

SBI-IFUSP



305M810T1571



UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

INSTITUTO DE FISICA

MECANISMO DA TERMOLUMINESCENCIA
FOTOTRANSFERIDA
PELA LUZ ULTRAVIOLETA

Laercio Muniz da Costa

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA
DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO PARA A OBTENÇÃO
DO TITULO DE " MESTRE EM CIENCIAS "

Orientador : Prof. Dr. SHIGUEO WATANABE

SAO PAULO
1989

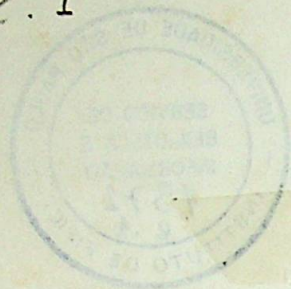
*Analise em Mak
Shigeyo Watanabe
Kaldas*

535.356

C837m

M

e.1



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

DEPARTAMENTO DA TERMOQUÍMICA

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Costa, Laercio Muniz da
Mecanismo da termoluminescência fototransferida
pela luz ultravioleta. São Paulo, 1989.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear.

Área de Concentração: Física Nuclear
Orientador: Prof. Dr. Shiguo Watanabe

Unitermos: 1.Termoluminescência fototransferida;
2.Termoluminescência; 3.Ultravioleta; 4.Dosimetria
de radiações.

USP/IF/SBI - 37/89

Handwritten signature and notes at the bottom of the page.

A Gerci

Aaron

Moksha

Samadhi

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. SHIGUEO WATANABE, cuja eficiente orientação e interesse, proporcionou o desenvolvimento deste trabalho.

A Professora Dra. ANA REGINA BLAK, por ter me conduzido até o grupo de dosimetria e incentivado o término do trabalho.

A todos os amigos do grupo de Dosimetria pelas proveitosas discussões no decorrer do trabalho.

Ao pessoal do setor de desenho pelos serviços executados.

A todos que de uma forma ou de outra, colaboraram para a realização do trabalho.

Ao CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Se incidirmos luz UV sobre um cristal termoluminescente, que apresenta na sua curva de emissão vários picos, se esvaziarmos os de temperaturas mais baixas, por tratamento térmico adequado, deixando os outros de temperaturas mais altas, denominadas residuais, a luz UV transferirá as cargas dos picos residuais para os rastos vazios. É o fenômeno de termoluminescência fototransferida (TLFT).

Okuno e Watanabe⁽³⁰⁾ e Las e Watanabe⁽⁴⁰⁾ investigaram um modelo fenomenológico, no qual a luz UV popula o pico raso vazio, à medida que esvazia o residual, levando em conta a possibilidade de retransferir uma parte das cargas dos picos rasos recém-populados, ao pico profundo residual. Esse modelo ajustou bem os dados para a luz de 250nm, mas nem todos os dados para a luz de 365nm puderam ser ajustados.

No presente trabalho, foi levado em conta o esvaziamento do pico residual, admitindo para este uma distribuição contínua⁽⁴¹⁾, além da recaptura pelo pico profundo de uma parte das cargas fotolibertas do pico raso.

O modelo foi usado para o cálculo do decaimento do pico profundo, TLFT do pico raso e decaimento sucessivo na fluorita obtida em Criciúma, Santa Catarina. Foi obtido um ajuste muito bom. Foi ainda aplicado aos dados no TLD-100 (LiF:Mg,Ti) ao decaimento do pico nº 10 e TLFT do pico nº 5. O ajuste foi apenas razoável. Não há dados experimentais de decaimento sucessivo.

ABSTRACT

The thermoluminescent glow curve of a crystal, like fluorite, presents several glow peaks. By a convenient heat treatment it is possible to eliminate low temperature peaks (shallow traps) keeping filled high temperature peak or peaks (deep traps). After such heat treatment the exposure to ultraviolet light results in the transfer of charge carriers from unemptied deep trap to empty shallow traps. This process is called phototransferred thermoluminescence (PTTL).

Okuno and Watanabe⁽³⁰⁾ and Las and Watanabe⁽⁴⁰⁾ proposed a phenomenological model, according to which UV photons not only transfer electrons from deep trap to shallow trap, but it transfers back to the deep trap some of the charge carriers liberated by the UV light from recently populated shallow trap. This is called recapture process. This model fitted well the decay curve of the deep trap, TL growth curve by PTTL process of the shallow trap and successive decay curve when 250nm UV light was used. The recapture process is not important in this case. The experimental data when 365nm light is used could not be predicted satisfactorily.

In the present work, the continuous model⁽⁴¹⁾ for deep trap plus recapture process were considered. This model was used to analyse the decay curve (by UV light exposure) of the deep trap, the PTTL of the shallow trap

and the TL curve by successive UV exposure in natural CaF_2 obtained at Criciúma, Santa Catarina State. A very good fit was obtained indicating that the recapture process is an important mechanism where 365nm UV light is used.

The model was used to analyse the deep trap (peak No. 10) decay curve and the PTTL curve of the shallow trap (peak No. 5) in the TLD-100 (LiF:Mg,Ti). For exposure, 250nm UV light was used. A reasonable good fit was obtained. As expected, the recapture process contributes little.

MECANISMO DA TERMOLUMINESCÊNCIA FOTOTRANSFERIDA PELA LUZ U.V.

CAPITULO 1

1.1 INTRODUÇÃO : O FENOMENO DA TERMOLUMINESCÊNCIA (TL);

1.2 NOTAS HISTÓRICAS;

1.3 MODELO SIMPLES DE EMISSÃO TL:

1.3.1 TEORIA DA BANDA DE ENERGIA NOS SÓLIDOS;

1.3.2 TRANSIÇÕES DE PORTADORES DE CARGA EM PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA;

1.3.3 MODELO SIMPLES.

1.4 MODELO DE TL BASEADO NAS COORDENADAS DE CONFIGURAÇÃO:
MODELO DE MOTT-SEITZ;

1.5 MODELO DE REAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA;

1.6 CARACTERÍSTICAS DA TERMOLUMINESCÊNCIA;

1.6.1 CURVA DE EMISSÃO;

1.6.2 SENSIBILIDADE;

1.6.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO OU DA RESPOSTA TL A DOSE DA RADIAÇÃO;

1.6.4 DEPENDÊNCIA COM A ENERGIA DA RADIAÇÃO;

1.6.5 ESTABILIDADE DE UM CENTRO DE TERMOLUMINESCÊNCIA.

CAPITULO III

- III.1 EFEITOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA TERMOLUMINESCENCIA;
- III.2 TLFT NA FLUORITA (CaF NATURAL);
- III.3 MECANISMO DA TLFT;
- III.4 OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO;

CAPITULO IIII

- IIII.1 APLICAÇÃO DO MODELO A FLUORITA - CaF :nat. ;
 - IIII.1.1 DECAIMENTO DO PICO RESIDUAL;
 - IIII.1.2 PREENCHIMENTO DO PICO RASO;
 - IIII.1.3 EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS;
- IIII.2 APLICAÇÃO DO MODELO AO FLUORETO DE LITIO -LiF:
 - IIII.2.1 DECAIMENTO DO PICO RESIDUAL ;
 - IIII.2.2 PREENCHIMENTO DO PICO RASO;
 - IIII.2.3 EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS;

CAPITULO IV

- IV.1 COMENTARIOS E CONCLUSOES;
- IV.2 SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS;
- IV.3 REFERENCIAS .

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO: O FENÔMENO DA TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

Luminescência é um fenômeno físico ou químico, pelo qual átomos, ou moléculas, ou os "centros" de uma substância, uma vez excitados a estados de energia mais elevada por algum agente como tensão mecânica (triboluminescência), campo elétrico (eletroluminescência), luz (fotoluminescência), etc., espontaneamente (fluorescência), ou sob a ação de um estímulo, emitem luz, em geral, na região do visível.

Na termoluminescência, a emissão da luz é provocada por aquecimento do material, e o agente de excitação é na maioria dos casos, a radiação ionizante. Por isso, a denominação correta do fenômeno deveria ser radiotermluminescência, onde o sufixo radio indica o mecanismo de excitação e, termo, o agente de emissão da luz. Contudo prevalece a nomenclatura termoluminescência. Trata-se de um fenômeno observado em sólidos dielétricos, embora algum tipo de vidro e de composto orgânico apresentem, também, a termoluminescência.

1.2 NOTAS HISTÓRICAS : Importância da TL

Embora não haja nenhum registro para comprovar, provavelmente, a termoluminescência em certos minerais, principalmente em fluorita,

deve ter sido observada até por homens pré-históricos. Entretanto, foi um dos fundadores da Química moderna, Sir Robert Boyle, quem fez o primeiro relato, no Royal Society, em 1663, sobre uma "luz fraca" emitida por um pedaço de diamante, no seu quarto escuro sob aquecimento.

(1)
Em 1705, Oldenberg estudou o fenômeno de termoluminescência na fluorita, além de outras propriedades deste mineral.

(2)
Du Fay achou que a luminescência era devido ao enxofre que se queima durante o aquecimento do cristal. Porém, ele mesmo (3)
concluiu das várias observações que o fenômeno de TL não era nada mais do que a fosforescência retardada. Suas experiências com quartzo mostraram que a termoluminescência pode ser reativada expondo a amostra a luz. Ele observou ainda que, o calor estimula a emissão da luz, mas não é a sua causa.

Não se sabe exatamente quando a palavra TERMOLUMINESCÊNCIA foi, pela primeira vez, usada. Contudo, é no trabalho de Wiedemann e (4)
Schmidt, em 1895, que aparece este termo, além de ser "provavelmente o primeiro trabalho experimental mais cuidadoso sobre TL" (5)
publicado, segundo Becker. Wiedemann e Schmidt, nos seus experimentos, induziram a TL por irradiação, chamando-a, por isso, de termoluminescência artificial. Eles investigaram, também, vários cristais produzidos no laboratório. Entretanto, o fato de que a termoluminescência de espécimens naturais pode ser regenerada por irradiação com raios X, no laboratório, foi primeiro observado por (6)
Trowbridge e Burbank em 1898.

O estudo da TL induzida por radiação recebeu um impulso de Marie Curie (7), em 1904, quando ela escreveu na sua tese de doutoramento o seguinte: " certos corpos, como a fluorita, tornam-se luminescentes quando aquecidos; eles são termoluminescentes. Sua luminosidade desaparece depois de algum tempo, mas a capacidade de se tornarem luminosos por aquecimento é neles restaurada sob ação da radiação. O Radium pode, portanto, recuperar a termoluminescência desses corpos " .

Seguiram-se os trabalhos de Mcnse (8), Lind e Bardwell (9), Wick (10), Wick e seus colaboradores (11,12,13), dando grande avanço na caracterização do fenômeno.

Já havia sido observado que o máximo da intensidade TL ocorre em temperatura intimamente relacionada a profundidade da armadilha do elétron (v. a Sec. J.3.1). Urbach (14) propôs o uso desta relação para determinar a profundidade das armadilhas no cristal.

A teoria para o cálculo da curva que representa a luz TL emitida em função da temperatura de aquecimento foi dada em 1945 por Randall e Wilkins (15,16) e por Garlick e Gibson (17) em 1948. Randall e Wilkins desenvolveram uma teoria admitindo o mecanismo de primeira ordem para liberação do elétron, enquanto que Garlick e Gibson consideraram o processo de segunda ordem.

Com o rápido aumento no uso de variadas fontes de radiação, tanto para fins pacíficos como para objetivos militares, a medida da radiação tornou-se uma necessidade quotidiana para proteção do pessoal envolvido e da monitoração do meio em que a radiação

ção é usada. O filme fotográfico, até então usado para a dosimetria, mostrou-se pouco conveniente pela sua dependência com a energia da radiação, com a temperatura ambiente, com a umidade, além de exigir um processamento na sala escura e de outros cuidados.

No fim da década de 40, portanto, iniciou-se uma intensa pesquisa pela procura de outro(s) dosímetro(s) mais apropriado(s). O US Naval Research Laboratory desenvolveu dosímetros baseados no fenômeno de radiofotoluminescência, utilizando vidros de fosfato contendo Ag como ativador. Esses dosímetros mostraram-se pouco práticos devido ao excessivo cuidado que exigem no seu manuseio e limpeza.

(18)

Em 1950, Daniels ⁽¹⁸⁾ propôs o uso de TL para dosimetria da radiação e, nos anos que seguiram, seus colaboradores, da Universidade de Wisconsin, principalmente Cameron ⁽¹⁹⁾, contribuíram para sacramentar a dosimetria termoluminescente (DTL), especialmente aquela baseada no LiF dopado com Mg e Ti. Desde então, milhares de trabalhos sobre a TL e DTL tem sido publicados.

Além do LiF:Mg,Ti, os seguintes dosímetros são amplamente usados: CaSO₄:Dy (ou Tm), CaF₂:Dy, Li₂B₄O₇:Cu e LiF:Mg,Cu,P.

7.3 MODELO SIMPLES DA EMISSÃO TL

7.3.1 TEORIA DA BANDA DE ENERGIA NOS SÓLIDOS.

Num cristal perfeito, a solução da equação de Schrodinger para elétrons, sujeitos a um potencial periódico, revela que as

possíveis energias dos elétrons formam bandas de energias permitidas e proibidas, alternadas. Um sólido dielétrico é caracterizado pela:

a) existência de uma banda permitida com níveis de energias mais altas, completamente cheios, chamada banda de valência - BV (é claro que as bandas de energias mais baixas estão também completamente cheias) ;

b) a próxima banda permitida, chamada banda de condução - BC -, de níveis de energias superiores, estão todos vazios;

c) a banda proibida entre a banda de valência e a de condução e da ordem de alguns eV.

A presença de defeitos estruturais ou de átomos estranhos a rede cristalina provoca o rompimento da periodicidade do potencial e, torna possível a existência de níveis de energias na banda proibida. Tais níveis são chamados de armadilhas ou centros (v. Fig 1) e as distâncias em energia (em geral eV) que as separam do fundo da BC são chamadas de profundidades das armadilhas (ϵ).

Analogamente, o buraco também, vagando pela BV, poderá ser aprisionado pela interação elétrica em uma armadilha, causada pela vacância ou pela radiação de excitação. Devido a simetria existente entre elétrons e buracos, trataremos, somente de elétrons.

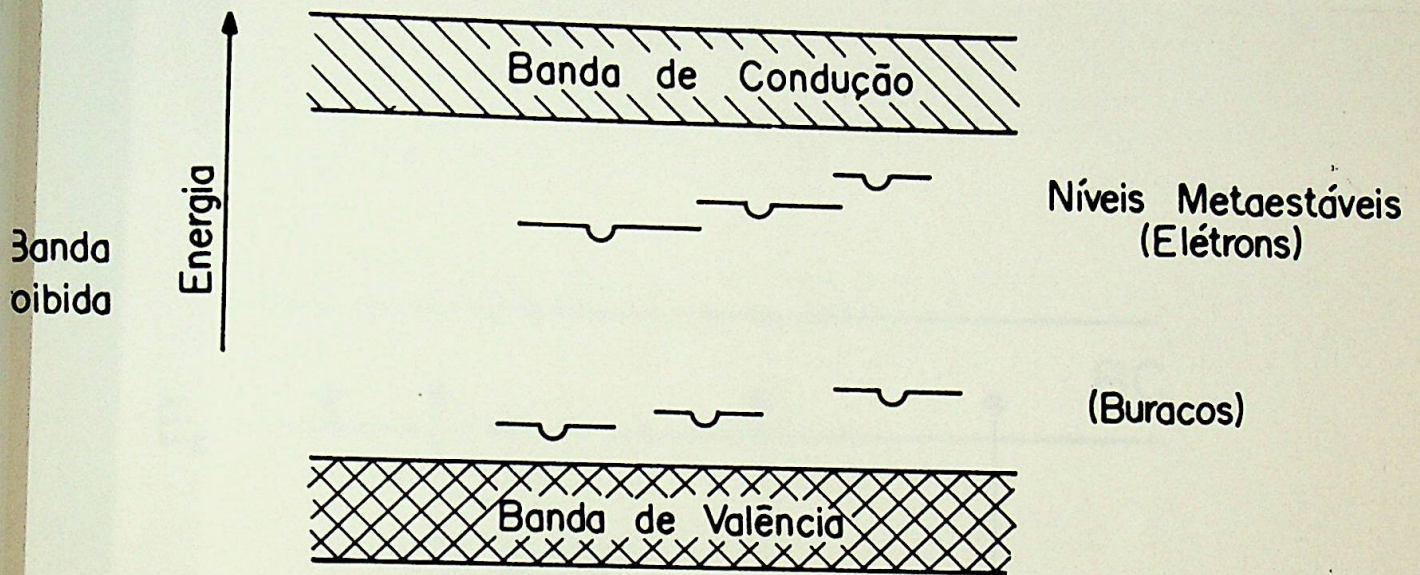


Fig-1 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA

1.3.2 TRANSIÇÕES DE PORTADORES DE CARGA EM PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA.

A fig.2 mostra as transições que os elétrons e buracos podem executar sob ação de agentes externos, num cristal. (a) é uma ionização sob ação de uma radiação ionizante; (b) captura de um elétron e (c) captura de um buraco numa armadilha que ocorrem espontaneamente; (d) é a liberação do elétron da armadilha e (e) a liberação do buraco, em geral, por estímulo térmico (podendo ser também por fóton, que é o caso estudado no presente trabalho); (f) e (g) são processos de recombinação elétron-buraco, responsáveis por emissão de fóton, chamados recombinação de Shockley-Read; (h) é a recombinação direta elétron-buraco.

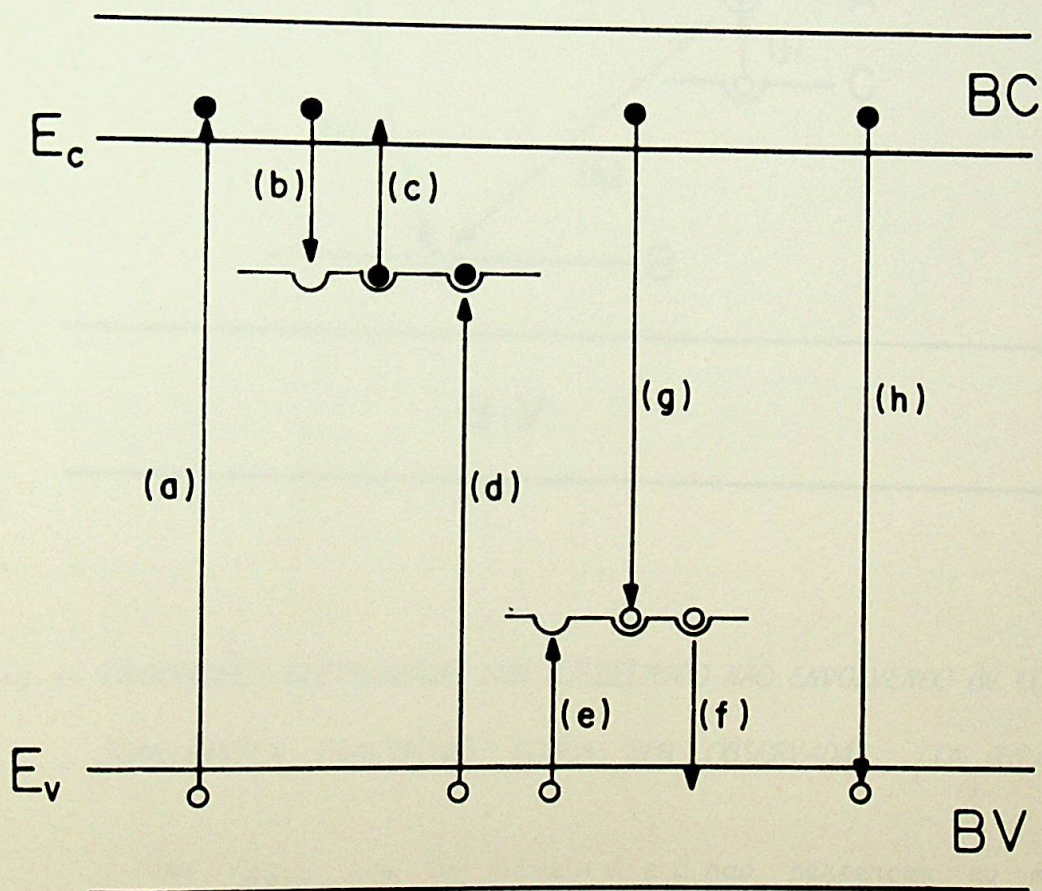


Fig-2 TRANSIÇÕES POSSÍVEIS

As transições descritas na Fig.2 envolvem elétrons ou buracos saindo ou voltando a BV ou BC . Há ,porém,transições diretas de armadilha a armadilha como mostra a Fig.3.

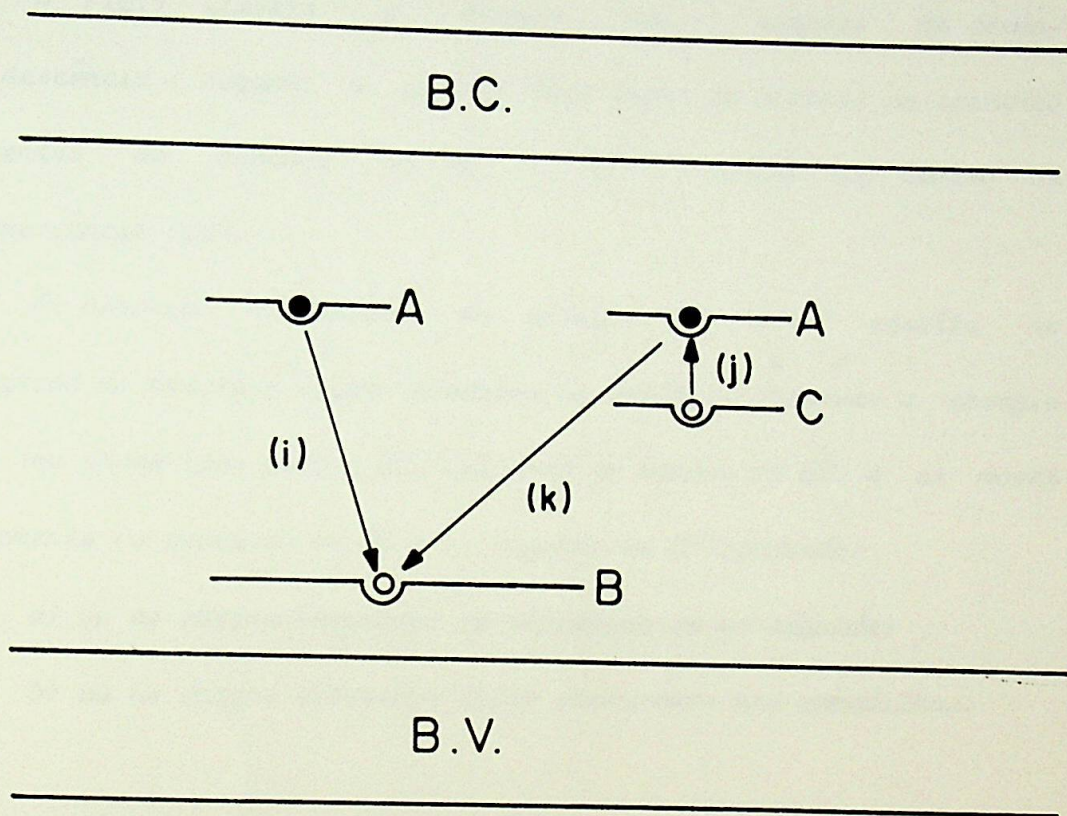


Fig.3- TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS NUM DIELETRICO NÃO ENVOLVENDO BV OU BC.
SEMELHANTES TRANSIÇÕES PODEM SER OBSERVADAS COM BURACOS.

Na Fig.3 , se os níveis A e B não pertencem ao mesmo átomo, uma transição do tipo (i) pode ter lugar por tunelamento, se os defeitos que dão origem aos estados A e B estiverem perto um do outro na matriz. Transições do tipo (j) do estado C para um estado A , no mesmo átomo, para depois o elétron se recombinar com buraco no estado B, são também possíveis.

