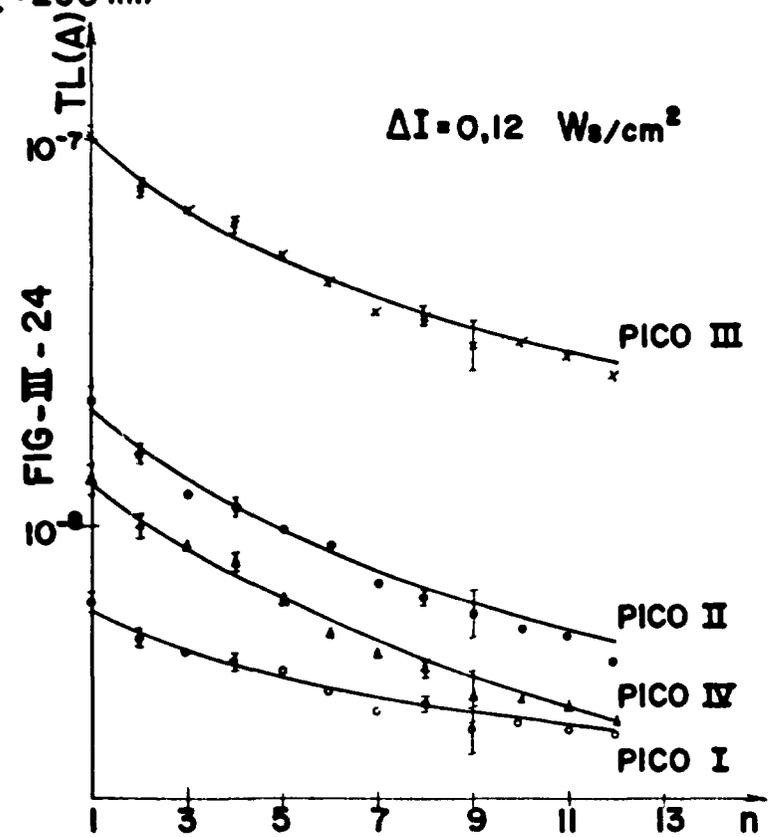
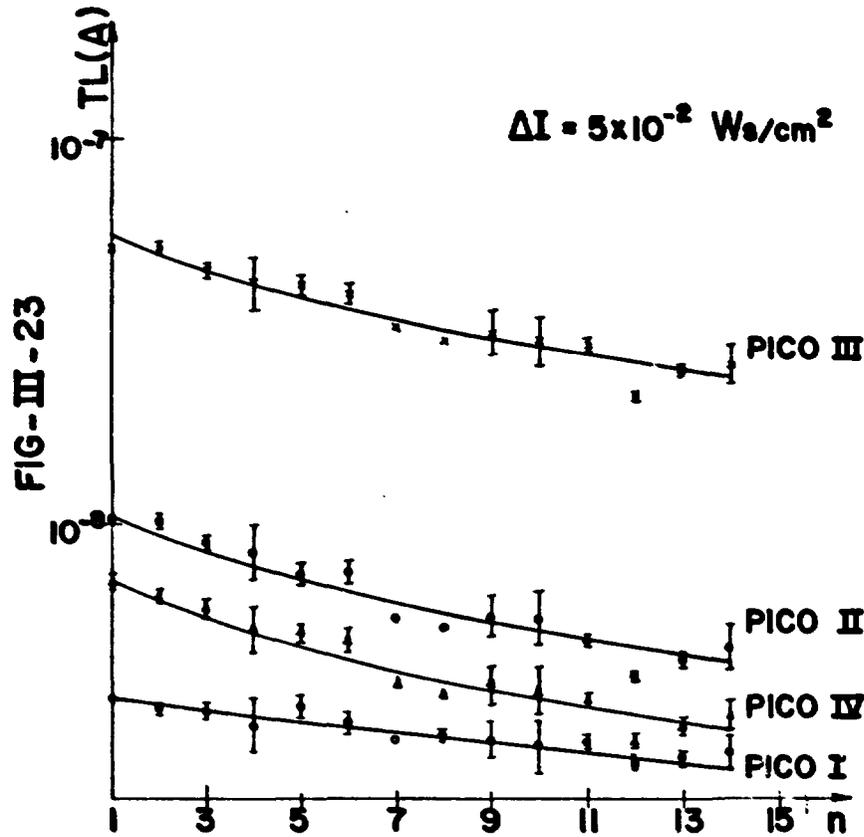


Figura III-23 e Figura III-24 - Amostra: fluorita azul AZ1
Aparelho leitor: Harshaw

Tratamentos: $520^\circ\text{C}/15 \text{ min.}$ e $400^\circ\text{C}/62 \text{ min.}$ \rightarrow AZ1 520
Razão de aquecimento: $2,5^\circ\text{C/s}$

EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS

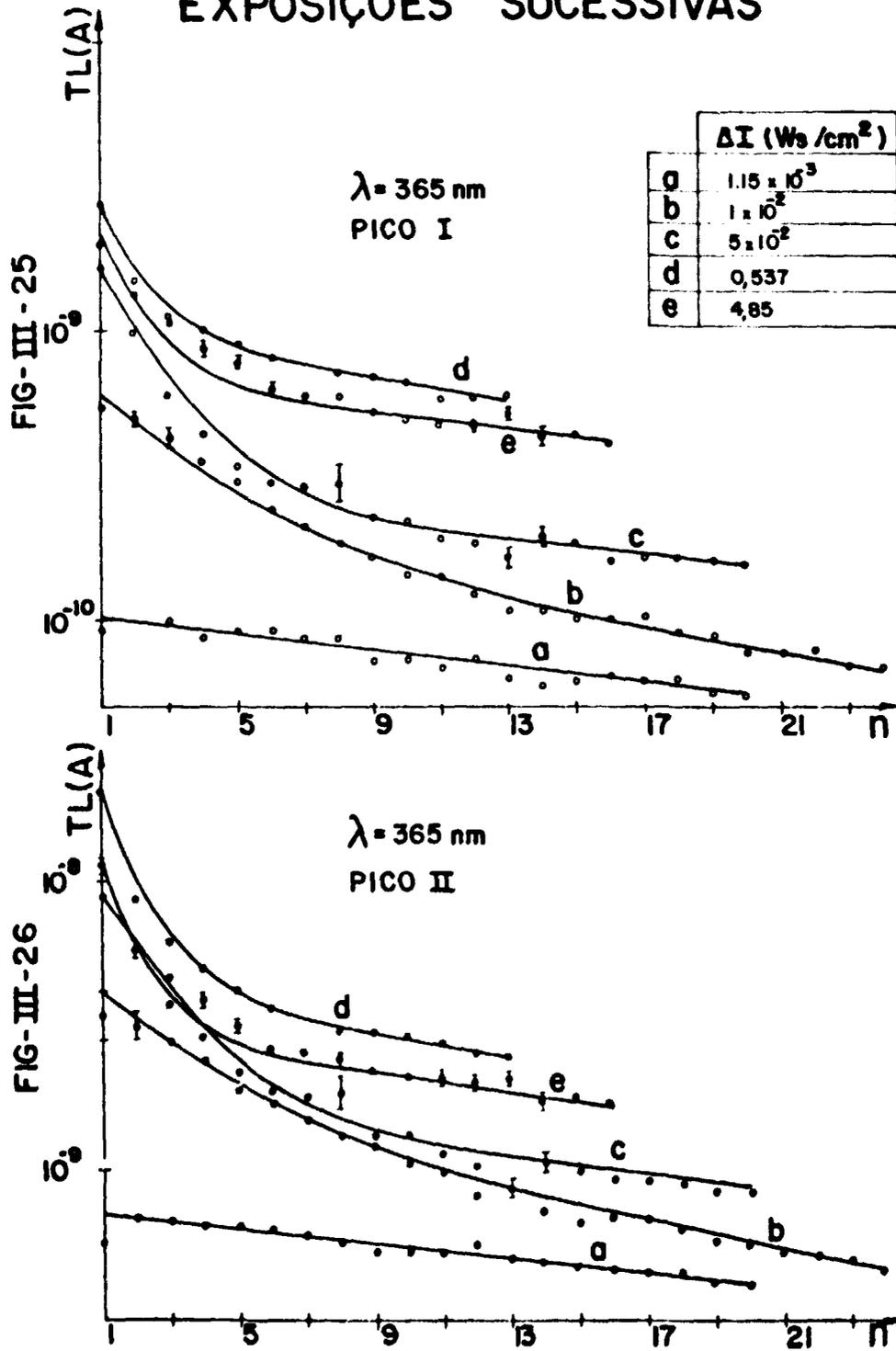


Figura III-25 e Figura III-26 - Amostra: fluorita azul AZ1
 Tratamentos: $520^\circ\text{C}/15 \text{ min.}$ e $400^\circ\text{C}/62 \text{ min.}$ \rightarrow AZ1-5:0
 Aparelho leitor: Harshaw
 Razão de aquecimento: $2,5^\circ\text{C/s}$

EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS

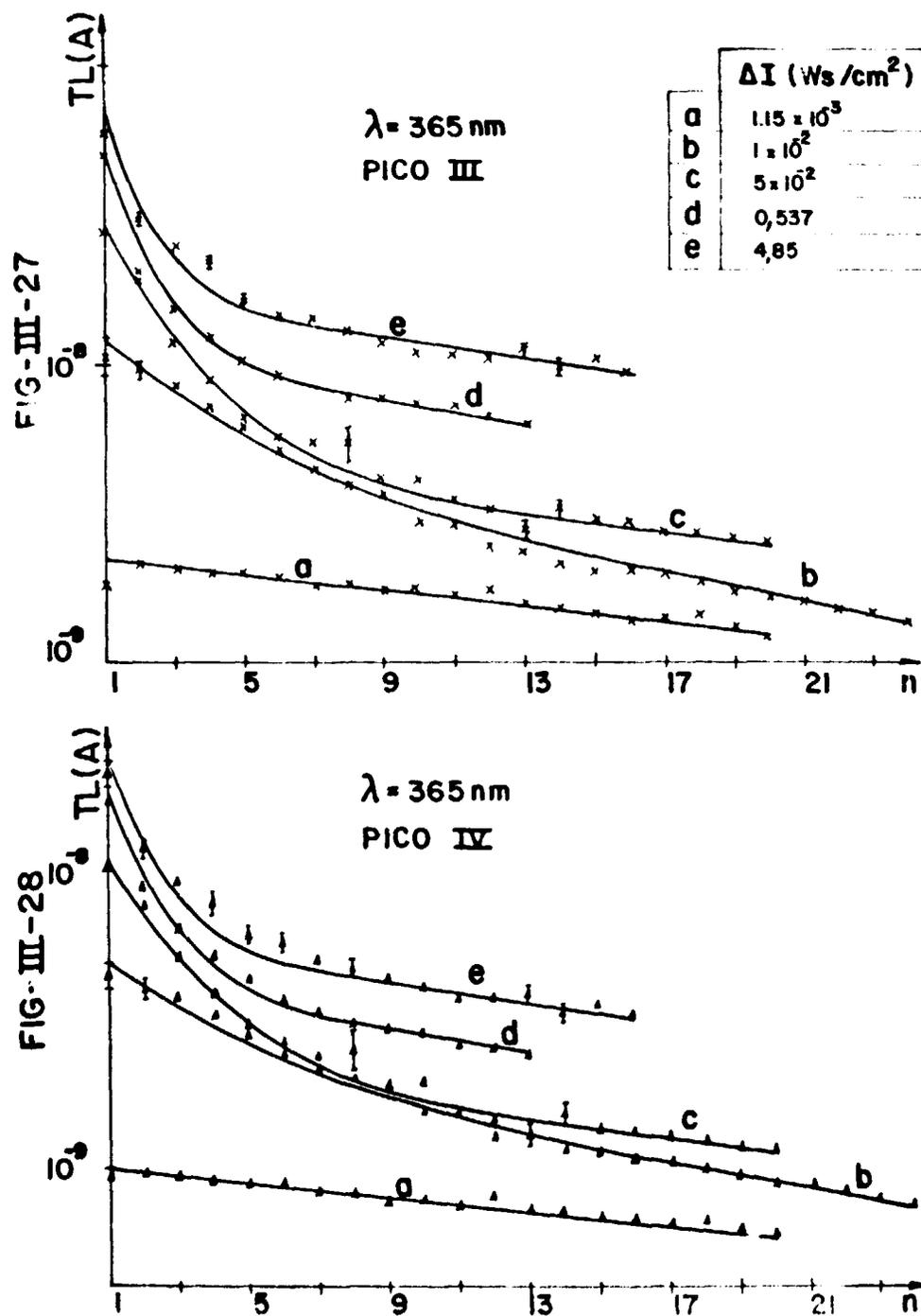


Figura III-27 e Figura III-28 - Amostra: fluorita azul AZ1
 Tratamentos: 520°C/15 min. e 400°C/82 min. → AZ1-520
 Aparelho leitor: Harshaw
 Razão de aquecimento: 2,5°C/S

Segundo o modelo matemático proposto por Okuno e Watanabe⁽¹⁷⁾, descrito no capítulo IV o decréscimo da altura dos picos TL é proporcional a $\alpha_p \Delta I$, onde α_p é a probabilidade de esvaziamento dos centros profundos, por unidade de aclaramento total. Esses dois decaimentos distintos fariam supor, em princípio, que dois centros profundos estariam envolvidos no processo de transferência. Contudo, esse comportamento pode ser explicado de outra maneira, e será discutido no capítulo seguinte.

Na Tabela III-1 encontram-se os valores dos parâmetros α_{pi} e α_{pf} que ajustaram os dados experimentais apresentados nesse item.

Com referência a essa tabela pode-se notar que para valores fixos de λ e ΔI , os quatro picos TL de uma dada amostra decaem de modo semelhante, concordando com o modelo acima que prevê que um mesmo centro profundo é responsável pelo decréscimo desses picos. Verifica-se que, para a amostra AZ1-400, o decaimento dos picos TL é, em geral, maior para 250 nm do que para 365 nm, o que concorda com o fato da razão entre a altura do pico VI da amostra padrão e a do pico VI obtido após a última exposição ser maior para 250 nm do que para 365 nm.

Comparando-se os parâmetros de duas amostras recozidas em temperaturas diferentes, AZ1-520 e AZ1-400, expostas à luz de 250 nm para um aclaramento total de $0,12 \text{ Ws/cm}^2$, verifica-se que, se a temperatura do recozimento é menor, os valores de α_{pi} e α_{pf} são maiores. O mesmo acontece para as amostras AZ1-520 e AZ2-350 quando iluminadas com $5 \times 10^{-2} \text{ Ws/cm}^2$ da luz de 365 nm.

Verificou-se também, que os parâmetros α_{pi} e α_{pf} diminuem para valores crescentes de ΔI , fato não previsto pelo modelo acima mencionado.

Na Figura III-29, vê-se o gráfico de α_{pi} e α_{pf} em função de ΔI para a amostra AZ1-520 exposta à luz de 365 nm.

O parâmetro α_{pf} é inversamente proporcional a ΔI , enquanto que α_{pi} é proporcional a $\Delta I^{-0,8}$.

Okuno⁽¹⁶⁾, utilizando a fluorita verde recozida em 580°C por 10 min. e, em seguida, em 400°C por 2 horas, fez exposições sucessivas à luz de 365 nm para vários aclaramentos totais ΔI .

A partir de seus resultados, foram por nós calculados os valores de α_{pi} e α_{pf} para o pico III. Esses parâmetros são proporcionais a $\Delta I^{-0,72}$ e ΔI^{-1} , respectivamente, o que concorda com os resultados obtidos neste trabalho.

Observa-se ainda, nas Figuras III-25 a III-28, que o decaimento inicial se estende até um número maior de exposições sucessivas quando ΔI é menor; para valores maiores de ΔI , um número menor de exposições sucessivas é suficiente para esvaziar o centro responsável por esse decréscimo inicial. Para ΔI igual a $1,15 \times 10^{-3} \text{ Ws/cm}^2$, porém, só há um decaimento, que não deve corresponder ao inicial, pois o parâmetro α_p que ajustou esses dados obedece melhor à relação de α_{pf} do que à de α_{pi} .

Na Figura III-30 vê-se o decaimento dos picos TL da amostra AZ2-175 exposta à luz de 365 nm. Essa experiência foi feita de dois modos diferentes: a primeira vez, expondo a amostra a $1,04 \times 10^{-2} \text{ Ws/cm}^2$ e fazendo a leitura TL até 470°C , obtendo-se os picos I, II, III e IV; a segunda, expondo a $1,16 \times 10^{-2} \text{ Ws/cm}^2$ e fazendo a leitura TL até 240°C , obtendo-se apenas o pico I, pois não foi possível resolver o pico II, devido à influência do III.

No primeiro caso houve um decréscimo inicial muito rápido pois, o aquecimento até 470°C esvaziou as armadilhas correspondentes aos picos III e IV que estavam totalmente preenchidas, seguindo-se então um decaimento mais lento dividido também em duas etapas.

No segundo caso, o decaimento do pico I é exatamente igual ao anterior na parte mais lenta, apesar da altura relativa ser maior que antes. O decaimento, sendo o mesmo, sugere que centros

Tabela III-1

Exposições Sucessivas – Probabilidades de Esvaziamento dos Centros Profundos

AMOSTRA	λ (nm)	ΔI (Ws/cm ²)	$\alpha_{pi I}$ (cm ² /Ws)	$\alpha_{pi II}$ (cm ² /Ws)	$\alpha_{pi III}$ (cm ² /Ws)	$\alpha_{pi IV}$ (cm ² /Ws)	$\alpha_{pf I}$ (cm ² /Ws)	$\alpha_{pf II}$ (cm ² /Ws)	$\alpha_{pf III}$ (cm ² /Ws)	$\alpha_{pf IV}$ (cm ² /Ws)
AZ1-520	250	5 x 10 ⁻²		4,46	4,20	4,86	0,62	0,56	0,56	0,56
		0,12	2,17	2,72	2,92	2,34	0,18	0,42	0,38	0,38
	365	1,15 x 10 ⁻³					27,4	25,8	26,3	25,4
		1 x 10 ⁻²	31,0	30,2	27,5	29,0	4,6	5,1	4,5	4,8
		5 x 10 ⁻²	10,6	10,0	10,2	9,4	0,54	0,64	0,64	0,66
		0,537	1,64	1,60	1,67	1,56	0,084	0,087	0,087	0,089
		4,85	0,175	0,196	0,200	0,185	0,0066	0,0078	0,0078	0,0082
AZ1-400	250	2,3 x 10 ⁻²	41,7	23,0	22,2	16,9	3,74	3,87	3,91	3,74
		5,93 x 10 ⁻²	6,90	6,00	5,99	4,97	0,15	0,15	0,16	0,15
		0,12	5,83	7,42	5,92	6,50	0,70	1,14	1,13	1,14
	365	2,3 x 10 ⁻²	28,7	20,4	17,8	21,0	1,02	0,84	0,58	1,13
5,93 x 10 ⁻²		14,5	15,0	16,0	12,4	0,50	0,72	0,76	0,67	
		0,12	4,30	7,75	7,40	6,94	0,25	0,33	0,32	0,43
AZ2-175	365	1,04 x 10 ⁻²	288	529	548	332				
		66,4	66,4	36,5	49,0	57,7	9,60	11,50	10,68	16,30
		1,16 x 10 ⁻²					8,60			
AZ2-350	365	5 x 10 ⁻²	24,0	52,7	24,0	24,0	1,25	2,23	1,86	2,60

FIG - III - 29

PROBABILIDADE DE ESVAZIAMENTO
DO PICO PROFUNDO EM FUNÇÃO DO
ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ UV

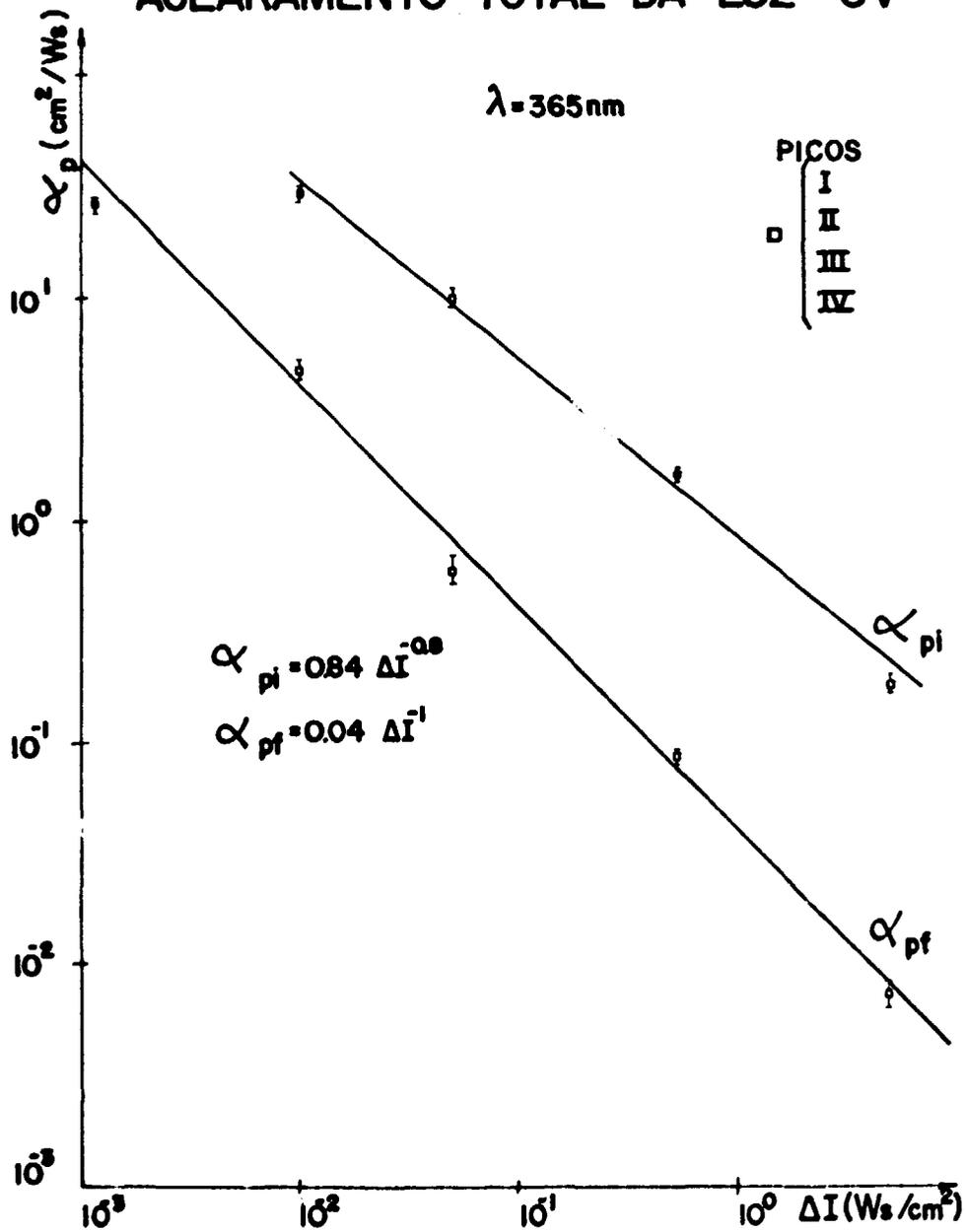


Figura III-29 - Amostra: fluorita azul AZ1
Tratamentos: 520°C/15 min. e 400°C/62 min. → AZ1-520
Aparelho leitor: Harshaw
Razão de aquecimento: 2,5°C/s

profundos semelhantes estão envolvidos em ambos os casos. Comparando-se o pico residual da amostra padrão com o da amostra após a última exposição à luz, verificou-se, no entanto, que no primeiro caso os picos V e VI diminuíram, enquanto, que no segundo, os picos III e IV é que diminuíram, ficando os picos V e VI aproximadamente constantes. Portanto, como já foi visto no item c, a luz UV transfere mais cargas de armadilhas correspondentes a picos residuais de menor temperatura.

