

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA



TERMOLUMINESCÊNCIA DO LiF:Mg,Ti ENTRE 77 E 315 K

LUIZ ANTONIO RIBEIRO DA ROSA

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo para a obten
ção do Título de "Doutor em Ciências".

Orientadora: Dra. LINDA V.E. CALDAS

São Paulo
1989

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Rosa, Luiz Antonio Ribeiro da
Termoluminescência do LiF:Mg,Ti entre 77 e 315K.
São Paulo, 1989.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Ins-
tituto de Física. Instituto de Pesquisas Energéticas
e Nucleares.

Área de Concentração: Física Nuclear
Orientador: Profa. Dra. Linda V. Ehlín Caldas

Unitermos: 1.Termoluminescência; 2.Fluoreto de lí-
tico; 3.Centros de cor; 4.Baixas temperaturas.

A meu pai (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Agradeço de modo especial:

À Dra. Linda V.E. Caldeira pela oportunidade de pesquisa e pela sugestão, orientação, leitura e discussão deste trabalho;

À colega Dra. Leticia Lucente Campos Rodrigues, pelo empréstimo da bomba de vácuo HF-D5, pelo fornecimento das amostras de LiF:Mg,Ti e LiF não dopado, produzidas pelo seu grupo no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pelas sugestões e discussões durante todo o desenrolar deste trabalho e pelo incentivo que sempre procurou me passar;

Ao colega Nery Gejzuba Leite (M.Sc.), cuja ajuda foi fundamental para a montagem do sistema de medidas termoluminescentes para baixas temperaturas.

Os meus agradecimentos se estendem:

Ao colega Marcos Xavier, cujas sugestões foram bastante úteis no desenvolvimento dos sistemas de medidas;

À colega Margarida Mizue Hamada (M.Sc.), pelo empréstimo do medidor de vácuo HF;

À colega Janete Cristina G. Gaburo (B.Sc.) pelo empréstimo da bomba de vácuo Primar.

Aos colegas Maria da Penha Pereira Albuquerque (B.Sc.) e Marco Antonio Batistella (B.Sc.), pelas medidas de energia e de

tiva e exposição;

À Divisão de Instalações Radiativas (NPI) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pelo apoio técnico na utilização dos equipamentos de irradiação e medida e a todos os colegas desta Divisão;

Ao Dr. Rex Nazatê Alves, Presidente da Comissão Nacional de Energia Nuclear, que autorizou a minha transferência para o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria, nas pessoas de seu ex-Diretor Dr. Carlos Eduardo Veloso de Almeida e atual Diretora Sta. Anamélia Mendonça, pela oportunidade de transferência para o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares para desenvolver este trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente Dr. Cláudio Rodrigues, pela possibilidade de realização deste trabalho.

À minha mãe, aos meus irmãos e à minha tia Edasima pelo carinho, apoio, incentivo e compreensão durante todo o tempo dedicado a este trabalho em que estive ausente do Rio de Janeiro.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

INDICE

Pag.

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1. Considerações Gerais	1
I.2. Objetivos do Trabalho	9
CAPÍTULO II - TEORIA	12
II.1. Termoluminescência	12
II.2. O Modelo de Randall e Wilkins	14
II.3. Métodos para a Avaliação da Energia de Ativação E	16
II.3.1. Método da subida inicial	17
II.3.2. Método da forma do pico	18
II.4. Termoluminescência Fototransferida	24
II.5. Centros de Cor	24
CAPÍTULO III - TERMOLUMINESCÊNCIA E ABSORÇÃO ÓPTICA DO LiF (TLD-100) A TEMPERATURAS SUPERIORES À AMBIENTE	26

CAPÍTULO IV - TERMOLUMINESCÊNCIA NO LiF:Mg,Ti A BAI-	
XAS TEMPERATURAS	36
IV.1. O Trabalho de Townsend, Clark e Levy (20)	37
IV.2. O Trabalho de Podgoršak, Moran e Cameron (21) .	41
IV.3. O Trabalho de Cooke (22)	45
IV.4. O Trabalho de Kuila (23)	51
IV.5. O Trabalho de Jain (24,25)	54
IV.6. Considerações Gerais	58
CAPÍTULO V - ESTUDOS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO LiF (TLD-100)	
A BAIXAS TEMPERATURAS (37)	62
CAPÍTULO VI - MATERIAIS E MÉTODOS	71
VI.1. Materiais Utilizados	71
VI.2. Sistema de Irradiação	73
VI.3. Sistema de Iluminação	75
VI.4. Sistema de Recozimento	78
CAPÍTULO VII - PROJETO E DESENVOLVIMENTO DOS SISTEMAS	
DE MEDIDA	79
VII.1. Sistema para a Medida da Termoluminescência ..	79
VII.2. Sistema para a Medida do Espectro de Emissão	
Termoluminescente	86
VII.3. Sistema para as Experiências de Fototransferên	
cia e Destruição Óptica	89
CAPÍTULO VIII - RESULTADOS	91
VIII.1. Taxa de Aquecimento, Curva de Emissão TL e Re-	
produtibilidade	91