Todos os fenômenos de luminescência são governados por processos de recombinação elétron-buraco.

7.3.3 MODELO SIMPLES

A Fig.3 ilustra o modelo mais simples de termoluminescência, segundo o qual há dois tipos de níveis, um servindo de centro de captura ou de TL (CT) e outro de centro de luminescência (CL).

A absorção da radiação de energia $h\nu = E_c - E_v$ resulta na ionização do cristal; alguns elétrons de valência absorvem a energia $h\nu$ e são promovidos para a BC, deixando um buraco na BV, e se movem livremente (o primeiro na BC e o segundo na BV), podendo:

- a) ou as cargas liberadas se recombinarem em seguida;
- b) ou as cargas liberadas serem capturadas nas armadilhas.

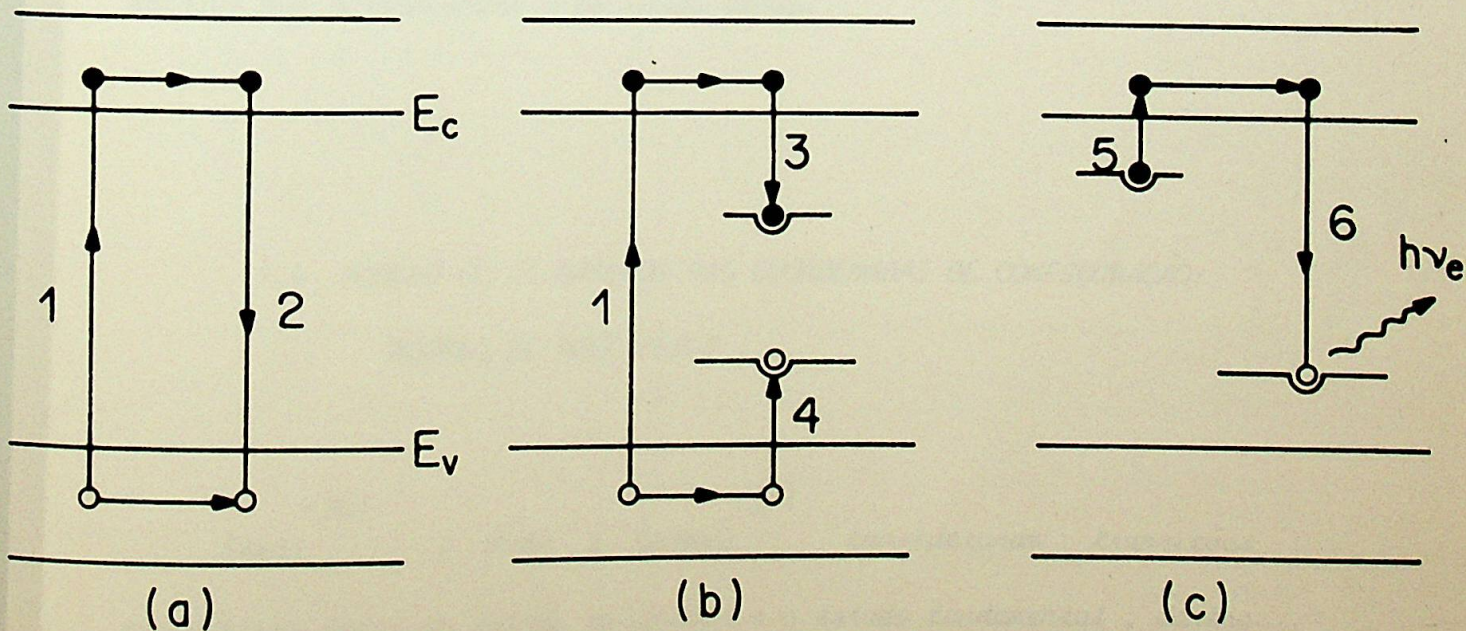


Fig.4 - MODELO SIMPLES DE TERMOLUMINESCÊNCIA (1) IONIZAÇÃO, (2) RECOMBINAÇÃO, (3) CAPTURA EM CT, (4) CAPTURA EM CL, (5) LIBERAÇÃO DO ELÉTRON POR AQUECIMENTO, (6) RECOMBINAÇÃO COM BURACO EM CL.

A recombinação direta é um processo menos provável do que a indireta, especialmente nos isolantes, que tem uma energia de banda proibida elevada. O mecanismo mais provável é, portanto, o elétron capturado num centro de TL absorver suficiente energia, ser liberado a BC e, em seguida recombinar-se com um buraco ainda no CL, Fig. 3(c), emitindo um fóton. Note-se que, se a profundidade de CL, medida a partir do topo da BV, for menor do que a do CT, medida da base da BC, o aquecimento do cristal libera primeiro o buraco, o qual se recombina com o elétron. Neste caso CT e CL trocam de papel. Com essa possibilidade em mente, no presente trabalho, salvo aviso em contrário, a termoluminescência será descrita supondo o elétron no centro de TL e o buraco no centro de luminescência.

Observe-se que, o modelo exposto, refere-se a transições entre estados não pertencentes a um mesmo átomo.

3.4 MODELO DE TL BASEADO NAS COORDENADAS DE CONFIGURAÇÃO:

MODELO DE MOTT-SEITZ

(20) Seitz e Mott e Gurney (21) consideraram transições eletrônicas entre um estado excitado e o estado fundamental, dentro do mesmo átomo, em termos de um diagrama de coordenadas de configuração, Fig. 5.

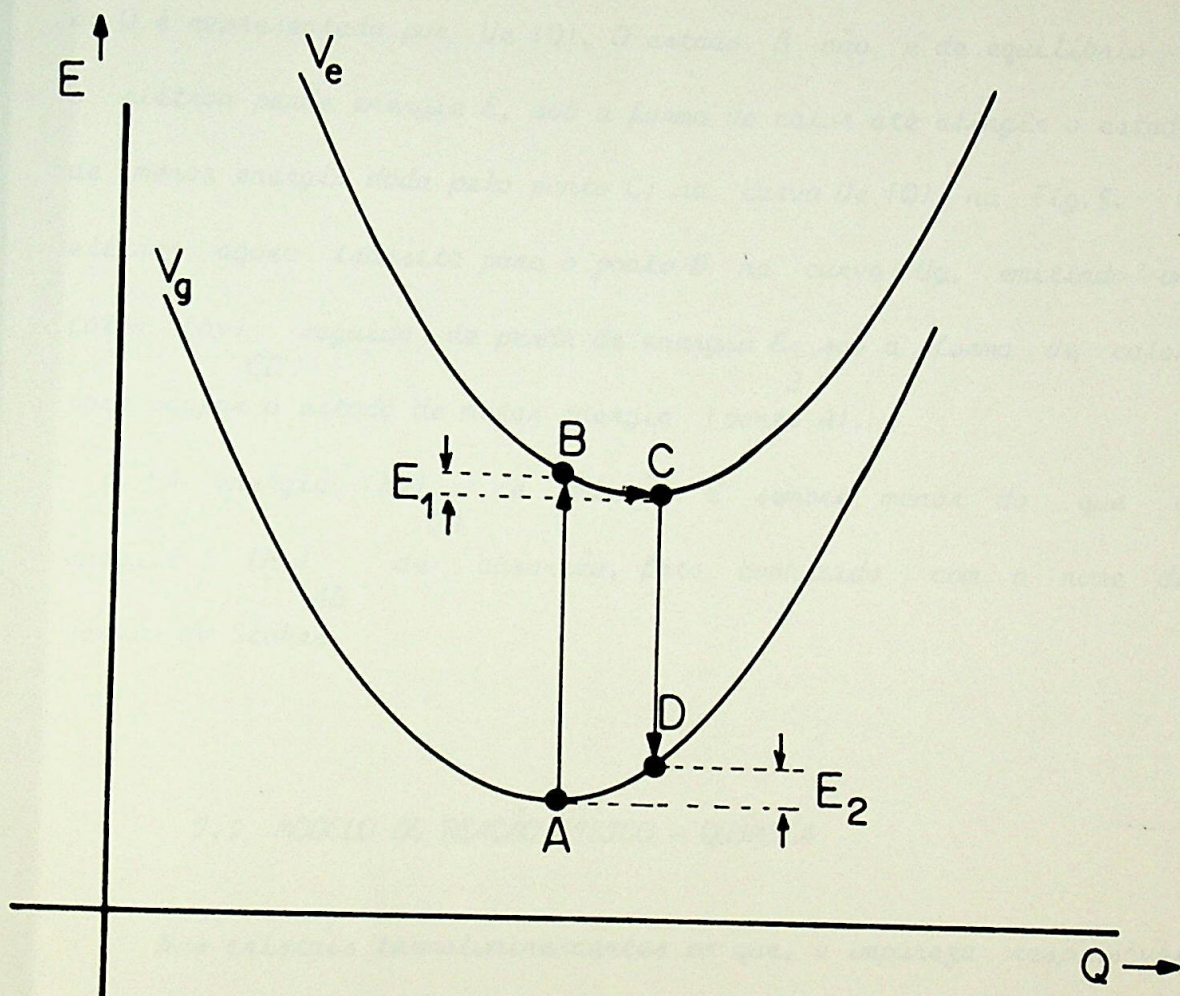


Fig.5 - VARIAÇÕES POSSÍVEIS DA ENERGIA DO ELÉTRON COM A COORDENADA CONFIGURACIONAL NO ESTADO FUNDAMENTAL E NO ESTADO EXCITADO.

A coordenada de configuração (Q) descreve o deslocamento dos átomos na vizinhança de um defeito. Ao variar o valor de Q , a energia do elétron, no estado fundamental descreve a curva parabólica $V_g(Q)$. Em equilíbrio, no estado fundamental o elétron tem energia mínima, dada pelo valor de E no ponto A da fig.5: Ao absorver um fóton ($h\nu$) o elétron sofre uma transição ao estado excitado ^{AB} B, sem ajuste da coordenada Q (Princípio de Franck-Condon). No estado excitado, a curva da energia eletrônica em função

de Q é representada por $U_e(Q)$. O estado B não é de equilíbrio e o elétron perde energia ϵ , sob a forma de calor até atingir o estado de menor energia dada pelo ponto C; na curva $U_e(Q)$, na Fig.5. O elétron agora transita para o ponto D na curva U_g , emitindo um fóton $(h\nu)$ seguido de perda de energia ϵ sob a forma de calor para ocupar o estado de menor energia (ponto A).

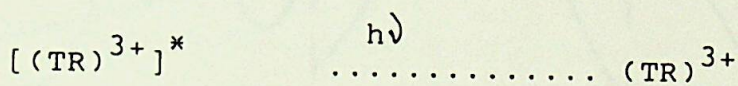
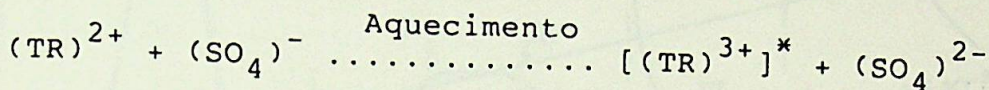
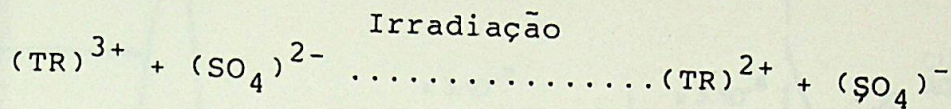
A energia $(h\nu)_{CD}$ de emissão é sempre menor do que a energia $(h\nu)_{AB}$ de absorção, fato conhecido com o nome de desvio de Stokes.

3.5 MODELO DE REAÇÃO FÍSICO - QUÍMICA

Nos cristais termoluminescentes em que, a impureza responsável pela TL é um elemento de terras-raras, o mecanismo de indução e emissão TL, segundo Merz e Pershan (22) e Nambi et al (23) envolve processos abaixo descritos.

Considera-se aqui, como exemplo, CaSO_4 dopado com um elemento de terras-raras (TR). Por irradiação um elétron é removido do $\text{ion } (\text{SO})^{4-}$ e é capturado pelo $\text{ion de impureza } (\text{TR})^{3+}$. O buraco é suposto estar ligado ao radical SO_4^- na forma de $(\text{SO}_4)^-$. O buraco assim capturado é termicamente menos estável, portanto com o aquecimento do cristal para leitura de sua TL, ele é liberado, recombinando-se com o elétron preso no átomo de $(\text{TR})^{2+}$. Este, ao capturar o buraco, ficará num estado excitado. Ao passar para o estado fundamental emite a luz TL.

Estas reações podem ser assim representadas:



1.6 - CARACTERÍSTICAS DA TERMOLUMINESCÊNCIA

1.6.1 - CURVA DE EMISSÃO

A intensidade da luz TL emitida por uma amostra de material TL é, normalmente registrada em função do tempo de aquecimento a que ele é submetido, ou em função da temperatura. A curva resultante chama-se curva de emissão (Fig. 6). Até hoje não foram encontradas duas substâncias diferentes que apresentassem a mesma curva de emissão.

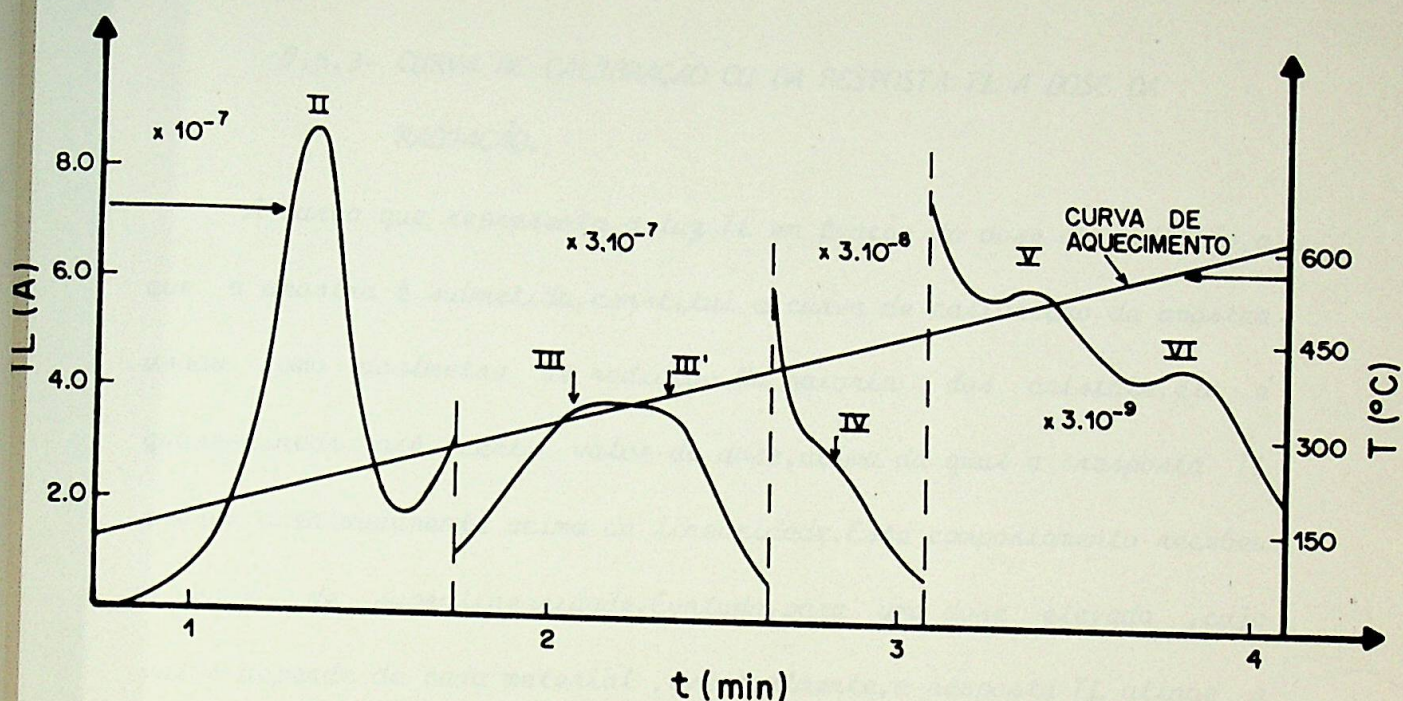


Fig.6- CURVA DE EMISSÃO DE FLUORITA AZUL, OBTIDA EM CRISCIUMA, SANTA CATARINA. (ref:38)

Quase todas as curvas de emissão apresentam picos, cada um em uma temperatura característica T_p . Cada pico está associado a um grupo de níveis de energia E_0 , onde E é a profundidade das armadilhas, como foi visto na Fig.1.

1.6.2 - SENSIBILIDADE

A sensibilidade TL de um cristal pode ser definida como sendo a quantidade de luz emitida por unidade da dose de radiação, por unidade de massa do material. Esta propriedade é importante na dosimetria da radiação, pois, quanto maior a sensibilidade do material, este será mais apropriado para seu uso como dosímetro.

A sensibilidade não depende só do material usado, mas, também do aparelho de leitura.

7.6.3- CURVA DE CALIBRAÇÃO OU DA RESPOSTA TL A DOSE DA RADIAÇÃO.

A curva que representa a luz TL em função da dose de radiação, a que a amostra é submetida, constitui a curva de calibração da amostra usada como dosímetro de radiação. Na maioria dos cristais, ela é quase-linear até certo valor da dose, acima da qual a resposta TL cresce acentuadamente acima da linearidade. Este comportamento recebeu o nome de supralinearidade. Contudo, para uma dose elevada, cujo valor depende de cada material, eventualmente, a resposta TL atinge o máximo e, a partir daí, decresce; é a região de dano de radiação. (Fig-7)

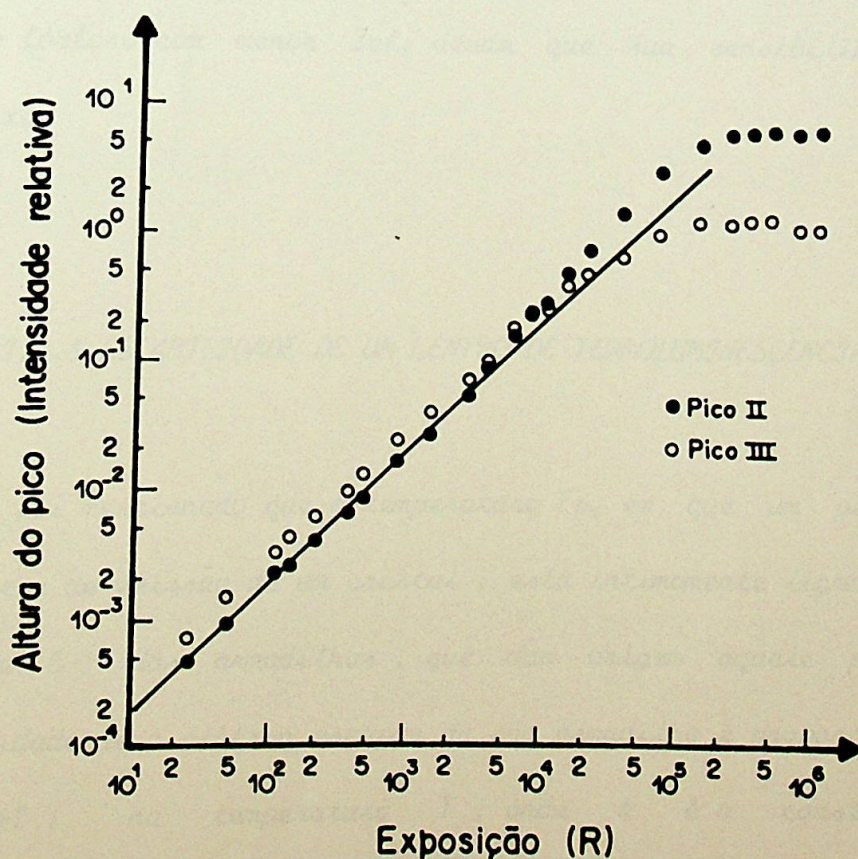


Fig-7 CURVA DE CALIBRAÇÃO (ref:39)

1.6.4 - DEPENDÊNCIA COM A ENERGIA DA RADIAÇÃO

Devido ao fato da interação da radiação-X ou gama com a matéria ser, predominantemente, processo fotoelétrico para fóton de energia na região de 10 a 100 keV e a seção de choque correspondente depender fortemente do número atômico efetivo do meio, a resposta TL deste depende da energia do fóton incidente.

Acima de 150 KeV a interação do fóton com o meio é pelo efeito Compton, cuja seção de choque é pouco dependente do número atômico efetivo, Z_{ef} , do meio.

Do ponto de vista da dosimetria da radiação, e, por isso, mais útil o fósforo com menor Z_{ef} , desde que sua sensibilidade não seja baixa.

1.6.5-ESTABILIDADE DE UM CENTRO DE TERMOLUMINESCÊNCIA.

Já foi mencionado que a temperatura T_p , em que um pico ocorre na curva de emissão de um cristal, esta intimamente ligada a profundidade E das armadilhas, que dão origem aquele pico. A probabilidade de o elétron escapar da sua armadilha é proporcional a $\exp(-E/kT)$ na temperatura T , onde k é a constante de Boltzmann. Isto quer dizer que a probabilidade de escape o elétron é menor quanto maior for E e quanto menor for T . Assim, se a profundidade da armadilha for pequena e, correspondentemente sua

temperatura T_p do pico, o elétron nela capturada é pouco estável. A probabilidade de esvaziar a armadilha, espontaneamente, na temperatura ambiente é grande. Por exemplo, o pico que ocorre em cerca de 50 C na curva de emissão de LiF:Mg,Ti tem uma meia vida de 5 minutos, enquanto que o pico em 190 C , uma meia vida de cerca de 80 anos.

CAPÍTULO 11

11.1 EFEITOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA TERMOLUMINESCÊNCIA

Em princípio, a luz ultravioleta poderia produzir dois tipos de efeitos na termoluminescência de um cristal:

a) excitar os elétrons da banda de valência, como as radiações ionizantes, promovendo-os à banda de condução para, em seguida serem capturados nas armadilhas (CT);

b) transferir os elétrons já capturados em armadilhas de uma dada energia E para outras de energia $E' < E$: este processo é denominado de fototransferência de elétrons (podem ser buracos).

Como os fótons UV, normalmente usados ou encontrados na prática, não são suficientemente energéticos para promover os elétrons da BV para a BC, não se espera pelo primeiro mecanismo a indução da termoluminescência num cristal. Contudo, no MgO, Kirsh et al⁽²⁴⁾ argumentam que o efeito de fototransferência deve ser excluído, ao invés disso, a TL induzida pela luz ultravioleta é devido ao mecanismo de exciton, isto é, há criação de excitons cuja desintegração subsequente dá origem a elétrons e buracos, que serão capturados por armadilhas apropriadas.

Por outro lado, Kristianpoller e Israeli⁽²⁵⁾ obtiveram dois grupos distintos de curvas de emissão em KBr, NaCl e KCl, nominalmente puros, usando radiação ultravioleta (Fig-8).

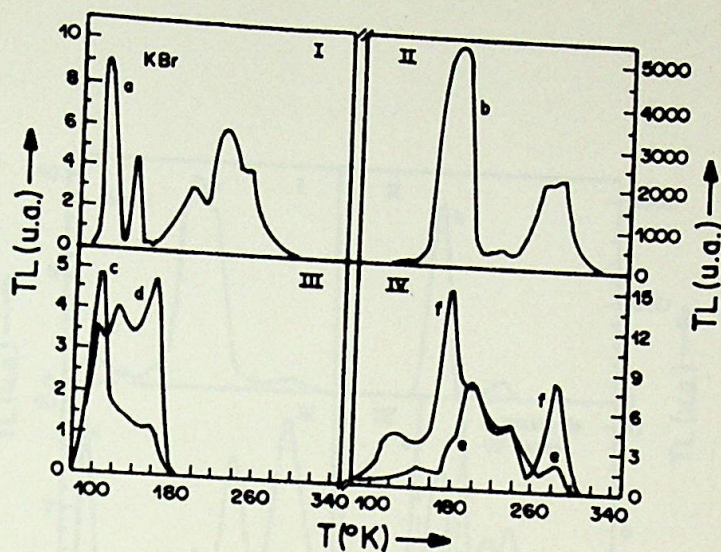


FIG-8.a CURVAS DE EMISSÃO DE KBr IRRADIADO EM 80 K.