Na figura III-31 vê-se o decaimento dos picos TL da amostra AZ2-350 quando exposta por onze vezes sucessivas à luz de 365 nm. A experiência foi repetida até a quarta exposição, tendo a altura dos picos residuais, V e VI, sido medida na amostra padrão, após a quarta exposição e após a décima primeira. Observou-se que os dois picos decaíram, o V mais que o VI, sendo que nesse caso, a temperatura máxima atingida em cada leitura deve ter afetado o pico V.

Em seguida, apresentaremos alguns modelos matemáticos, a fim de explicar os resultados experimentais aqui relatados.

CAPÍTULO IV

MODELOS DESENVOLVIDOS E CÁLCULOS EFETUADOS

Nesse capítulo serão discutidos alguns modelos matemáticos, baseados essencialmente na transferência de cargas pela luz UV, de armadilhas profundas para outras mais rasas, e no esvaziamento ótico simultâneo dessas armadilhas.

a) Modelo de Okuno e Watanabe⁽¹⁷⁾ (1º Modelo)

Originalmente, as equações diferenciais que descrevem esse modelo foram escritas em função do tempo, t , de exposição à luz, ao invés do aclaramento total, I . Como foi dito, porém, no capítulo II-e, que essas duas quantidades são proporcionais, fizemos a mudança da variável t para I . Em consequência disso, os parâmetros anteriormente definidos em função do tempo de exposição à luz, passaram a ser expressos em função do aclaramento total.

Sejam:

N_{op} = número inicial de armadilhas profundas preenchidas;

N_p = número de armadilhas profundas que permanecem cheias após a exposição do fósforo a um aclaramento total, I , da luz UV;

α_p = probabilidade de esvaziamento por unidade de aclaramento total.

O esvaziamento das armadilhas profundas obedece à seguinte equação:

$$\frac{dN_p}{dI} = -\alpha_p N_p \quad (1)$$

cuja solução é:

$$N_p = N_{op} \exp(-\alpha_p I) \quad (2)$$

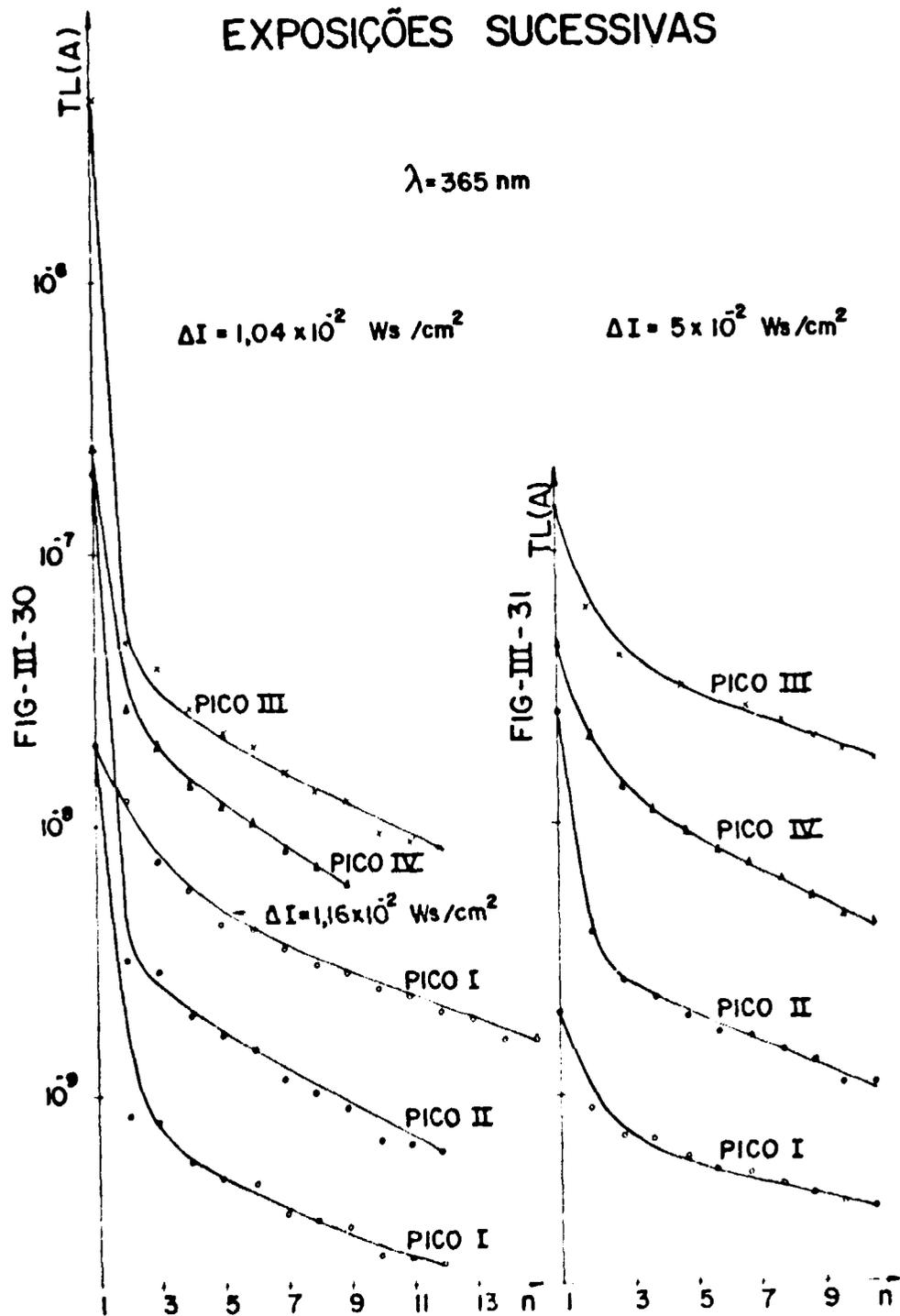


Figura III-30 - 175°C/1h → AZ2-175

Figura III-31 - 350°C/90 min. → AZ2-350

Amostra: fluorita azul AZ2-400

Tratamentos: $1,53 \times 10^5 \text{ R}$ (radiação gama)

Aparelho leitor: Hershaw

Razão de aquecimento: 2,5°C/s

Considerando que o preenchimento das armadilhas rasas se deve à transferência de cargas das profundas e ao esvaziamento simultâneo das rasas, podemos escrever que:

$$\frac{dN_r}{dl} = -\beta_r \frac{dN_p}{dl} (N_{fr} - N_r) - \alpha_r N_r \quad (3)$$

onde:

N_r = número de armadilhas rasas que são preenchidas quando o fósforo é exposto a um aclaramento total, l , da luz UV;

N_{fr} = número máximo de armadilhas rasas disponíveis, preenchidas ou não;

β_r = probabilidade de preenchimento das armadilhas rasas;

α_r = probabilidade de esvaziamento das armadilhas rasas, por unidade de aclaramento total.

A solução da equação (3) é:

$$N_r = \beta_n \alpha_p N_{fr} \exp [-\alpha_r l + \beta_n \exp (-\alpha_p l)] \times \\ \times \int_0^l \exp [(\alpha_r - \alpha_p) l' - \beta_n \exp (-\alpha_p l')] dl' \quad (4)$$

onde β_n é igual a β_r , N_{op} e o número inicial de armadilhas rasas preenchidas, N_{or} , é zero, pois o recozimento anterior às iluminações esvaziou essas armadilhas.

Quando a amostra é, pela primeira vez, exposta a um aclaramento total fixo, Δl , da luz UV, o número de armadilhas rasas preenchidas será dado por:

$$N_r^{(1)} = \beta_n \alpha_p N_{fr} \exp [-\alpha_r \Delta l + \beta_n \exp (-\alpha_p \Delta l)] \times \\ \times \int_0^{\Delta l} \exp [(\alpha_r - \alpha_p) l' - \beta_n \exp (-\alpha_p l')] dl'$$

Após a leitura TL, que esvazia as armadilhas rasas, o número de armadilhas profundas preenchidas será:

$$N_p = N_{op} \exp (-\alpha_p \Delta l)$$

Na segunda exposição à radiação UV, esse número fará o papel de N_{op} , e:

$$N_r^{(2)} = \beta_n \alpha_p N_{fr} \exp [-\alpha_p \Delta l - \alpha_r \Delta l + \beta_n \exp (-2\alpha_p \Delta l)] \times \\ \times \int_0^{\Delta l} \exp [(\alpha_r - \alpha_p) l' - \beta_n \exp (-\alpha_p l' - \alpha_p \Delta l)] dl'$$

Generalizando para a n -ésima exposição sucessiva, a expressão para N_r será:

$$N_r^{(n)} = \beta_n \alpha_p N_{fr} \exp [-(n-1)\alpha_n \Delta l - \alpha_r \Delta l + \beta_n \exp (-n\alpha_p \Delta l)] \times$$

$$\int_0^{\Delta l} \exp [(\alpha_r - \alpha_p) l' - \beta_n \exp (-\alpha_p l' - (n-1) \alpha_p \Delta l)] dl' \quad (5)$$

Utilizando esse modelo, tentamos fazer o ajuste dos resultados experimentais apresentados no capítulo anterior, com o auxílio de um computador, para o qual desenvolvemos um programa em linguagem Fortran IV.

Esse programa calcula a expressão (4) para um dado conjunto de parâmetros α_r , α_p , β_n e N_{fr} , considerando que num intervalo pequeno dl , a função a ser integrada seja da forma $\exp(\gamma l)$.

Para aclaramentos totais pequenos, em que $\exp(-\alpha_p l) \cong 1$ e $\exp(-\alpha_r l) \cong 1$, a equação (4) se reduz a $N_r \cong \beta_n \alpha_p N_{fr} l$, reproduzindo a região linear das curvas de resposta TL em função de l .

Variando os parâmetros α_r , α_p e β_n , tentamos encontrar o conjunto que melhor ajustasse as curvas TL da amostra AZ2-400, chegando aos seguintes valores:

Tabela IV-1

PICO	α_r (cm ² /Ws)	α_p (cm ² /Ws)	β_n	N_{fr} (A)	λ (nm)
III	28,0	0,28	3,0	$0,3425 \times 10^{-4}$	250
II	$0,9 \times 10^{-2}$	0,926	50	$9,66 \times 10^{-9}$	365
III	$0,6 \times 10^{-2}$	0,9	12	$0,3241 \times 10^{-6}$	365

Devemos salientar que os valores numéricos de N_{fr} , bem como das demais quantidades definidas em termos de números de armadilhas, correspondem, na realidade, às alturas dos picos TL (em unidades de corrente), as quais, por sua vez, são proporcionais à concentração de armadilhas. As medidas de TL não permitem a determinação do valor absoluto das concentrações.

Nas figuras IV-1 e IV-2 vemos que a equação (4), calculada com os parâmetros escolhidos, reproduz satisfatoriamente os dados experimentais, exceto no caso do pico III em que λ é igual a 365 nm.

Como vimos nas figuras III-8, III-9 e III-10, o pico VI que está associado às armadilhas profundas, apresenta dois decaimentos diferentes, o que não está de acordo com o modelo, que prevê apenas um decaimento exponencial (equação (2)).

Durante o curso dos cálculos, verificamos que, no caso da curva de 250 nm do pico III, a equação (4) equivale à seguinte:

$$N_r = \beta_n \alpha_p N_{fr} [\exp(-\alpha_p l) - \exp(-\alpha_r l)] / (\alpha_r - \alpha_p)$$

onde as seguintes aproximações forem feitas:

- i) para $l \leq 10^{-1}$ Ws/cm², $\exp(-\alpha_p l) \cong 1$;
- ii) para $l \geq 1$ Ws/cm², $\beta_n \exp(-\alpha_p l) \ll (\alpha_r - \alpha_p) l$

Usando a expressão acima, e o mesmo raciocínio anterior para obter o valor de N_r correspondente a n éssima exposição sucessiva, chegamos à seguinte equação:

FIG-IV-1

AJUSTE DA RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250 nm PELO MODELO DE OKUNO E WATANABE

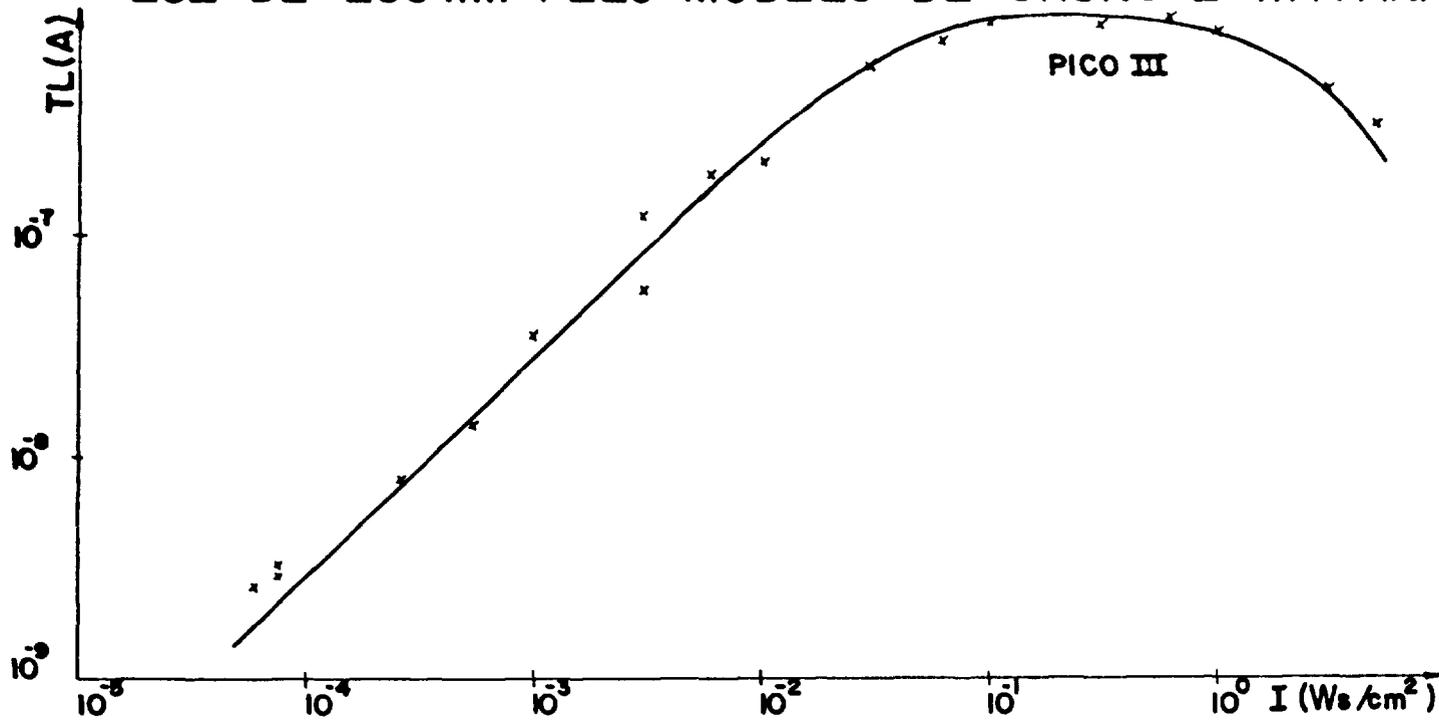


Figura IV-1 - Amostra: fluorita azul AZ2
Parâmetros do ajuste na TAB-IV-1

Tratamentos: 400°C/90 min. e 400°C/15 min. → AZ2-400

FIG-IV-2

AJUSTE DA RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 365 nm PELO MODELO DE OKUNO E WATANABE

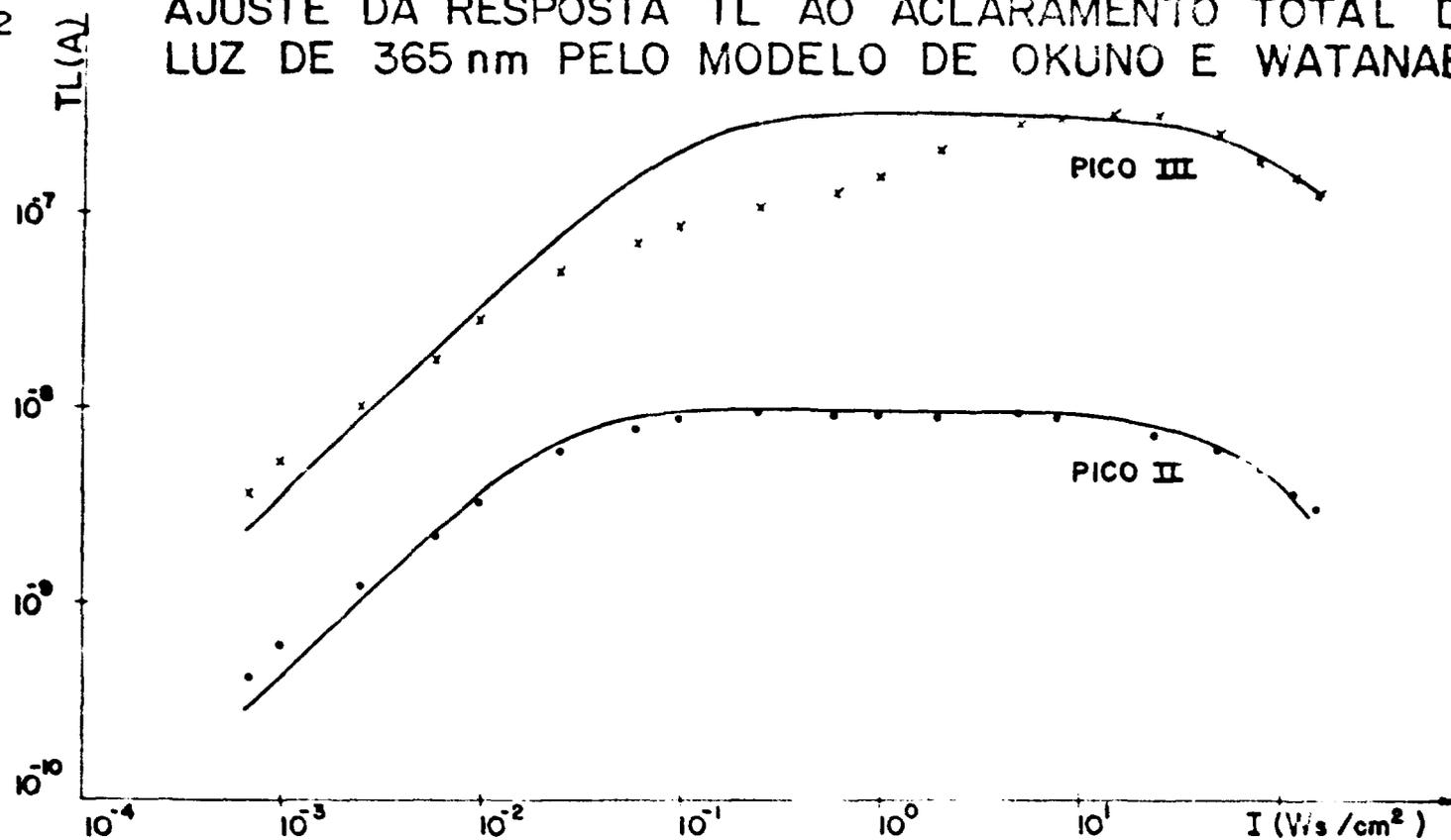


Figura IV-2 - Amostra: fluorita azul AZ2
Parâmetros do ajuste na TAB-IV-1

Tratamentos: 400°C/90 min. e 400°C/15 min → AZ2 400

$$N_r^{(n)} = \beta_n \alpha_p N_{tr} [\exp(-\alpha_p \Delta l) - \exp(-\alpha_r \Delta l)] \times \\ \times \exp[-(n-1) \alpha_p \Delta l] / (\alpha_r - \alpha_p)$$

O fato de o modelo prever, no caso de 250 nm, apenas um decaimento exponencial sucessivo, o que não ocorre com os dados experimentais apresentados no capítulo anterior, é mais uma evidência de que ele precisava ser reformulado.