	Pág.
VIII.2. Influência do Tratamento Térmico	99
VIII.3. Curvas de Emissão TL do LiF:Mg,Ti e do LiF <u>Pu</u> ro	103
VIII.4. Dependência com a Exposição	108
VIII.5. Destruição Óptica do Centro V_K	111
VIII.6. Espectros de Emissão Termoluminescente	113
VIII.7. Fototransferência e Destruição Óptica com luz UV de 250, 310 e 360 nm	121
VIII.8. Determinação da Energia de Ativação e do Fa- tor de Frequência	132
 CAPÍTULO IX - DISCUSSÃO	 136
 CAPÍTULO X - CONCLUSÕES	 147
 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	 149
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 150

RESUMO

=====

Desenvolveu-se um sistema termoluminescente especial, para operar a partir da temperatura do nitrogênio líquido, que permite, ainda, a obtenção do espectro de emissão termoluminescente da amostra. Com o uso deste sistema, estudou-se a termoluminescência do LiF:Mg,Ti (TLD-100), irradiado a 77 K, desde a temperatura de irradiação até 315 K. Neste intervalo de temperaturas foram determinados sete picos de emissão termoluminescente em 139, 153, 194, 240, 260, 283 e 300 K. Através de experiências de variação do tratamento térmico da amostra, linearidade, fototransferência e destruição óptica, o pico de emissão termoluminescente em 139 K foi associado a centros de buracos V_k , enquanto que os demais a armadilhas de elétrons. Os sete picos de emissão termoluminescente emitem em três comprimentos de onda, 270, 300 e 420 nm, sendo que a banda de emissão em 270 nm é a mais intensa no caso dos picos de emissão termoluminescente em 139 e 153 K, sobressaindo-se as bandas de emissão em 300 e 420 nm para os demais picos de emissão termoluminescente. A banda de emissão em 270 nm foi associada a centros de recombinação para buracos liberados dos centros V_k , centros estes diferentes daqueles, normalmente, associados à banda de emissão em 420 nm. Quanto à banda de emissão em 300 nm, esta foi associada à interação entre elétrons e centros V_k . Verificou-se que os picos de emissão termoluminescente em 139,

153, 194 e 260 K obedecem à cinética de primeira ordem. As energias de ativação determinadas para estes picos foram, respectivamente, 0,26, 0,29, 0,49 e 0,82 eV.

ABSTRACT

=====

A special thermoluminescent system was developed. It is able to operate right from liquid nitrogen temperature and also permits the determination of the sample thermoluminescent emission spectrum. Using this system, the thermoluminescence displayed by 77K irradiated LiF:Mg,Ti (TLD-100), from the irradiation temperature to 315 K, was studied. In this temperature range seven glow peaks, at 139, 153, 194, 240, 260, 283 and 300 K, were determined. Based upon different annealing procedures, linearity, phototransference and optical bleaching experiments, the glow peak at 139 K was related to V_k hole centres, while the remaining glow peaks were associated to electron traps. The seven glow peaks emit at three wavelengths, namely, 270, 300 and 420 nm. The emission band at 270 nm is the most intense in the case of glow peaks at 139 and 153 K. For the remaining glow peaks, the emission bands at 300 and 420 nm are the most important ones. The emission band at 270 nm was related to the recombination of V_k holes at recombination centres other than those ones, normally, associated to the emission band at 420 nm. The emission band at 300 nm was related to the recombination of electrons and V_k centres. It was verified that the glow peaks at 139, 153, 194 and 260 K obey the first order kinetics. For these glow peaks, the determined activation energies were, respectively, 0,26, 0,29, 0,49 and 0,82 eV.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO =====

I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Alguns materiais, quando aquecidos, após serem expostos à radiação ionizante, apresentam a propriedade de emitir luz. Este fenômeno é conhecido como radiotermoluminescência, ou, simplesmente, como é mais comum, termoluminescência, e o material que o exibe é denominado material termoluminescente (TL).

O fenômeno da termoluminescência já é conhecido há bastante tempo. Em 1663 Robert Boyle já notificava à Sociedade Real, em Londres, haver observado a emissão de luz por um diamante, quando este fora aquecido no escuro(1-4). A partir de então um grande número de cientistas, alguns famosos como Henri Becquerel(1,4), passaram a trabalhar com o fenômeno e em 1904 Marie Curie observou que as propriedades TL dos cristais podiam ser restauradas expondo-os à radiação do rádio(3,4). Entre 1930 e 1940 Urbach realizou trabalhos experimentais e teóricos com termoluminescência(1-4) e em 1945 Randall e Wilkins desenvolveram um primeiro modelo que permitiu cálculos quantitativos da cinética termoluminescente(1-5).