(a) cristal virgem, irradiado com raios X, (b) cristal TP irradiado com raios X 30 min. a 550°C), (c) irradiado com 192nm, (d) irradiado com 187nm, (e) irradiado com 160nm, (f) irradiado com 127nm.

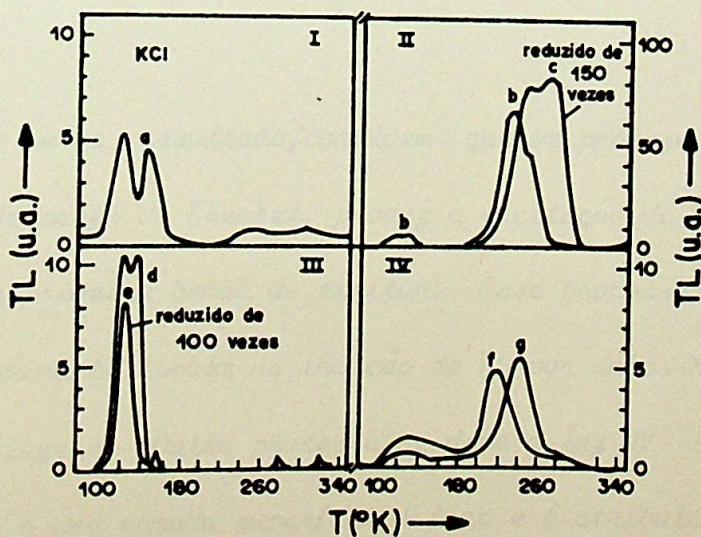


FIG-8.b CURVAS DE EMISSÃO DE KCl IRRADIADO EM 80 K.

(a) cristal virgem irradiado com raios X, (b) cristal TP irradiado com raios X (15 min. 500°C), (c) cristal TP irradiado com raios X (6h. 500°C), (d) irradiado com 173 nm (EB), (e) irradiado com 164nm, (f) irradiado com 146nm, (g) irradiado com 134nm.

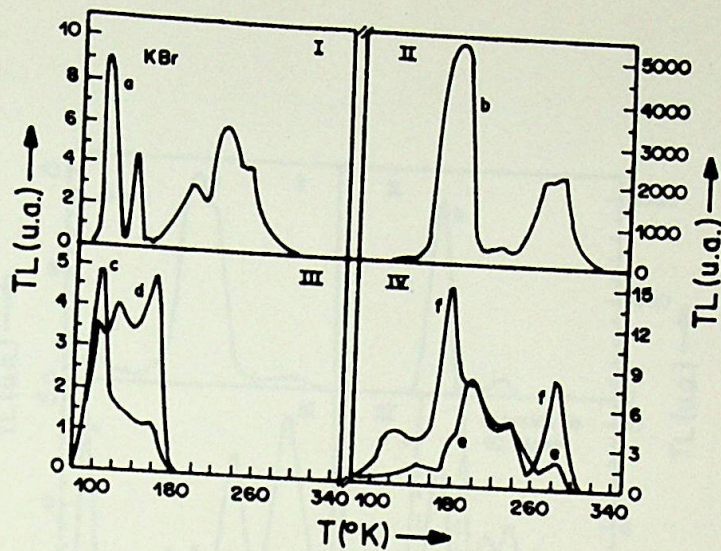


FIG-8.a CURVAS DE EMISSÃO DE KBr IRRADIADO EM 80 K.

(a) cristal virgem, irradiado com raios X, (b) cristal TP irradiado com raios X 30 min. a 550°C, (c) irradiado com 192nm, (d) irradiado com 187nm, (e) irradiado com 160nm, (f) irradiado com 127nm.

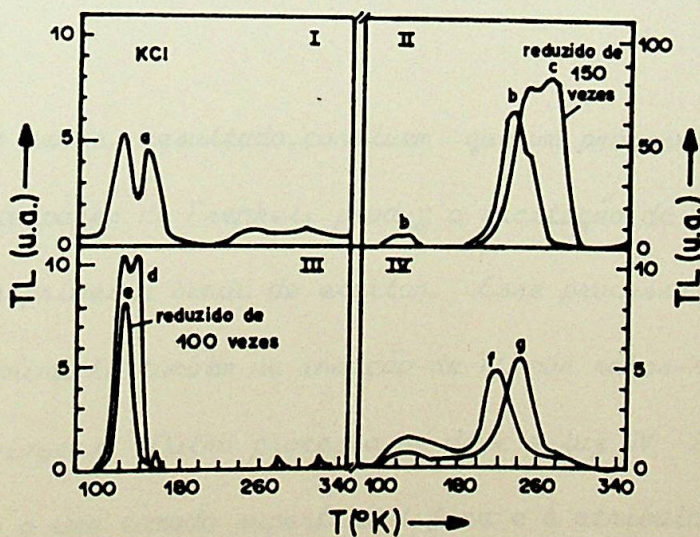


FIG-8.b CURVAS DE EMISSÃO DE KCl IRRADIADO EM 80 K.

(a) cristal virgem irradiado com raios X, (b) cristal TP irradiado com raios X (15 min. 500°C), (c) cristal TP irradiado com raios X (6h. 500°C), (d) irradiado com 173 nm (EB), (e) irradiado com 164nm, (f) irradiado com 146nm, (g) irradiado com 134nm.

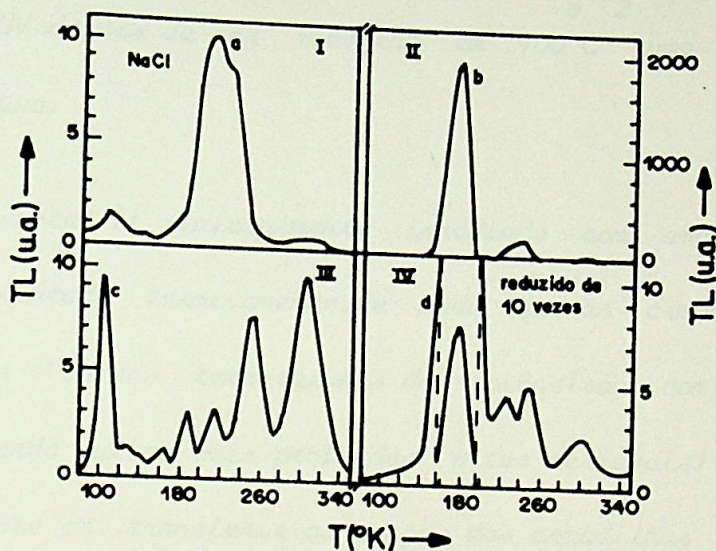


FIG-8.c CURVAS DE EMISSÃO DO NaCl IRRADIADO EM 80 K.

Cristal virgem, irradiado com raios X, (b) cristal TP irradiado com raios X (45 min. 550°C), (c) irradiado com 160nm, (d) irradiado com 136nm.

Baseado nesse resultado, concluem que, um processo relacionada à criação de pares de Frenkel, produz a excitação de TL pela luz UV na região da primeira banda de exciton. Esse processo, segundo eles, parece ser dominante também na indução de TL por raios-X em amostras "puras" e virgens. Outro processo se deve a luz UV ionizante, que está restrito a uma camada superficial fina e é atribuído à presença de impurezas de oxigênio e produção de centros V_k .

(26)

Bhasin e Sasidharan, encontraram em $MgO:Tb$, uma
 24
 resposta à luz UV bastante elevada: por exemplo, ela é cerca de
 4
 10 vezes mais sensível do que $CaSO$.
 4

(27)
Bassi e Busuoli mostraram que, $\text{CaF}_2 : \text{Dy}$ torna-se sensível a luz UV depois de ser recozido em 900°C numa atmosfera de vapor d' água.

Se um cristal TL ; inicialmente irradiado com uma radiação ionizante, for tratado termicamente, de modo que as armadilhas de energias baixas (baixas temperaturas dos picos) são completamente esvaziadas, deixando outras mais profundas (picos residuais) o efeito da luz UV consiste em transferir as cargas das armadilhas populadas para as vazias. Assim, se o cristal for aquecido para leitura, na curva de emissão aparecerão picos correspondentes as armadilhas esvaziadas pelo tratamento térmico acima mencionado e, a termoluminescência assim obtida chama-se termoluminescência foto-transferida : TLFT.

A comprovação principal da validade desse mecanismo reside no fato de que, a altura do(s) pico(s) residual(is) diminui correspondentemente ao crescimento das dos picos de temperaturas baixas, como foi observado nos trabalhos de Sunta, Cruz, Okuno e Watanabe.

(31)
Nambi e Higashimura mediram a TLFT no $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$, um dos materiais mais sensíveis, com o objetivo de obter dosímetros UV, Fig- 9.

(32) e (33)
Sunta e Watanabe e Kathuria et al encontraram em LiF (TLD-100) uma grande variação nas alturas relativas dos

picos de emissão em TLFT e em TL induzida por raios-X ou raios- γ . Os picos 1, 2 e 3 podem ser maiores do que o pico 5 na curva de emissão de TLFT.

Bassi et al⁽³⁴⁾ e Hobzová⁽³⁵⁾ mostraram que BeO, como o LiF e CaF₂, não apresenta TL diretamente induzida pela luz UV. Os primeiros usaram luz UV de 254nm, enquanto que Hobzová trabalhou com luz UV de 312nm. Concluíram eles que, a TLFT em BeO pode ser usada na dosimetria de UV.

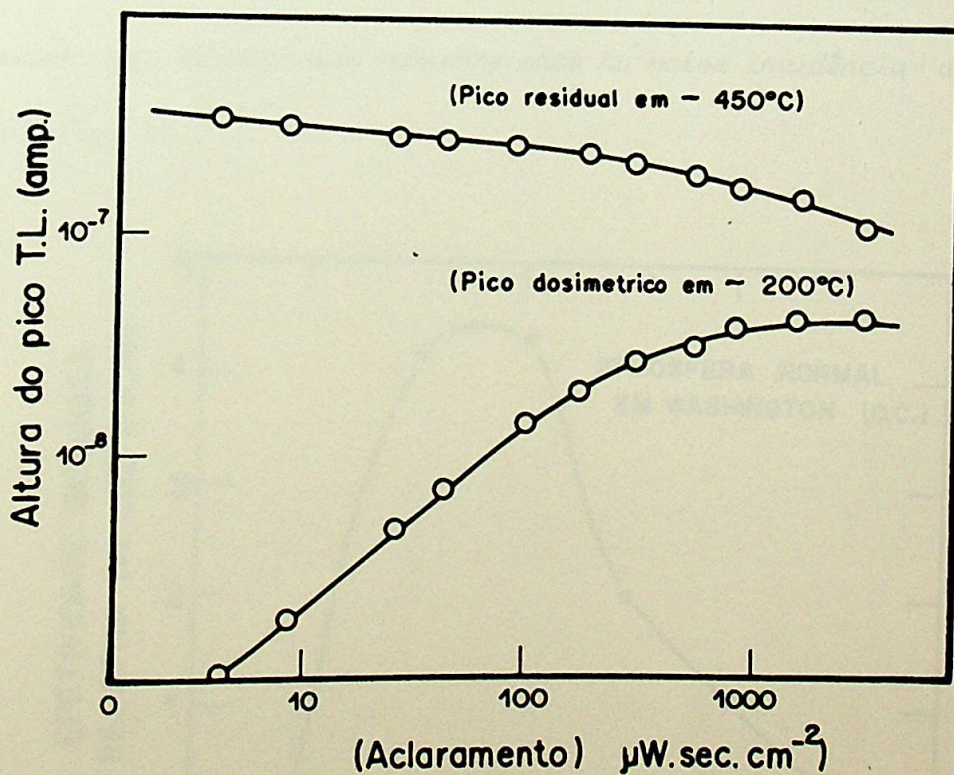


Fig-9 CURVA DA RESPOSTA UV PARA $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ TLD.

A luz UV produz efeitos prejudiciais como a vista, eritema, câncer da pele, embora tenha também efeitos germicidas, úteis a humanidade.

Setlow (não publicado, v. Becker⁽³⁶⁾), na sua estimativa afirma que, 1% de decréscimo na ozona atmosférica, com uso de CFC de "spray", causaria um aumento da UV solar incidindo sobre a superfície terrestre, na região de comprimentos de onda biologicamente relevante, capaz de ocasionar cerca de 6000 casos de câncer da pele a mais por ano, em indivíduos de pele branca nos Estados Unidos.

Muitos dos materiais termoluminescentes servem para medir a dose integrada de UV incidente sobre um objeto e podem ser usados na monitoração de pessoal, num ambiente onde há maior incidência dessa radiação Fig- 10 .

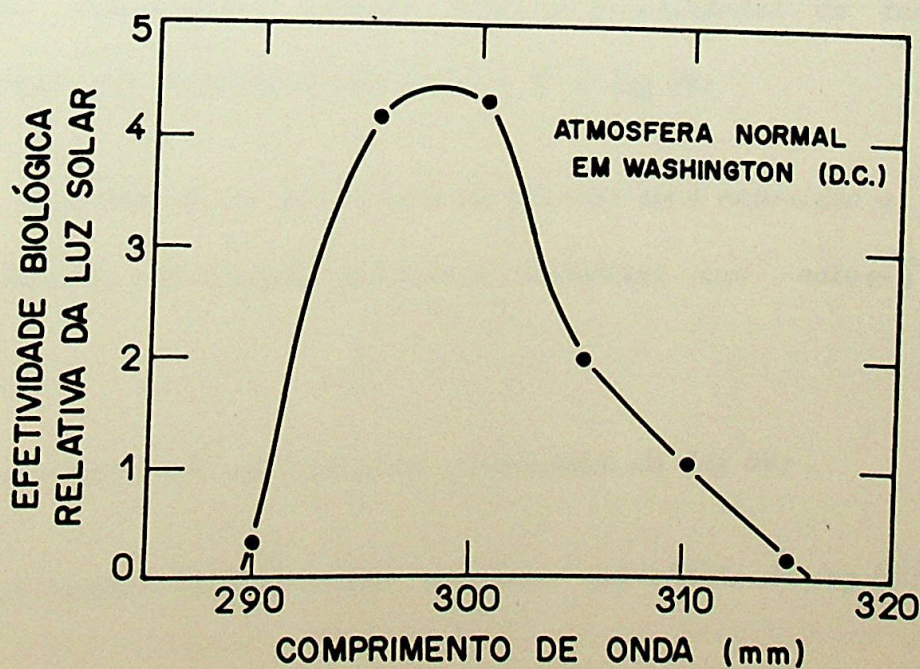


Fig-10 EFETIVIDADE BIOLÓGICA RELATIVA DA LUZ SOLAR NA SUPERFÍCIE DA TERRA EM ATMOSFERA NORMAL EM WASHINGTON, D.C.

33.2 TLFT NA FLUORITA (CaF natural)

2

Do ponto de vista do efeito da radiação ultravioleta na termoluminescência, o cristal mais estudado é a fluorita. Como já foi mencionado, Schayes et al⁽³⁷⁾ foram os pioneiros nesse tipo de estudo, mostrando que um dosímetro de fluorita irradiado com raios-X perde sua TL quando exposto à luz ultravioleta proporcionalmente a intensidade desta. Seu interesse principal consistiu em desenvolver um dosímetro, não da UV, mas da radiação ionizante, com um característico peculiar de uma vez feita a leitura, o efeito da irradiação não se perde e segunda, terceira, etc. leituras são possíveis para o mesmo fim.

Okuno e Watanabe⁽³⁸⁾, depois Cruz⁽²⁹⁾ e Las⁽³⁹⁾ realizaram um trabalho experimental extenso sobre as propriedades de termoluminescência sob irradiação com raios - γ e luz UV:

1) características das curvas de emissão após exposição a luz UV de fluorita pré-recozido e depois irradiada com raios- γ de 60 Co;

2) resposta TLFT em função da intensidade da luz UV;

3) decaimento de armadilhas residuais sob efeito da luz UV;

4) comportamento da fluorita submetido a um ciclo de exposição UV-leitura;

5) resposta TLFT em função do comprimento de onda da luz UV.

Para ilustrar esses pontos, reproduziremos as seguintes curvas:

1) curva de emissão da fluorita natural ^(*), com um pico residual na região de temperaturas acima de 560 °C, exposta a luz UV (Fig-11); observe-se o aparecimento do pico III' não observado na curva de emissão da fluorita irradiada com raios -X ou raios - γ ;

2) curva da TL fototransferida em fluorita azul, em função do tempo de exposição (ou da intensidade da luz UV em $W/cm^2 \cdot s$) a luz de 250nm (Fig-12) e de 365nm (Fig-13);

3) curva de decaimento do pico VI fluorita azul, em função da intensidade da luz UV de 250nm (Fig-14) e de 365nm (Fig-15);

4) curva da TLFT num ciclo de exposição-leitura (Fig-16);

5) curva da resposta TLFT da fluorita violeta, em função do comprimento de onda da luz UV (Fig-17).

Note-se que a resposta TLFT à luz UV de 250nm é diferente daquela a UV de 365nm.

Note-se ainda que a curva de TLFT em função de λ apresenta picos em torno de 250nm e 365nm, motivo pelo qual, essas experiências foram conduzidas com luz UV de 250nm e 365nm.

(*) As fluoritas usadas nessas experiências foram obtidas em Crisciuma Sta. Catarina.

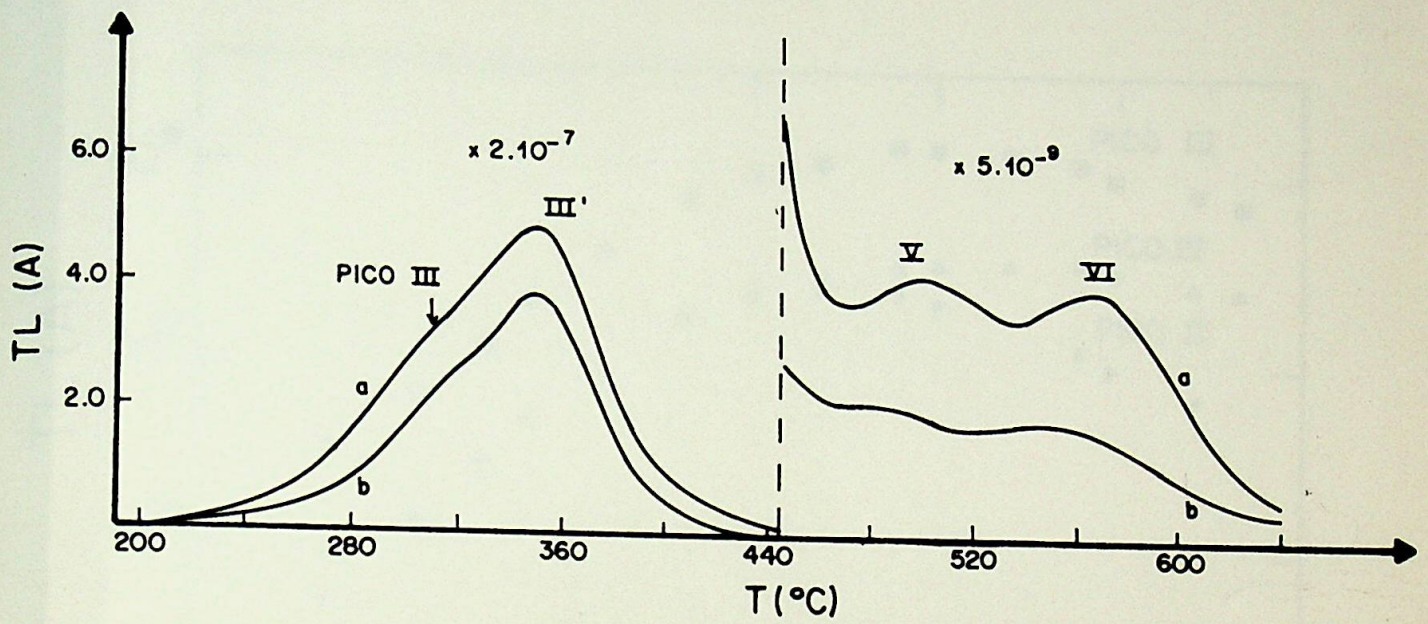


Fig-11 CURVA DE EMISSAO DA FLUORITA NATURAL (LAS).

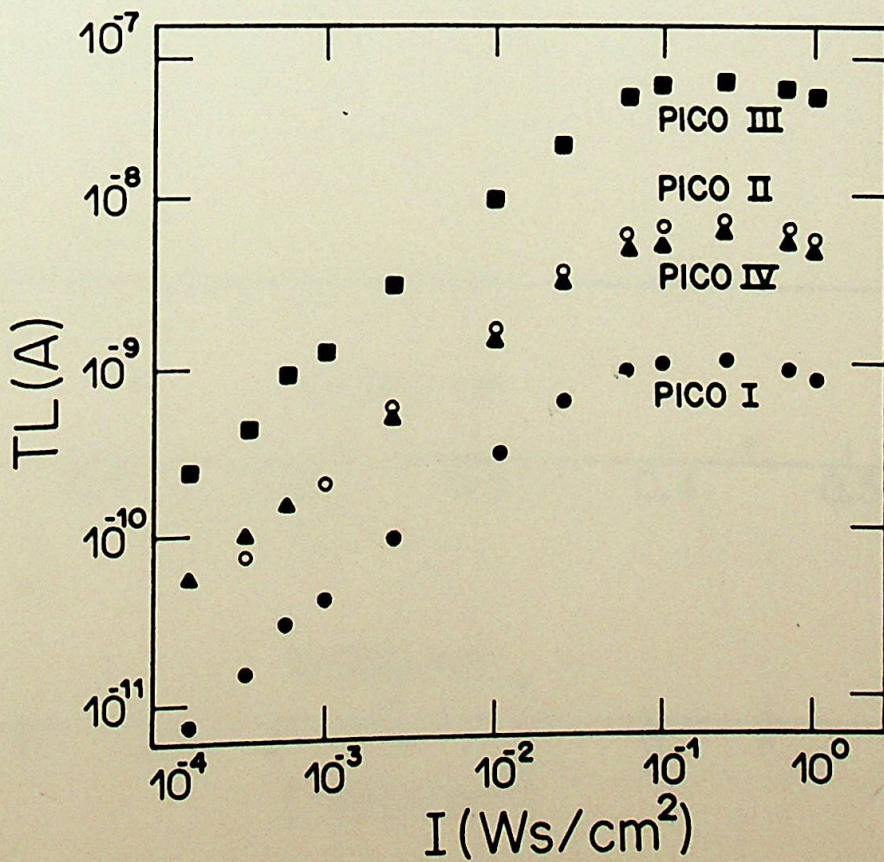


Fig-12 TLFT EM FLUORITA AZUL $\lambda = 250\text{nm}$ (LAS).