Como o comportamento do pico VI sugeria que além do decaimento exponencial havia mais um termo contribuindo, foi considerada a possibilidade de ocorrer recaptura, ou seja, de uma parte das cargas liberadas ópticamente das armadilhas rasas serem rearmadilhadas nas profundas.

b) 2º Modelo: Considerando Recaptura de Portadores de Cargas pelas Armadilhas Profundas

As equações que descrevem o esvaziamento das armadilhas profundas e o preenchimento das rasas são, respectivamente:

$$\frac{dN_p}{dl} = -\alpha_p N_p + \beta_p N_r \quad (6)$$

e

$$\frac{dN_r}{dl} = -\alpha_r N_r + \beta_r N_p \quad (7)$$

onde não se faz restrição quanto ao número máximo de armadilhas rasas disponíveis, isto é, $N_{tr} = \infty$;

β_p = probabilidade de recaptura nas armadilhas profundas por unidade de aclaramento total;

β_r = probabilidade de preenchimento das armadilhas rasas por unidade de aclaramento total.

A solução homogênea da equação (6) é:

$$N_p = N_{op} \exp(-\alpha_p l)$$

Substituindo na equação não homogênea, temos:

$$\frac{dN_{op}}{dl} \exp(-\alpha_p l) = \beta_p N_r,$$

$$N_{op} = \beta_p \int_0^l \exp(\alpha_p l') N_r dl'$$

A solução total será então:

$$N_p = N_{op} \exp(-\alpha_p l) + \beta_p \exp(-\alpha_p l) \times \int_0^l \exp(\alpha_p l') N_r dl' \quad (8)$$

A solução da equação (7) é analoga

$$N_r = N_{0r} \exp(-\alpha_r t) + \beta_r \exp(-\alpha_r t) \times \int_0^t \exp(\alpha_r t') N_p dt'$$

Fazendo $N_{0r} = 0$ e substituindo N_p pela equação (8), temos:

$$\begin{aligned} N_r = & \beta_r \exp(-\alpha_r t) \times \int_0^t \exp(\alpha_r t') [N_{0p} \exp(-\alpha_p t')] dt' + \\ & + \beta_r \exp(-\alpha_r t) \times \int_0^t \exp(\alpha_r t') [\beta_p \exp(-\alpha_p t') \times \\ & \times \int_0^{t'} \exp(\alpha_p t'') N_r dt''] dt' \end{aligned}$$

Integrando por partes o segundo termo, obtemos a solução:

$$\begin{aligned} N_r = & \beta_r N_{0p} [\exp(-\alpha_p t) - \exp(-\alpha_r t)] / (\alpha_r - \alpha_p) + \\ & + \beta_r \beta_p [\exp(-\alpha_p t) \int_0^t \exp(\alpha_p t') N_r dt' - \exp(-\alpha_r t) \times \\ & \times \int_0^t \exp(\alpha_r t') N_r dt'] / (\alpha_r - \alpha_p) \end{aligned} \quad (9)$$

Para deduzir a expressão correspondente à n-ésima exposição sucessiva, seguimos o mesmo raciocínio feito no primeiro modelo.

Chamando

$$f(\Delta t) = \exp(-\alpha_p \Delta t) \times \int_0^{\Delta t} \exp(\alpha_p t) N_r dt$$

e

$$g(\Delta t) = \exp(-\alpha_r \Delta t) \times \int_0^{\Delta t} \exp(\alpha_r t) N_r dt,$$

temos:

$$\begin{aligned} N_r^{(n)} = & \beta_r N_{0p} [\exp(-\alpha_p \Delta t) - \exp(-\alpha_r \Delta t)] \times \\ & \times \exp[-(n-1)\alpha_p \Delta t] / (\alpha_r - \alpha_p) + \\ & + \beta_r \beta_p \{ [1 + \exp(-\alpha_p \Delta t) + \dots + \exp[-(n-2)\alpha_p \Delta t]] \times \\ & \times [\exp(-\alpha_p \Delta t) - \exp(-\alpha_r \Delta t)] f(\Delta t) + f(\Delta t) - g(\Delta t) \} / (\alpha_r - \alpha_p) \end{aligned}$$

Fazendo a somatoria:

$$\begin{aligned} 1 + \exp(-\alpha_p \Delta t) + \dots + \exp[-(n-2)\alpha_p \Delta t] = \\ [\exp[-(n-1)\alpha_p \Delta t] - 1] / [\exp(-\alpha_p \Delta t) - 1] \end{aligned}$$

e rearranjando os termos, obtem-se:

$$N_r^{(n)} = \beta_r [\exp(-\alpha_p \Delta t) - \exp(-\alpha_r \Delta t)] \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \exp [-(n-1) \alpha_p \Delta l] \times [N_{op} - \beta_p f(\Delta l) / \\
& \quad [1 - \exp(-\alpha_p \Delta l)] / (\alpha_r - \alpha_p) + \\
& \quad + \beta_r \beta_p \{ [1 - \exp(-\alpha_r \Delta l)] f(\Delta l) / \\
& \quad [1 - \exp(-\alpha_p \Delta l)] - g(\Delta l) \} / (\alpha_r - \alpha_p) \quad (10)
\end{aligned}$$

Observamos que se não houver recaptura, isto é, $\beta_p = 0$, as equações (9) e (10) são idênticas às do primeiro modelo no caso em que foram feitas as aproximações para 250 nm.

Espera-se, no entanto, que o termo devido à recaptura contribua para um ajuste melhor do decaimento do pico residual

Dois problemas se apresentaram durante o cálculo das equações (8) e (9). O primeiro se refere à equação (8) em que aparece N_r dentro da integral. Em princípio, admite-se que todos os picos contribuem para a recaptura, mas como o pico III é o principal, fizemos um primeiro cálculo de N_p contando apenas com a contribuição desse pico.

O outro se refere ao erro no cálculo das integrais de ambas equações, que se faz, quando o número de pontos experimentais, N_r , não é suficientemente grande.

Optou-se, então, por outro método. Em vez de usar o valor experimental de N_r , dividimos a curva em diversas partes e ajustamos cada uma delas por uma diferença de exponenciais, sendo possível, portanto, fazer a integração analiticamente.

Nas figuras IV-3 a IV-7 vemos que esse modelo ajustou satisfatoriamente as curvas experimentais, onde a linha sólida representa o cálculo da equação (9) com os parâmetros apresentados na tabela IV-2.

Sabendo que N_{op} é constante para uma determinada amostra, verificamos que para A22-400, por exemplo, β_p é maior para o pico IV e menor para o III; β_p é também maior para 365 nm do que para 250 nm, o inverso ocorrendo com β_r .

Para exemplificar a maior contribuição do termo de recaptura no caso de 365 nm, os dois termos da equação (9) foram calculados separadamente. Nas figuras IV-8 e IV-9 cada termo está representado graficamente, para 250 nm e 365 nm, usando os parâmetros que ajustaram o pico III da amostra A22-400.

Como a equação (9) é simétrica em relação a α_r e α_p , o valor de α_p , por exemplo, pode tomar qualquer um dos dois valores, sendo possível decidir entre ambos, através da equação (8). O cálculo de N_p foi feito com os mesmos parâmetros que ajustaram o pico III, considerando que:

$$a) \alpha_p \equiv \alpha_p \quad e \quad b) \alpha_p \equiv \alpha_r$$

Tomando, para N_{op} , o valor da altura do pico VI antes da iluminação, podemos calcular com os dados da tabela IV-2, relativos ao pico III, o valor de β_p para cada uma das amostras relacionadas na tabela IV-3.

Na figura IV-10 vemos, entretanto, que nem a) e nem b) ajustaram os decaimentos do pico VI.

Se o cálculo for feito levando em conta apenas a contribuição do pico IV que parece ser maior que a do III pelo fato de β_p ser maior, temos o mesmo resultado. As curvas teóricas são semelhantes às da figura IV-10 e, portanto, também não ajustam os resultados experimentais.

Tabela IV-2

AMOSTRA	P I C O	α_p (cm^2/Ws)	α_r (cm^2/Ws)	$\beta_r N_{op}$ (cm^2/Ws) x A	$\beta_r \beta_p$ ($\text{cm}^4/\text{W}^2 \text{s}^2$)	λ (nm)
AZ1-527	II	0,45	30	$0,225 \times 10^{-6}$	2,5	250
	III	0,60	27	$0,125 \times 10^{-5}$	11,1	
	IV	0,90	30	$0,2 \times 10^{-6}$	16,75	
AZ1-548	II	0,45	32	$0,75 \times 10^{-7}$	11,7	365
	III	0,50	29	$0,35 \times 10^{-6}$	15,5	
	IV	0,65	31	$0,90 \times 10^{-7}$	21,2	
AZ1-400	II	0,33	30	$0,125 \times 10^{-5}$	0,75	250
	III	0,34	41,6	$0,1 \times 10^{-4}$	1,5	
	IV	0,40	45	$0,75 \times 10^{-6}$	5,0	
AZ2-400	II	0,22	20	$0,2 \times 10^{-5}$	0,75	250
	III	0,26	32	$0,2877 \times 10^{-4}$	2,5	
	IV	0,60	64	$0,3 \times 10^{-5}$	32,1	
AZ2-400	II	0,17	52	$0,45 \times 10^{-6}$	8,875	365
	III	1,1	49	$0,35 \times 10^{-5}$	44,4	
	IV	1,2	50	$0,75 \times 10^{-6}$	60,0	

Tabela IV-3

Pico VI

AMOSTRA	λ (nm)	N_{op} (A)	β_p (cm^2/Ws)	α_p (cm^2/Ws)	C U R V A
AZ1-400	250	$2,3 \times 10^{-8}$	$3,45 \times 10^{-3}$	0,34	a ₁
				41,6	b ₁
AZ2 400	250	$4,5 \times 10^{-8}$	$3,91 \times 10^{-3}$	0,26	a ₂
				32,0	b ₂
AZ2-400	365	$4,5 \times 10^{-8}$	0,57	1,1	a ₃
				40,0	b ₃

FIG-IV-3

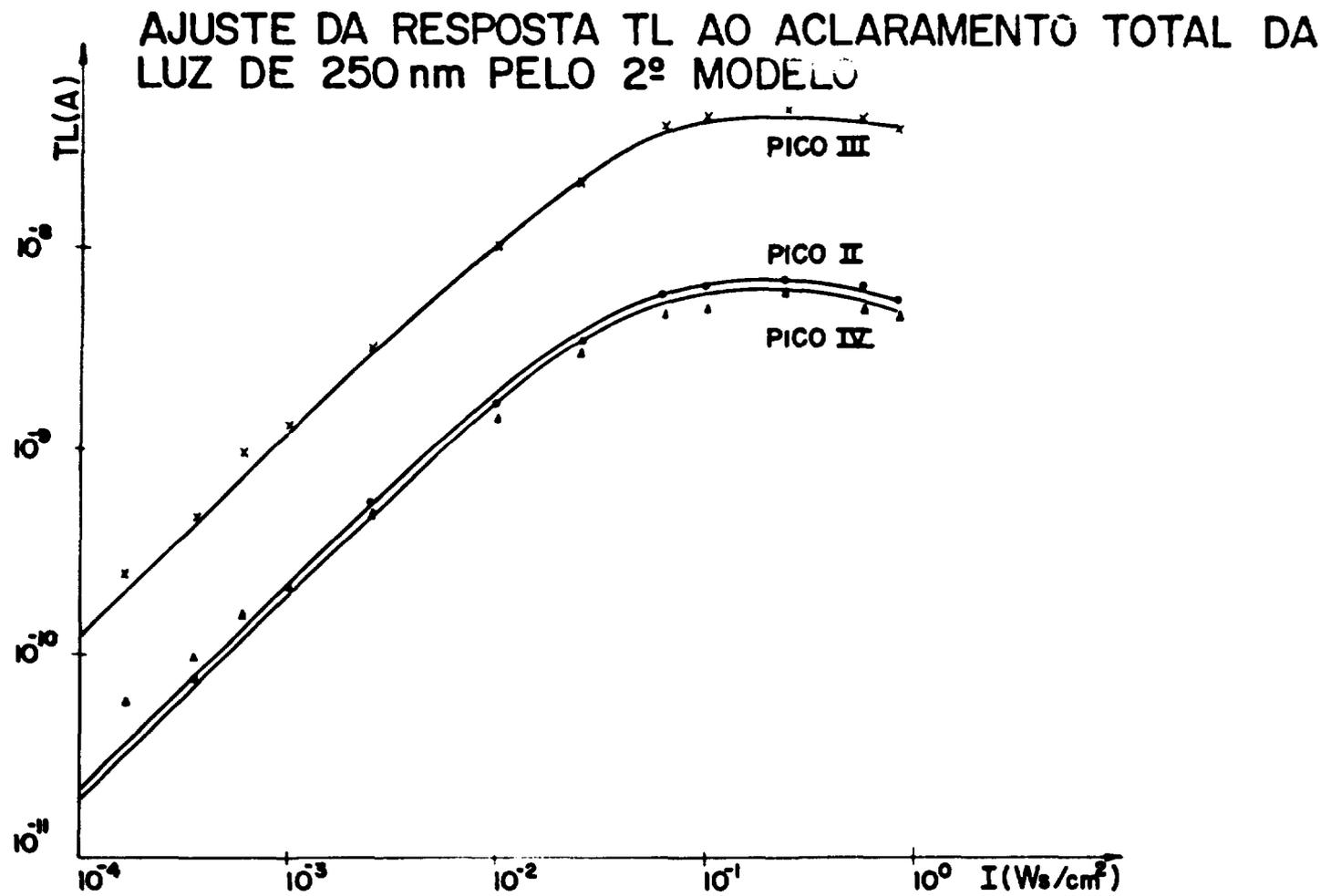


Figura IV-3 - Amostra: fluorita azul AZ1
Parâmetros do ajuste na TAB IV-2

Tratamentos: 527°C/10 min e 400°C/60 min → AZ1 527

FIG-IV-4

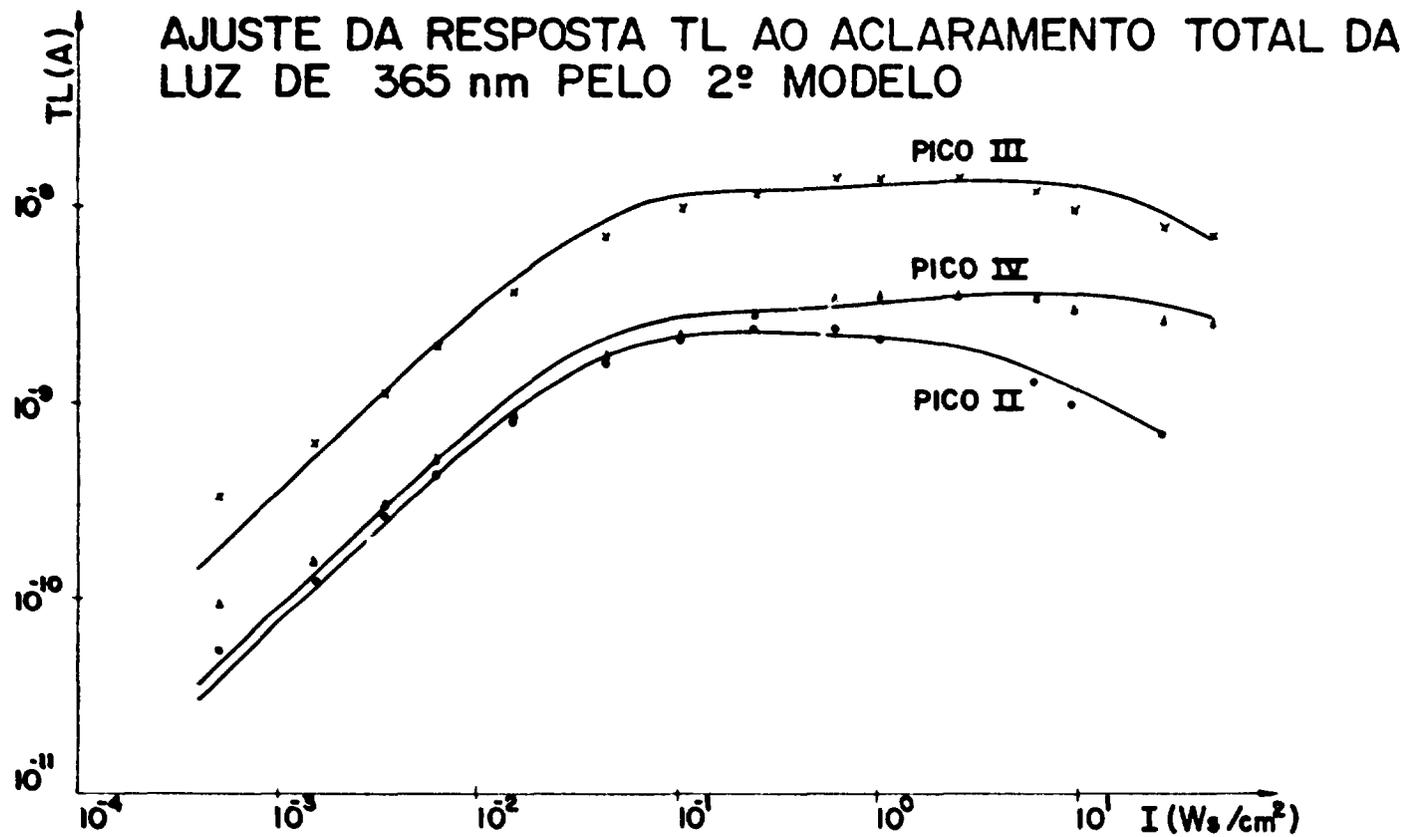


Figura IV-4 — Amostra: fluorita azul AZ1
Parâmetros do ajuste na TAB IV-2

Tratamentos: 548°C/10 min e 400°C/60min → AZ1 548

FIG-IV-5

AJUSTE DA RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250 nm PELO 2º MODELO