A aplicação da termoluminescência à dosimetria das radiações ionizantes data de 1940, quando o número de trabalhadores expostos a estas radiações aumentou e foram iniciados es-

forços no sentido de se desenvolver novos tipos de dosímetros (4). Entre os pioneiros da dosimetria termoluminescente, os mais importantes foram, inquestionavelmente, Daniels, a partir de 1953, e Cameron, a partir de 1961, com suas pesquisas sobre o uso do fluoreto de lítio, LiF, como dosímetro termoluminescente (1-4).

O LiF é atualmente o material TL mais utilizado na dosimetria das radiações ionizantes. O fósforo produzido pela Harshaw Chemical Company, EUA, dopado com magnésio (Mg) e titânio (Ti), LiF:Mg,Ti, sob a denominação comercial de TLD-100, é para muitos, sinônimo de dosímetro termoluminescente. Tal aceitação do TLD-100 como dosímetro se deve à pequena dependência energética da sua resposta TL, como mostram as curvas da Figura I.1.1 (6), à estabilidade desta resposta, mesmo em condições desfavoráveis de temperatura e umidade relativa, Figura I.1.2 (7), ao amplo intervalo de utilização do dosímetro, desde 5×10^{-5} até 10^3 Gy (4), à possibilidade de utilizá-lo na dosimetria das radiações X (6), gama (6) e beta (8), bem como à possibilidade de se produzir o material sob diferentes formas geométricas (4).

O LiF:Mg,Ti ainda pode ser utilizado na dosimetria de nêutrons térmicos (9). Existem dois isótopos naturais estáveis do lítio, ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$, e a Harshaw Chemical Company, EUA, produz três tipos de dosímetros TL de LiF:Mg,Ti com as seguintes percentagens isotópicas de ${}^6\text{Li}$ (9):

Natural	— TLD-100 com 7,4% de ${}^6\text{Li}$
Enriquecido com ${}^6\text{Li}$	— TLD-600 com 95,6% de ${}^6\text{Li}$
Enriquecido com ${}^7\text{Li}$	— TLD-700 com 0,01 a 0,04% de ${}^6\text{Li}$