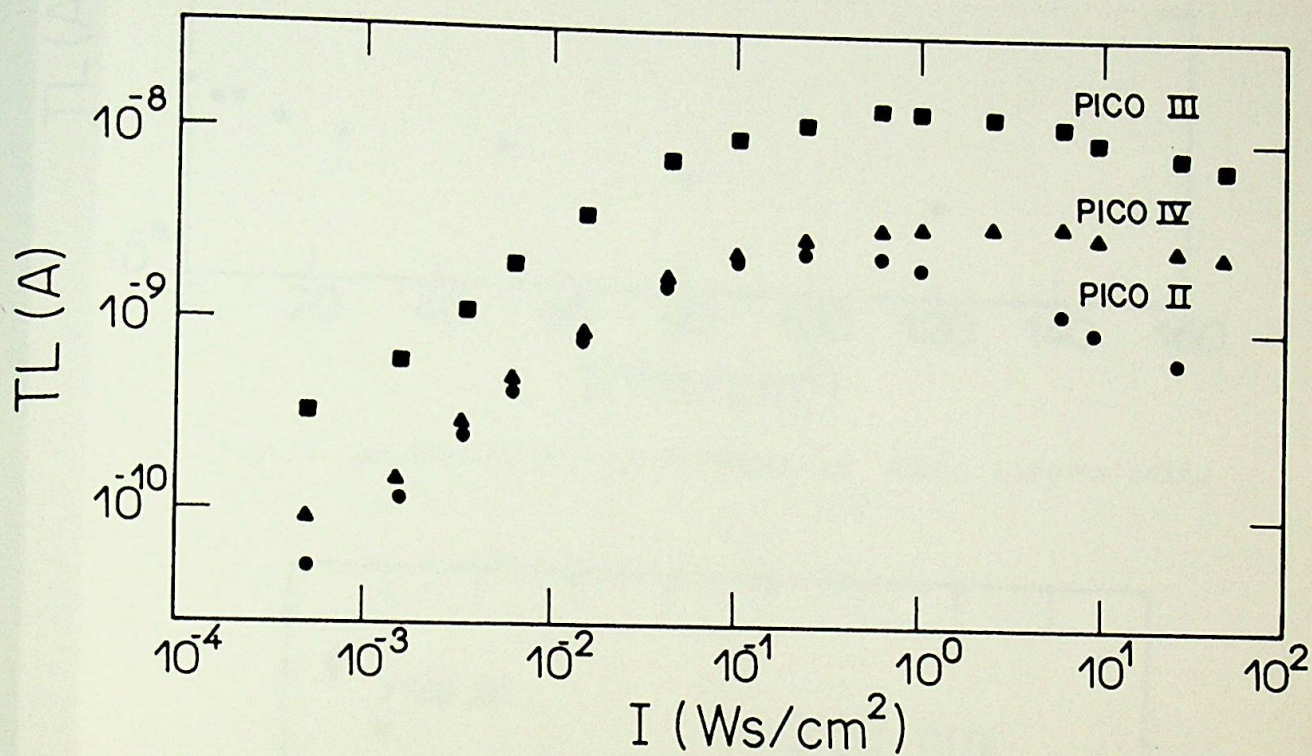


Fig-13 TLFT EM FLUORISTA AZUL $\lambda = 365\text{nm}$ (LAS).

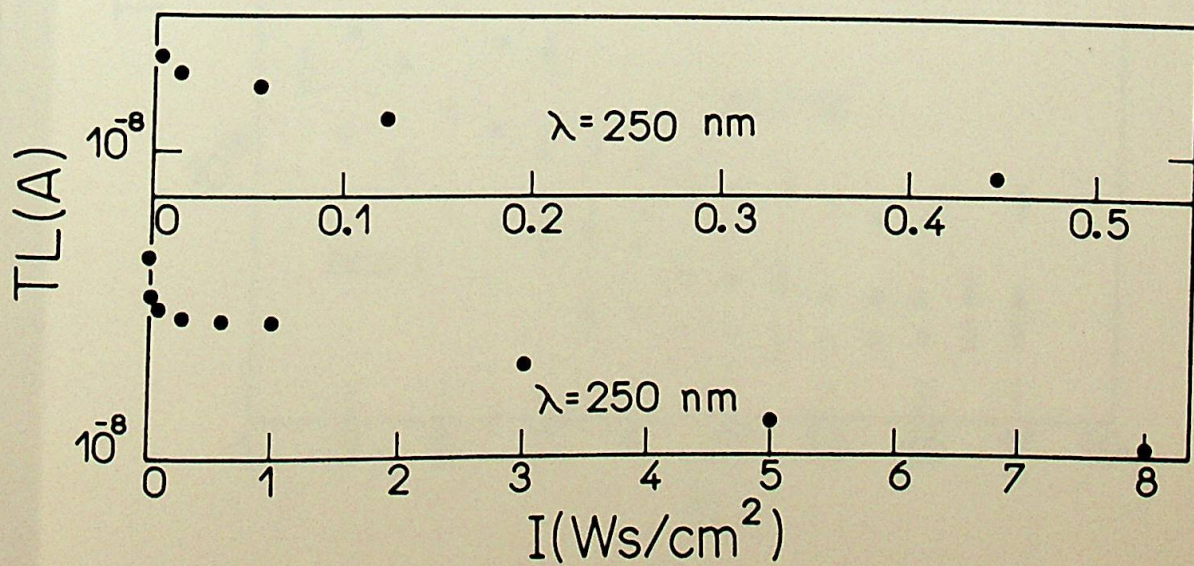


Fig-14 DECAJMENTO DO PICO RESIDUAL
CaF AZUL $\lambda = 250\text{nm}$ (LAS).

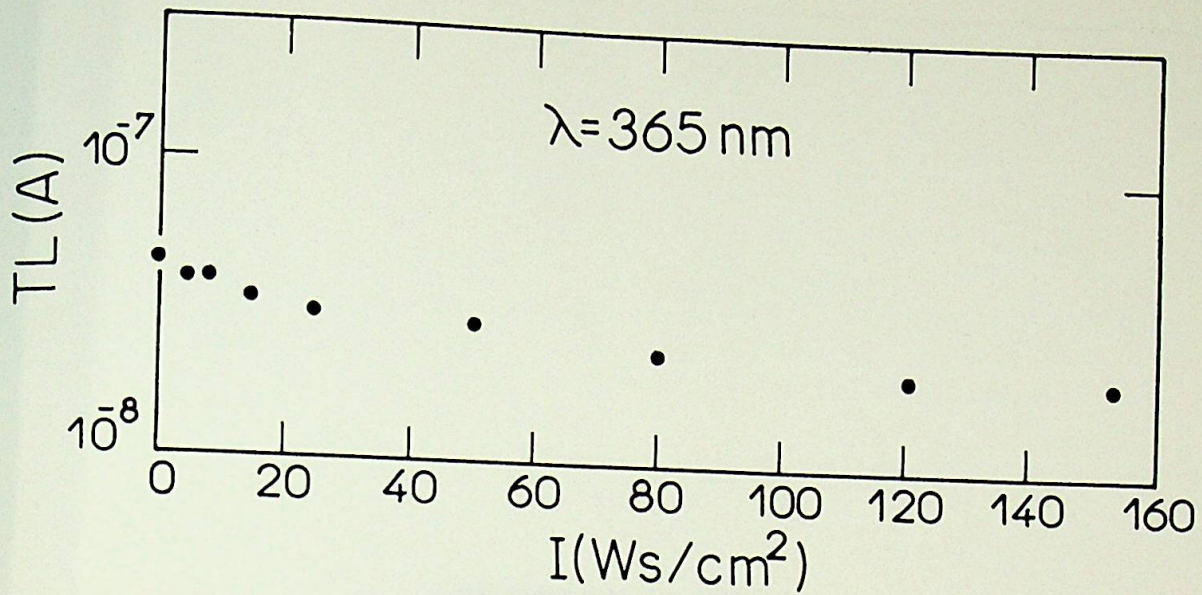


Fig-15 DECAIMENTO DO PICO RESIDUAL, CaF AZUL $\lambda = 365$ nm (LAS).
2

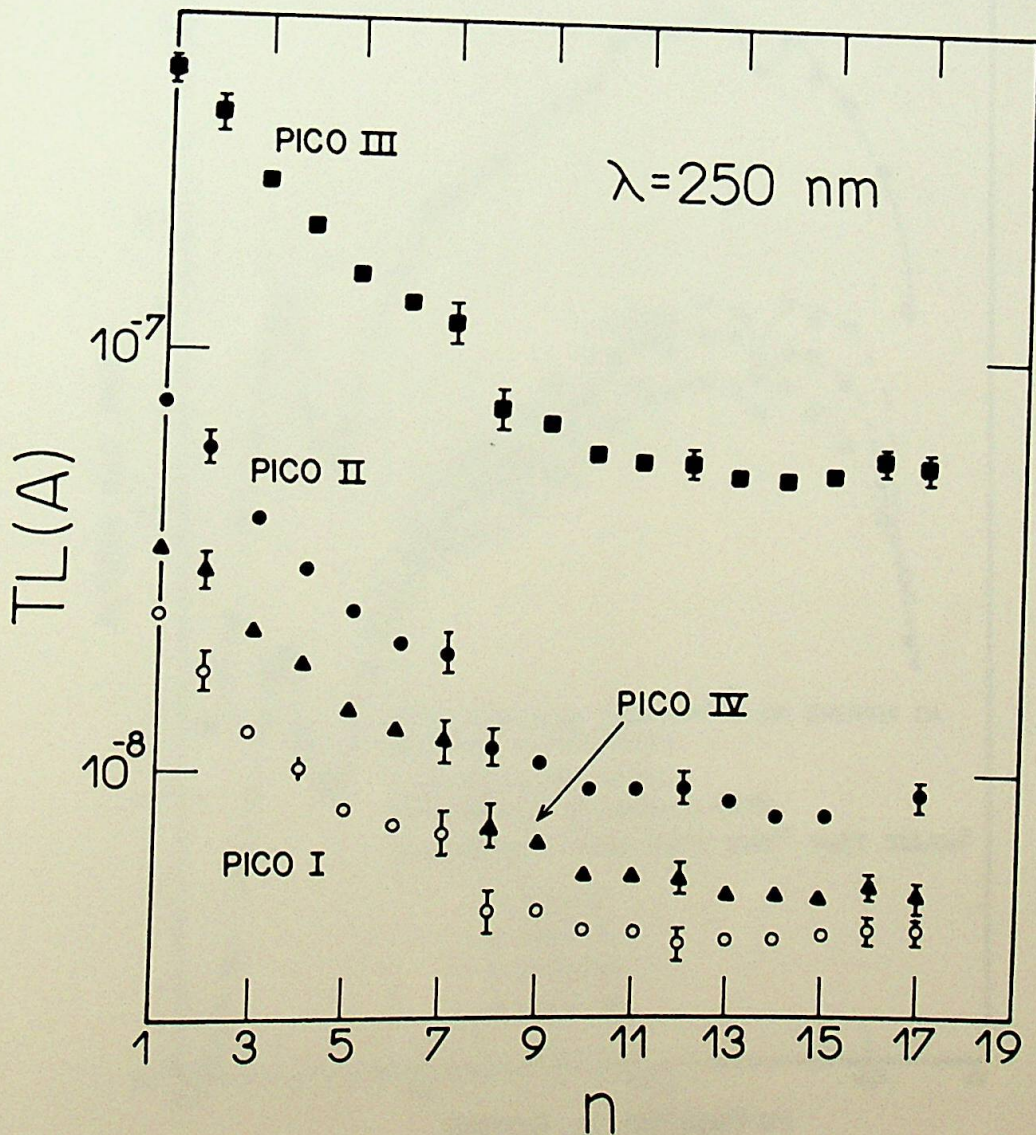


Fig-16 EXPOSIÇÃO SUCESSIVA CaF AZUL (LAS).
2

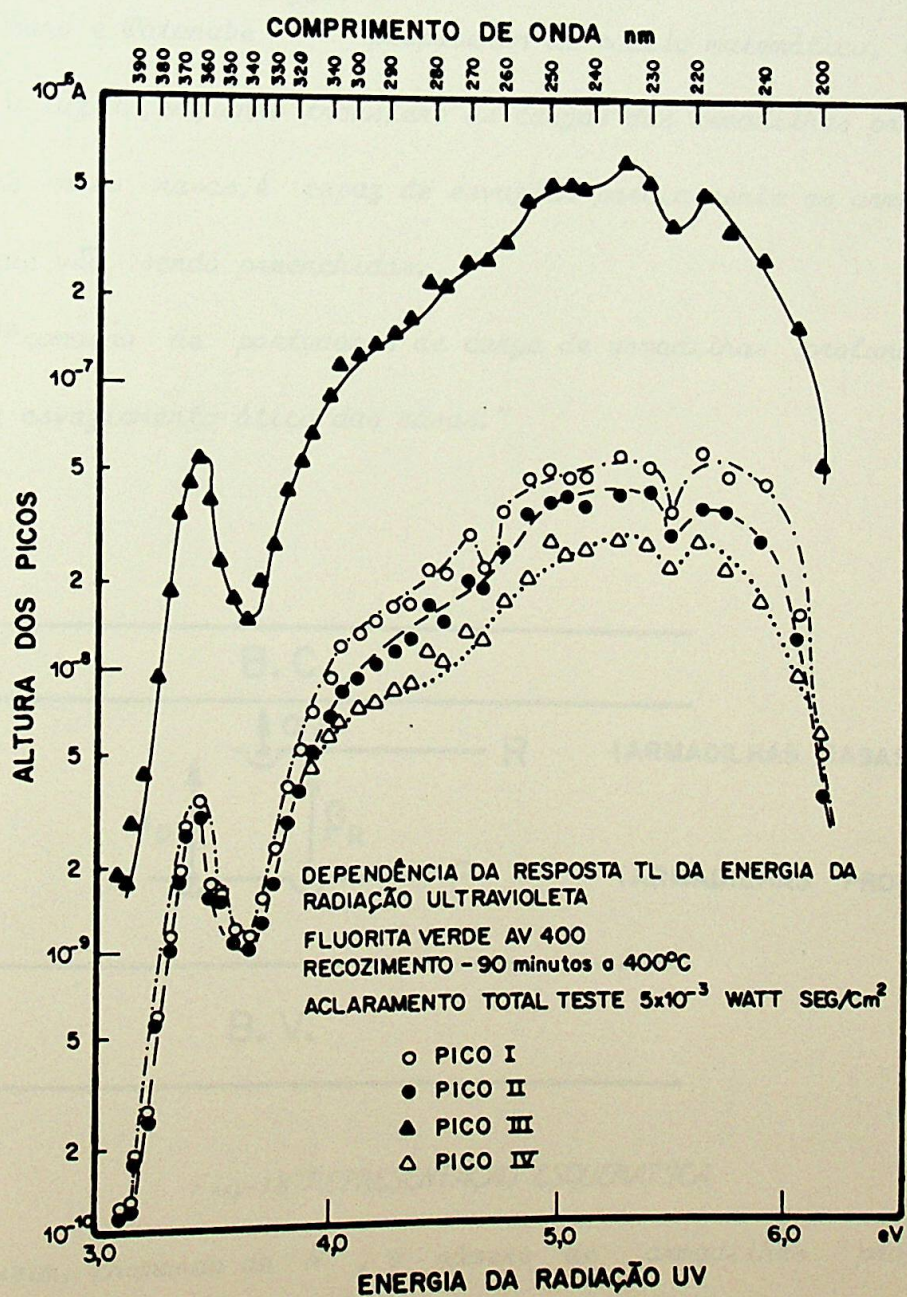


Fig-17 RESPOSTA TLFT EM CaF₂ VIOLETA VERSUS λ (ref.:29).

3.3 MECANISMO DA TLFT

Já foi mencionado atrás que, os fótons de UV, incidindo sobre as armadilhas profundas não esvaziadas, liberam as cargas nelas existentes, algumas das quais sendo capturadas pelas armadilhas mais rasas vazias.

(30)

Okuno e Watanabe propuseram um modelo matemático, segundo o qual a luz UV, enquanto transfere as cargas das armadilhas profundas para as mais rasas, é capaz de esvaziar parcialmente as armadilhas rasas que vão sendo preenchidas.

"Promoção de portadores de carga de armadilhas profundas as rasas e esvaziamento ótico das rasas."

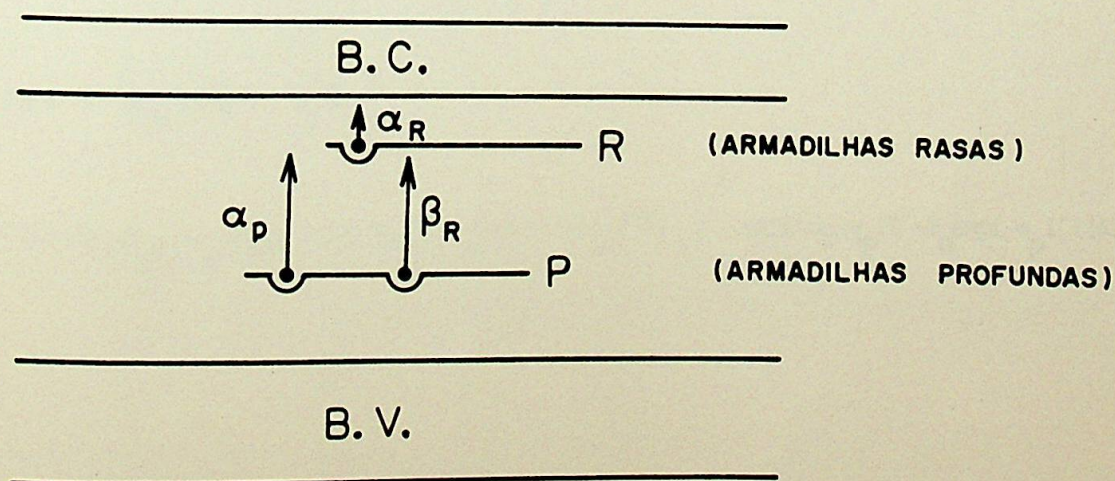


Fig-18 REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA

Assim, chamando de N_P , o número de armadilhas profundas populadas, α_P , a probabilidade de esvaziamento por unidade de aclaramento, N_R , o número de armadilhas rasas preenchidas pós a

incidência da luz UV de aclaramento I , β_R , a probabilidade de preenchimento das armadilhas rasas por unidade de aclaramento e, α_R , a probabilidade de esvaziamento das armadilhas rasas por unidade de aclaramento, podem-se escrever as seguintes equações:

$$i) \frac{dN_p(I)}{dI} = -\alpha_p N_p(I)$$

$$ii) \frac{dN_R(I)}{dI} = -\beta_R \frac{dN_p(I)}{dI} [N_{FR} - N_R(I)] - \alpha_R N_R(I)$$

onde:

N_p = número de armadilhas profundas preenchidas antes da irradiação UV;

N_{FR} = número total de armadilhas rasas preenchidas ou não.

As soluções dessas equações são:

$$N_p(I) = N_{p0} \exp(-\alpha_p I)$$

$$N_R(I) = \beta_R N_{p0} \alpha_p N_{FR} \exp(-\alpha_R I + \beta_R \alpha_p \exp(-\alpha_p I)) \int_0^I \exp[(\alpha_R - \alpha_p)I' - \beta_R \alpha_p \exp(-\alpha_p I')] \delta I'$$

Sendo ΔI o aclaramento em cada exposição sucessiva do ciclo de exposição UV-leitura TL, o número de armadilhas rasas não esvaziadas no n -ésimo ciclo é dado por :



$$N_R^n = \beta_R N_{p0} \alpha_p \bar{N}_{FR} [\exp(-\alpha_p \Delta I) - \exp(-\alpha_R \Delta I)] \exp(-(n-1)\alpha_p \Delta I) / (\alpha_R - \alpha_p)$$

Este modelo foi satisfatório para o ajuste da curva de preenchimento das armadilhas rasas para a luz UV de 250nm e do pico II para 365nm. A curva de decaimento $N(I)$ também não obedeceu a solução. Las e Las e Watanabe consideraram, então, a recaptura das cargas liberadas das armadilhas rasas pelas profundas, com a irradiação UV, modificando as equações (i) e (ii) para:

$$\frac{dN_P}{dI} = -\alpha_p N_P + \beta_p N_R$$

$$\frac{dN_R}{dI} = -\alpha_R N_R + \beta_R N_P$$

onde β_p = probabilidade de recaptura.

As soluções dessas equações podem ser escritas na forma das equações integrais seguintes:

$$N_p(I) = N_{p0} \exp(-\alpha_p I) + \beta_p \exp(-\alpha_p I) \int_0^I N_R(I') \exp(\alpha_p I') \delta I'$$

$$N_R(I) = \beta_R N_{p0} [\exp(-\alpha_p I) - \exp(-\alpha_R I)] / (\alpha_R - \alpha_p) +$$

$$\beta_R \beta_p [\exp(-\alpha_p I) \int_0^I \exp(\alpha_p I') N_R(I') \delta I' - \exp(-\alpha_R I) \int_0^I \exp(\alpha_R I') N_R(I') \delta I'] / (\alpha_R - \alpha_p)$$

As curvas de resposta TL dos picos III e IV, em função de I , tanto para a luz UV de 250nm, como para a de 365nm foram ajustadas satisfatoriamente com as equações acima, colocando os valores experimentais de N_R e N_P dentro das integrais. Porém, as exposições sucessivas não puderam ser ajustadas. Além disso a curva de decaimento do pico residual em função de I não obedeceu também a equação de $N(I)$.

O comportamento do decaimento do pico residual, que não obedece a forma exponencial $\exp(-\alpha_P I)$, indica a necessidade de considerar o modelo contínuo introduzido por Morato e Watanabe (41), que admite uma distribuição contínua de energias, em torno de um valor E_0 , das armadilhas de um grupo que dá origem a um pico na curva de emissão. Morato e Watanabe atribuíram uma forma gaussiana a distribuição acima

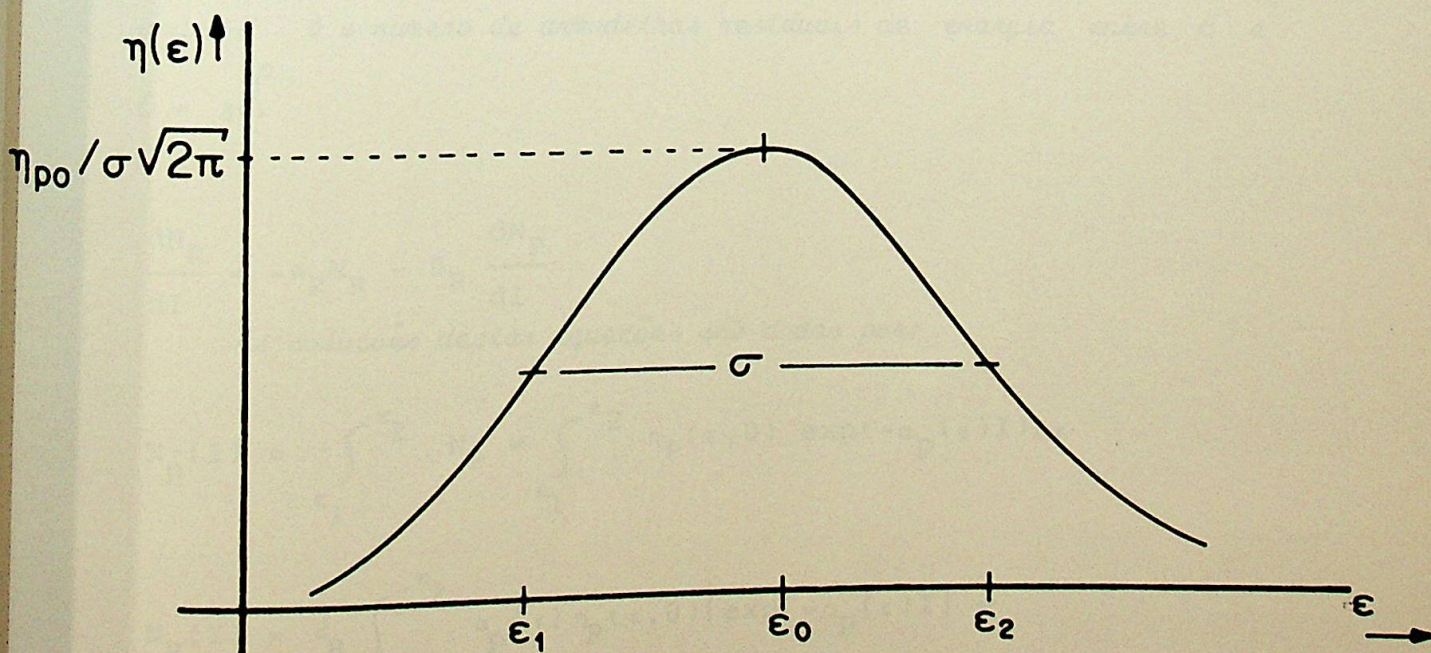


Fig-19 DISTRIBUIÇÃO DE ARMADILHAS RESIDUAIS

$$\eta_p(\epsilon, 0) = \frac{N_{p0}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp(\epsilon - \epsilon_0)^2 / 2\sigma^2$$

onde:

σ = semi-largura da distribuição.