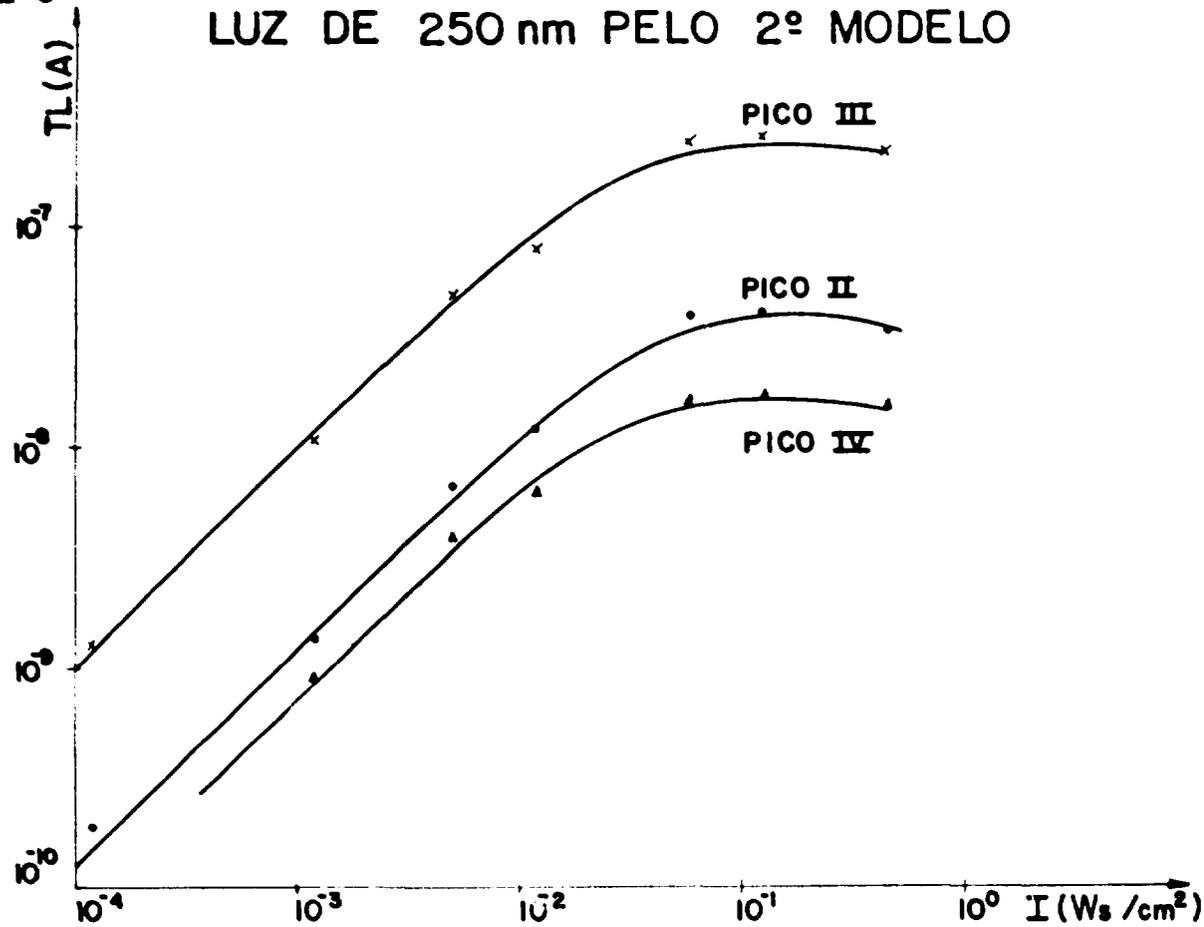


Figura IV-5 - Amostra. fluorita azul AZ1
Parâmetros do ajuste na TAB-IV-2

Tratamentos: 600°C/10 min. $6,7 \times 10^5$ R (radiação gama) 400°C/90 min → AZ1-400

FIG-IV-6

AJUSTE DA RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250nm PELO 2º MODELO

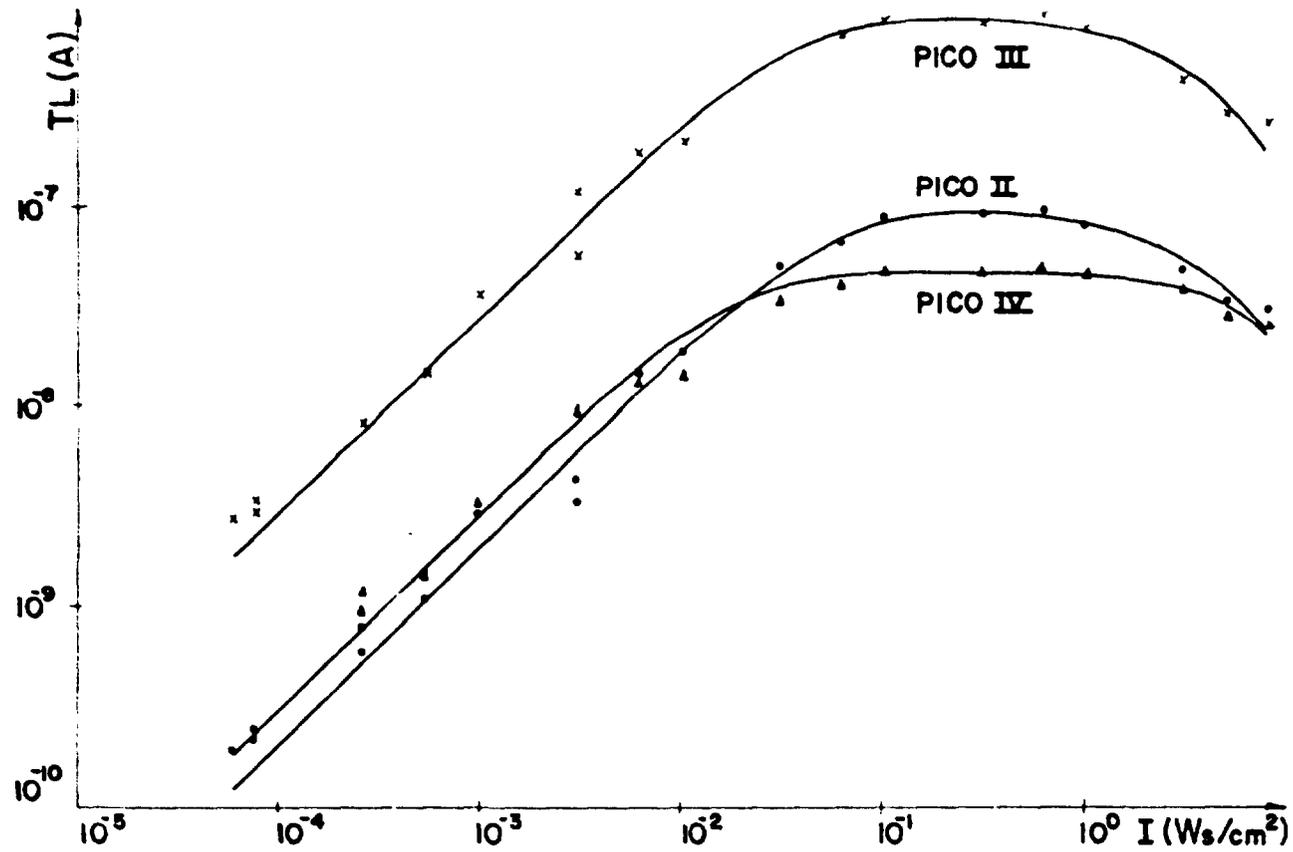


Figura IV-6 — Amostra: fluorita azul AZ2
Parâmetros do ajuste na TAB-IV-2

Tratamentos: 400°C/90 min. e 400°C/15 min → AZ2 400

FIG-IV-7

AJUSTE DA RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 365 nm PELO 2º MODELO

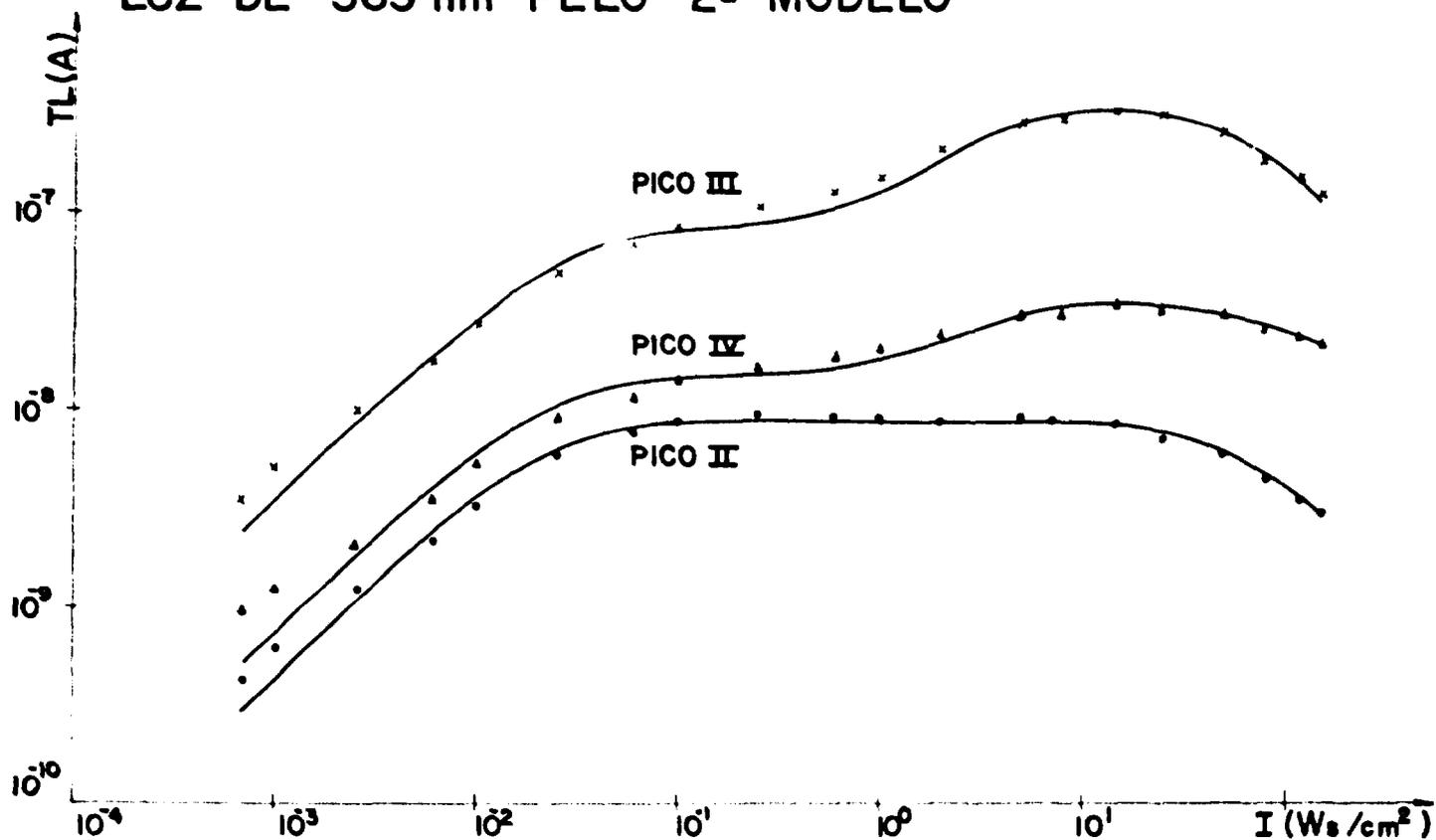


Figura IV 7 - Amostra: fluorina azul AZ2
Parâmetros do ajuste na TAB IV 2

Tratamentos: 400°C/90 min e 400°C/15 min - AZ2 400

FIG-IV-8

CALCULO DE UVO E UVN PELO 2º MODELO

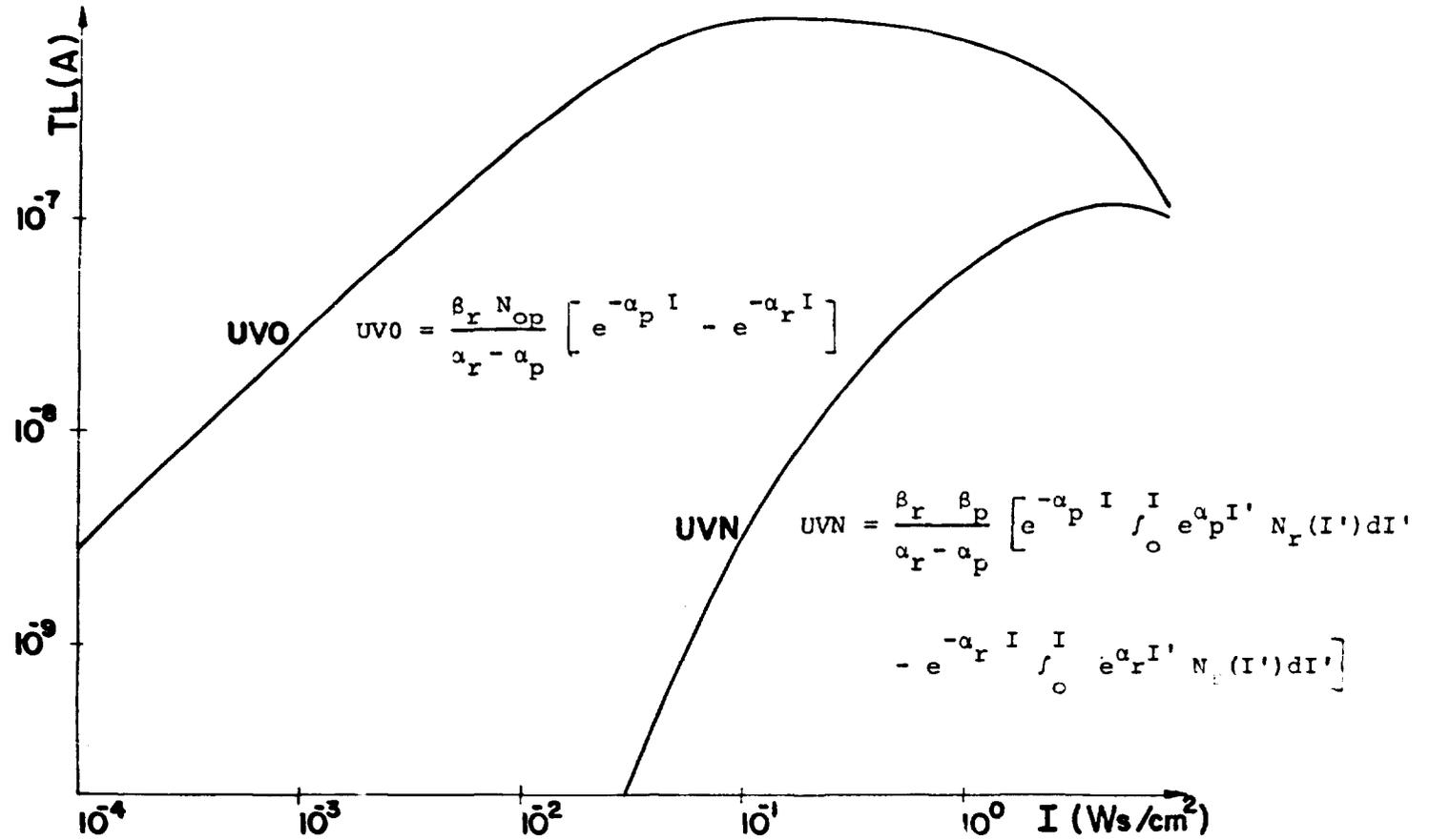


Figura IV-8 — Parâmetros na TAB IV 2 que ajustaram o pico III da amostra AZ2 400 (λ = 250 nm)

FIG-IV-9

CALCULO DE UVO E UVN PELO 2º MODELO

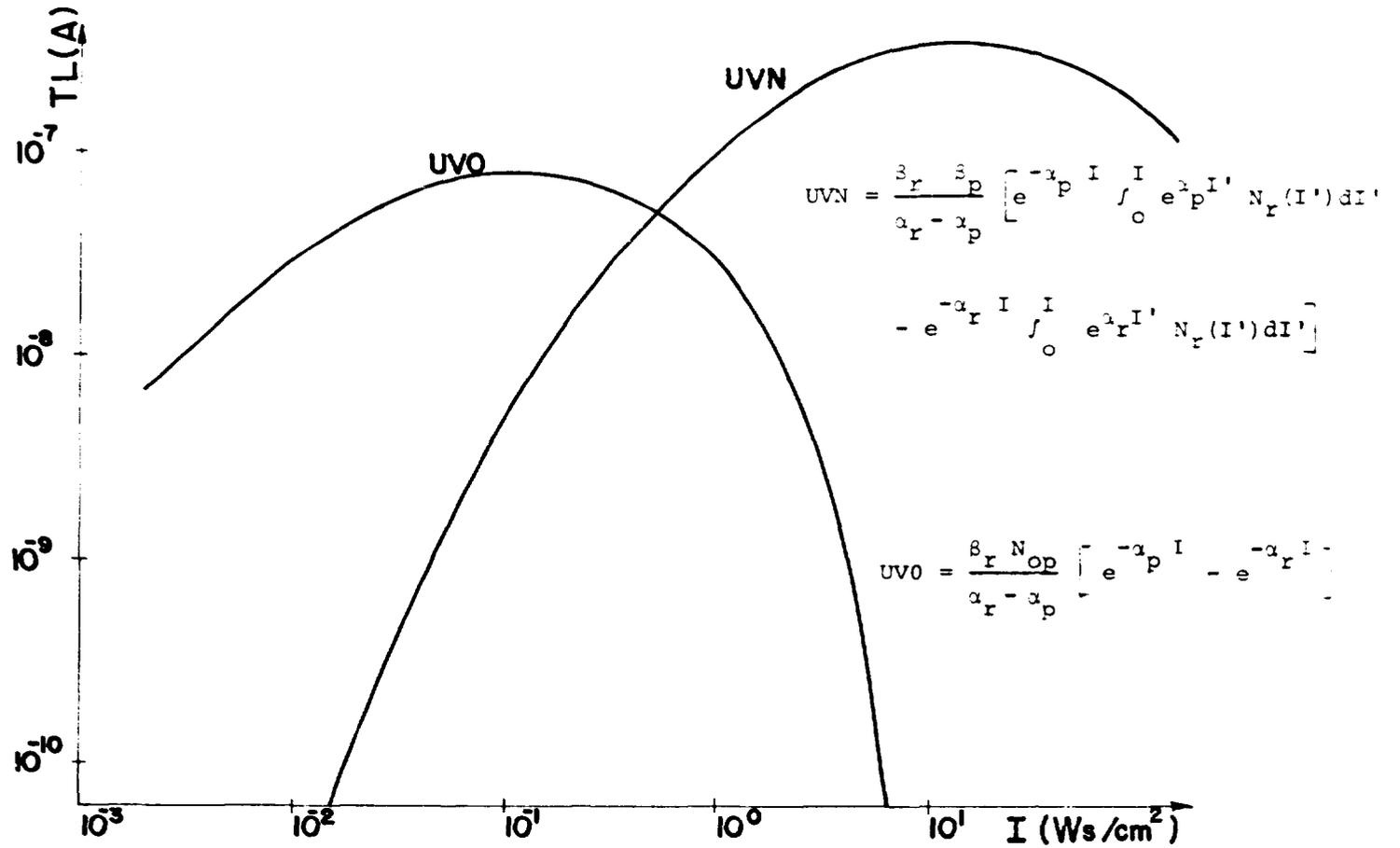


Figura IV 9 — Parâmetros na TAB IV-2 que ajustaram o pico III da amostra AZ2-400 ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

FIG-IV-10
 AJUSTE DO DECAIMENTO DO PICO VI
 EM FUNÇÃO DO ACLARAMENTO TOTAL
 DA LUZ UV PELO 2º MODELO

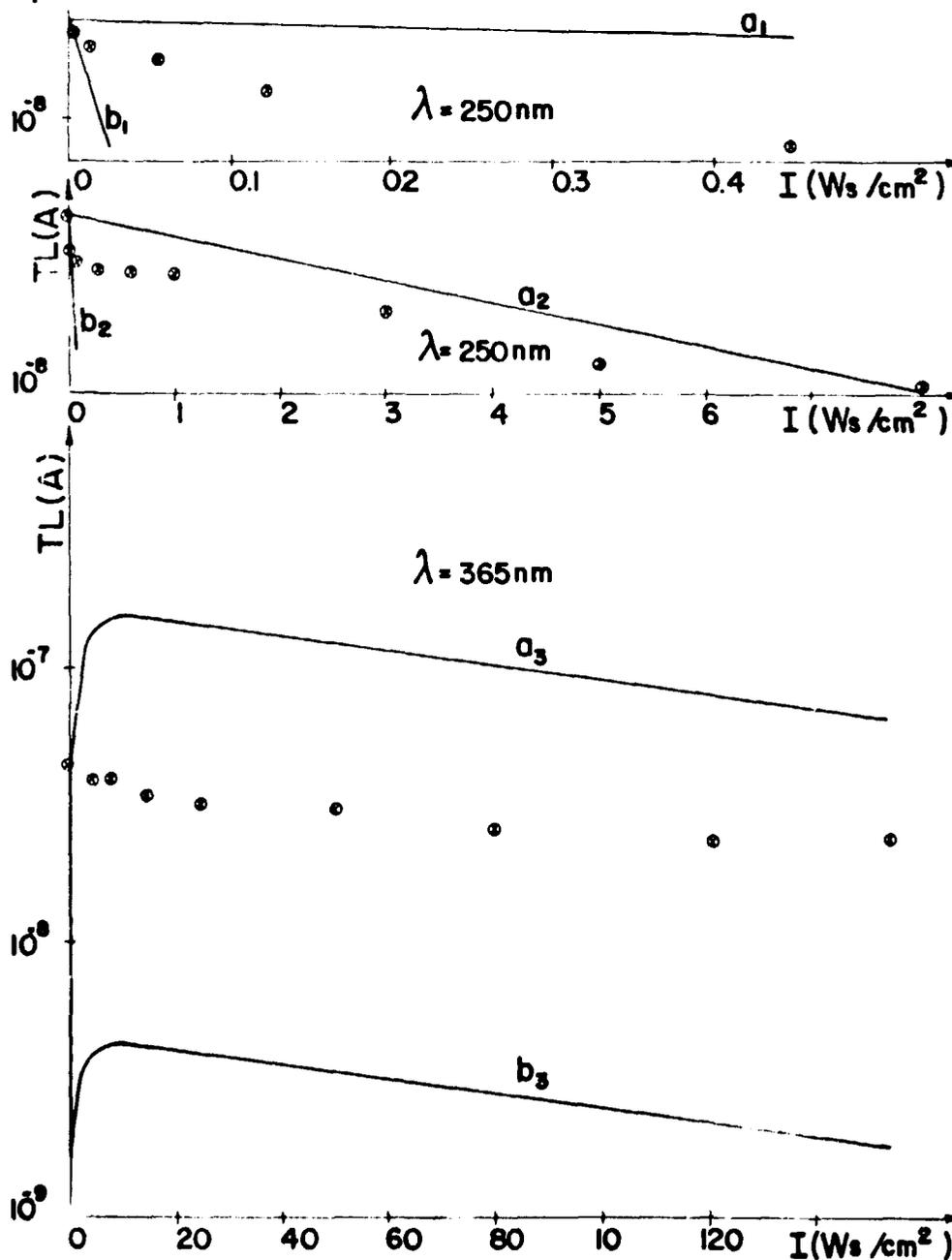


Figura IV.10 - a_1 ; b_1 - Amostra: fluorita azul AZ1
 Tratamentos: $600^\circ\text{C}/10\text{ min}$ $8,7 \times 10^5\text{ R}$ $400^\circ\text{C}/90\text{ min}$. \rightarrow AZ1-400
 a_2 ; b_2 ; a_3 ; b_3 - Amostra: fluorita azul AZ2
 Tratamentos: $400^\circ\text{C}/90\text{ min}$. e $400^\circ\text{C}/15\text{ min}$. \rightarrow AZ2-400
 Parâmetros do ajuste na TAB-IV.3

Outra evidência de que o modelo precisava ser novamente reformulado, é que a equação (10), que pode ser escrita como $N_r = a_0 \exp[-(n-1) \alpha_p \Delta t] + b_0$, prevê para as curvas de exposições sucessivas um decaimento exponencial mais uma constante, o que não é verificado experimentalmente.