TLD-100 é o nome comercial do LiF:Mg,Ti adequado à dosimetria

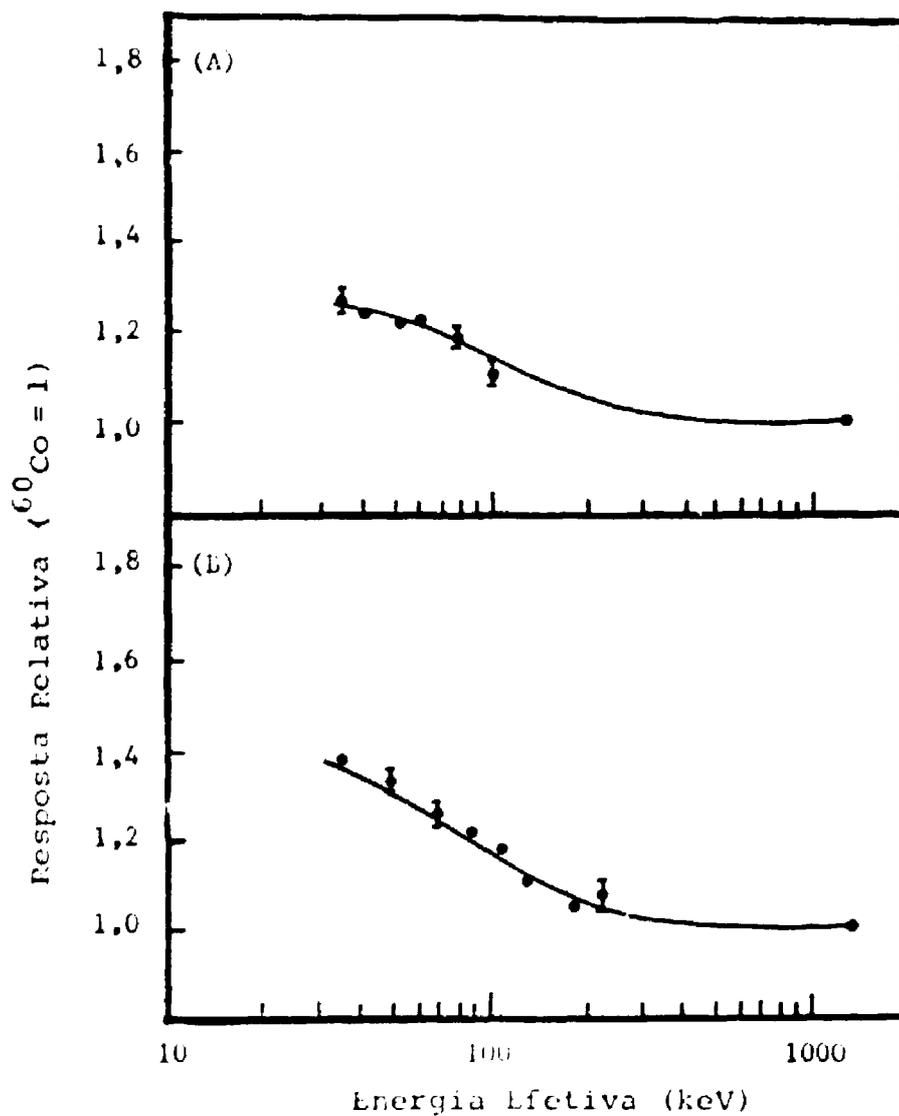


Figura 1.1.1 Curvas de dependência energética da resposta do LiF(TLD-100). (A) Curva obtida com espectros de radiação X com resolução pior que 50%. (B) Curva obtida com espectros de radiação X com resolução melhor que 40% (6).

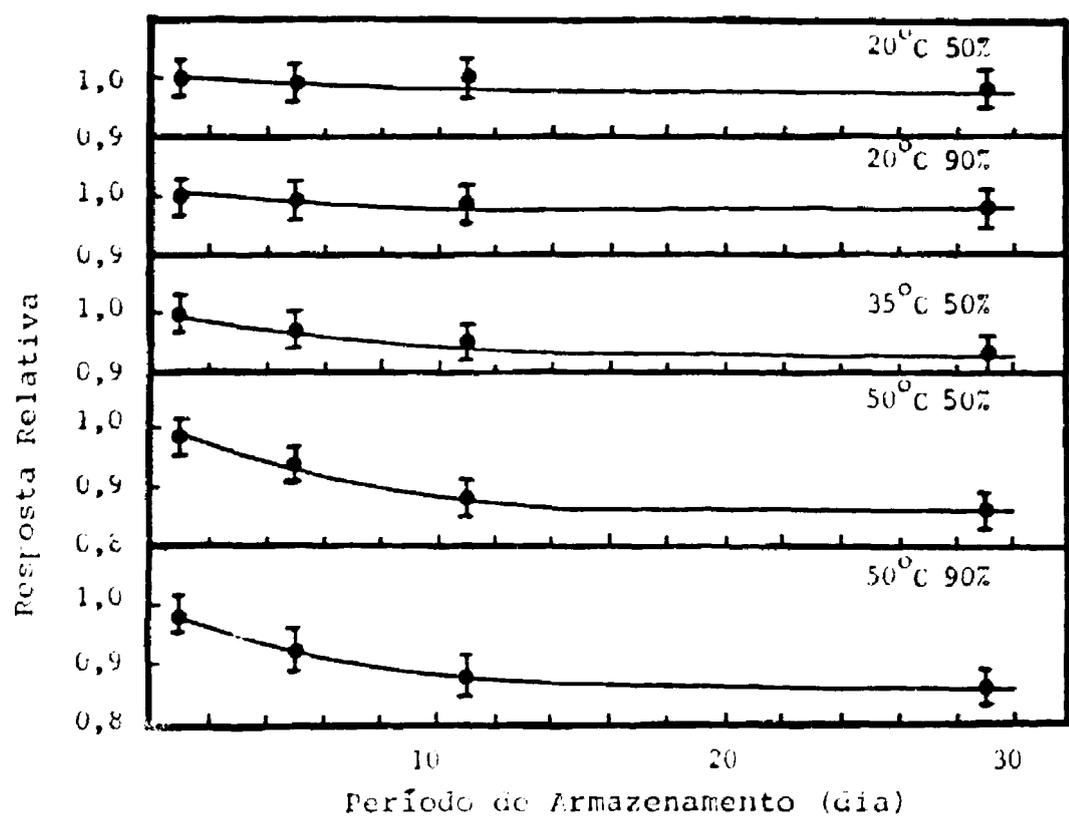


Figura I.1.2 Curvas de desvanecimento da resposta do LiF (TLD-100) irradiado antes do período de armazenamento a diferentes condições de temperatura e umidade relativa (7).

de nêutrons térmicos. A termoluminescência apresentada pelo TLD-600 quando exposto a nêutrons térmicos deve-se às partículas alfa e aos núcleos de trítio oriundos da reação ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$. O ${}^6\text{Li}$ apresenta uma secção de choque de captura para nêutrons térmicos de 945 b, enquanto que o ${}^7\text{Li}$ possui uma secção de choque de captura de 0,033 b para estes mesmos nêutrons, ocorrendo, neste caso, a reação ${}^7\text{Li}(n,\gamma){}^8\text{Li}$. Assim, o TLD-600 é um dosímetro bastante sensível a nêutrons térmicos, como também o     radiação gama, enquanto o TLD-700, praticamente, só apresenta resposta   radiação gama. Portanto, em campos de radiação mistos, com nêutrons térmicos e radiação gama, devem ser usados na dosimetria pares de um dosímetro TLD-600 e outro TLD-700, ambos devidamente calibrados, avaliando-se a dose devida a nêutrons térmicos da diferença entre as respostas dos dois dosímetros.