Evidentemente, a probabilidade de esvaziamento das armadilhas é agora dependente da energia ϵ da armadilha e, foi admitido a forma:

$$\alpha_p(\epsilon) = \alpha_{p0} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right)^{-\chi}$$

Agora o esvaziamento do pico residual e o preenchimento das armadilhas rasas podem ser descritos por:

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

onde δN é o numero de armadilhas residuais de energia entre ϵ e $\epsilon + \delta\epsilon$.

$$\frac{dN_R}{dI} = -\alpha_R N_R - \beta_R \frac{dN_p}{dI}$$

As soluções destas equações são dadas por:

$$N_p(I) = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} N_p = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \eta_p(\epsilon, 0) \exp(-\alpha_p(\epsilon)I) \delta\epsilon$$

$$N_R(I) = \beta_R \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \alpha_p(\epsilon) \eta_p(\epsilon, 0) [\exp[-\alpha_p(\epsilon)I] +$$

$$- \exp(-\alpha_R I)] / (\alpha_R - \alpha_p(\epsilon)) \delta\epsilon$$

(38) Las e Las e Watanabe (40) mostraram que, essas equações
 dao conta dos seguintes dados experimentais:

- a) a TLFT em função do aclaramento I da luz UV de 250nm;
- b) o decaimento do pico VI (residual) em função do aclaramento I para qualquer luz UV;
- c) o decaimento sucessivo do pico, previamente fototransferido com luz de 250nm, sendo ΔI o aclaramento em cada ciclo.

No entanto, os seguintes resultados experimentais não puderam ser explicados:

- A) a TLFT em função do aclaramento da luz UV de 365nm;
- B) o decaimento sucessivo para luz de 365nm

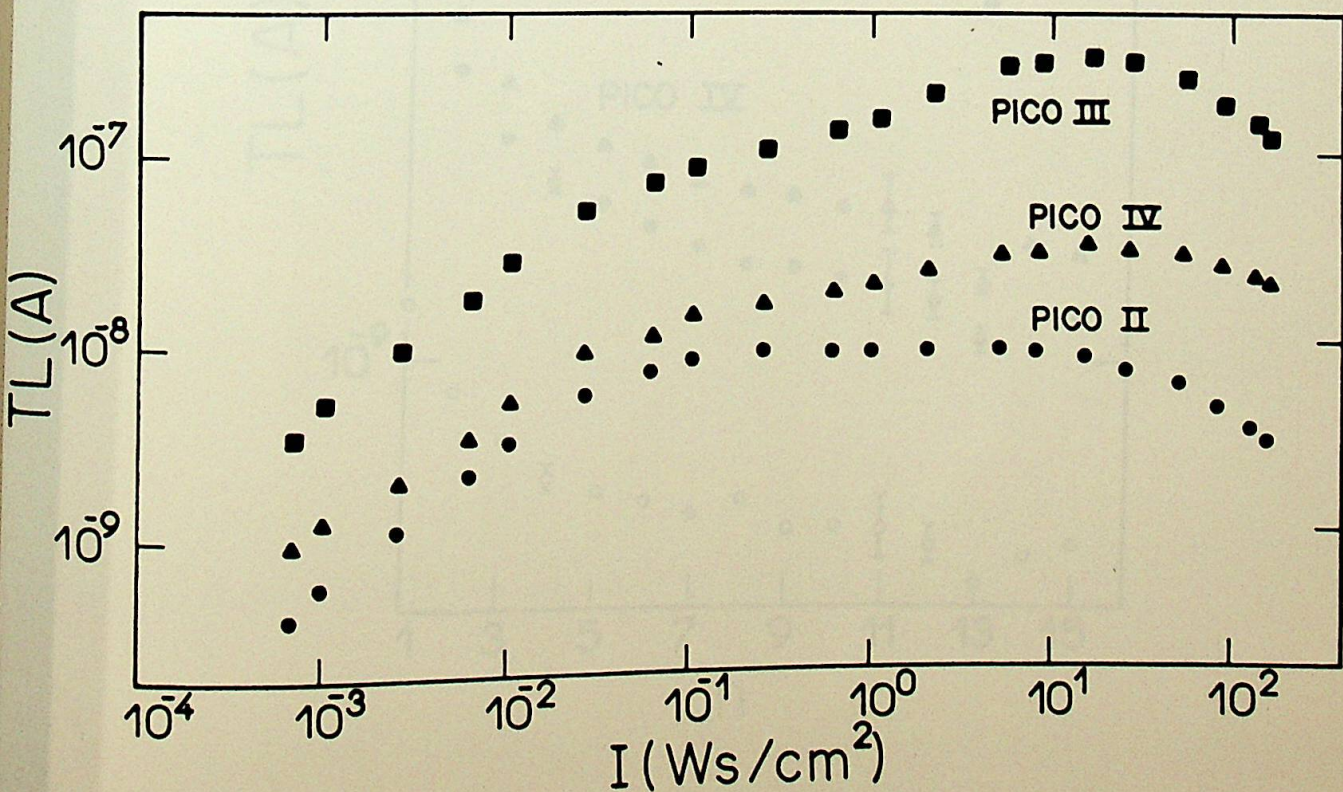


Fig-20 TLFT versus ACLARAMENTO DA LUZ UV DE 365nm (LAS).

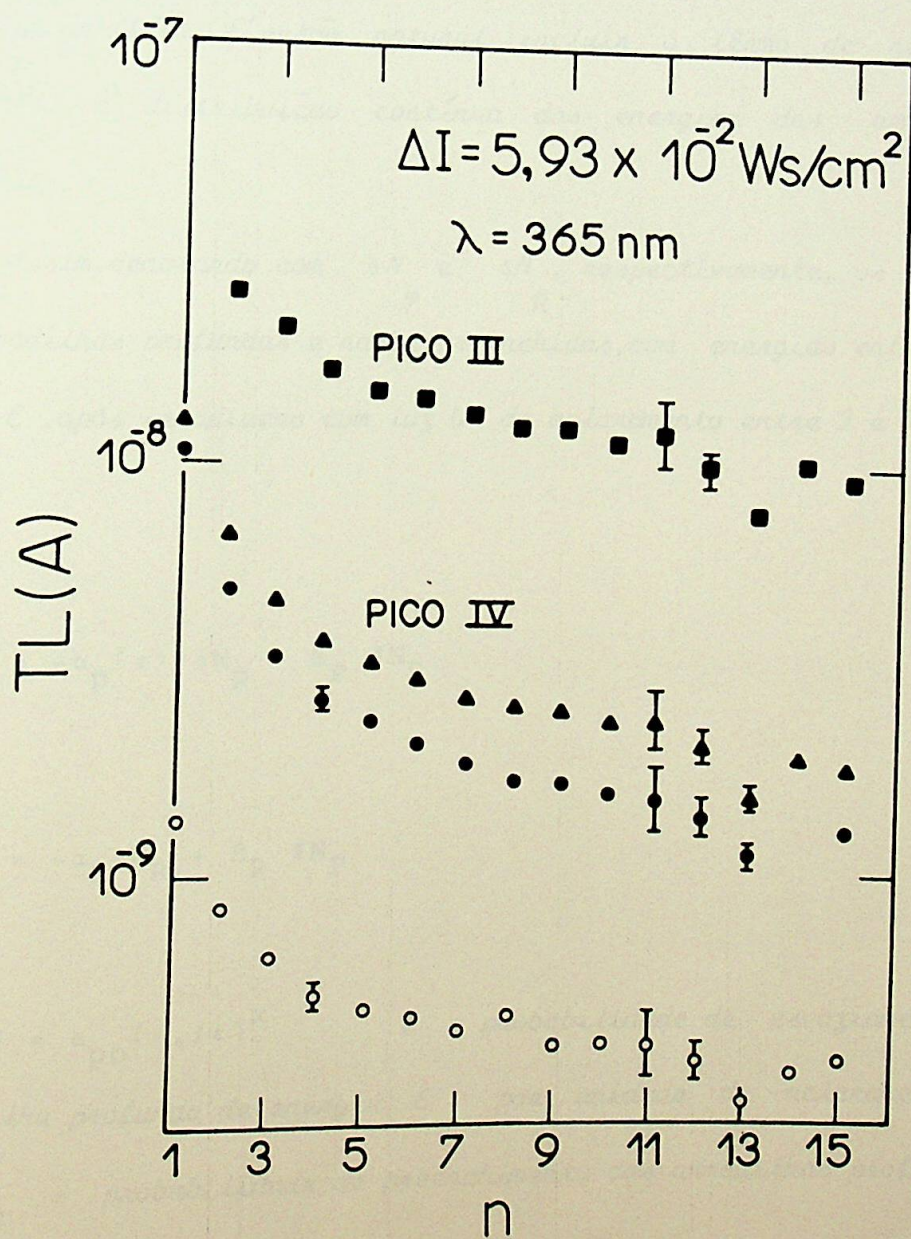


Fig-21 DECAJMENTO SUCESSIVO PARA LUZ DE 365nm (LAS).

3.4 OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO

(38) Las e (40) Las e Watanabe haviam mostrado que a estrutura (segundo Colombo), que aparece na curva da TLFT para luz de 365nm, é devido à contribuição de recaptura, pelas armadilhas profundas, das cargas liberadas pela luz das armadilhas rasas, populadas pelo processo de TLFT. É então natural incluir o termo de recaptura associado à distribuição contínua das energias das armadilhas profundas.

Assim, denotando com δN_P e δN_R , respectivamente, os números de armadilhas profundas e rasas, preenchidas, com energias entre \mathcal{E} e $\mathcal{E} + \delta \mathcal{E}$, após irradiação com luz UV de aclaramento entre I e $I + \delta I$, temos:

$$\frac{d\delta N_P}{dI} = -\alpha_P(\mathcal{E}) \delta N_P + \beta_P \delta N_R$$

$$\frac{d\delta N_R}{dI} = -\alpha_R \delta N_R + \beta_R \delta N_P$$

onde

$\alpha_P(\mathcal{E}) = \alpha_{P0}(\mathcal{E}_0/\mathcal{E})^x$ é a probabilidade de esvaziamento da armadilha profunda de energia \mathcal{E} , por unidade de aclaramento;

β_P = probabilidade de preenchimento das armadilhas profundas, por unidade de aclaramento;

α_R = probabilidade de esvaziamento das armadilhas rasas, por

unidade de aclaramento;

β_R = probabilidade de preenchimento das armadilhas rasas, por unidade de aclaramento.

Será admitido aqui, para simplificar o cálculo, que β_P , α_R e β_R são independentes de ϵ das armadilhas. Essa hipótese parece ser razoável para β_P e β_R . Porém é difícil justificar a independência de α_R com ϵ ; somente o resultado final da aplicação do modelo aos dados experimentais dirá se a hipótese é aceitável ou não.

Ainda para simplificar o cálculo, N_R será tomado da forma, consistente com a condição $\frac{d\alpha_R}{dE} = 0$:

$$\delta N_R = N_R(I) \delta(\epsilon - \epsilon_0) \delta \epsilon$$

onde $\delta(\epsilon - \epsilon_0)$ é δ de Dirac.

As soluções para N_P e N_R podem ser escritas:

$$N_P(I) = \frac{N_{P0}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-(\epsilon - \epsilon_0)^2 / 2\sigma^2} \cdot e^{-\alpha_P(\epsilon)I} \delta\epsilon + \beta_P e^{-\alpha_P(\epsilon_0)I}$$

$$N_P(I) = \frac{N_{P0}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-(\epsilon - \epsilon_0)^2 / 2\sigma^2} e^{-\alpha_P(\epsilon)I} \delta\epsilon +$$

$$+ \beta_P e^{-\alpha_P(\epsilon_0)I} \int_0^I N_R(I') e^{\alpha_P(\epsilon_0)I'} \delta I'$$

unidade de aclaramento;

$\beta_R =$ probabilidade de preenchimento das armadilhas rasas, por unidade de aclaramento.

Será admitido aqui, para simplificar o cálculo, que β_P , α_R e β_R são independentes de ϵ das armadilhas. Essa hipótese parece ser razoável para β_P e β_R . Porém é difícil justificar a independência de α_R com ϵ ; somente o resultado final da aplicação do modelo aos dados experimentais dirá se a hipótese é aceitável ou não.

Ainda para simplificar o cálculo, N_R será tomado da forma, consistente com a condição $\frac{d\alpha_R}{dE} = 0$:

$$\delta N_R = N_R(I) \delta(\epsilon - \epsilon'_0) \delta \epsilon$$

onde $\delta(\epsilon - \epsilon'_0)$ é δ de Dirac.

As soluções para N_P e N_R podem ser escritas:

$$N_P(I) = \frac{N_{P0}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-(\epsilon - \epsilon_0)^2 / 2\sigma^2} \cdot e^{-\alpha_P(\epsilon)I} \delta\epsilon + \beta_P e^{-\alpha_P(\epsilon'_0)I}$$

$$N_P(I) = \frac{N_{P0}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-(\epsilon - \epsilon_0)^2 / 2\sigma^2} e^{-\alpha_P(\epsilon)I} \delta\epsilon + \beta_P e^{-\alpha_P(\epsilon'_0)I} \int_0^I N_R(I') e^{\alpha_P(\epsilon'_0)I'} \delta I'$$

Cálculo da TLF em ciclos de exposições - leitura

Sendo ΔI o aclaramento em cada exposição, após a primeira temos :

$$N_R^1(\Delta I) = N_{PO} C + D$$

$$N_P^1(\Delta I) = N_{PO} A + B$$

Feita a leitura, as armadilhas rasas estão vazias e as armadilhas residuais reduzidas devido à exposição ΔI da luz UV. Numa segunda exposição a luz UV de aclaramento ΔI , obtemos :

$$N_R^2(\Delta I) = N_{OP} A \cdot C + B \cdot C + D$$

$$N_P^2(\Delta I) = N_{PO} A^2 + B \cdot A + B$$

onde :

$$A = \frac{I}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \delta\epsilon e^{-(\epsilon-\epsilon_0)^2/2\sigma^2} e^{-\alpha_p(\epsilon_0)\Delta I}$$

$$B = \beta_p e^{-\alpha_p(\epsilon_0)\Delta I} \int_0^{\Delta I} e^{\alpha_p(\epsilon_0)I'} N_R(I') \delta I'$$

$$C = \frac{\beta_R}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \delta\epsilon e^{-(\epsilon-\epsilon_0)^2/2\sigma^2} \frac{e^{-\alpha_p(\epsilon)\Delta I} - e^{-\alpha_R\Delta I}}{\alpha_R - \alpha_p(\epsilon)}$$

$$D = \frac{\beta_R\beta_p}{\alpha_R - \alpha_p(\epsilon_0)} \left| e^{-\alpha_p(\epsilon_0)\Delta I} \int_0^{\Delta I} e^{\alpha_p(\epsilon_0)I'} N_R(I') \delta I' - \right.$$

$$\left. + e^{-\alpha_R\Delta I} \int_0^{\Delta I} e^{\alpha_R I'} N_R(I') \delta I' \right|$$

Então para a n -ésima exposição, teremos :

$$N_R^n(\Delta I) = N_{po} A^{n-1} + B \frac{A^{n-1} - 1}{A-1} \cdot C + D$$

$$N_P^n(\Delta I) = N_{po} A^n + \frac{A^n - 1}{A-1}$$

CAPÍTULO III

III.1 APLICAÇÃO DO MODELO A FLUORITA CaF_2 natural

Foram considerados os dados experimentais, relativos ao trabalho (38) de Las ², a qual trabalhou com fluorita azul, oriunda de Santa Catarina.

Duas amostras de fluorita foram consideradas; AZ1 e AZ2, sendo estas submetidas aos seguintes tratamentos:

- Recozimentos a 600° durante 10 minutos, exposição a 6.7×10^{-5} e novamente recozimento a 400° durante 90 minutos, restando pequena parte do pico V e aproximadamente 90% do pico VI (pico residual), denominou-se a esta de AZ1-400.

- Recozimento a 400°C durante 90 minutos, e a 400° durante 15 minutos - AZ2-400.

Para cada uma das amostras irradiadas com 250nm ou 365nm, foi aplicado o modelo contínuo acoplada a recaptura.

Devido ao fato de $N(\lambda)$ aparecer dentro das integrais, então foi feito seu ajuste antecipadamente como soma de exponenciais; daí foi elaborado um programa para ajustar o preenchimento do pico raso,

determinando os parâmetros envolvidos na equação .

Levando estes parâmetros na equação do decaimento do pico residual, foi determinado os demais parâmetros envolvidos no mecanismo, só então foi selecionado o conjunto de parâmetros, utilizando-se da curva correspondente às exposições sucessivas, sendo que esta utiliza os parâmetros já determinados, levando a auto-consistência do modelo.

Procurou-se o ajuste para $\lambda = 365\text{nm}$, já que a recaptura não é importante ($\beta_p = 0$), veja figuras 22 e 23.

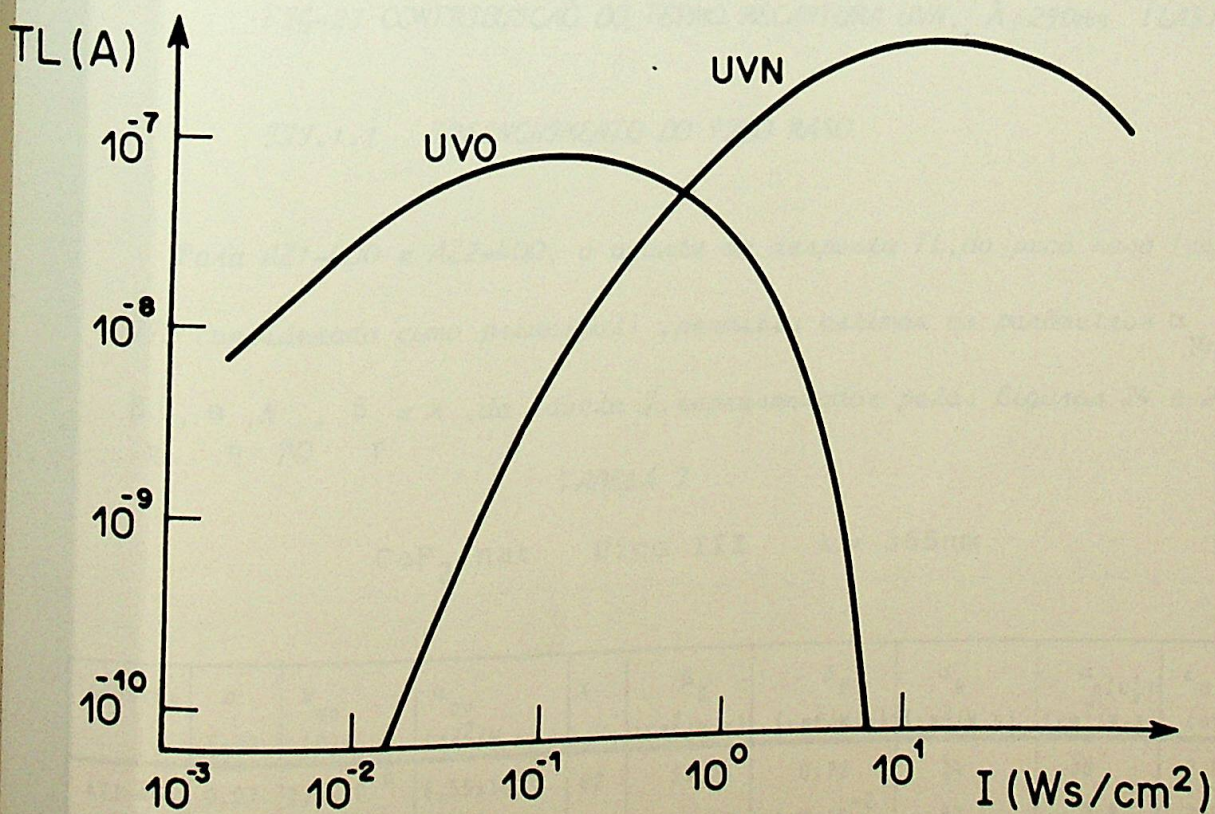


FIG-22 CONTRIBUIÇÃO DO TERMO RECAPTURA UVN, $\lambda = 365\text{nm}$ (LAS).

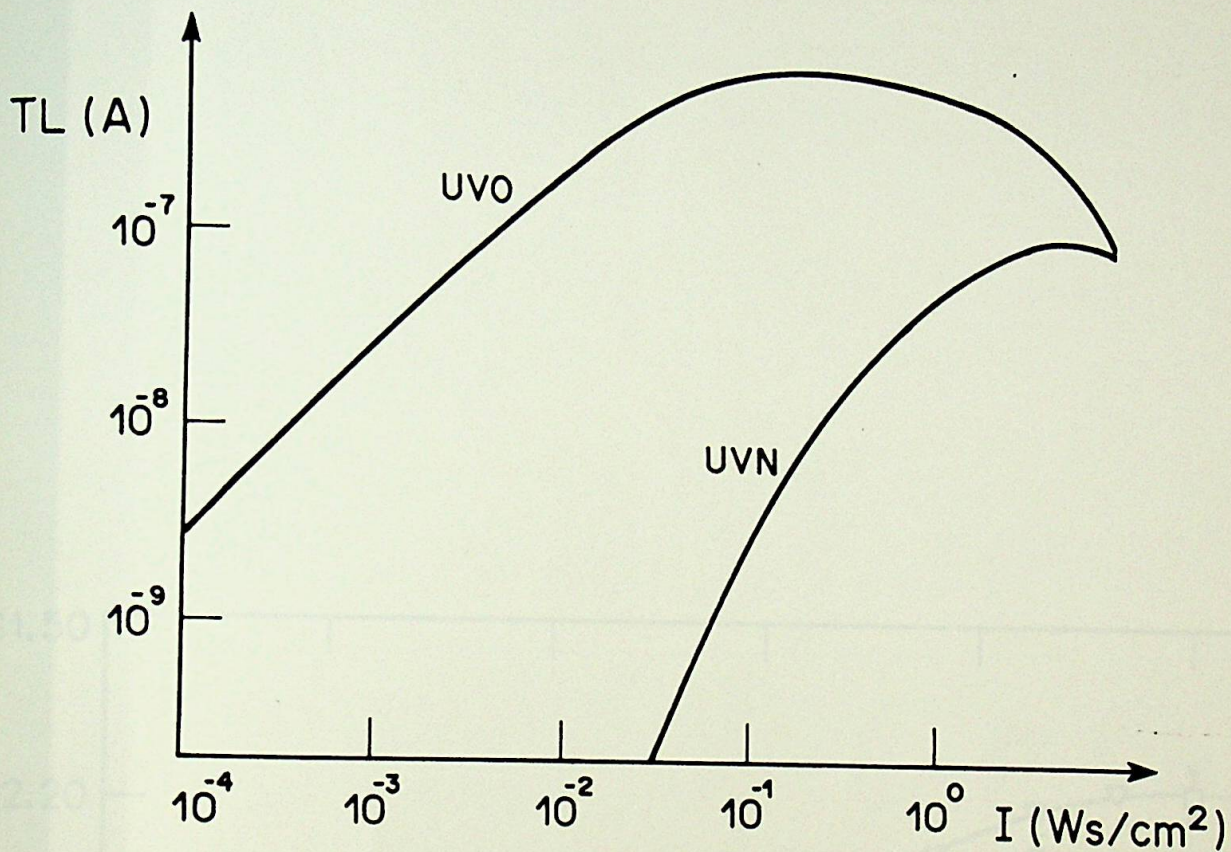


FIG-23 CONTRIBUIÇÃO DO TERMO RECAPTURADA UVN, $\lambda=250\text{nm}$ (LAS).