O próximo passo foi, portanto, considerar que o pico VI é composto por dois picos, já que o seu decaimento com l (figura IV 10) pode ser expresso por uma soma de duas exponenciais, e ajustar simultaneamente os picos TL e o residual (VI)

c) 3º Modelo: Considerando o Pico Residual Composto por Dois Picos

Sejam

$$\frac{dn_{61}}{dl} = -\alpha_{61} n_{61} \quad \text{e} \quad \frac{dn_{62}}{dl} = -\alpha_{62} n_{62}$$

as equações que exprimem a lei de esvaziamento das armadilhas profundas correspondentes a cada um dos dois picos que compõem o residual

As soluções são, respectivamente:

$$n_{61} = n_{061} \exp(-\alpha_{61} l) \quad \text{e} \quad n_{62} = n_{062} \exp(-\alpha_{62} l)$$

onde n_{061} e n_{062} são as concentrações iniciais de cada um dos picos componentes do residual e

$$N_p = n_{61} + n_{62}$$

Supondo que a lei de preenchimento das rasas é:

$$\frac{dN_r}{dl} = -\alpha_r N_r - \beta_r \frac{dn_{61}}{dl} - \beta_r \frac{dn_{62}}{dl},$$

temos:

$$\begin{aligned} \frac{dN_r}{dl} = & -\alpha_r N_r - \beta_r [-\alpha_{61} n_{061} \exp(-\alpha_{61} l) - \\ & - \alpha_{62} n_{062} \exp(-\alpha_{62} l)] \end{aligned}$$

Resolvendo essa equação, e fazendo $N_{or} = 0$, obtemos a solução:

$$\begin{aligned} N_r = & \beta_r n_{061} \alpha_{61} [\exp(-\alpha_{61} l) - \exp(-\alpha_r l)] / \\ & (\alpha_r - \alpha_{61}) + \beta_r n_{062} \alpha_{62} [\exp(-\alpha_{62} l) - \exp(-\alpha_r l)] / \\ & (\alpha_r - \alpha_{62}) \end{aligned} \quad (12)$$

Para encontrarmos a expressão correspondente à n-ésima exposição sucessiva, substituímos n_{061} por $n_{061} \exp(-\alpha_{61} l)$ e n_{062} por $n_{062} \exp(-\alpha_{62} l)$. Chegamos assim, à seguinte expressão:

$$N_r^{(n)} = \beta_r n_{061} \alpha_{61} [\exp(-\alpha_{61} \Delta l) - \exp(-\alpha_r \Delta l)] \times \\ \times \exp[-(n-1) \alpha_{61} \Delta l] / (\alpha_r - \alpha_{61}) + \\ + \beta_r n_{062} \alpha_{62} [\exp(-\alpha_{62} \Delta l) - \exp(-\alpha_r \Delta l)] \times \\ \times \exp[-(n-1) \alpha_{62} \Delta l] / (\alpha_r - \alpha_{62}) \quad (13)$$

Com a equação (11) ajustamos o decaimento do pico VI das amostras AZ1-400 e AZ2-400 expostas à luz de 250 nm, obtendo n_{061} , n_{062} , α_{61} e α_{62} . Com esses parâmetros, calculamos o valor de N_r da equação (12), variando α_r , até encontrar o melhor conjunto de valores para cada um dos picos TL, apresentados na tabela IV-4.

Tabela IV-4

AZ1-400		α_{61}	α_{62}	α_r	n_{061}	n_{062}	β_r
$\lambda = 250 \text{ nm}$		(cm^2/Ws)	(cm^2/Ws)	(cm^2/Ws)	(A)	(A)	
II		30	1,3	2,5	$0,8 \times 10^{-8}$	$0,15 \times 10^{-7}$	5,21
III		40	1,3	2,5	$0,8 \times 10^{-8}$	$0,15 \times 10^{-7}$	31,25
IV		43	1,3	2,5	$0,8 \times 10^{-8}$	$0,15 \times 10^{-7}$	2,18
VI	a	30	1,3	—	$0,8 \times 10^{-8}$	$0,15 \times 10^{-7}$	—
	b	43	1,3	—	$0,8 \times 10^{-8}$	$0,15 \times 10^{-7}$	—
AZ2-400		α_{61}	α_{62}	α_r	n_{061}	n_{062}	β_r
$\lambda = 250 \text{ nm}$		(cm^2/Ws)	(cm^2/Ws)	(cm^2/Ws)	(A)	(A)	
II		25	0,124	0,40	$0,16 \times 10^{-7}$	$0,29 \times 10^{-7}$	6,25
III		27	0,124	0,45	$0,16 \times 10^{-7}$	$0,29 \times 10^{-7}$	57,87
IV		58	0,135	0,27	$0,16 \times 10^{-7}$	$0,29 \times 10^{-7}$	2,96
VI	c	25	0,124	—	$0,16 \times 10^{-7}$	$0,29 \times 10^{-7}$	—
	d	58	0,135	—	$0,16 \times 10^{-7}$	$0,29 \times 10^{-7}$	—
AZ2-400		α_{61}	α_{62}	α_r	n_{061}	n_{062}	β_r
$\lambda = 365 \text{ nm}$		(cm^2/Ws)	(cm^2/Ws)	(cm^2/Ws)	(A)	(A)	
II		50	7×10^{-3}	0,20	$1,53 \times 10^{-9}$	4×10^{-8}	5,39
III		45	6×10^{-3}	0,39	$1,43 \times 10^{-10}$	4×10^{-8}	542
IV		50	3×10^{-3}	0,38	$1,34 \times 10^{-10}$	4×10^{-8}	109
VI	e	0,09	3×10^{-3}	—	$0,9 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-8}$	—
	f	45	4×10^{-3}	—	$0,5 \times 10^{-8}$	4×10^{-8}	—
	g	50	4×10^{-3}	—	$1,34 \times 10^{-10}$	4×10^{-8}	—

Nas figuras IV-11 e IV-12 vemos o ajuste dos picos II, III e IV com os mesmos parâmetros que ajustaram o pico VI na figura IV-15, exceto α_{61} que aumenta com a temperatura do pico TL. A variação desse parâmetro, bem como de α_{62} (AZ2-400 pico IV), no entanto, não modifica muito a curva teórica correspondente ao pico VI, como pode ser observado pelas curvas a e b para a amostra AZ1-400 e c e d para a amostra AZ2-400. Verificamos ainda que α , varia pouco de um pico para outro e que β , é maior para o pico III e menor para o IV.

Com a equação (11) ajustamos também o decaimento do pico VI da amostra AZ2-400 exposta à luz de 365 nm (figura IV-15e), e com os parâmetros obtidos (tabela IV-4) tentamos reproduzir os dados experimentais dos demais picos TL. Consultando a tabela, porém, verificamos que o valor de α_{61} , necessário ao ajuste dos picos II, III e IV é cerca de 500 vezes maior do que para o pico VI.

Comparando-se as figuras IV-7 e IV-13, observa-se que, na região de 0,1 a 1,0 Ws/cm², o presente modelo reproduz os dados experimentais um pouco melhor que o anterior. Uma das curvas teóricas, a do pico III, foi dividida em duas partes, UV1 e UV2, correspondentes aos dois termos da equação (12), representados graficamente na figura IV-14, a fim de mostrar, explicitamente, a contribuição de cada um dos componentes do pico VI.

Uma segunda tentativa foi feita no sentido de se conseguir o ajuste do pico VI, usando o valor de α_{61} que reproduziu os dados experimentais dos picos II, III e IV.

Obtivemos assim, as curvas f e g (figura IV-15), cujos parâmetros se encontram na tabela IV-4, os quais ajustaram razoavelmente bem o decaimento do pico VI. A curva teórica é uma reta, pois o primeiro termo da equação (11) é desprezível nesse caso, o que significa que um dos componentes do pico VI decai muito mais rapidamente do que o outro. No ajuste simultâneo dos demais picos TL, porém, esse termo é essencial, já que dá origem ao primeiro termo, UV1, da equação (12).

É importante notar, no ajuste do pico VI da amostra AZ2-400, que n_{061} e n_{062} , que são proporcionais à altura de cada um dos componentes desse pico antes da iluminação, devem ser os mesmos tanto para 250 nm como para 365 nm.

De acordo com a Tabela IV-4, n_{062} é da mesma ordem de grandeza para os dois comprimentos de onda, enquanto que n_{061} é diferente nos dois casos, sendo esse valor, correspondente às curvas e e f, o que mais se aproxima daquele que ajustou os dados de 250 nm. O valor mais confiável, no caso de 365 nm, no entanto, seria o que ajustou os picos II, III e IV, pois a partir dos dados de decaimento do pico VI é difícil determinar n_{061} , como se observa da comparação das curvas f e g.

Quanto ao parâmetro β_r , verificamos o seguinte: β_{111} e β_{1V} são maiores para 365 nm do que para 250 nm, enquanto que β_{11} é da mesma ordem de grandeza para ambos os casos; para 250 nm, $\beta_{11} > \beta_{1V}$ e, para 365 nm, $\beta_{1V} > \beta_{11}$.

Além do pico VI, outros picos, cujas armadilhas estão preenchidas antes da iluminação, apresentam comportamento semelhante. Por exemplo, no item c do capítulo anterior, o decaimento do pico III também pode ser representado por uma soma de duas exponenciais.

Esse ajuste também foi feito para o pico 5 (~200°C) de uma amostra de LiF (TLD - 100), o qual apresenta o mesmo tipo de decaimento, quando da exposição à luz de 250 nm⁽¹¹⁾.

Mc Cullough et al⁽¹¹⁾ estudaram o decaimento do pico III' da fluorita belga exposta à luz UV, e verificaram que o decréscimo desse pico residual não segue uma lei exponencial simples.

FIG-IV-11

AJUSTE DA RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250 nm PELO 3º MODELO

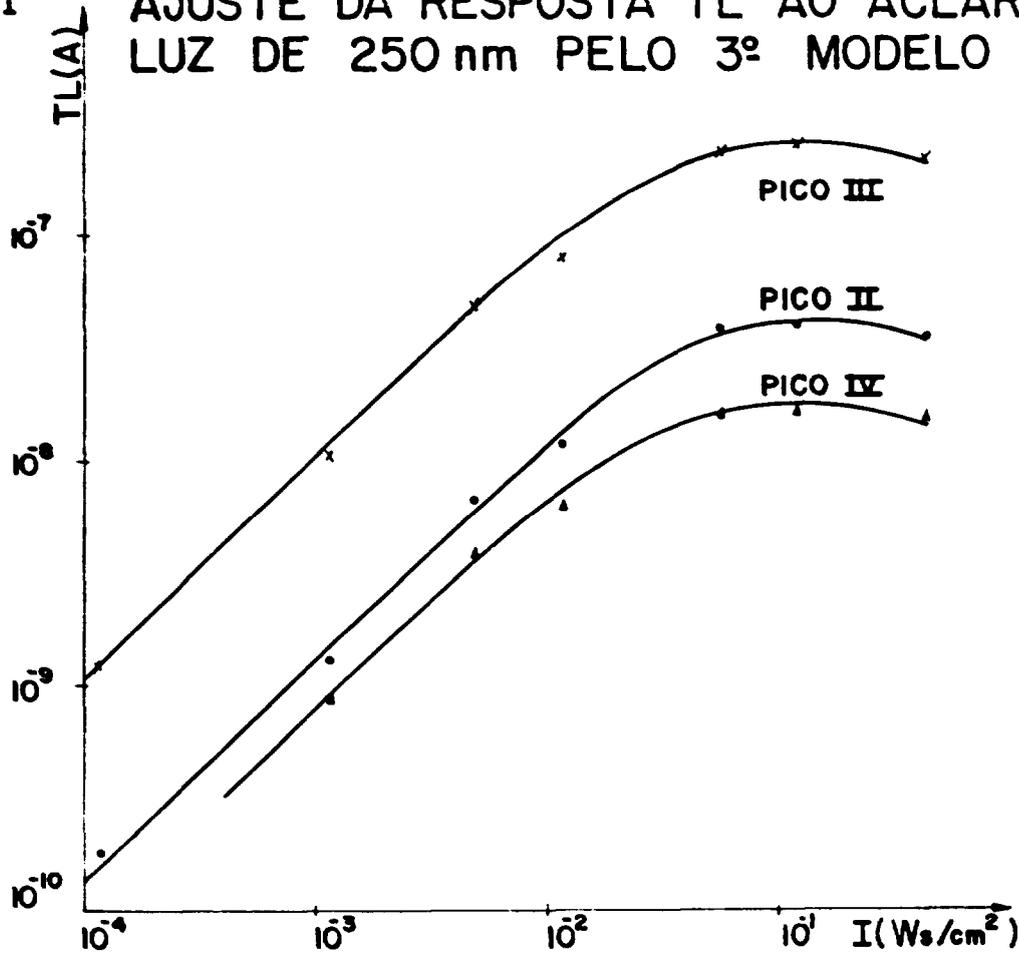


Figura IV-11 - Amostra: fluorita azul AZ1
Parâmetros do ajuste na TAB-IV 4

Tratamentos: 600°C/10 min 6,7 x 10⁵ R (radiação gama) 400°C/90 min → AZ1 400

FIG-IV-12

AJUSTE DA RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250 nm PELO 3º MODELO