A despeito do grande emprego do LiF:Mg,Ti na dosimetria das radiações ionizantes, a termoluminescência exibida por este material, a temperaturas acima da ambiente, é, ainda, considerada um fenômeno complexo, com alguns aspectos carecendo de melhores explicações. Contudo, é preciso ressaltar que inúmeros são os trabalhos onde se estuda o mecanismo TL do material a temperaturas acima da ambiente. Tal fato   fácil de entender, uma vez que o LiF:Mg,Ti é, normalmente, utilizado como dosímetro   temperatura ambiente.

Entre 30 e 400 C, o LiF:Mg,Ti apresenta, quando tratado termicamente antes da irradiação a 400 C durante uma hora e irradiado   temperatura ambiente, uma curva de emissão TL em cuja estrutura   possível se observar, claramente, 10 picos de emissão TL, embora Jain (10) tenha mencionado a exig

tência de até 12 picos de emissão TL, ressaltando, contudo, a dificuldade em observar dois deles. O modelo normalmente considerado como explicativo da termoluminescência induzida no TLD-100, quando da sua irradiação à temperatura ambiente, é o do Mayhugh e Christy (11,12), onde as entidades móveis no cristal irradiado são os elétrons e os buracos. Mais recentemente, Sagastibelza e Alvarez Rivas (13) propuseram que a TL apresentada pelo LiF:Mg,Ti irradiado à temperatura ambiente é causada, como em outros halogenetos alcalinos, pela recombinação de átomos halogêneos intersticiais, termicamente liberados de armadilhas, com centros de vacância (F, Z_2). É importante observar que neste modelo as entidades móveis no processo termoluminescente não são elétrons nem buracos, mas sim átomos halogêneos intersticiais. No Capítulo III estes modelos serão discutidos com mais detalhes.

No que diz respeito aos tipos de defeitos relacionados à emissão TL apresentada pelo LiF:Mg,Ti irradiado à temperatura ambiente, o modelo que tem recebido maior atenção ultimamente é o de Nink e Kos (14,15), denominado modelo do centro Z. Este modelo baseia-se na identificação de duas bandas do espectro de absorção óptica apresentado pelo material, localizadas em 310 e 225 nm, como estando relacionadas, respectivamente, com centros Z_2 e Z_3 . É importante, contudo, mencionar que este modelo vem recebendo muitas críticas (16-19), principalmente no que diz respeito à associação da banda de absorção óptica localizada em 310 nm com os centros Z_2 . Discutir-se-á o modelo de Nink e Kos e as críticas que a ele são feitas no Capítulo III. Propostas alternativas ao modelo também serão analisadas neste Capítulo.

Conquanto ainda persistam algumas dúvidas sobre o mecanismo de termoluminescência exibido pelo LiF:Mg,Ti a temperaturas acima da ambiente, este, como já foi mencionado, tem sido objeto de um grande número de estudos. O mesmo, todavia, não pode ser dito a respeito da termoluminescência que o material apresenta a temperaturas inferiores à ambiente. Townsend e colaboradores (20) investigaram a termoluminescência apresentada pelo LiF entre 10 e 500 K, utilizando amostras de diversas procedências, contendo diferentes impurezas e dopantes. Entre 90 e 300 K, estes pesquisadores detectaram que suas amostras apresentavam picos de emissão TL em 115, 133, 147, 158, 194, 202, 225, 255, 275 e 294 K. É importante destacar que nenhum destes picos de emissão TL é comum a todas as amostras. Podgoršak e colaboradores (21) e Cooke (22) estudaram a termoluminescência exibida pelo TLD-100 no intervalo de temperaturas entre 77 e 500 K. Abaixo da temperatura ambiente, Podgoršak e colaboradores (21) encontraram cinco picos de emissão TL em 145, 164, 185, 267 e 287 K e Cooke (22) observou sete picos de emissão TL em 142, 156, 189, 235, 250, 270 e 286 K. Kuila (23), por sua vez, estudando a termoluminescência apresentada por monocristais de LiF:Mg, obtidos da Harshaw Chemical Company, EUA, a temperaturas entre 77 e 300 K, observou picos de emissão TL em 138, 153, 163, 228, 268 e 288 K. Recentemente, Jain (24,25) efetuando um estudo semelhante com amostras de TLD-100 encontrou na estrutura da curva de emissão do material picos de emissão TL em 137, 149, 166, 187, 202, 228, 254, 275 e 287 K.