III.1.1 PREENCHIMENTO DO PICO RASO

Para AZ1-400 e AZ2-400, o ajuste da resposta TL, do pico raso (pico III considerado como principal), permitiu estimar os parâmetros α_{pi} , B_R , α_R , N_{op} , B_P e X , da tabela I, representados pelas figuras 24 e 25.

TABELA I

CaF₂:nat Pico III $\lambda = 365\text{nm}$

Amostra	σ (eV)	N_{op} (C)	α_{po} (cm ² /W.s)	X	B_R (cm ² /W.s)	B_P (cm ² /W.s)	α_R (cm ² /W.s)	$\alpha_p(\epsilon_0')$ (cm ² /W.s)	ϵ_0 (eV)
AZ1-400	0.07	2.5×10^{-6}	6.55×10^{-2}	82	21.24	0.72	34	38	2.04
AZ2-400	0.07	4.5×10^{-8}	0.005	77	99.97	1.8×10^{-2}	82	3.8	2.04

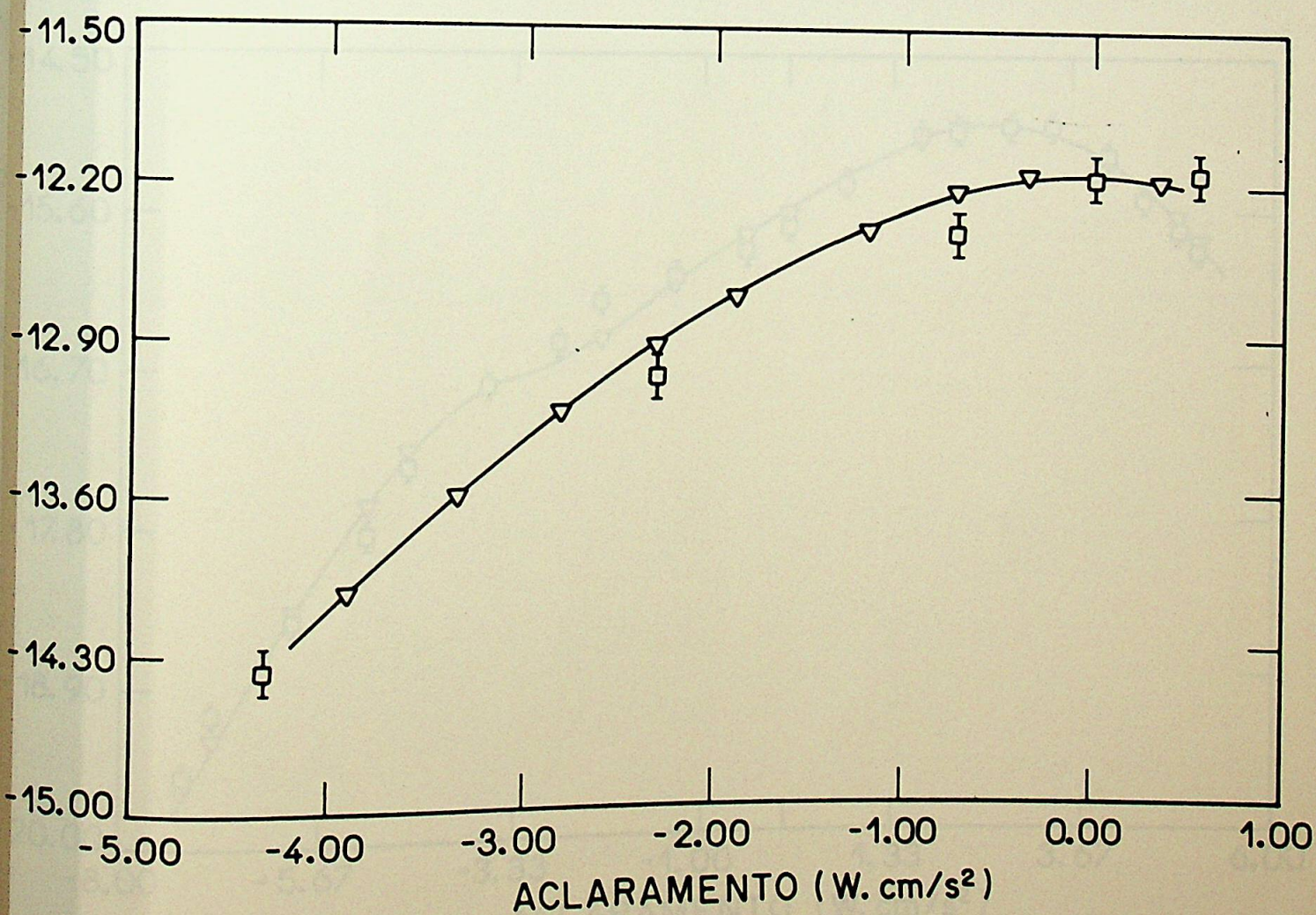


FIG-24 PREENCHIMENTO DO PICO RASO AZI-400 $\lambda = 365\text{nm}$

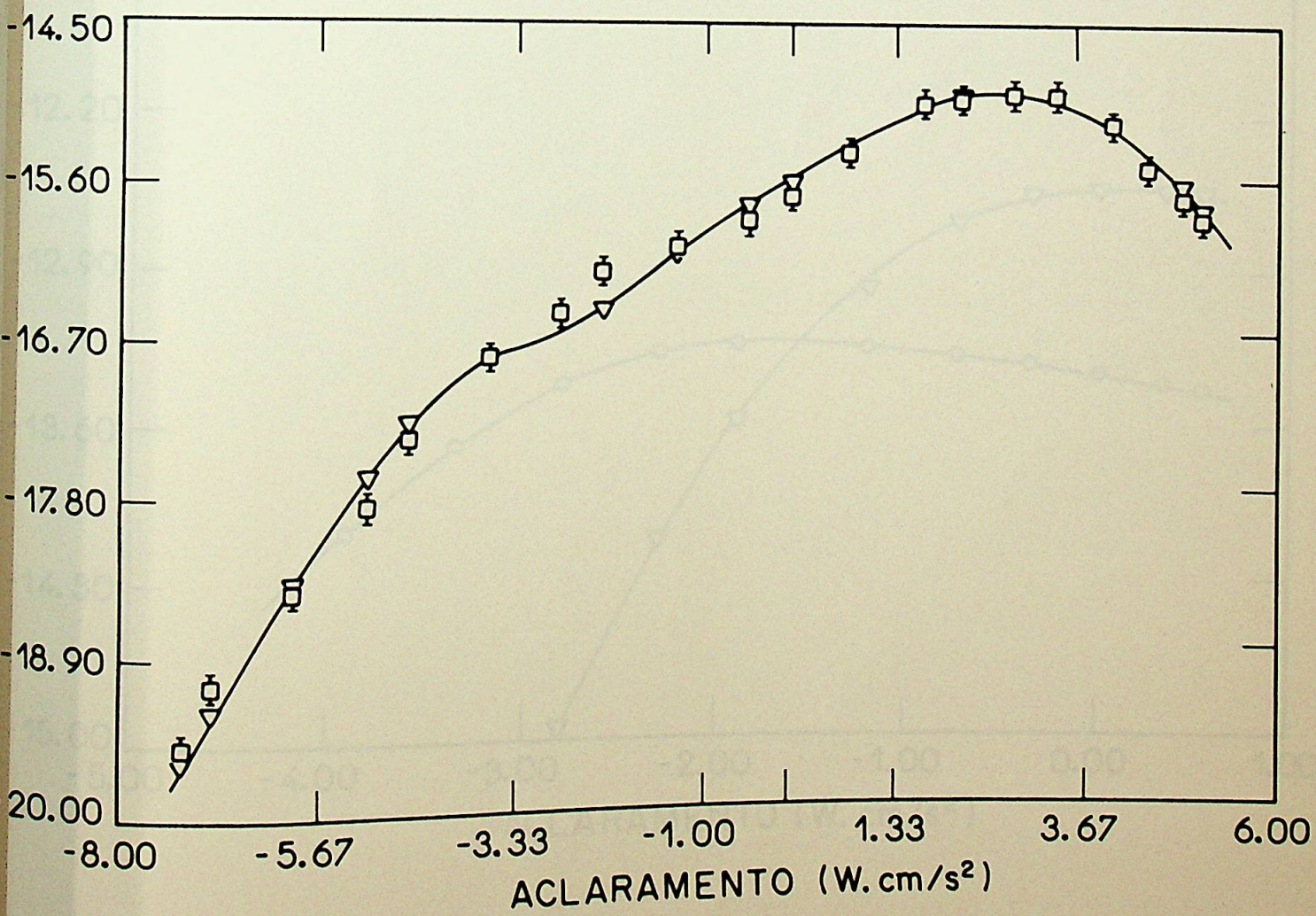


FIG-25 PREENCHIMENTO DO PICO RASO AZ2-400 $\lambda = 365nm$

Note-se a contribuição dos termos contínuo e recaptura, figuras 26 e 27.

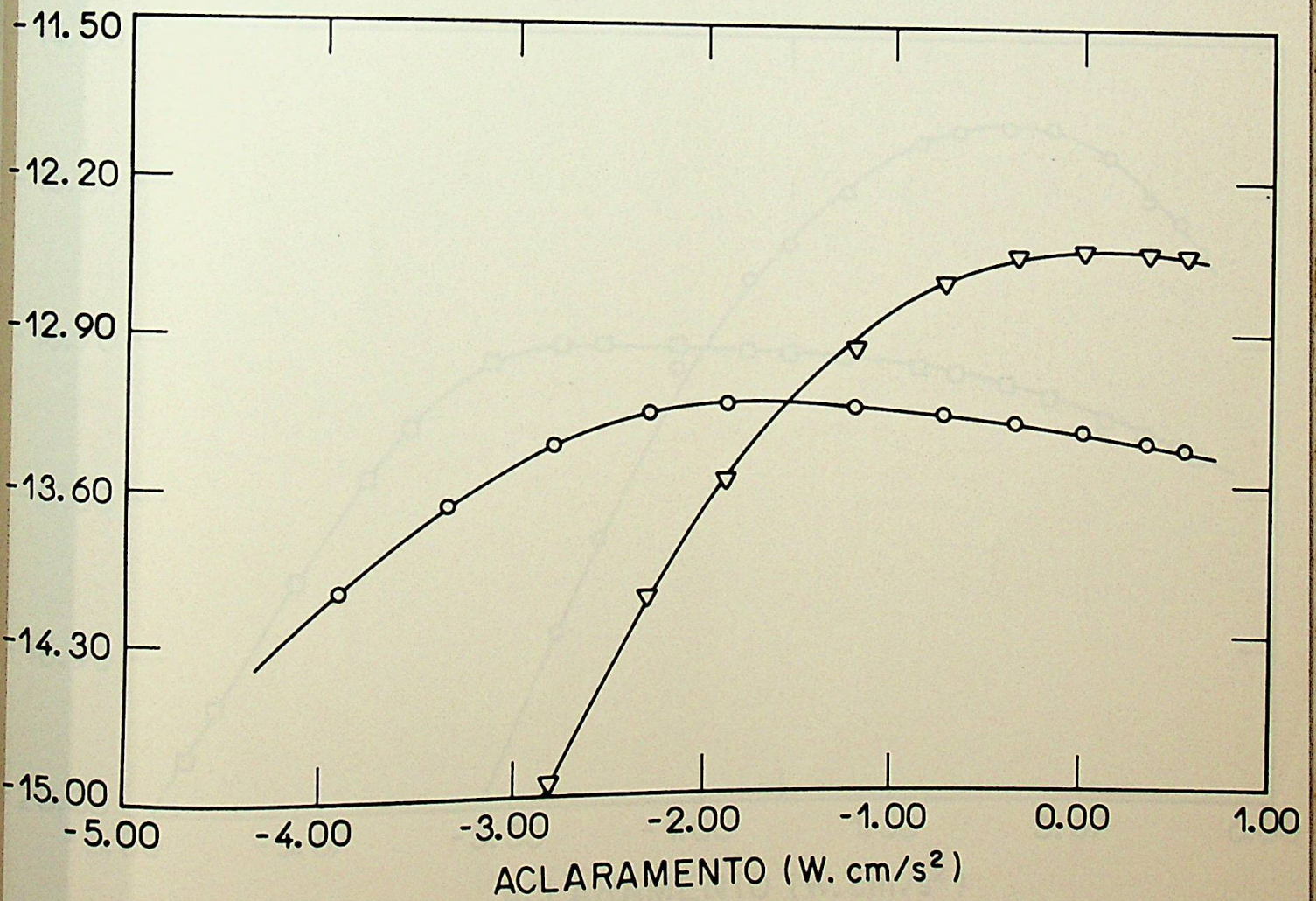


FIG-26 CONTRIBUIÇÃO DOS TERMOS CONTÍNUO E RECAPTURA
AZ1-400 $\lambda = 365nm$

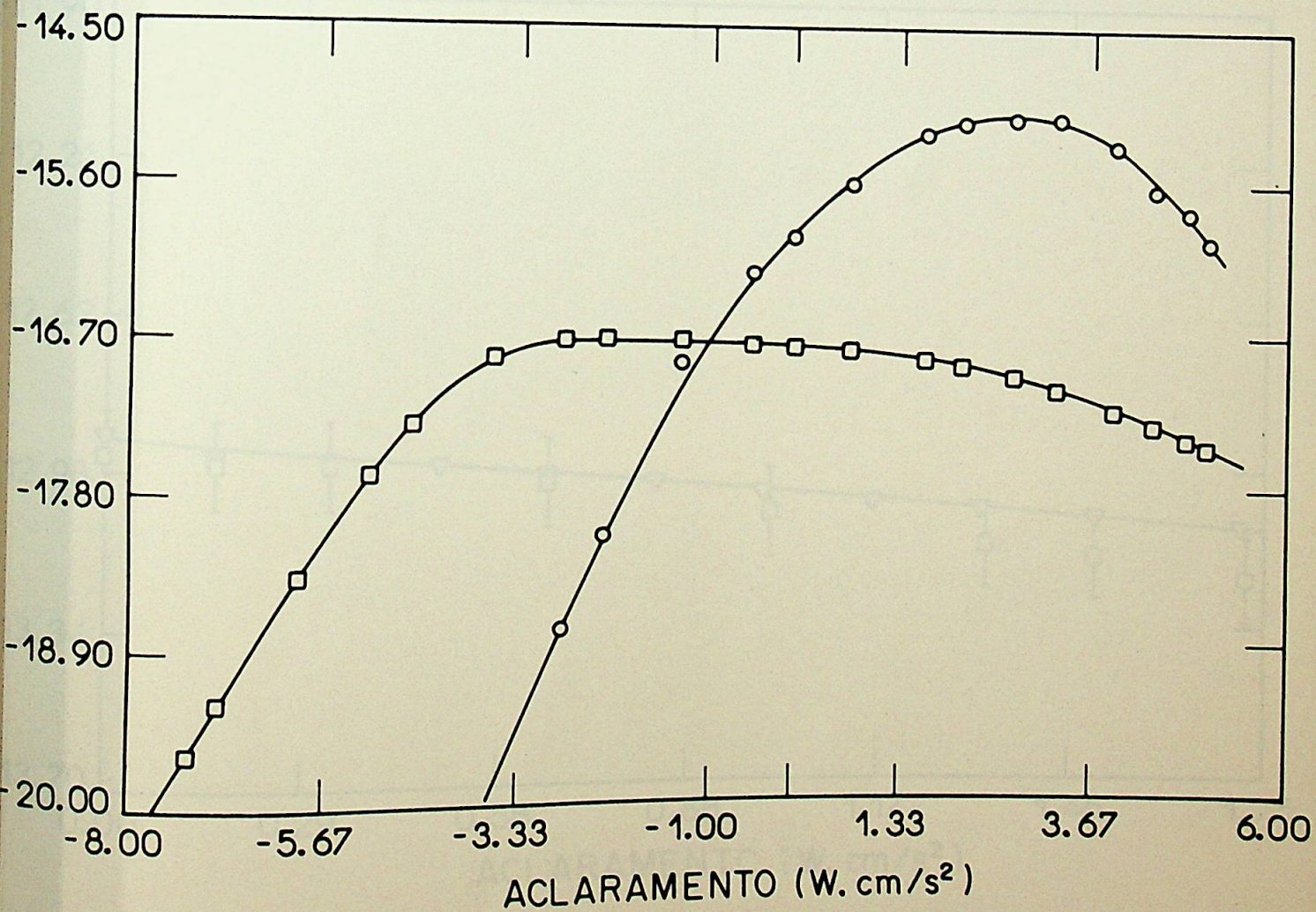


FIG-27 CONTRIBUIÇÃO DOS TERMOS CONTÍNUO E RECAPTURA
 AZ2-400 $\lambda=365\text{nm}$

333.2 DECAIMENTO DO PICO RESIDUAL

Para AZ1-400 e AZ2-400, com $\lambda = 365\text{nm}$, o pico residual (pico VJ para CaF_2), permitiu estimar os parâmetros β_p , β_R , α_R e $\alpha^{(E_0)}$ representados pelas figuras 28 e 29.

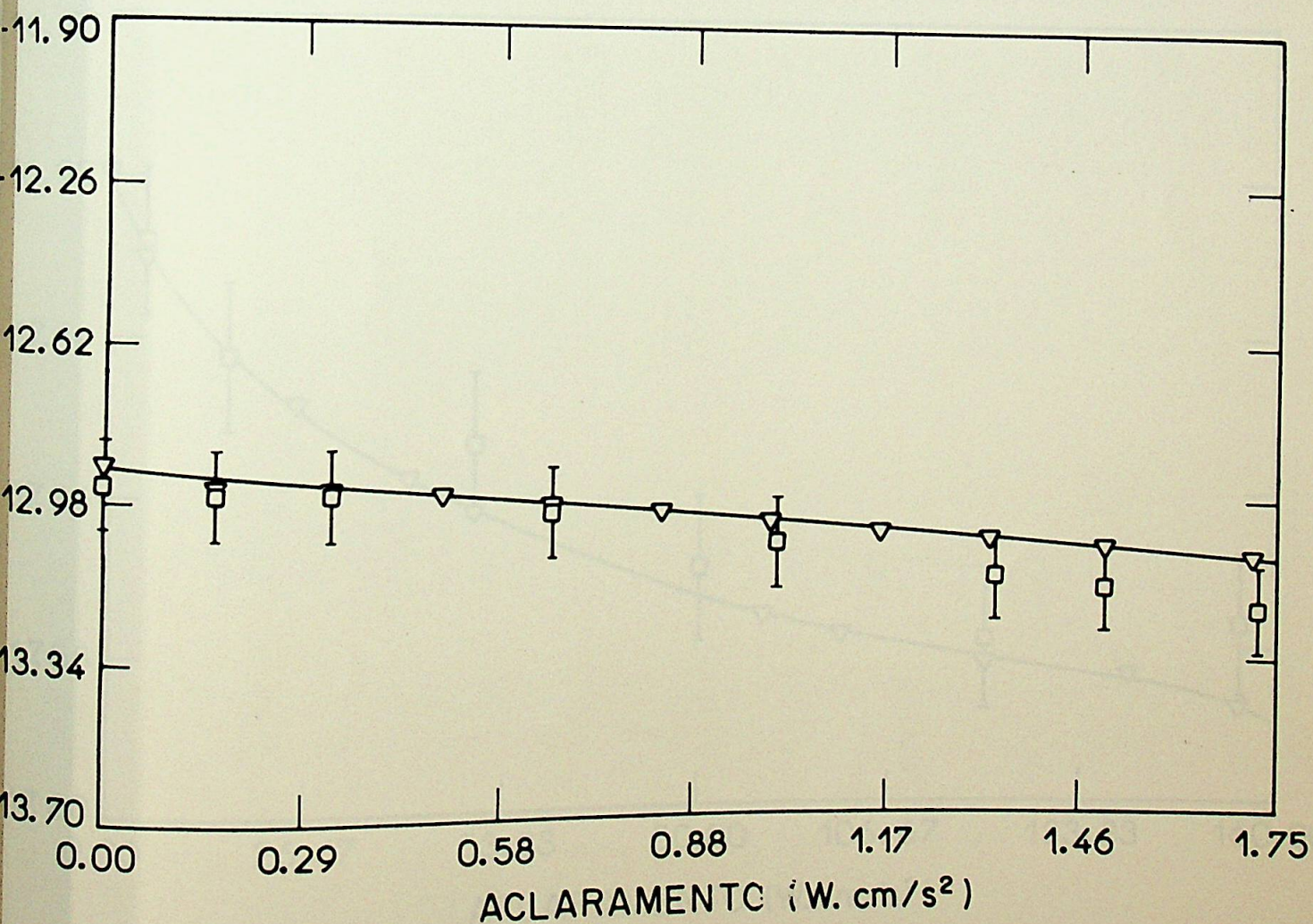


FIG-28 DECAIMENTO DO PICO RESIDUAL (VJ)
AZ1-400 $\lambda = 365\text{nm}$ TABELA J

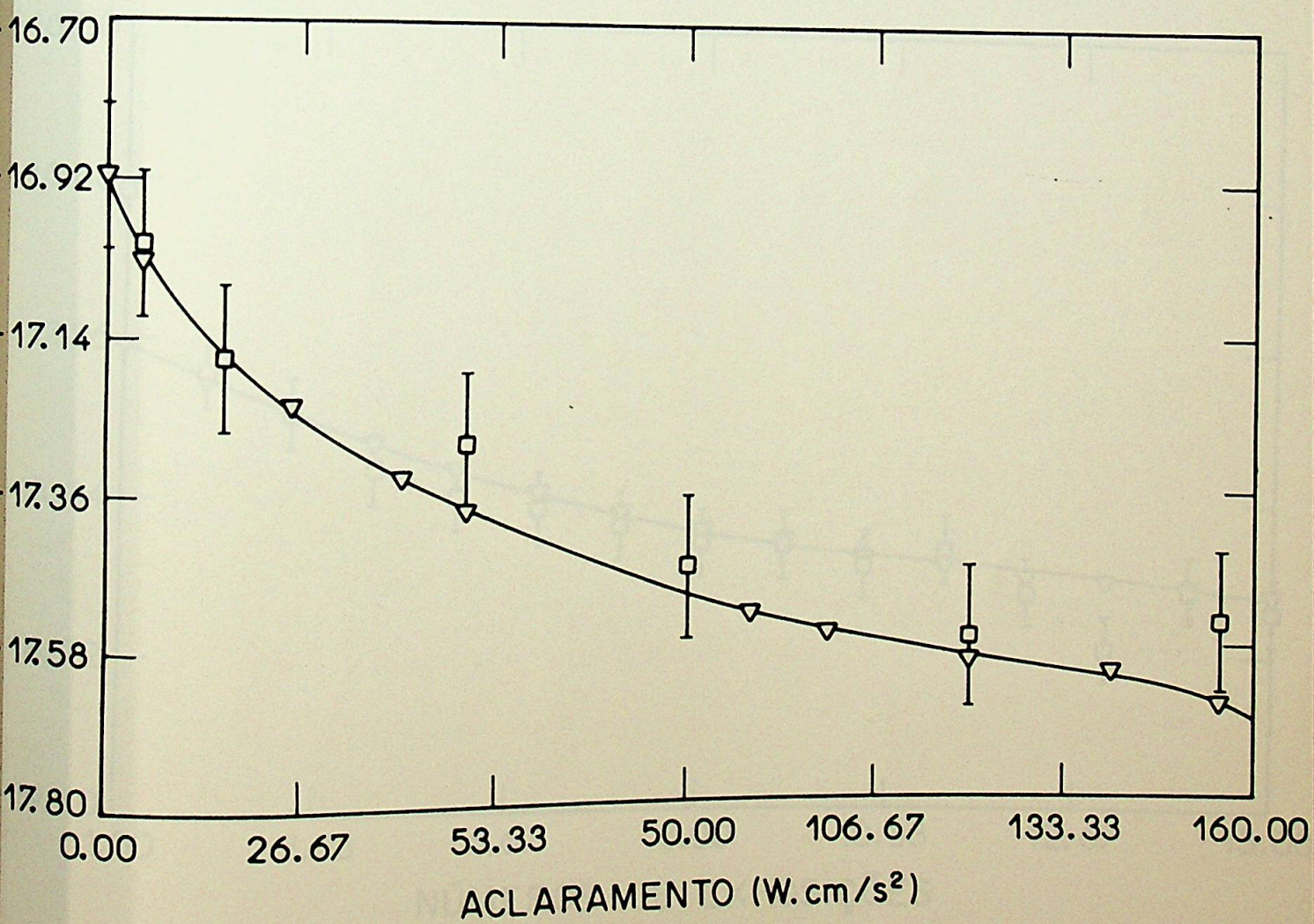


FIG-29 DECAJMENTO DO PICO RESIDUAL (VJ)
 AZ2-400 $\lambda = 365\text{nm}$ TABELA 7

3.3 EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS

Com os parâmetros da tabela 1, teremos, representados os decaimentos sucessivos, através das figuras 30 e 31.