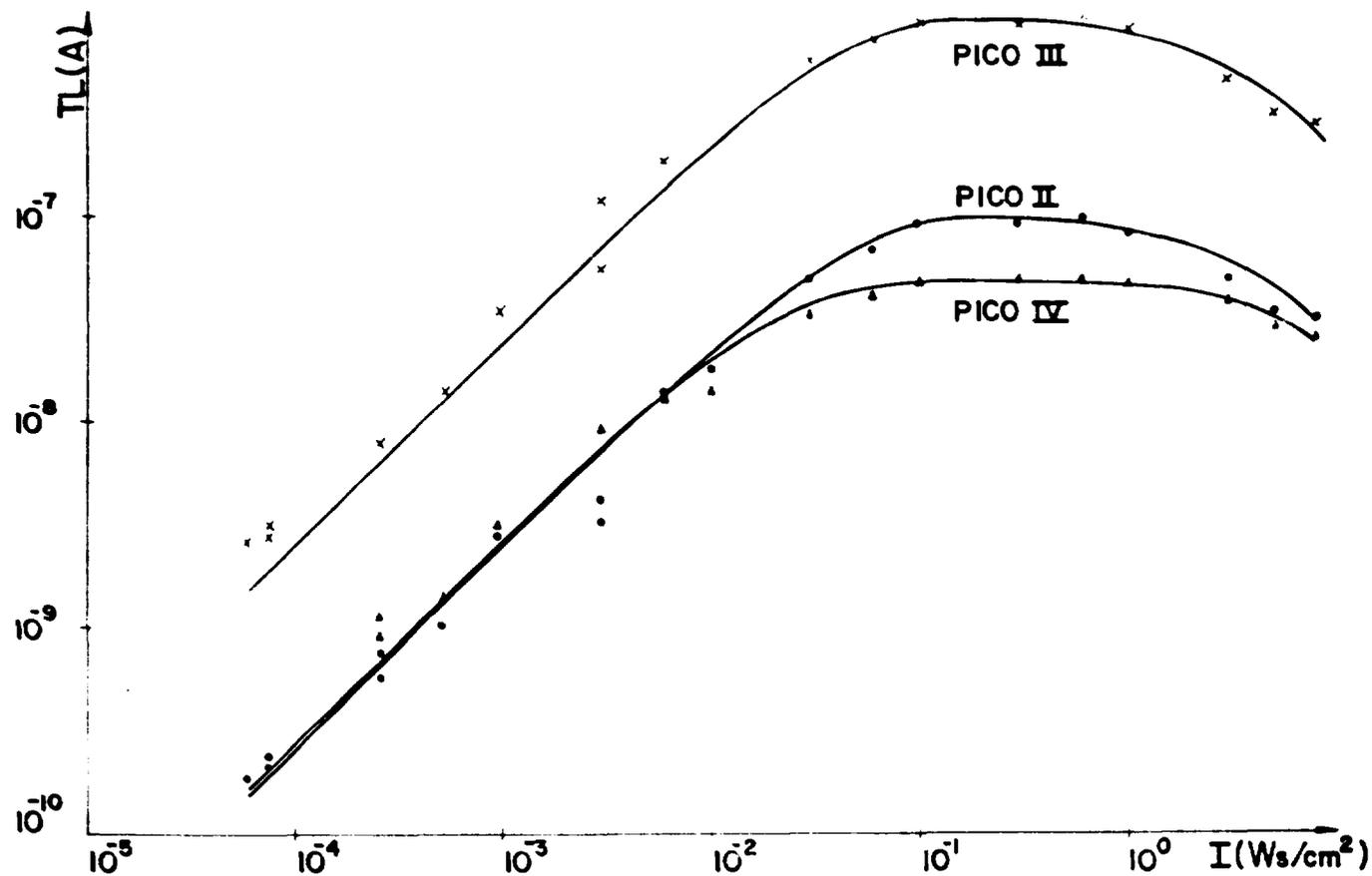


Figura IV-12 — Amostra: fluorita azul AZ2
Parâmetros do ajuste na TAB-IV.4

Tratamentos: 400°C/90 min. e 400°C/15 min. → AZ2-400

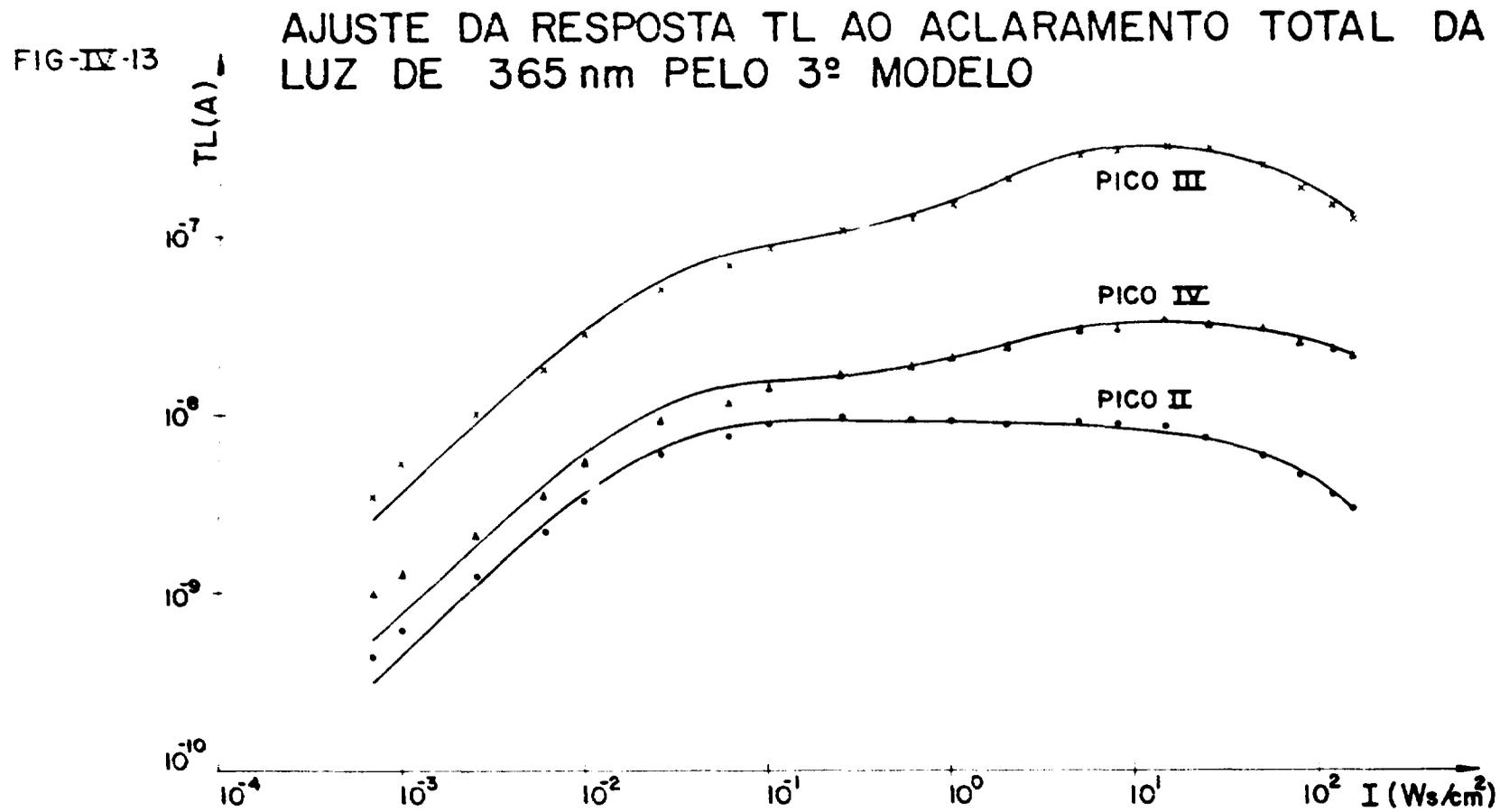


Figura IV-13 -- Amostra: fluorita azul AZ2
Parâmetros do ajuste na TAB IV.4

Tratamentos: 400°C/90 min e 400°C/15 min → AZ2 400

FIG-IV-14

CALCULO DE UV1 E UV2 PELO 3º MODELO

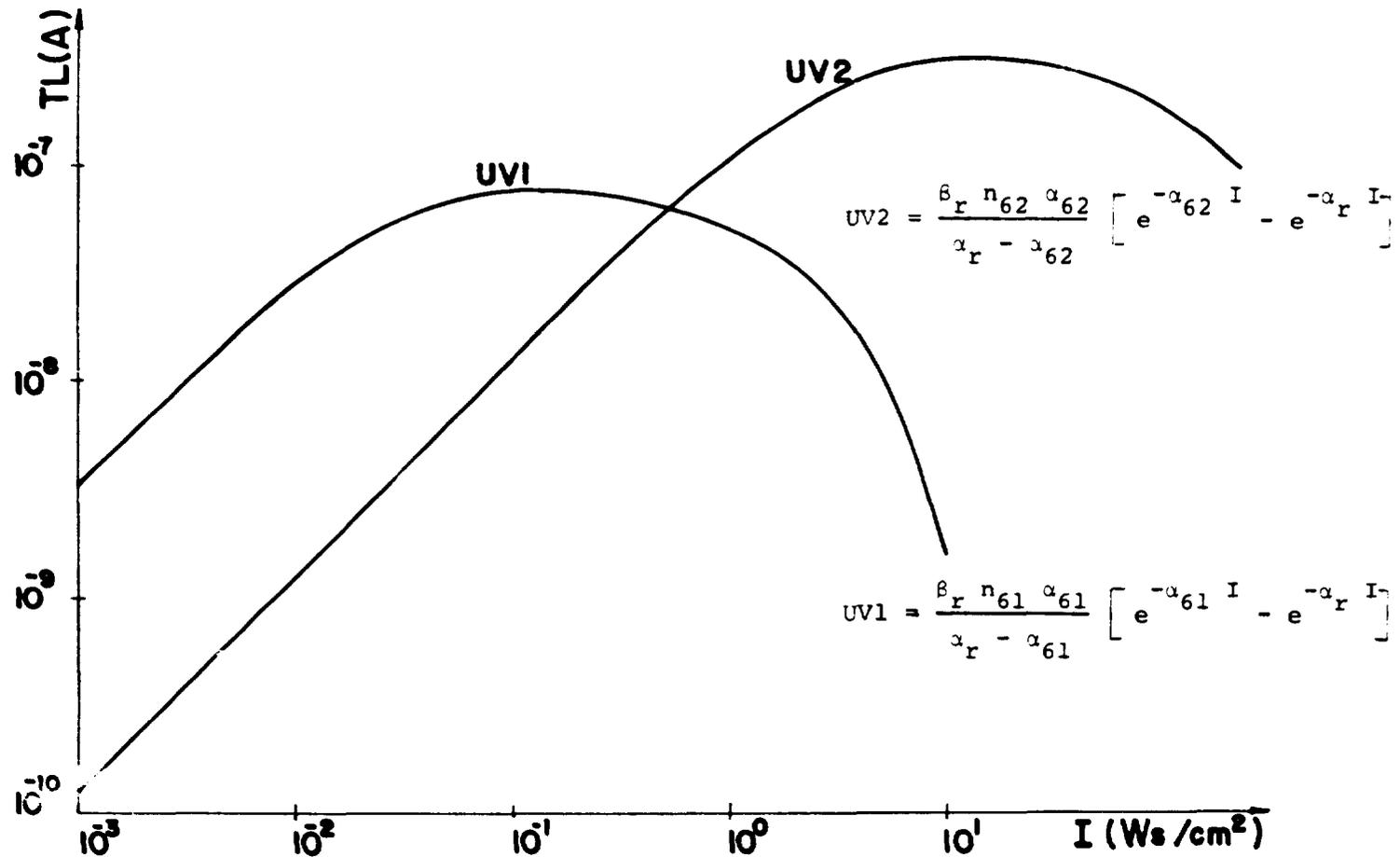


Figura IV-14 - Parâmetros na TAB-IV-4 que ajustaram o pico III da amostra AZ2-400 ($\lambda = 365$ nm)

FIG-IV-15

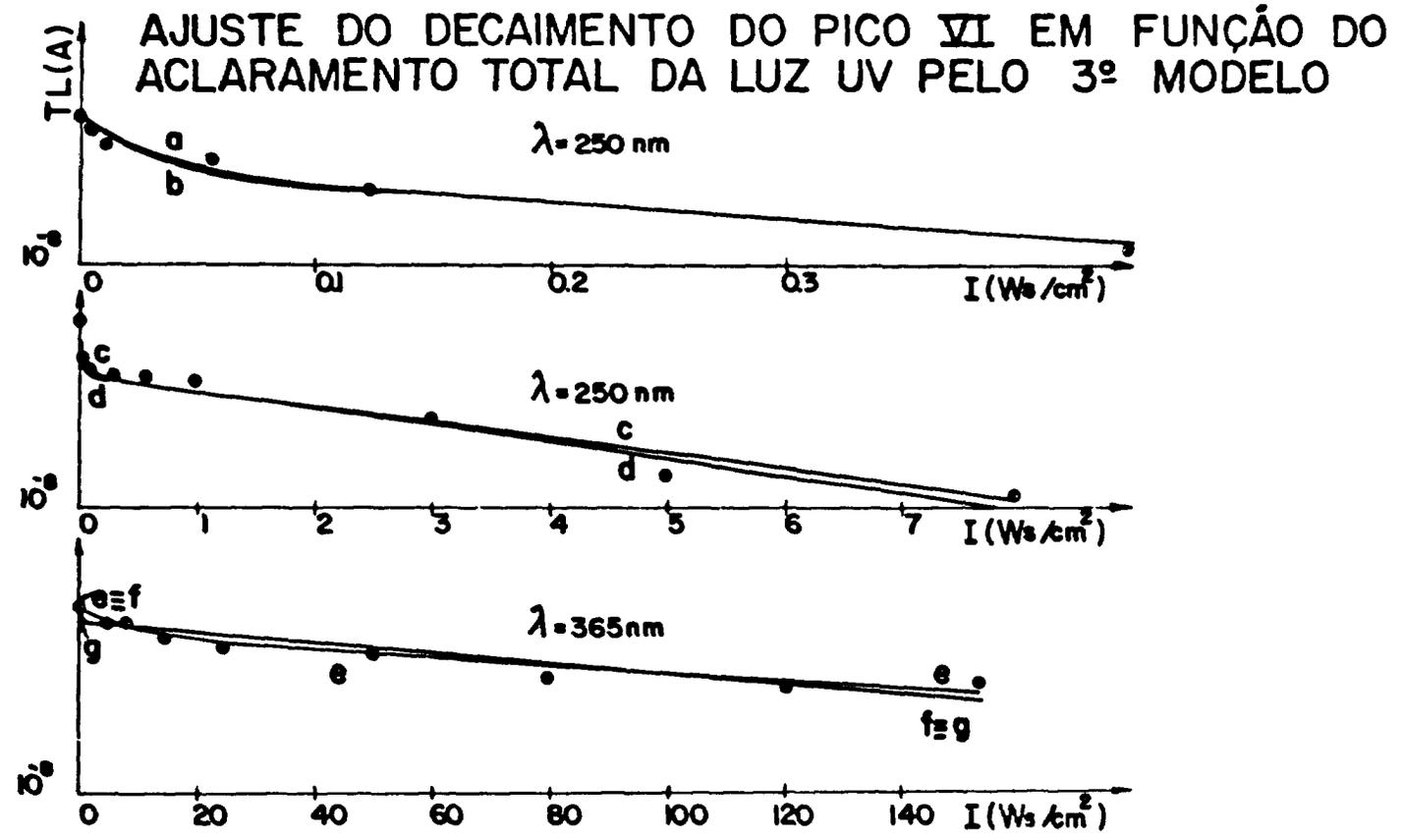


Figura IV-15 – a; b – Amostra: fluorita azul AZ1 Tratamentos: 600°C/10 min. $6,7 \times 10^5$ R (radiação gama) 400°C/90 min. → AZ1-400
 c; d; e; f; g – Amostra: fluorita azul AZ2 Tratamentos: 400°C/90 min. e 400°C/15 min. → AZ2-400
 Parâmetros do ajuste na TAB-IV-4

O decaimento do pico I da fluorita brasileira amarela, à temperatura ambiente, também apresenta o mesmo comportamento ⁽³³⁾

Quanto aos dados de exposições sucessivas, o presente modelo é melhor que os anteriores, pelo menos qualitativamente, pois prevê dois decaimentos distintos, α_{61} e α_{62} , que corresponderiam a α_p e α_{pf} , respectivamente

Na figura IV 16, estão representadas as curvas teóricas obtidas da equação (13) com os parâmetros que ajustaram o pico III da amostra AZ1-400 exposta à luz de 250 nm (veja tabela IV-4). Os cálculos foram feitos para três valores de ΔI : 0,023, 0,0593 e 0,12 Ws/cm². Observamos que esse modelo não reproduz satisfatoriamente os dados experimentais, principalmente o decaimento final que não depende de ΔI .

Para tentar explicar a variação contínua de α_p e α_{pf} com o aclaramento total ΔI (figura III-29), supusemos então que existe uma distribuição contínua de energias das armadilhas do pico residual, hipótese essa que já foi utilizada anteriormente por Morato⁽¹⁴⁾, para calcular os parâmetros característicos das armadilhas dos picos II e III da fluorita verde. Sabendo que quanto mais profunda for uma armadilha, isto é, quanto maior for a sua energia, E, menor será a probabilidade de escape, α_p , podemos dizer que $\alpha_p \propto E^{-X}$, onde X é uma constante a ser determinada. Se supusermos ainda que, aumentando o aclaramento total, a maioria das cargas liberadas provem de níveis de maior energia, então o fato de α_p diminuir com o aclaramento total ΔI pode ser explicado

d) 4º Modelo: Modelo de Distribuição Contínua de Energias das Armadilhas do Pico Residual

Supondo uma distribuição gaussiana de energias para as armadilhas do pico residual, temos que o esvaziamento de um elemento de armadilhas, δN_p , segue a lei:

$$\frac{d\delta N_p}{dI} = -\alpha_p(E) \delta N_p,$$

onde

$$\alpha_p(E) = \alpha_{p0} \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-X}, \quad \alpha_{p0} \text{ em cm}^2/\text{Ws}.$$

A solução dessa equação é:

$$\delta N_p = \delta N_{op} \exp[-\alpha_p(E) I] \quad (14)$$

onde

$$\delta N_{op} = n_p(E,0) \delta E$$

Para sabermos o número total de armadilhas profundas preenchidas, para um dado aclaramento total, I, basta integrar a equação (14) em energia:

$$N_p = \int_{E_1}^{E_2} \delta N_p = \int_{E_1}^{E_2} n_p(E,0) \exp[-\alpha_p(E) I] \delta E \quad (15)$$

AJUSTE DAS CURVAS DE EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS PELO 3º MODELO

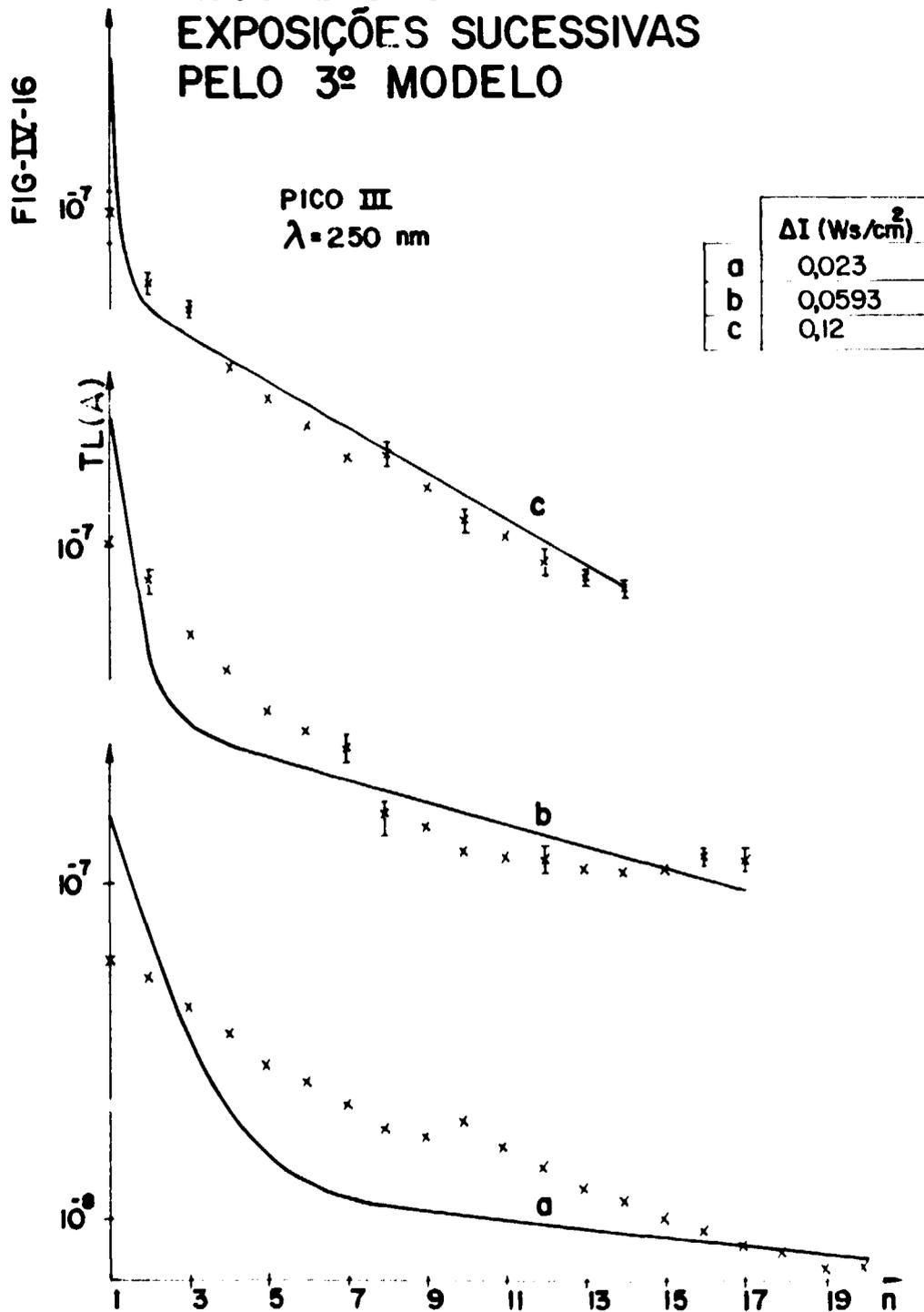


Figura IV-16 – Amostra: fluorita azul AZ1
 Tratamentos: 800°C/10 min. $6,7 \times 10^5 \text{ R}$ (radiação gama) 400°C/90 min. → AZ1-400
 Parâmetros do ajuste na TAB-IV-4

onde $n_p(E,0)$ corresponde a uma distribuição gaussiana de energias em torno de um valor médio E_0 e com meia largura σ na altura dos pontos de inflexão, ou seja:

$$n_p(E,0) = \frac{N_{op}}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp[-(E - E_0)^2/2\sigma^2]$$

Com a equação (15) ajustamos satisfatoriamente o decaimento do pico VI da amostra AZ1-400 exposta à luz de 250 nm, como se vê na figura IV-17-a. Os parâmetros obtidos se encontram na tabela IV-5.

Estudando o comportamento teórico de $\frac{\delta N_p}{\delta E}$ em função da energia, para cada aclaramento total, I , verificamos que o máximo dessa função realmente se desloca para energias maiores quando I aumenta, como tínhamos suposto anteriormente.

Tabela IV-5

Ajuste Simultâneo dos Picos III, VI (curva a) e da Curva de Exposições Sucessivas

AZ1-400 $\lambda = 250$ nm	E_0 (eV)	σ (eV)	N_{op} (A)	X	α_{po} (cm ² /Ws)	α_r (cm ² /Ws)	β_r
	1,89	0,37	$2,3 \times 10^{-8}$	7	2,72	2,5	31,25

Para determinar o valor de E_0 recorreremos ao método de "initial-rise". Halperin e Braner⁽⁸⁾ propuseram um modelo mais sofisticado para o cálculo da energia e usaram esse método para comparar com o valor obtido.

Sunta⁽²⁵⁾ também dele se utilizou para encontrar o valor de E_0 do pico de 500°C da fluorita indiana, que corresponde ao VI da fluorita azul, obtendo $2,04 \pm 0,02$ eV. Para a amostra AZ1-400 determinamos E_0 como sendo $1,89 \pm 0,15$ eV, e para a AZ2-400, $2,04 \pm 0,10$ eV, valores que concordaram razoavelmente com o obtido por Sunta.

Na verdade, essa variação não influi muito no ajuste do decaimento do pico VI, pois os cálculos feitos com $E_0 = 1,89$ eV e $E_0 = 2,04$ eV reproduziram os dados exatamente da mesma forma.

O método de "initial-rise", no entanto, não é tão exato quanto o que vai ser apresentado posteriormente, pois supõe que o pico esteja isolado, o que geralmente não ocorre, além de utilizar apenas a curva de emissão na região de temperatura inferior à do pico considerado.

Um outro tipo de cálculo, que apresenta maior precisão, foi feito por Morato⁽¹⁴⁾, usando o modelo contínuo de energias, mas para uma situação experimental diferente. Nesta, a amostra foi submetida a vários recozimentos isotérmicos, cada um por diferentes tempos, sendo possível assim, determinar, através dos decaimentos isotérmicos dos picos II e III da fluorita verde, os respectivos valores de E_0 's (fator de frequência) e σ .