As experiências de Townsend e colaboradores (20) os levaram a concluir que os picos de emissão TL em 133 e 147 K eram ocasionados pela liberação de buracos e aqueles situados

em 115, 158, 175, 194, 225 e 255 K podiam ter origem na liberaçãõ de elétrons. Podgoršak e colaboradores (22) concluíram, por sua vez, que o pico de emissão TL situado em 145 K devia-se ao desarmadilhamento de um buraco de um centro V_k . Quanto aos demais picos de emissão TL, estes foram atribuídos a centros de elétrons, excetuando-se o pico em 267 K, cuja origem Podgoršak e colaboradores foram incapazes de precisar. Estes pesquisadores também questionaram o modelo de Mayhugh e Christy (11,12), para a termoluminescência de TLD-100, afirmando que o mesmo ou estava incorreto, ou necessitava ser modificado substancialmente para explicar os espectros da emissão termoluminescente apresentada pelo TLD-100 a baixas temperaturas, uma vez que tal modelo previa o mesmo espectro de emissão TL para os picos relacionados a centros de elétrons e os relacionados a centros V_k . Tal fato não concordava com os resultados experimentais de Podgoršak e colaboradores. Cooke (22), por sua vez, apresentou, em seu trabalho, um modelo para a termoluminescência do TLD-100 que é uma extensão do modelo de Mayhugh e Christy (11,12) e foi capaz de explicar os resultados de Podgoršak e colaboradores (21) sem contrariar, basicamente, o modelo de Mayhugh e Christy (11,12).

Kuila (23) conseguiu relacionar quatro picos de emissão TL, em 138, 163, 268 e 288 K, a centros de buracos. Concluiu, ainda, que seus resultados podiam ser explicados pelo modelo de Cooke (22). Jain (24), entretanto, observou que o modelo de Cooke (22) não era capaz de explicar os resultados que obteve e apresentou um aprimoramento diferente para o modelo de Mayhugh e Christy (11,12). Os trabalhos de Townsend e colaboradores (20), Podgoršak e colaboradores (21), Cooke (22), Kuila (23), Jain (24,25) serão discutidos em detalhes no Capítulo IV.

Como se observa, ainda persistem muitas dúvidas quanto ao mecanismo de emissão termoluminescente exibido pelo TLD-100 a temperaturas abaixo da ambiente, principalmente no que se refere à associação dos picos de emissão TL a centros de buraco ou de elétrons, ou, mesmo, quanto ao número de picos e às temperaturas em que estes surgem na curva de emissão TL. Assim sendo, justifica-se um estudo da termoluminescência apresentada pelo TLD-100, desde a temperatura do nitrogênio líquido até a temperatura ambiente, objetivando estabelecer relações, ou confirmar algumas já existentes, entre os picos de emissão TL apresentados pelo material e centros de elétrons ou buracos, e determinar o mecanismo TL operante no TLD-100 a baixas temperaturas com base nos modelos existentes ou modificações deles.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

A pesquisa e a aplicação do fenômeno da termoluminescência tiveram um considerável avanço durante as duas últimas décadas (26-33). O uso em grande escala de fósforos termoluminescentes em dosimetria pessoal, monitoração ambiental, datação, radiologia diagnóstica e radioterapia resultou no desenvolvimento de uma grande variedade de leitores termoluminescentes apropriados aos trabalhos de rotina, muitos deles, atualmente, disponíveis comercialmente (34). Alguns destes leitores são, inclusive, bastante automatizados e trabalham em conjunto com microcomputadores, permitindo, assim, a avaliação de um grande número de amostras e a análise de suas respostas de maneira bastante rápida e confiável (7,34,35). Estes leitores, contudo, têm pouca utilidade em experimentos destinados ao entendimento dos mecanismos básicos do processo termoluminescente. Por exemplo, as

investigações a baixas temperaturas são, por vezes, necessárias para inibir a mobilidade iônica nos fósforos e permitir a observação do papel dos processos eletrônicos de maneira explícita. Os instrumentos que permitem a realização de tais investigações não se encontram disponíveis comercialmente, embora alguns pesquisadores tenham desenvolvido sistemas com esta capacidade para seus próprios estudos (20-25,36). Adicionalmente, a termoluminescência exibida por um fósforo, por si só, não permite afirmações conclusivas a respeito do seu mecanismo termoluminescente. Somente através do estudo do espectro de emissão termoluminescente apresentado pelo material, como também do seu espectro de absorção óptica, em conjunto com os resultados sobre sua termoluminescência, é possível se visualizar de forma mais adequada o mecanismo TL operante no fósforo. Assim, para se realizar estudos da termoluminescência apresentada por fósforos a temperaturas inferiores à ambiente, é necessário projetar e desenvolver sistemas capazes de determinar não só a curva de emissão TL do material, mas também seus espectros de emissão TL e absorção óptica a baixas temperaturas, o que torna a pesquisa mais completa, embora mais complexa e trabalhosa.