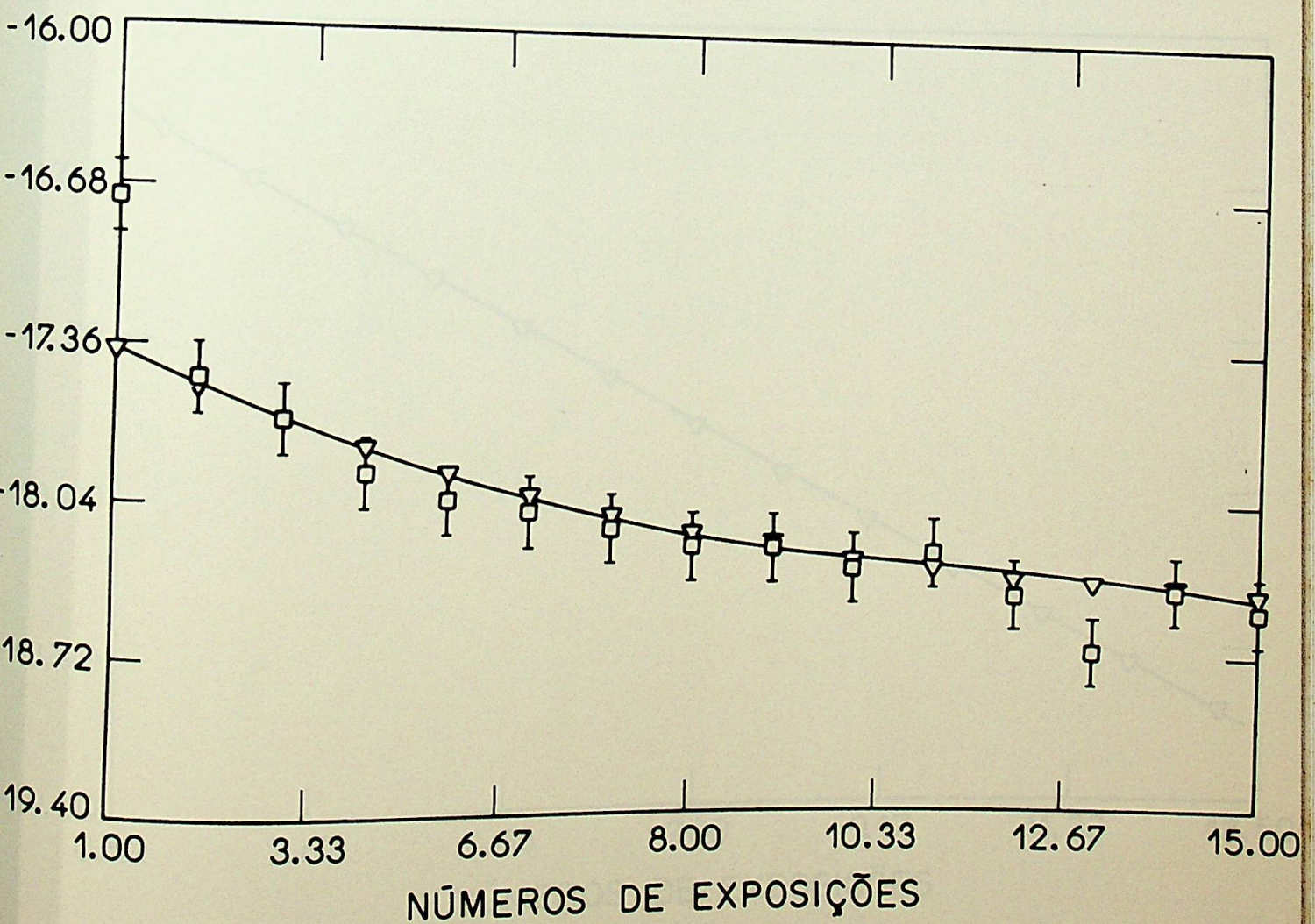


FIG-30 EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS
AZ1-400 $\lambda = 365\text{nm}$ TABELA 1

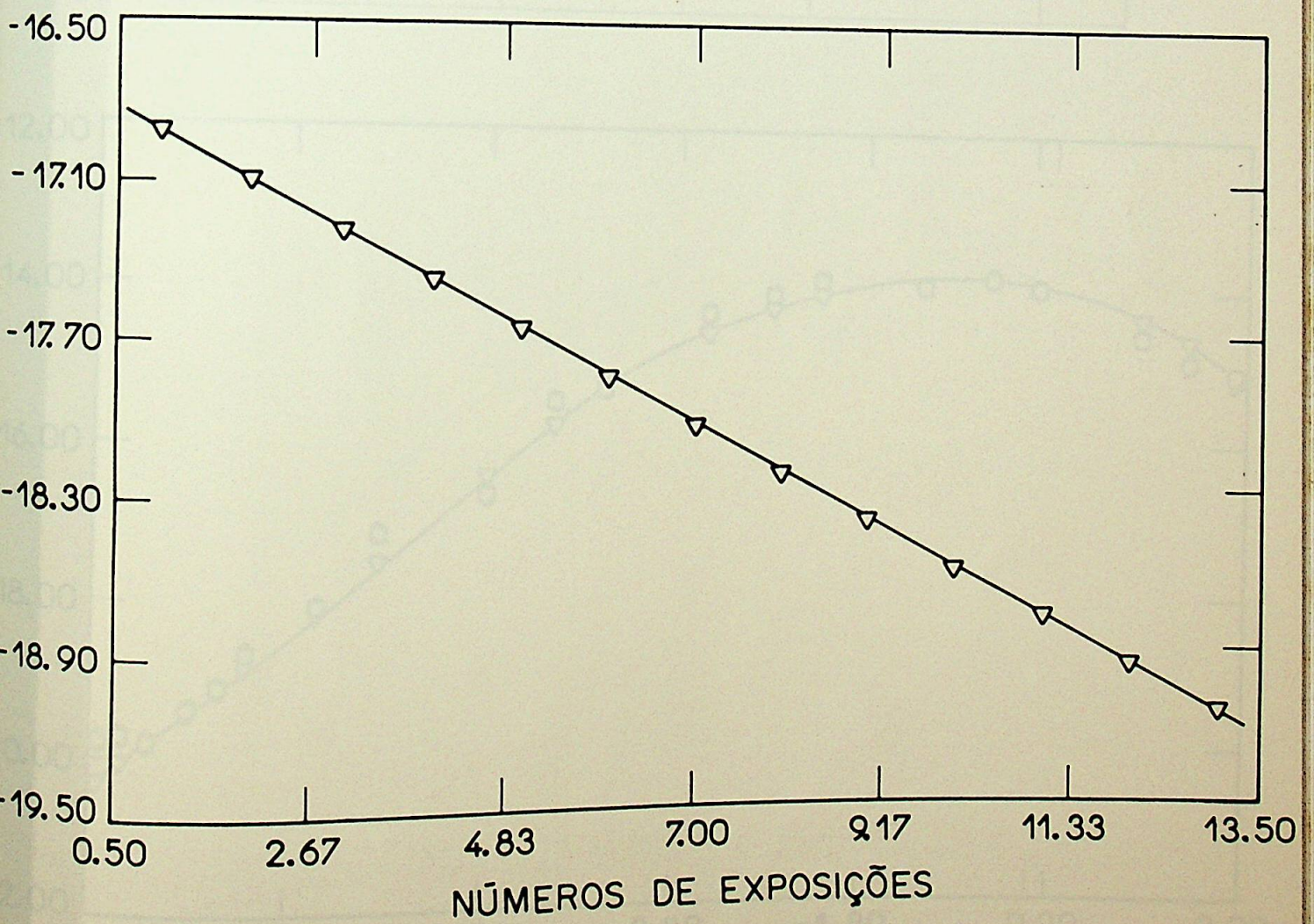


FIG-31 EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS
 AZ2-400 $\lambda = 365\text{nm}$ TABELA 7

Para a luz de 250nm, segundo os parametros da tabela 33, o preenchimento do pico raso (333), representado pela figura 32.

TABELA 33

CaF₂:nat Pico III = 250nm

Amostra	σ	N_{op} (C)	α_{po} (cm ² /W.s)	X	B_R (cm ² /W.s)	B_P (cm ² /W.s)	α_R (cm ² /W.s)	$\alpha_P(\epsilon_1)$ (cm ² /W.s ⁰)	ϵ_0 (ev)
AZ1-400	N Ã O P O S S U I E X P E R I M E N T A I S								
Az2-400	0.07	4.5×10^{-8}	0.32	53	556.2	1.788×10^{-3}	38	6.3	2.04
									2.04

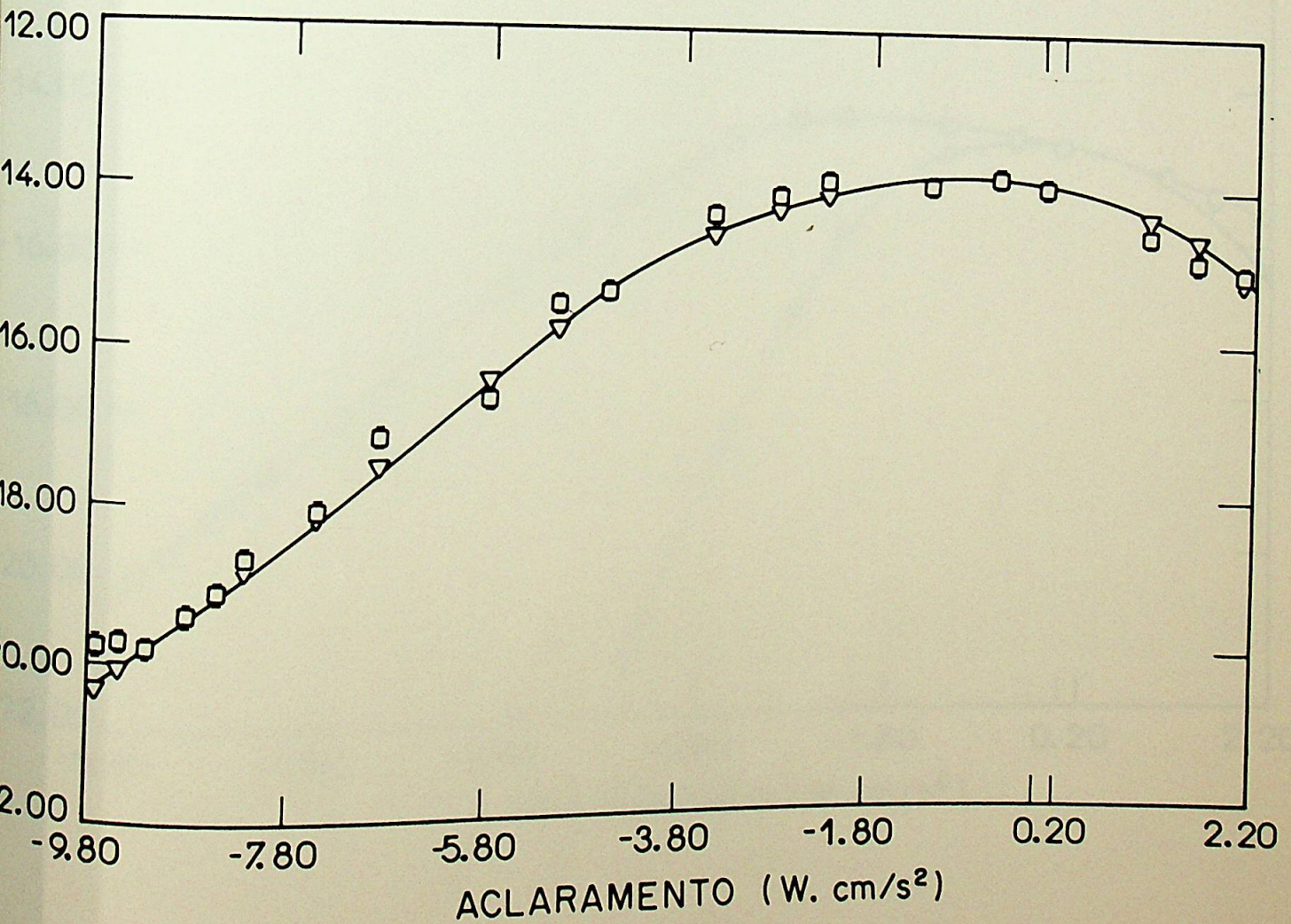


FIG-32 PREENCHIMENTO DO PICO RASO
AZ2-400 $\lambda=250nm$ TABELA 33

onde a figura 33 representa a contribuição dos termos contínuo e recaptura.

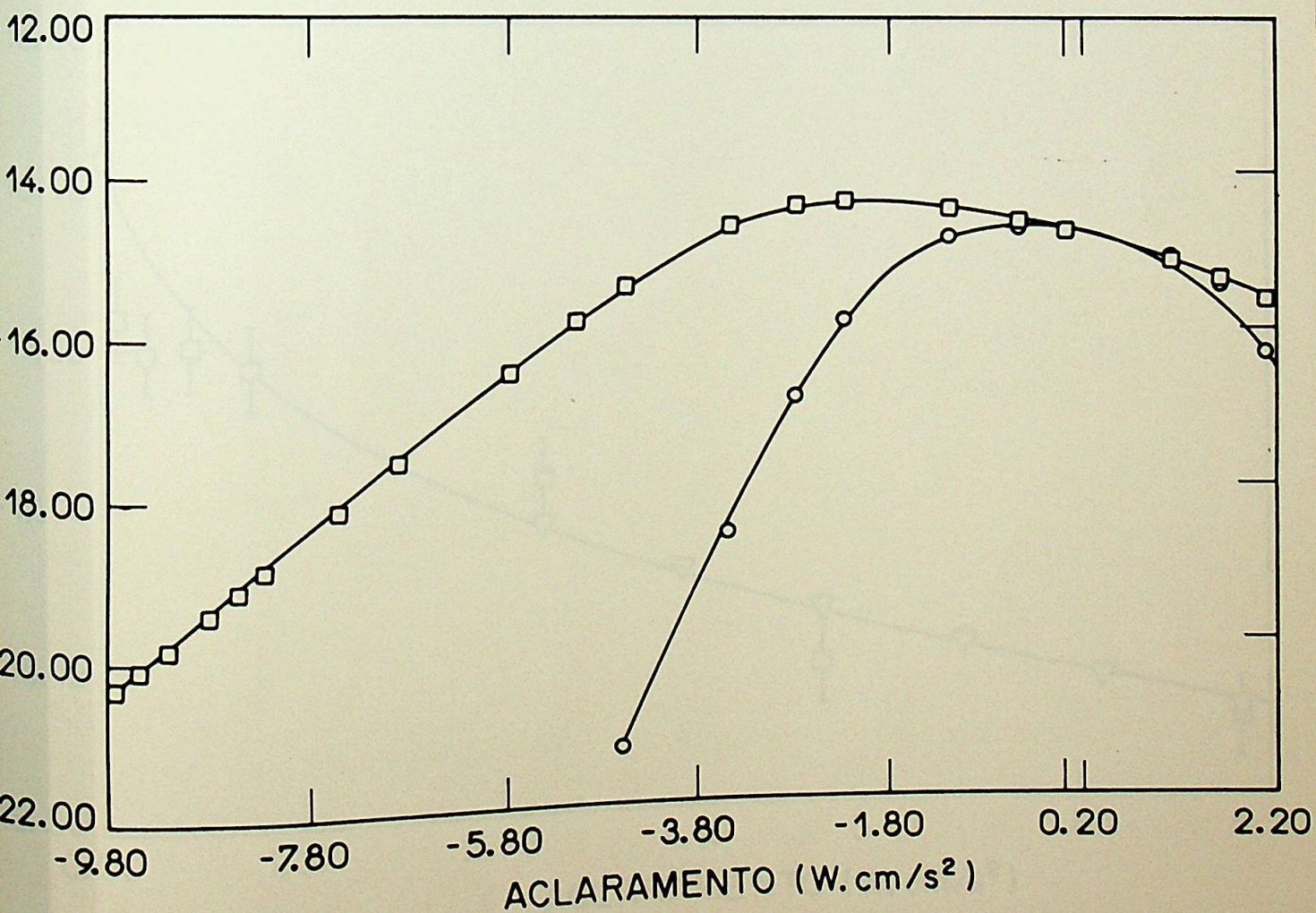


FIG-33 CONTRIBUIÇÃO DOS TERMOS CONTÍNUO E RECAPTURA
AZ2-400 $\lambda = 250\text{nm}$ TABELA 11

Tendo, o decaimento do pico residual, segundo os parâmetros da tabela 17, representado pela figura 34.

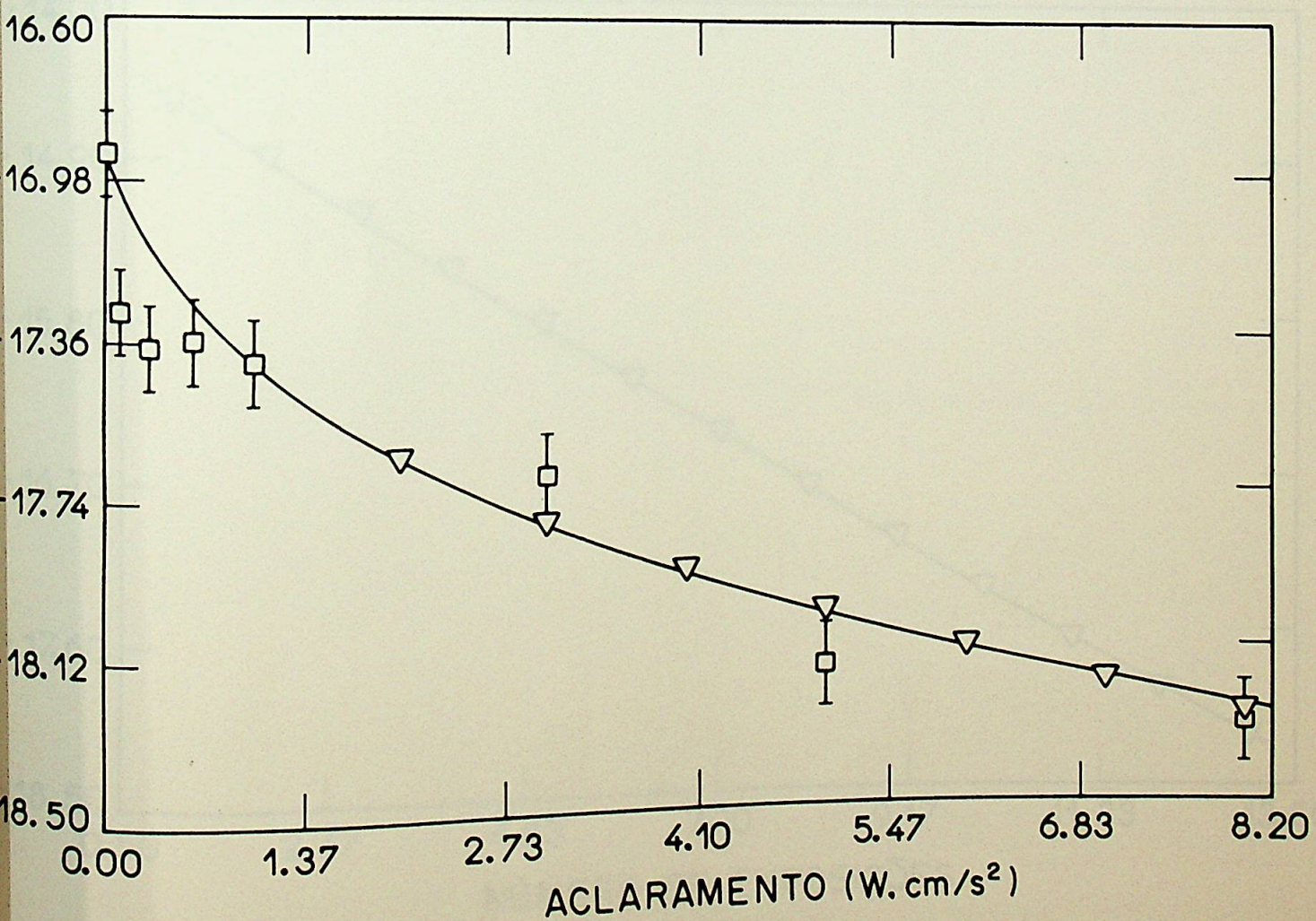


FIG-34 DECAIMENTO DO PICO RESIDUAL
AZ2-400 $\lambda = 250\text{nm}$ TABELA 17

Com os parâmetros determinados pelo preenchimento do pico raso e decaimento do pico residual (tabela 11) ,teremos o decaimento sucessivo representado pela figura 35.

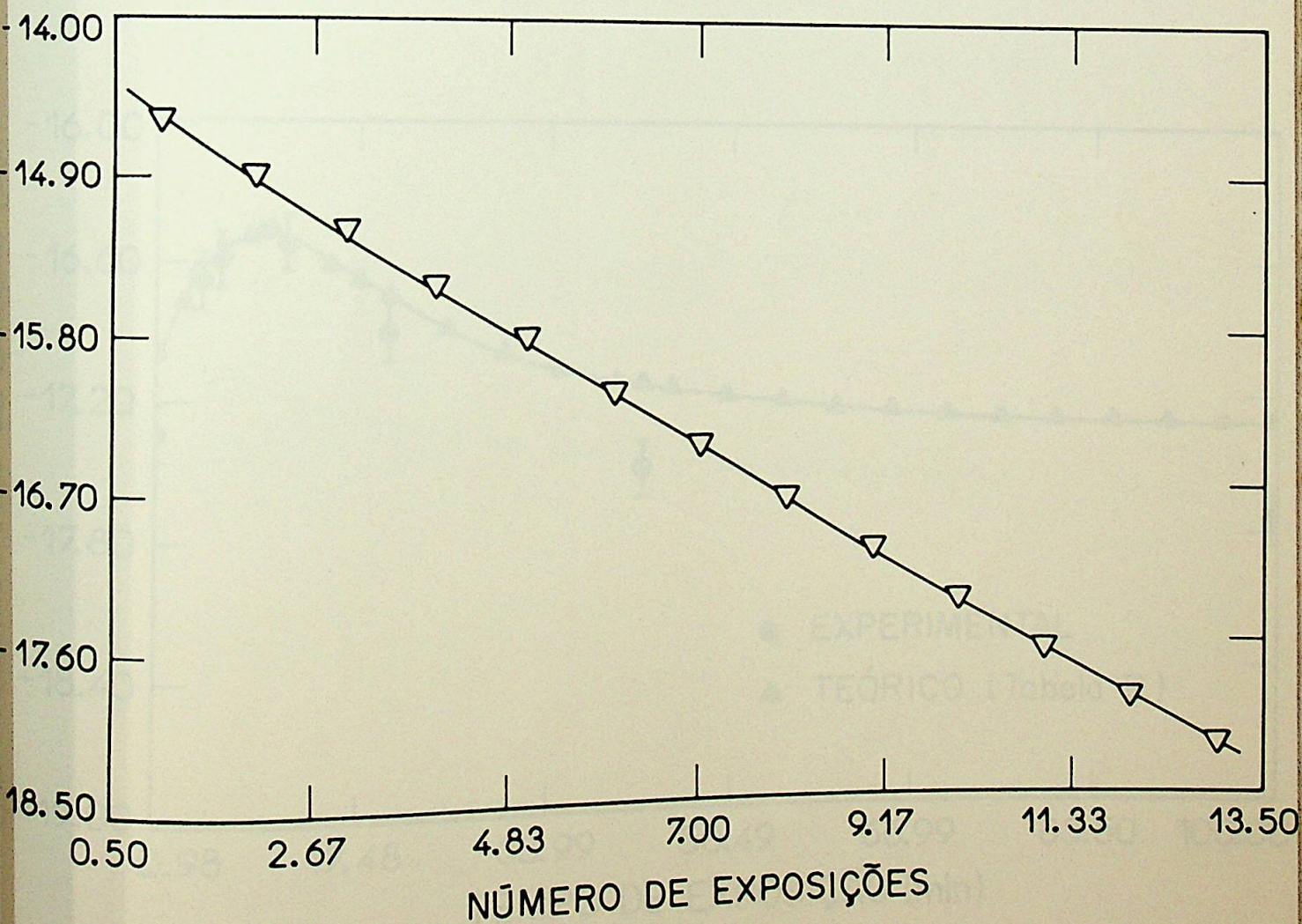


FIG-35 EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS
AZ2-400 $\lambda = 250\text{nm}$ TABELA 11

111.2 APLICAÇÃO DO MODELO AO FLUORETO DE LÍTHIO.

Foram considerados os dados experimentais relativos ao trabalho de Sunta et al. ⁽⁴²⁾ em LiF para 250nm.