O valor de σ , 0,37 eV, que ajustou o decaimento do pico VI (veja tabela IV-5), é muito grande em relação ao obtido por Morato, 0,09 eV, para o pico III. A fim de confirmar-mos o valor de σ ,

AJUSTE DO DECAIMENTO DA ALTURA DO PICO VI EM FUNÇÃO DO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250 nm PELO 4º MODELO

FIG-IV-17

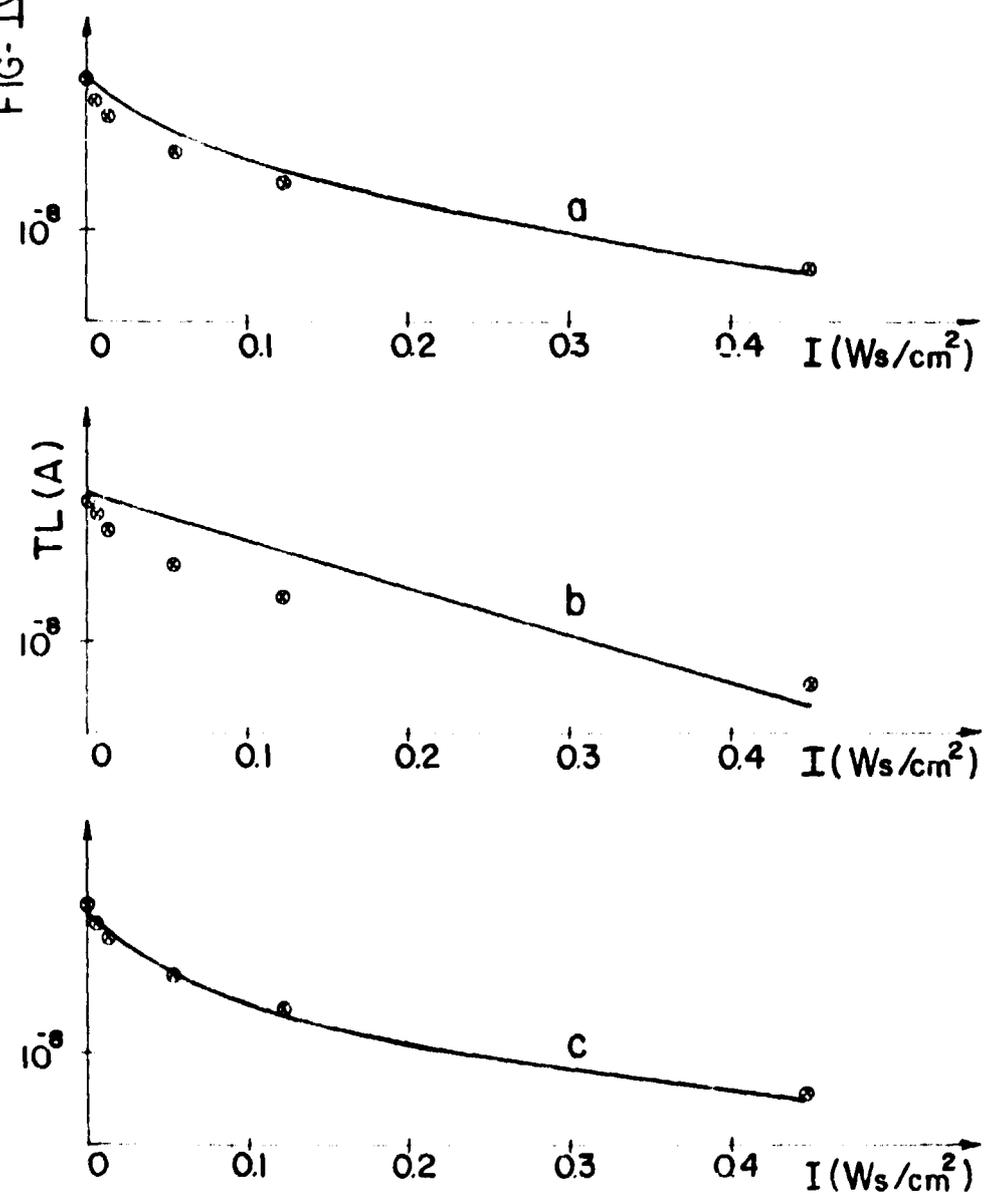


Figura IV-17 - Amostra: fluorita azul AZ1
Tratamentos: 600°C/10 min. 6,7 x 10⁵ R (radiação gama) 400°C/90 min. → AZ1-400
Parâmetros do ajuste: a) TAB-IV-5 b) TAB-IV-6 c) TAB-IV-6

tentamos obtê-lo através do ajuste direto das curvas de emissão do pico VI com o modelo contínuo de energias utilizado por Morato⁽¹⁴⁾. Para isso, modificamos a expressão matemática desse modelo,

$$I(T) = s \int_{E_1}^{E_2} n_p(E,0) \exp[-s t_a \exp(-E/k T_a)] \times \\ \times \exp(-E/k T) \exp[-s/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/k T) dT] \delta E \quad (16)$$

fazendo uma analogia entre o tempo de recozimento isotérmico t_a e o aclaramento total, I , da equação (15). Isso é possível, já que o decaimento da altura de um pico TL tem o mesmo comportamento, isto é, não segue uma lei exponencial simples, tanto para o recozimento como para a iluminação, pois ambos os tratamentos têm por efeito esvaziar as armadilhas consideradas. Assim sendo, a equação que expressa a quantidade de luz emitida em função da temperatura, para um determinado aclaramento total, I , é:

$$I(T) = s \int_{E_1}^{E_2} n_p(E,0) \exp[-\alpha_p(E) I] \exp(-E/k T) \times \\ \times \exp[-s/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/k T) dT] \delta E \quad (17)$$

Na realidade, a equação (17) é mais completa que a (15), pois pode reproduzir a curva de emissão do pico VI, bem como o seu deslocamento para temperaturas maiores, o que foi mostrado na Figura III-2, curvas a e b.

Primeiramente, tentamos ajustar com a equação (17), as curvas de emissão experimentais do pico VI (figura IV-18), usando o valor de σ da Tabela IV-5, e variando E_0 e s , respectivamente entre 1,89 e 2,30 eV, e entre 10^{11} e 10^{13} s^{-1} . A razão de aquecimento, β , foi $2,5^\circ \text{C/s}$ nesse caso.

Os valores de E_0 e s determinam a posição, em temperatura, do pico VI, modificando muito pouco a largura da curva de emissão, que depende, entretanto, de σ . O valor dessa largura é tomada na metade da altura do pico.

No entanto, nenhum dos conjuntos de parâmetros testados, E_0 , s e σ , ajustou a forma da curva de emissão, pois, fazendo-se o cálculo com $\sigma = 0,37 \text{ eV}$, obteve-se uma curva de emissão com uma largura cerca de quatro vezes maior que a experimental.

Constatamos, portanto, que para ajustar a forma da curva de emissão do pico VI, o valor de σ deveria ser menor.

Assim, foi possível obter um conjunto de parâmetros, E_0 , s e σ , que ajustou de modo razoável as curvas de emissão, e que reproduziu aproximadamente o deslocamento, em temperatura, do pico em questão, como se vê na Figura IV-18.

Na Tabela IV-6, encontram-se os parâmetros (b) que reproduziram os dados experimentais com a equação (17).

Comparando-se as curvas b_1 , b_2 e b_3 experimentais e teóricas, notamos, realmente, para aclaramentos totais grandes (curva b_3), a presença do pico V, que é apenas um ombro do VI. Se a curva teórica representa exatamente a experimental, subtraindo uma da outra, deveríamos obter a curva de emissão do pico V, o qual, no entanto, sofre influência do pico IV.

AJUSTE DAS CURVAS DE EMISSÃO TL
DO PICO VI DA FLUORITA AZUL
EXPOSTA À LUZ DE 250 nm PELO
4º MODELO

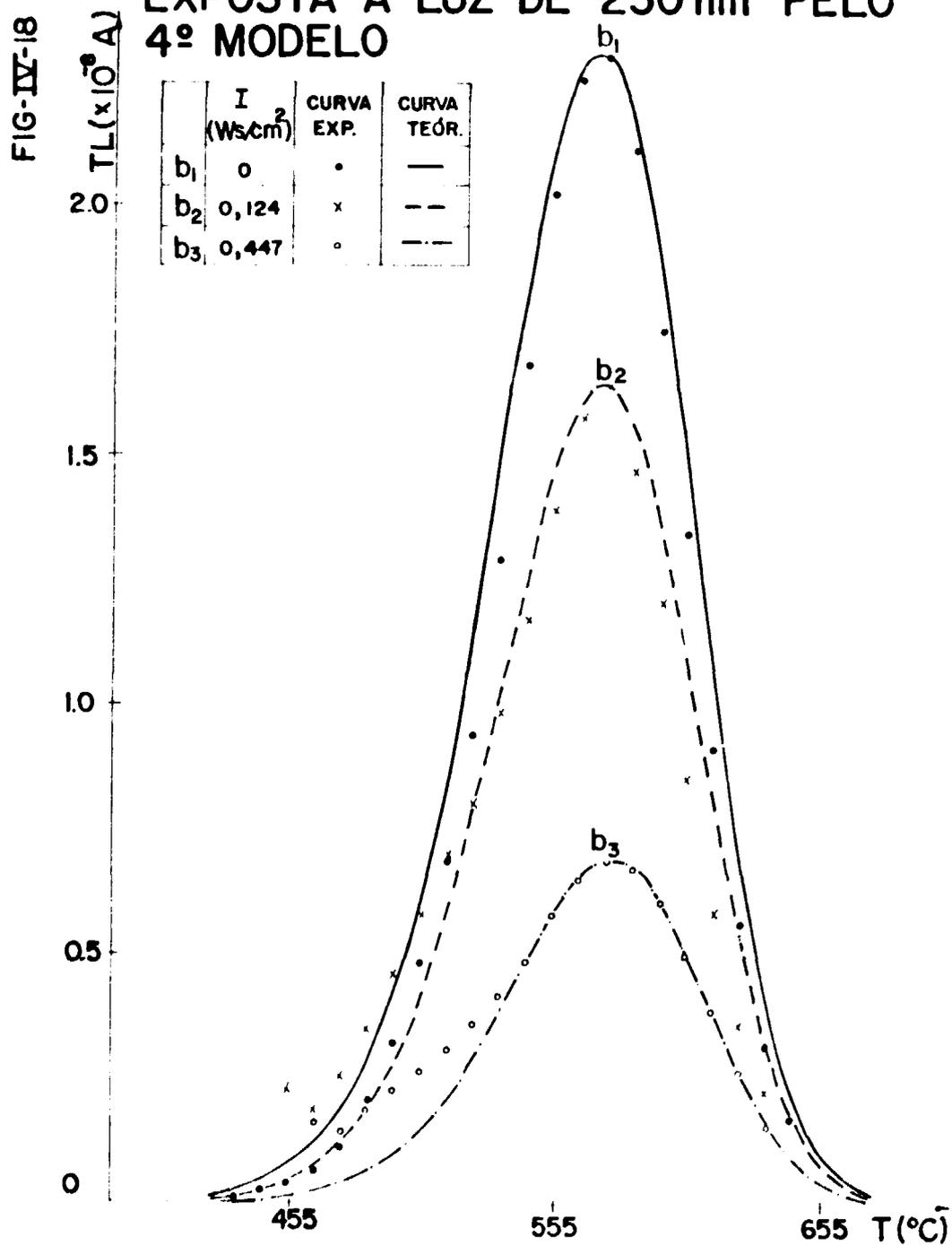


Figura IV-18 — Amostra: fluorita azul AZ1
Tratamentos: 600°C/10 min 6,7 x 10⁵ R (radiação gama) 400°C/90 min → AZ1 400
Parâmetros do ajuste na TAB-IV 6

Tabela IV-6
AZ1-400 – $\lambda = 250 \text{ nm}$ – PICO VI

	E_0 (eV)	σ (eV)	s (s^{-1})	α_{po} (cm^2/Ws)	X	N_{op} (C)	β ($^{\circ}\text{C/s}$)
b	2,3	0,07	4×10^{12}	2,72	7	$8,8 \times 10^{-7}$	2,5
c	2,3	0,07	4×10^{12}	6,00	80	$8,8 \times 10^{-7}$	2,5

Os pontos experimentais (curvas b_2 e b_3) foram normalizados em relação às curvas teóricas, pois a altura do pico VI não coincidia com o valor calculado.

O modelo contínuo explica também o deslocamento do máximo do pico, embora o valor previsto pela teoria seja menor que o observado experimentalmente. Contudo, o resultado obtido está dentro dos erros experimentais.

A equação (17) fornece, portanto, um método de calcular a energia de ativação, E_0 , do pico VI, mais preciso que o método de "initial rise", pois utiliza a curva de emissão total, como por exemplo, as da figura IV-18.

Para obtermos o decaimento do pico VI em função do aclaramento total, I , basta tomarmos o máximo da função $I(T)$ (equação (17)), que corresponde à altura do pico, para cada valor de I . Se fizermos esse cálculo com $\sigma = 0,07 \text{ eV}$, a curva teórica não ajusta os dados experimentais, como se observa na figura IV-17 b.

A fim de conseguirmos um ajuste simultâneo das curvas de emissão TL do pico VI e do decréscimo de sua altura com a luz UV, variamos os parâmetros α_{po} e X , fixando E_0 , s e σ , que já haviam ajustado a curva de emissão para I igual a zero (figura IV-18- b_1).

Primeiramente, calculamos a ordem de grandeza de X , considerando a seguinte igualdade:

$$\alpha_{61} \left(\frac{E}{E_{01}} \right)^{-X} = \alpha_{62} \left(\frac{E}{E_{02}} \right)^{-X}$$

onde os níveis de energia, E_{01} e E_{02} , foram tomados iguais a $E_0 - \sigma/2$ e $E_0 + \sigma/2$, respectivamente. Os valores de α_{61} e α_{62} (da Tabela IV-4) são as probabilidades de escape correspondentes a cada um desses dois níveis de energia.

Obtivemos um conjunto de parâmetros (tabela IV-6-c) que reproduziu os dois tipos de dados experimentais, como se vê nas figuras IV-17-c e IV-19. Agora, a altura teórica dos picos coincide com o valor medido, mas o deslocamento em temperatura, previsto pelo modelo, é maior que o experimental.

Analisamos, em seguida, a partir dos cálculos efetuados, o comportamento do integrando da equação IV-17, em função da energia, no ponto onde ocorre o máximo da curva de emissão, isto é, para $T = T_m$.

Verificamos, novamente, que a função analisada apresenta um máximo que se desloca para energias maiores, quando o valor do aclaramento total aumenta.

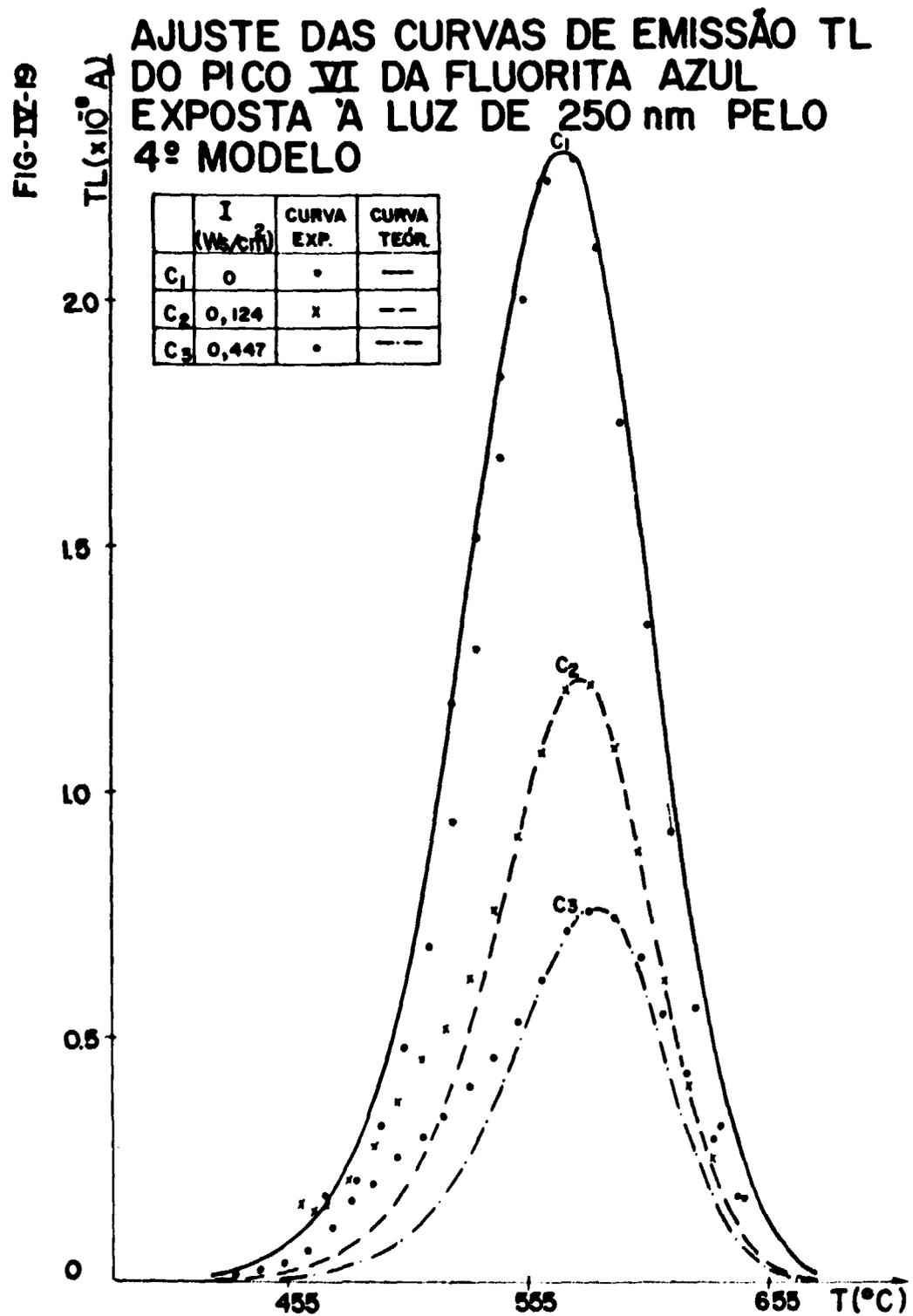


Figura IV 19 - Amostra: fluorita azul AZ1
 Tratamentos: 600°C/10 min 6,7 x 10⁵ R (radiação gama) 400°C/90 min → AZ1: 400
 Parâmetros do ajuste na TAB-IV-6

Podemos, agora, voltar ao ajuste simultâneo da curva de resposta TL do pico III, do decaimento do pico VI e das curvas de exposições sucessivas, com base no modelo contínuo.

Consideremos, como lei de esvaziamento das armadilhas rasas, a equação:

$$\frac{dN_r}{dl} = -\alpha_r N_r - \beta_r \frac{dN_p}{dl}$$

cuja solução é:

$$N_r = -\beta_r N_p + \beta_r N_{op} \exp(-\alpha_r l) + \beta_r \alpha_r \exp(-\alpha_r l) \int_0^l \exp(\alpha_r l') N_p dl' \quad (18)$$

Agora, N_p é igual a $I(T_m)$, ou seja:

$$N_p = \int_{E_1}^{E_2} n_p(E,0) \exp[-\alpha_p(E) l] f(E, T_m) \delta E \quad (19)$$

onde

$$f(E, T_m) = \exp\left[-E/k T_m - s/\beta \int_{T_0}^{T_m} \exp(-E/k T) dT\right] s$$

A equação (19) é a mesma que a (15) a menos do fator $f(E, T_m)$. Como ambas as equações reproduzem N_p em função de l , da mesma maneira, substituímos a equação (15) na (18), obtendo, após algumas passagens algébricas:

$$N_r = \beta_r \int_{E_1}^{E_2} \alpha_p(E) n_p(E,0) \left[\exp[-\alpha_p(E) l] - \exp(-\alpha_r l) \right] / [\alpha_r - \alpha_p(E)] \delta E \quad (20)$$

Para a n -ésima exposição sucessiva,

$$N_r^{(n)} = \beta_r \int_{E_1}^{E_2} \alpha_p(E) n_p(E,0) \left[\exp[-\alpha_p(E) \Delta l] - \exp(-\alpha_r \Delta l) \right] \times \exp[-(n-1) \alpha_p(E) \Delta l] / [\alpha_r - \alpha_p(E)] \quad (21)$$

Na figura IV-20, vemos o ajuste, com a equação (20), do pico III da amostra AZ1-400 exposta à luz de 250 nm. Os parâmetros obtidos, α_r e β_r , e apresentados na Tabela IV-5, são os mesmos do modelo anterior (veja tabela IV-4).

Com a equação (21) ajustamos os decaimentos sucessivos do pico III da mesma amostra, com o mesmo conjunto de parâmetros, como se vê na figura IV-21. Notamos que os pontos experimentais foram normalizados em relação à curva teórica, já que esses dados e os da figura anterior foram obtidos em aparelhos leitores diferentes. Observamos assim, que esse modeloreproduziu a experiência de exposições sucessivas de modo bastante satisfatório. Comparando esse resultado com o da figura IV-16, torna-se evidente que a hipótese de uma distribuição contínua de energias para o pico residual é a que melhor explica esse tipo de decaimento. Com esse modelo, portanto, foi possível obter um ajuste simultâneo de todos os dados experimentais apresentados, no caso de 250 nm.