O objetivo do presente trabalho é, inicialmente, desenvolver um sistema termoluminescente capaz de operar entre a temperatura do nitrogênio líquido e a temperatura ambiente. Ademais, pretende-se com este sistema obter o espectro de emissão termoluminescente das amostras estudadas. Posteriormente, tenciona-se estudar a curva de emissão TL e o espectro de emissão TL do TLD-100 a baixas temperaturas, como também submeter o material a experiências de decaimento óptico e fototransferência a estas temperaturas. Alguns resultados encontrados serão compa

rados com aqueles obtidos através de estudos de absorção óptica com o TLD-100 a baixas temperaturas (37), como também com aqueles que se pretende obter através de estudos de termoluminescência com o LiF não dopado às mesmas temperaturas. Objetiva-se, com isto, esclarecer algumas dúvidas ainda existentes quanto à relação dos picos de emissão TL, que o TLD-100 apresenta a baixas temperaturas, com centros de elétrons ou buracos, e, também, testar a validade dos modelos atualmente disponíveis para explicar a termoluminescência exibida pelo material a temperaturas inferiores à ambiente. Quando possível, determinar-se-á a energia de ativação e os fatores de frequência dos vários picos de emissão TL do material.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1. TERMOLUMINESCÊNCIA

Qualitativamente, o fenômeno da termoluminescência é explicado com a utilização do modelo de bandas para os níveis de energia dos elétrons nos sólidos. Os materiais termoluminescentes são, em geral, cristais iônicos, nos quais a banda de valência se encontra repleta de elétrons e a de condução vazia, ambas separadas por uma faixa larga de estados energéticos não permitidos aos elétrons e denominada, portanto, banda proibida.

Quando o cristal é exposto à radiação ionizante, são produzidos pares de elétrons e buracos, que migram através do mesmo, até se recombinarem ou serem capturados em estados metaestáveis de energia, localizados na banda proibida, denominados armadilhas. Aquecendo-se posteriormente a amostra, os elétrons, ou buracos, conforme o tipo de armadilha, absorvendo energia térmica, escapam das armadilhas, indo os elétrons para a banda de condução e os buracos, para a de valência. Sendo as armadilhas de elétrons mais rasas, os elétrons escapam das mesmas antes que os buracos adquiram energia suficiente para se libertarem das suas armadilhas. Estes elétrons vão, então, para a banda de condução e podem movimentar-se livremente no cristal até se recombinarem com os buracos armadilhados, eventualmente havendo a emissão de luz. No caso das armadilhas de buracos serem mais ra

sas, estes são liberados antes dos elétrons, seguem para a banda de valência e podem movimentar-se com liberdade pelo cristal até se recombinarem com os elétrons armadilhados, podendo, também, haver a emissão de luz. A liberação simultânea de elétrons e buracos é, ainda, possível, acontecendo a sua recombinação em centros de recombinação, ou centros de luminescência, quando, então, ocorre a emissão de luz.

A quantidade de luz emitida é mensurável, aumentando a sua intensidade com a população de elétrons ou buracos armadilhados, conforme o tipo de armadilha. Ela cresce com a exposição até atingir um máximo. Desta forma, a luz medida na emissão termoluminescente depende da população de elétrons, ou buracos, que, por sua vez, depende da exposição recebida pelo cristal.

Após uma irradiação, o cristal termoluminescente pode retornar à sua condição inicial, sendo para tanto necessário submetê-lo a um recozimento adequado, denominado tratamento térmico. A sensibilidade TL do cristal é influenciada por este tratamento térmico. A variação da sensibilidade depende da duração e da temperatura do mesmo.

A curva de emissão é a melhor característica de um material TL. Representa a luz emitida pelo cristal como função da temperatura ou do tempo de aquecimento e consiste, em geral, de vários picos. Cada um deles está associado a uma determinada armadilha, que pode ser de elétrons ou buracos, de profundidade E e é caracterizado pela temperatura onde ocorre o máximo de emissão. A formação de um pico de emissão TL está relacionada com a probabilidade de escape do elétron, ou buraco, da armadi

lha correspondente, ou seja, quando a temperatura do material é menor que a do pico considerado, poucos portadores de carga* 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 à redução do número de portadores de carga armadilhados.

A forma da curva de emissão depende dos tipos de armadilhas e dos centros de luminescência existentes no cristal, da razão de aquecimento e do aparelho detector utilizado. A presença de mais de um pico na curva revela a existência de mais de um tipo de armadilha TL.

Em geral, a termoluminescência exibida por um cristal aumenta com a exposição à radiação X ou gama, atingindo um valor de saturação para exposições elevadas. Em alguns materiais essa resposta inicial é linear, observando-se depois um crescimento mais rápido do que o linear. A este último comportamento dá-se o nome de supralinearidade.