Foi considerado o pico V como sendo o principal, embora os demais possam contribuir para a recaptura, sendo o pico residual o pico X.

A Fig-36 representa o preenchimento do pico raso (V), segundo os parâmetros da tabela 111.

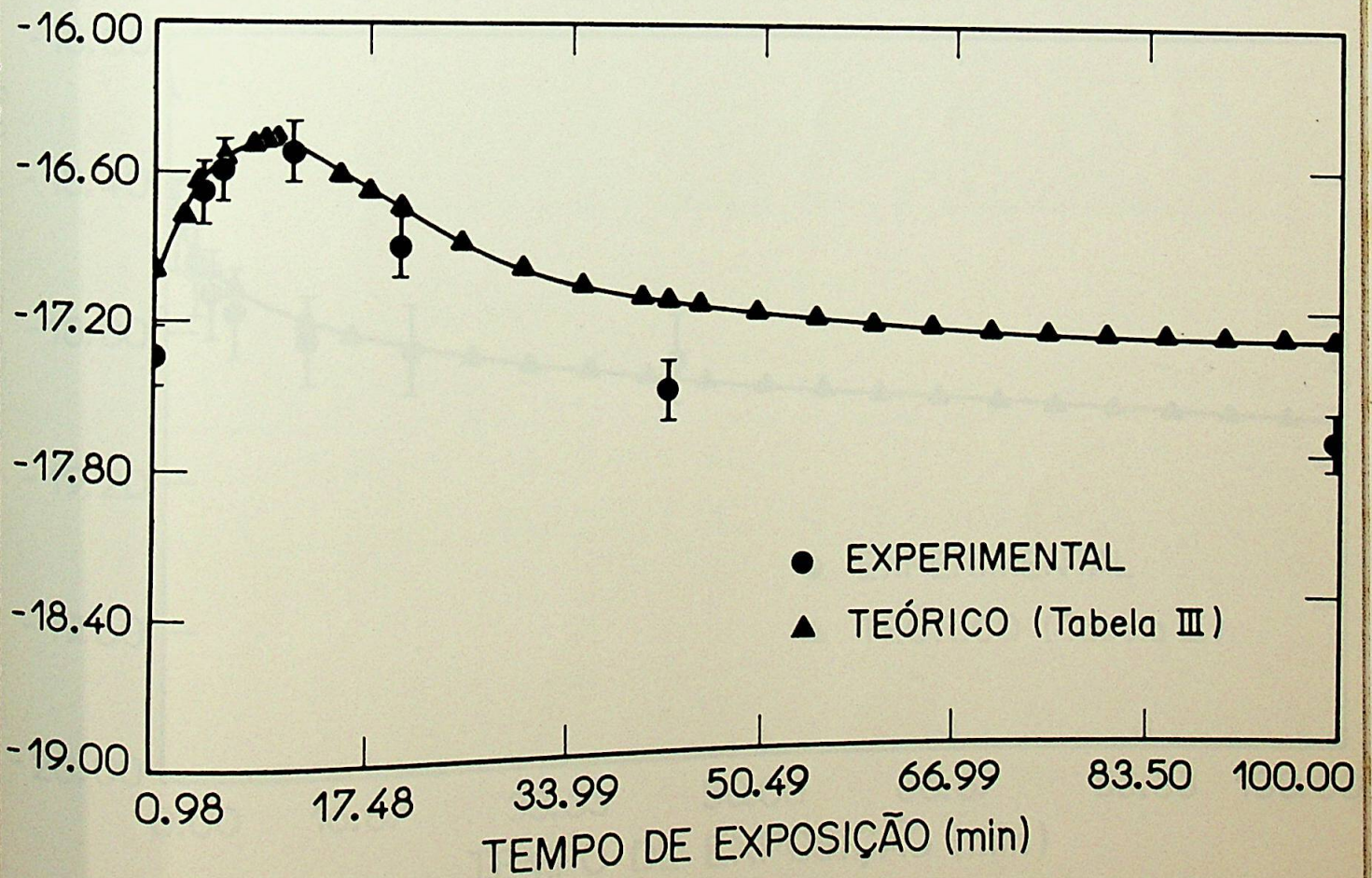


FIG-36 PREENCHIMENTO DO PICO RASO

LiF $\lambda = 250\text{nm}$

TABELA III

LiF Pico V e Pico residual x $\lambda=250\text{nm}$

Amostra	σ (eV)	N_{op} (C)	α_{ov} ($\text{cm}^2/\text{W.s}$)	x	B_r ($\text{cm}^2/\text{W.s}$)	B_p ($\text{cm}^2/\text{W.s}$)	α_r ($\text{cm}^2/\text{W.s}$)	$\alpha_p(\epsilon_0)$ ($\text{cm}^2/\text{W.s}$)	ϵ_0 (eV)
LiF	0.15	1.5E-08	0.03	75	16.12	4.8E-03	5	1.5	1.95

O ajuste do decaimento do pico residual (X), é representado pela Fig-37, com os parâmetros da tabela III.

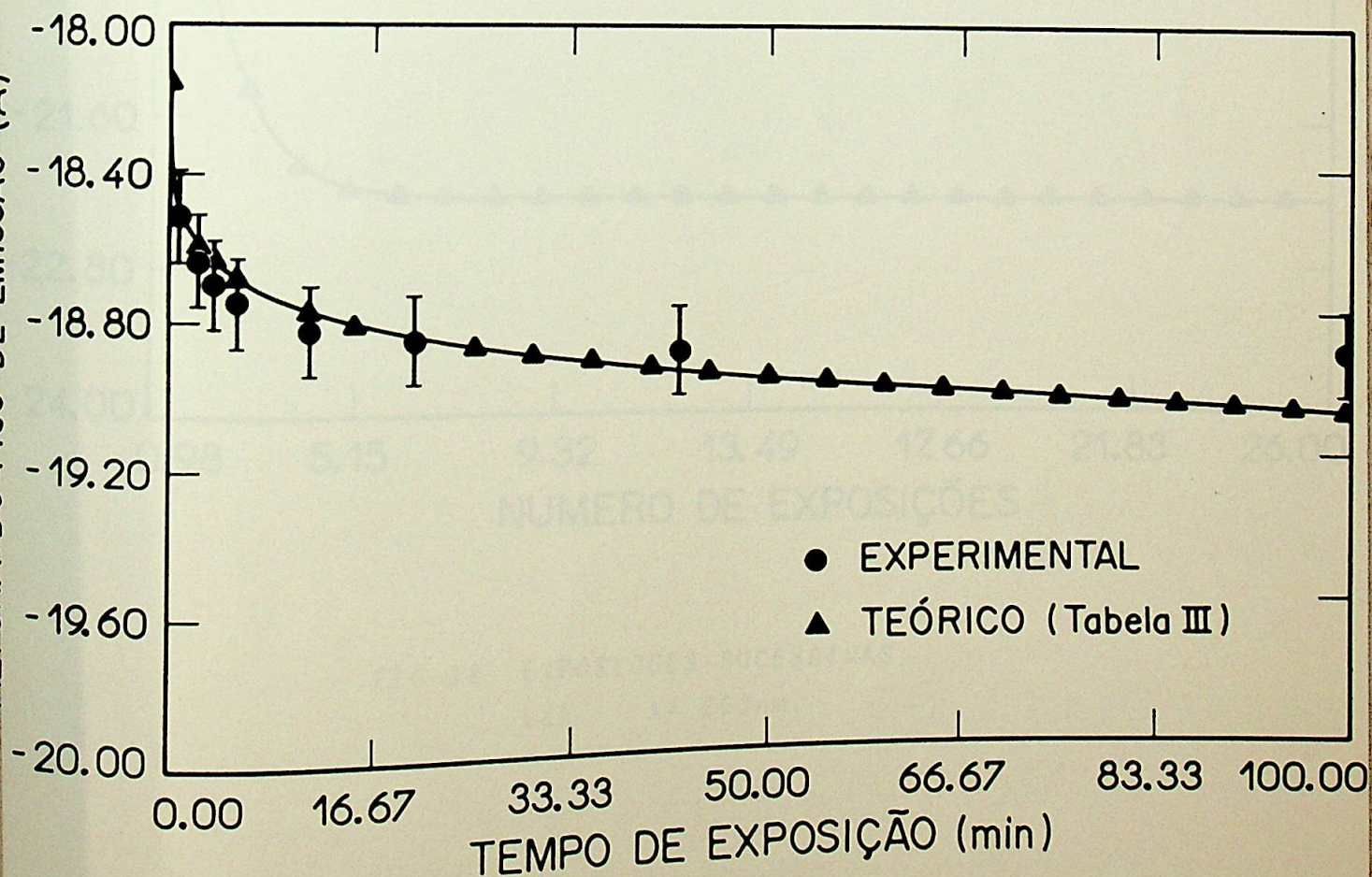


FIG-37 DECAIMENTO DO PICO RESIDUAL,

LiF $\lambda=250\text{nm}$.

Com os parâmetros determinados pelos ajustes simultâneos do preenchimento do pico raso e decaimento do pico residual, dados pela tabela III, consegue-se o decaimento sucessivo, representado pela Fig-38.

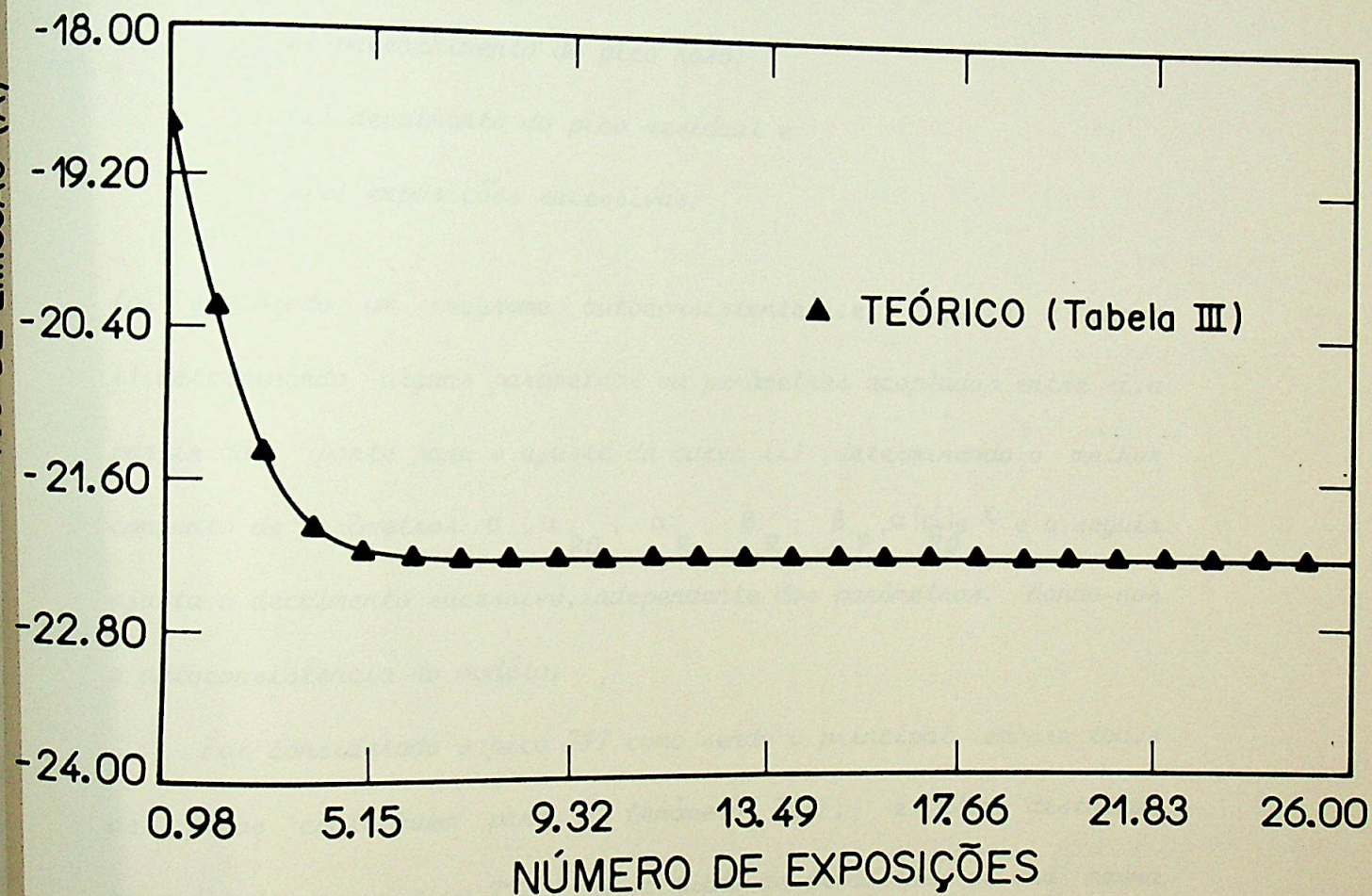


FIG-38 EXPOSIÇÕES SUCESSIVAS;
L_iF $\lambda = 250\text{nm}$.

CAPÍTULO IV

IV.1 COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Para a aplicação do modelo matemático, onde acoplam-se o modelo contínuo e o termo recaptura, com intuito de ajustar, simultaneamente, os dados experimentais correspondentes às três experiências:

- i) preenchimento do pico raso;
- ii) decaimento do pico residual e
- iii) exposições sucessivas;

foi elaborado um programa autoconsistente, i.e. ajusta a curva i), determinando alguns parâmetros ou parâmetros acoplados entre si, a partir daí, parte para o ajuste da curva ii), determinando o melhor conjunto de parâmetros σ , α_{P0} , α_R , β_R , β_P , $\alpha(\epsilon_0)$ e α_{P0}^X e a seguir ajusta o decaimento sucessivo, independente dos parâmetros, dando-nos a autoconsistência do modelo.

Foi considerado o pico III como sendo o principal, embora todos os picos contribuem para o fenômeno TLFT; e além disto, foi considerado que o pico III é constituído de armadilhas de uma mesma energia $N_R(\mathcal{I}) = N_R(\mathcal{I}) (\mathcal{E} - \mathcal{E}')$.

Foi feito um ajuste antecipado da curva de $N_R(\mathcal{I})$, como sendo uma soma de exponenciais, facilitando assim, a integração analítica.

Para AZ2-400 ajustaram as três experiências, somente para $\lambda = 365\text{nm}$, devido não haver dados experimentais para $\lambda = 250\text{nm}$.

Para AZ2-400, ajustaram-se as experiências para $\lambda=365\text{nm}$ e $\lambda=250\text{nm}$, sendo a relação entre as probabilidades de recaptura dada por:

$$P_{365}^B = 10 P_{250}^B$$

Note-se a importância do termo recaptura para $\lambda=365\text{nm}$.

Para o Fluoreto de Lítio, ajustaram-se os dados para 250nm, pelo fato de não encontrar na literatura dados experimentais correspondentes a 365nm; mesmo assim, percebe-se que P_{365}^B é pequeno.

Os erros envolvidos nas determinações dos parâmetros devem-se, em parte, ao número pequeno de dados experimentais.

Neste trabalho, foi considerada a fototransferência para o pico III na fluorita e para pico V no fluoreto de Lítio. Na realidade, a fototransferência se dá simultaneamente para outros picos vazios. Se houver competição, se esta for um fator importante, será necessário introduzir conexão no presente cálculo. Essa análise ficará para um trabalho futuro.

IV.1 SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS

- i) Aplicar o modelo contínuo-recaptura a outros materiais (BeO, CaCO₃, etc.);
- ii) Considerar as armadilhas rasas, também, como constituídas de uma distribuição contínua de energias;
- iii) Verificar a dependência do parâmetro X com λ ;
- iv) Verificar a dependência das probabilidades com λ ;
- v) Ajustar simultaneamente o decaimento do pico residual e o preenchimento de todos os picos rasos, já que todos estão envolvidos no fenômeno TLFT.

IV.2 REFERENCJAS

- 1 - Oldenberg, H. (1705) *Phil. Trans.* ----- 3, 345.
- 2 - Du Fay, C.F. (1726) *Hist. de l'Acad. Roy. de Sci. de Paris*, 1, 726, 50.
- 3 - Du Fay, C. F. (1728) *Hist. de l'Acad. Roy. de Sci. de Paris*, 1735, 347.
- 4 - Wiedemann, E. & Schmidt, G.C. (1895). *Ann. Phys. Chem. Neue Folge*, 54, 604.
- 5- Becker, K. (1974). *Health Phys.* , 27, 321.
- 6- Trowbridge, J. & Burbank, J. E. (1898). *Ann. J. Sci. Ser.* 4, 5, 55.
- 7- Curie, M. (1904) *Radioactive Substances* (Tradução inglesa da tese de doutoramento apresentada à Faculte de Sciences, Paris).
Greenwood Press, Westpoint, 1961.
- 8- Morse, H.W. (1905). *Astrophys. J.* 21, 410.
- 9- Lind, S.C. & Bardwell D.C. (1928), *J. Franklin Inst.* 196, 357.
- 10- Wick, F.G. (1924) . *Phys. Rev.* 24, 272.
- 11- Wick, F.G. & Gleason, J.M. (1924). *J. Opt. Soc. Am.* 9, 639.
- 12- Wick, F.G. & Slattery, M.K. (1927). *J. Opt. Soc. Am.* 14, 125.
- 13- Wick, F.G. & Slattery, M.K. (1928).. *Opt. Soc. Am.* 16, 398
- 14- Urbach, F. (1930). *Wiener Ber.* 139, 363
- 15- Randall, J.T. & Wilkins, M.H.F. (1945), *Proc. Roy. Soc. Lond.* 184, 366
- 16- Randall, J.T. & Wilkins, M.H.F. (1945) , *Proc. Roy. Soc. Lond.* 184, 390

- 17- Garlick, G.F.J. & Gibson, A.F. (1948), *Proc. Phys. Soc.*, 96, 90
- 18- Daniels, F. (1950). *Report on 4th. Symp. on Chemical Physics and Radiation Dosimetry, part I, Edgewood, Md; Army Chemical Center*, p. 148
- 19- Para as principais bibliografias, veja as referencias listadas nos seguintes livros:
- 19.1- *Thermoluminescent Dosimetry*, J.R. Cameron, N. Suntharalingam e G.N. Kenney, *The University of Wisconsin Press, Madison* (1968).
- 19.2- *Solid State Dosimetry*, K. Becker, *CRC Press, Cheveland, Ohio* (1973)
- 19.3- *Applied Thermoluminescence Dosimetry*, Ed. M. Oberhofer e A. Scharmann, *Adam Higer Ltd., Bristol* (1979)
- 19.4- *Thermoluminescence of Solids*, S.W.S. Mckeever, *Cambridge University Press, Cambridge* (1985)
- 19.5- *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry*, Horowitz, Y.S., vol. I (1983).
- 20- Seitz, F. (1940), *Modern theory of Solids*, *Mc Graw Hill, N. York*
- 21- Mott, N.F. & Gurney, R.W. (1948), *Electronic processes in ionic crystals*, *Oxford University Press, London*
- 22- Merz, J.L. & Pershan; p.S. , (1967), *Phys. Rev.* 162, 217
- 23- Nambi, K.S.V., Bapat, V.N. & Ganguly, A.K. (1974), *J. Phys. C. Solid St. Phys* 7, 4403
- 24- Kirsh , Y. and Kristianpoller, IV, *J. Lumin.* 15, 35, (1977).
- 25- Kistianpoller , N. and Israeli, M. *On Glow Curves Obtained by*

- Ionizing and Non-Ionizing Radiation, *Phys. Stat. Sol. (b)* 47, 487 (1971); Excitonic Processes and Thermoluminescence *Phys. Rev. B2* 2175 (1970).
- 26- Bhasin, B.D. and Sasidharan, R. *Proceedings of Nat. Symp. on Thermoluminescence, Bhabha Atomic Res. Centre India*, p. 336, 1975.
- 27- Bassi, P. and Bussuoli, G., *Health Phys.* 28, 470 (1975) e 31, 179 (1976)
- 28- Surta, C.M., *Phys. Stat. Sol.* 37 K81 (1970)
- 29- Cruz, M.T., *Tese de Doutorado, JFUSP* (1972)
- 30- Okuno, E. e Watanabe, S. *UV. induced Thermoluminescence on natural calcium fluoride, Hlth Phys., New York*, 23: 377-82 (1972)
- 31- Nambi, K.S.V. and Higashimura, T. *Proc. 3rd Int. Conf. Lum. Dosim., Riso, Dinamarca*, 1107 (1971)
- 32- Surta, C.M. and Watanabe, S. *PTTL in LiF (TLD-100), Proc. 4th Int. Conf. Lum. Dos. Krakov, Polonia*, 1057 (1974)
- 33- Kathuria, S.P., Bapat, V.N. and Yanir, V.K., (1974), *Proc. 4th. Int. Conf. Lum. Dos. Kraków, Polonia vol. 3* p.1177.
- 34- P. Bassi, G. Bussuoli, L. Lembo and O. Rimondi, *PTTL and intrinsic TL for UV Dosimeter (BeO), Proc. 4th. Int. Conf. Lum. Dos. Kraków, Polonia*, 1073 (1974)
- 35- L. Hobzová, *Uv Induced TL in BeO, Proc. 4th. Int. Conf. Lum. Dos. Kraków, Polonia*, 1081 (1974)
- 36- Becker, K., *Solid State Dosimetry, CRC Press, Cleveland, Ohio, USA* p-23 (1973)

- 37- Thermoluminescent properties of natural calcium fluoride .In:
 U.S. ATOMIC ENERGY Washington , D.C. Luminescence
 dosimetry: Proc. Int. Conf. on June 21-23, 1965. Oak
 Ridge, Information, Apr. USAEC, Division of Technical 1967
 (CONF-6506371 p. 138-57.
- 38- Las, W.C., Mecanismo proposto de TL induzida pela luz UV no
 CaF natural , São Paulo, Tese de Mestrado (1975).
- 39- Okuno, E. Propriedade Termoluminescentes do Fluoreto de calcio
 natural. São Paulo, Tese de Doutorado (1971).
- 40- Las, W.C. and Watanabe, S. Mecanism of UV Induced
 Thermoluminescence in natural calcium Fluoride, Proc. 4th Int.
 Conf. Lum. Dos. , Kraków, Poland, p. 1187 (1974).
- 41- Morato, S.P., Modelo continuo para armadilhas
 termoluminescentes, São Paulo, Tese de Mestrado (1977).
- 42- Sunta, C.M., Bapat , V.N. and Kathuria, S.P., Proc. Third Int. Conf.
 Lum. Dos. Rio, Dinamarca 146 (1971).

THE END