FIG-IV-20

AJUSTE DA RESPOSTA TL AO ACLARAMENTO TOTAL DA LUZ DE 250 nm PELO 4º MODELO

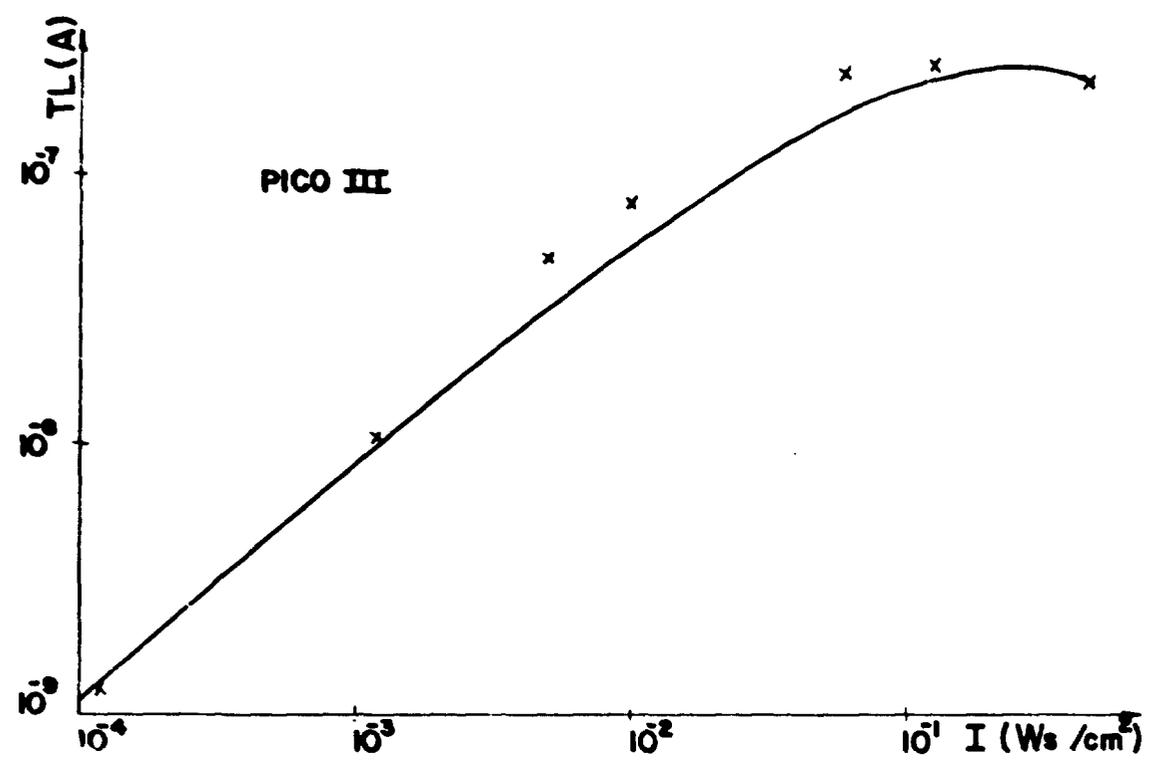


Figura IV-20 — Amostra: fluorita azul AZ1 Tratamentos: 600°C/10 min. 6,7 x 10⁵ R (radiação gama) 400°C/90 min. → AZ1-400
Parâmetros do ajuste na TAB-IV-5

FIG-IV-21

AJUSTE DAS CURVAS DE EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS PELO 4º MODELO

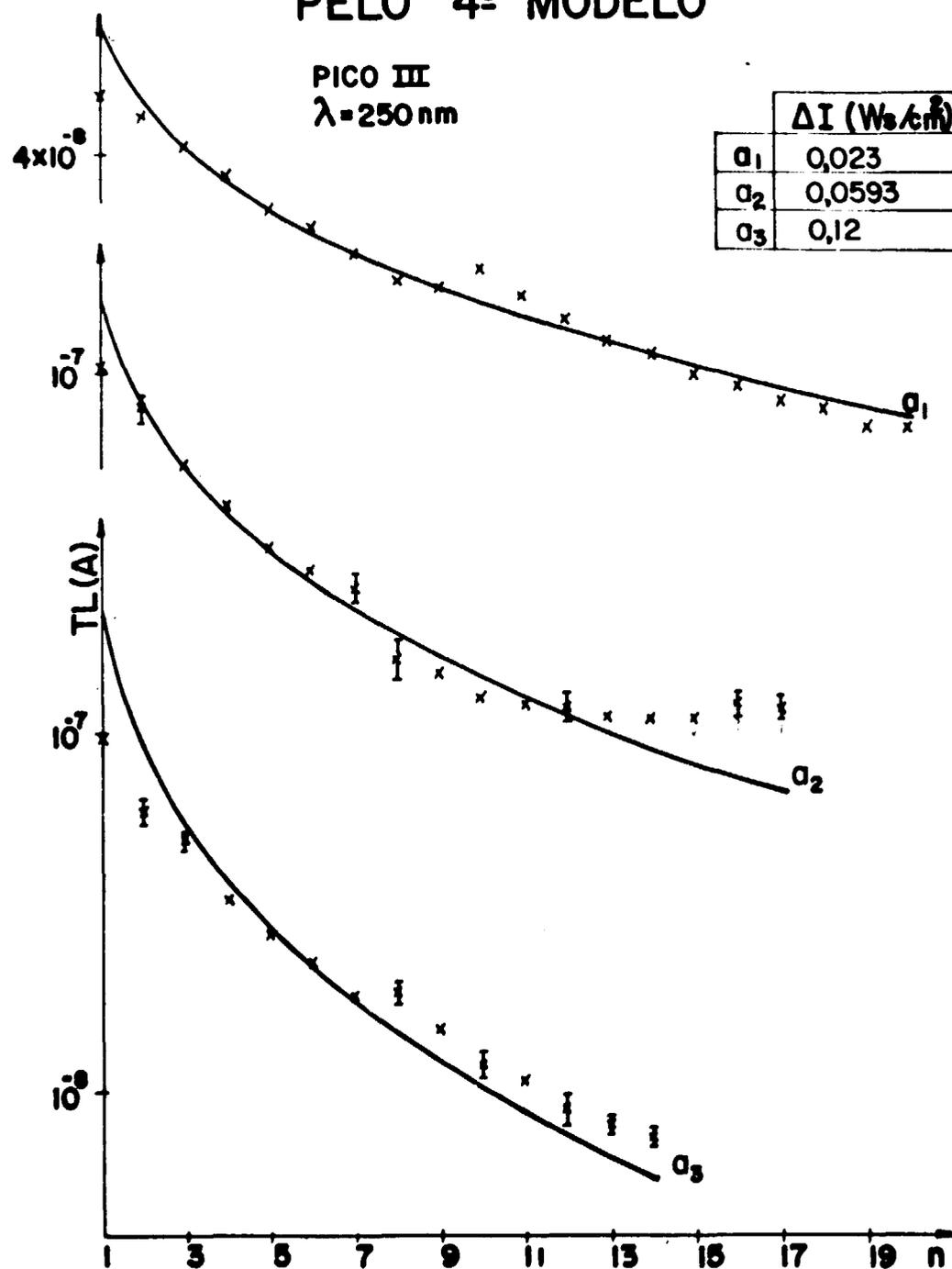


Figura IV-21 - Amostra: fluorita azul AZ1

Tratamentos: $600^\circ\text{C}/10 \text{ min. } 6,7 \times 10^5 \text{ R (radiação gama) } 400^\circ\text{C}/90 \text{ min.} \rightarrow \text{AZ1-400}$

Parâmetros do ajuste na TAB-IV-5

Quanto aos dados de 365 nm, não foi possível, por enquanto, reproduzir, por exemplo, a curva de resposta TL do pico III da amostra AZ2 400, com base no modelo contínuo. É necessário acrescentar mais um termo à equação (20), devido ou à recaptura, como no 2º modelo, ou à dupla composição do pico residual, como no 3º modelo, já que ambos ajustaram as curvas de resposta TL para 365 nm. Esses cálculos serão feitos em continuação do trabalho, para decidir entre um processo e outro. A partir do ajuste simultâneo desses dados, poderemos verificar qual é a relação entre o parâmetro X e o comprimento de onda λ .

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

a) Sobre os Resultados Experimentais

O fenômeno de indução TL pela luz UV sugere um mecanismo de transferência de portadores de cargas de armadilhas profundas, correspondentes ao pico residual, para outras mais rasas, correspondentes aos demais picos TL.

Na região em que a resposta TL ao aclaramento total da luz UV é linear, ocorre apenas o preenchimento das armadilhas rasas; quando ela se torna sublinear, começa a haver também o esvaziamento ótico dessas armadilhas, até que, na região de máximo, os dois processos se contrabalançam; a partir desse ponto, há um decréscimo na curva, pois o esvaziamento ótico se torna predominante. Simultaneamente, observa-se o decréscimo da altura do pico residual, dividido em duas etapas: mais acentuado até a região de máximo e mais lento a seguir.

A hipótese de transferência encontra apoio no seguinte fato: variando-se a concentração de armadilhas do pico residual com recozimentos diferentes, verifica-se que quanto maior a temperatura do recozimento, essa concentração diminui na mesma proporção que a altura dos demais picos TL. Quando a temperatura de recozimento é menor do que 400°C, a amostra apresenta mais de um pico residual; o decaimento de cada um deles mostra que há uma taxa de decréscimo inicial maior que a final. A transferência, nesse caso, se dá preferencialmente das armadilhas correspondentes aos picos residuais de menor temperatura.

A resposta TL depende do comprimento de onda da luz incidente: para 250 nm, essa resposta é maior do que para 365 nm; a forma da curva de resposta TL à luz UV também é diferente nos dois casos. Para 365 nm, há uma estrutura característica, ou seja, um novo aumento após a sublinearidade, que diminui com o aumento da temperatura de recozimento; a região onde ocorre o máximo se desloca para aclaramentos totais menores com o aumento da temperatura de recozimento. Para 250 nm, as curvas de resposta TL não apresentam essa estrutura; a forma da curva, bem como a região onde ocorre o máximo, não varia com a temperatura de recozimento.

A experiência de exposições sucessivas à luz UV reflete o processo de transferência de cargas no cristal, bem como o comportamento do pico residual, pois o decréscimo sucessivo dos picos TL se deve ao esvaziamento das armadilhas profundas. Esse argumento é válido, também, quando mais de um pico residual está envolvido. Por essa razão, os decaimentos sucessivos também se dividem em duas etapas, denominadas inicial e final.

Um ajuste empírico dessas curvas permitiu verificar algumas relações para as probabilidades de esvaziamento das armadilhas profundas, α_{p_1} e α_{p_2} , tais como:

$$1) \alpha_{p_1} > \alpha_{p_2};$$

$$\text{ii) } [\alpha_{pi} \text{ e } \alpha_{pf} (\lambda = 250 \text{ nm})] > [\alpha_{pi} \text{ e } \alpha_{pf} (\lambda = 365 \text{ nm})];$$

$$\text{iii) } [\alpha_{pi} \text{ e } \alpha_{pf} (T_1)] > [\alpha_{pi} \text{ e } \alpha_{pf} (T_2)],$$

onde a temperatura de recozimento $T_1 < T_2$;

$$\text{iv) } \alpha_{pi} \propto \Delta l^{-0,8} \text{ e } \alpha_{pf} \propto \Delta l^{-1}.$$

Essa última relação, em desacordo com o modelo de Okuno e Watanabe, motivou o estudo desse modelo, resultando em modificações, descritas a seguir.

b) Sobre os Modelos Matemáticos

O modelo de Okuno e Watanabe foi satisfatório apenas quanto ao ajuste das curvas de resposta TL ao aclaramento total da luz de 250 nm, e do pico II para 365 nm. Não foi possível obter um ajuste simultâneo para os outros dois tipos de dados experimentais, ou seja, curvas de exposições sucessivas e decaimento do pico residual com a luz UV.

O modelo foi modificado, considerando a probabilidade das cargas liberadas pela luz UV das armadilhas rasas serem recapturadas pelas profundas, as quais estão associadas a um único nível de energia E. Esse 2º modelo foi o primeiro passo, no sentido de se conseguir um bom ajuste das curvas de resposta TL à luz de 365 nm. Ele reproduziu, de modo especial, no caso dos picos III e IV, os dados experimentais da região em que a resposta TL apresentou um novo aumento após a sublinearidade (Figura IV-7) o que não tinha sido possível com o modelo anterior (Figura IV-2). Contudo, devido ao fato de a armadilha profunda ter um único nível de energia E, as outras duas experiências não puderam ser explicadas por esse modelo.

Partindo, então, do comportamento do pico residual (VI) com a luz UV, um 3º modelo foi proposto, considerando que ele era formado por dois picos, e não por um pico como nos modelos anteriores. Nesse caso, o processo de recaptura não foi considerado. Para 250 nm, pudemos ajustar simultaneamente as curvas de resposta TL à luz UV e o decaimento do pico VI. Quanto às curvas de exposições sucessivas, o modelo se aproximou mais dos dados experimentais, prevendo dois decaimentos distintos, mas não foi suficiente em relação à dependência experimental de α_p com Δl . Para 365 nm também foi possível um ajuste simultâneo das curvas de resposta TL e decaimento do pico VI, embora nesse caso, a razão n_{061} / n_{062} fosse diferente do valor esperado.

Em seguida, para explicar porque α_p depende de Δl consideramos um 4º modelo que admite uma distribuição contínua de energias das armadilhas do pico residual, o qual ajustou simultaneamente os três tipos de dados experimentais, para 250 nm.

Além disso, as curvas de emissão TL do pico VI, para alguns aclaramentos totais, foram reproduzidas com os mesmos parâmetros; foi previsto também o deslocamento do máximo da curva de emissão para temperaturas mais altas, como se havia observado experimentalmente. O modelo fornece, portanto, um método para determinar a energia de ativação, E_{0V} do pico VI, cujo resultado foi 2,3 eV.

Quanto ao ajuste simultâneo dos dados de 365 nm, esse modelo necessita levar em conta o processo de recaptura, ou o fato do pico residual ser composto por dois picos, o que será decidido através de novos cálculos. Como os dados experimentais foram obtidos só para dois comprimentos de onda, e o ajuste simultâneo foi feito apenas para 250 nm, não foi possível verificar a dependência das probabilidades de esvaziamento e preenchimento das armadilhas TL, em função de λ .

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1) Estudar o decréscimo da altura dos picos residuais, a resposta TL dos demais picos e as curvas de exposições sucessivas para outros comprimentos de onda, a fim de verificar a dependência de X , e das probabilidades de preenchimento e esvaziamento das armadilhas TL, em função de λ .

2) Determinar a energia de ativação E_0 do pico VI por outro método, como por exemplo, o dos recozimentos isotermicos, ou mesmo o das iluminações com outros valores de λ , a fim de confirmar o resultado por nós obtido.

3) Continuar o ajuste simultâneo para os dados de 365 nm, a fim de decidir qual o mecanismo que ocorre nesse caso.

4) Tentar explicar o fato da luz UV transferir cargas preferencialmente de armadilhas profundas de menor temperatura para outras mais rasas com base no modelo contínuo de energias.

ABSTRACT

The TL response of blue fluorite samples was measured as a function of exposure to 250 nm and 365 nm light. The TL response is linear in the low intensity region, becomes sublinear and has a maximum, decreasing afterwards for higher exposure intensities. The filled deep trap concentration, corresponding to the residual peak, was varied by annealing at different temperatures. The TL response maximum is proportional to this concentration. By exposing the sample to different light intensities a simultaneous decrease of the residual peak and increase of the lower temperature peaks was observed. This behaviour suggests a charge transfer process from deep traps to shallow ones.

A mathematical model based on this mechanism was proposed by Okuno and Watanabe in order to explain the experimental results.

Besides the TL response curves, further data were obtained throughout a cycle of successive exposures to UV light. This experiment showed that the TL peak height presents two distinct decays as a function of the number of successive exposures. The decay is proportional to the probability of releasing charge from deep traps.

The model above, however, didn't explain the experimental results.

Two modifications were made: one, taking into account the retrapping probability, and the other, considering the residual peak as composed of two peaks. From this latter assumption, it was possible to fit simultaneously the TL response curves and the residual peak decays for 250 nm and 365 nm. The successive exposure curves, however, couldn't be explained in this way.

The continuous decrease of the probability of charge release from deep traps as a function of the UV light intensity suggested a continuous distribution of energy levels for the residual peak. This last model fitted all 250 nm experimental data, and the glow curves of the residual peak.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTINUCCI, M. et alii. Restored and quenched thermoluminescence in LiF (TLD 100) by UV light. *Lett Nuovo Cim*, Pisa, **8**(8): 485-91, 1973.
2. BASSI, P. et alii. Transferred and intrinsic thermoluminescence for U.V. dosimetry. In: NIEWIADOMSKI, T., ed. *Proceedings of the Fourth international conference on luminescence dosimetry, Krakow-Poland, 27-31 August 1974*. Krakow, Institute of Nuclear Physics, 1974. v.3, p 1073-80.
3. CAMERON, J. R. et alii. Radiation dosimeter utilizing the thermoluminescence of lithium fluoride. *Science*, New York, **134**:333-4, 1961.

4. _____ et alii. *Thermoluminescence dosimetry* Madison, Wis, Wisconsin Univ., 1968
5. CRUZ, M. T. *Propriedades termoluminescentes da fluorita brasileira de coloração violeta*. São Paulo, 1972. (Tese de doutoramento)
6. DANIELS, F. et alii. Thermoluminescence as a research tool. *Science*, New York, 117 :343-9, 1953.
7. FONG, F. K. Lattice defects, ionic conductivity and valence change of rare-earth impurities in alkaline-earth halides. *Prog solid St. Chem*, Oxford, 3:135-212, 1967
8. HALPERIN, A. & BRANER, A. A. Evaluation of thermal activation energies from glowcurves. *Phys. Rev*, Ithaca N. Y., 117(2): 408-15, 1960
9. INSTRUMENTATION III. In: NIEWIADOMSKI, T., ed. *Proceedings of the Fourth international conference on luminescence dosimetry, Krakow-Poland 27-31 August 1974* Krakow, Institute of Nuclear Physics, 1974. v.2, p 597-799
10. LOH, E. Ultraviolet absorption spectra of photochromic centers in CaF₂ crystals. *Phys. Rev B*, Ithaca, N. Y., 4(6) 2002-6, 1971
11. McCULLOUGH, E. C. et alii. Thermoluminescence in natural calcium fluoride as a dosimeter for terrestrial solar ultraviolet radiation. *J appl. Phys*, Lancaster, Pa., 43(1):77-82, 1972.
12. MAYHUGH, M. R. et alii. Thermoluminescence and color center correlations in dosimetry LiF. *J. appl. Phys*, Lancaster, Pa., 41(7) 2968-76, 1970
13. MERZ, J. L. & PERSHAN, P. S. Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride. *1. Phys. Rev*, Ithaca, N. Y., 162(2) 217-35, 1967
14. MORATO, S. P. *Modelo contínuo para armadilhas termoluminescentes*. São Paulo, 1970 (Dissertação de mestrado)
15. NAMBI, K. S. V. & HIGASHIMURA, T. Tm and Dy activated CaSO₄ phosphors for UV dosimetry. In: DANISH ATOMIC ENERGY COMMISSION, Riso. *Proceedings of the Third international conference on luminescence dosimetry* . . . , October 11-14, 1971. Risö, V. Mejdahl, Dec 1971. (RISÖ 249) pt 3, p.1107-17.
16. OKUNO, E. *Propriedades termoluminescentes do fluoreto de cálcio natural*. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento)
17. _____ & WATANABE, S. U. V. induced thermoluminescence on natural calcium fluoride. *High Phys*, New York, 23:377-82, 1972.
18. PRZIBRAM, K. *Irradiation colours and luminescence* Oxford, Pergamon, 1956.
19. RANDALL, J. T. & WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps. *Proc. R. Soc., A*, London, 184:365-407, 1945.
20. SCHAYES, R. et alii. Thermoluminescent properties of natural calcium fluoride. In: U. S. ATOMIC ENERGY COMMISSION, Washington D. C. *Luminescence dosimetry: proceedings of international conference on* . . . , June 21-23, 1965. Oak Ridge, USAEC, Division of Technical Information, Apr. 1967. (CONF 650637) p 138-57.
21. SCHULMAN, J. H. & COMPTON, W. D. *Color centers in solids*. Oxford, Pergamon, 1963.

22. SPURNY, Z Thermoluminescence dosimetry *Atom Energy Rev*, Vienna, 3(2):61-115, 1965
23. STAEBLER, D L & SCHNATTERLY, S E Optical studies of a photochromic color center in rare earth doped CaF₂ *Phys Rev B*, Ithaca, N Y, 3(2):516-26, 1971.
24. SUNTA C M Optically produced thermoluminescence glow peaks in fluorite *Physica St Solidi*, New York, 37:K81-K83 1970
25. _____ Thermoluminescence of natural CaF₂ and its applications. In: DANISH ATOMIC ENERGY COMMISSION, Risö. *Proceedings of the Third international conference on luminescence dosimetry*, October, 11-14, 1971 Risö, V. Mejdahl, Dec. 1971 (RISÖ-249) pt.1, p.392-409
26. _____ Thermoluminescence spectrum of gamma-irradiated natural calcium fluoride *J Phys C: Solid St Phys*, London, 3:1978-83, 1970
27. _____ & KATHURIA, S P. Effects of residuals thermoluminescence in fluorite and lithium fluoride thermoluminescent dosimeters. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Advances in physical and biological radiation detectors: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 23-27, November 1970*. Vienna, 1971. p.125-33.
28. SUNTA, C M & WATANABE, S Phototransferred thermoluminescence (PTTL) in LiF TLD 100 In: NIEWIADOMSKI, T., ed. *Proceedings of the Fourth international conference on luminescence dosimetry, Krakow Poland, 27-31 August 1974*. Krakow, Institute of Nuclear Physics, 1974 v 3, p.1057-71
29. _____ et alii Effects of deep traps on supralinearity, sensitization and optical thermoluminescence in LiF TLD In: DANISH ATOMIC ENERGY COMMISSION, Risö. *Proceedings of the Third international conference on luminescence dosimetry*, October 11-14, 1971 Risö, V Mejdahl, Dec. 1971. (RISÖ:249). pt.1, p.146-55
30. WATANABE, S. *Propriedades de termoluminescência do LiF:Mg*. São Paulo, 1969 (Tese de livre docência).
31. _____ & OKUNO, E. Thermoluminescence response of natural Brazilian fluorite to ¹³⁷Cs gamma-rays In: DANISH ATOMIC ENERGY COMMISSION, Risö. *Proceedings of the Third international conference on luminescence dosimetry*, October 11-14, 1971 Risö, V.Mejdahl, Dec. 1971. (RISÖ 249). pt.1, p.380-91.
32. WILSON, C. R. et alii *Preliminary investigation in the use of thermoluminescence for ultraviolet dosimetry*. Madison, Wisconsin Univ., Dept. Radiology, Jul. 1967. (COO-1105-136).
33. ZANETIC, J. *Dependência da resposta termoluminescente com a taxa de exposição*. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado).