II.2. O MODELO DE RANDALL E WILKINS

Em 1945, Randall e Wilkins (5) formularam um modelo teórico para a termoluminescência, usando uma cinética de primeira ordem, ou seja, não considerando o rearmadilhamento do portador de carga. Esse modelo baseia-se na distribuição de Boltzmann, que diz que uma carga elétrica armadilhada a uma profundidade E e a uma temperatura T , tem uma probabilidade propor-

* Portador de carga, neste contexto, significa elétron ou buraco.

cional a $\exp(-E/kT)$ de escapar da armadilha cada vez que encontrar suas paredes, considerando-se a armadilha um poço de potencial. k é a constante de Boltzmann. Se a probabilidade de escape em cada tentativa for multiplicada pelo número de tentativas por unidade de tempo, s , encontrar-se-á a probabilidade total de escape à temperatura T , $P(T)$:

$$P(T) = s e^{-E/kT} \quad (\text{II.2.1})$$

Se existirem $n(t)$ cargas armadilhadas num grupo de armadilhas no instante t , e o cristal for aquecido a uma taxa $\beta = \frac{dT}{dt}$ constante, então o número de armadilhas ainda ocupadas após o aquecimento de T_0 a T será obtido fazendo-se:

$$- \frac{dn}{dt} = n(t)P(T) \implies - \frac{dn}{dT} \frac{dT}{dt} = n(T_0, T) P(T) \quad (\text{II.2.2})$$

$$\frac{dn}{dT} = - \frac{n}{\beta} s e^{-E/kT} \implies \frac{dn}{n} = \frac{s}{\beta} e^{-E/kT} dT \quad (\text{II.2.3})$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{n(T_0, T)}{n(T_0)} &= - \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/kT'} dT' \\ \implies n(T_0, T) &= n(T_0) e^{- \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/kT'} dT'} \end{aligned} \quad (\text{II.2.4})$$

A intensidade da luz TL emitida numa temperatura T é proporcional ao número de cargas elétricas armadilhadas, logo,

$$I(T_0, T) = n(T_0, T)P(T) = n(T_0) s e^{-E/kT} e^{-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/kT'} dT'} \quad (\text{II.2.5})$$

é a equação da curva de emissão termoluminescente para um tipo de armadilha com energia definida E, ou, como é mais conhecida, equação de Randall e Wilkins. Dela pode-se obter importantes resultados práticos, como, por exemplo, quanto maior a profundidade da armadilha, ou quanto maior a taxa de aquecimento β , maior será a temperatura do pico T_m , pois $\frac{dI}{dT} \Big|_{T=T_m} = 0$, e neste caso chega-se à equação:

$$\frac{E}{kT_m^2} = s \exp(-E/kT_m) \quad (\text{II.2.6})$$

A equação (II.2.6) também é importante, pois, uma vez conhecido o valor de E, ela permite a determinação do valor de s.

Posteriormente, foram desenvolvidos modelos, baseados no de Randall e Wilkins, na tentativa de ajustar melhor a teoria aos resultados experimentais, como, por exemplo, o modelo de dois picos (38) e o modelo contínuo para armadilhas termoluminescentes (38).

II.3. MÉTODOS PARA A AVALIAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO E

Os métodos mais comuns para a avaliação da energia de ativação E de uma armadilha relacionada a um pico de emissão termoluminescente são:

- i) o método das várias taxas de aquecimento,
- ii) o método da subida inicial e
- iii) o método da forma do pico.

Destes métodos, descrever-se-á o método da subida inicial e o método da forma do pico, uma vez que estes serão aqueles utilizados no presente trabalho, quando for possível, para a determinação das energias de ativação das armadilhas relacionadas aos picos de emissão termoluminescente que o LiF:Mg,Ti (TLD-100) apresenta a temperaturas inferiores à ambiente. Uma vez determinado o valor da energia de ativação, é possível a avaliação do fator de frequência, s , com a utilização da equação (II.2.6), no caso da cinética de primeira ordem.

II.3.1. Método da subida inicial

Este método, proposto por Garlick e Gibson (39), é o procedimento mais simples para a obtenção de uma estimativa da energia de ativação de uma armadilha relacionada a um pico de emissão termoluminescente e, ademais, é independente da ordem da cinética envolvida no processo TL responsável pelo pico em questão. O método, contudo, considera, basicamente, que três condições são satisfeitas:

- i) Na região de temperaturas relativa ao início da subida do pico de emissão termoluminescente, ou seja, para $T < T_m$ onde T_m é a temperatura do máximo do pico de emissão termoluminescente, a taxa de variação da população de portadores de carga armadilhados é desprezível, e, assim, a intensidade do pico em questão é proporcional a $\exp(-E/kT)$;
- ii) O fator de frequência permanece essencialmente o mesmo para todas as temperaturas;

iii) Não existe a superposição de picos de emissão termoluminescente originados por armadilhas diferentes.

O método requer a solução da seguinte equação:

$$I(T) = c - E/kT \quad (\text{II.3.1.1}),$$

onde $I(T)$ é a intensidade do pico de emissão TL para a temperatura absoluta T , E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e c é uma constante. O gráfico de $I(T)$ versus $1/T$, considerando as temperaturas relacionadas ao início da subida do pico de emissão TL, é uma reta cujo coeficiente regular é $-E/k$. Conhecendo-se E/k , torna-se trivial a determinação da energia de ativação, E .

II.3.2. Método da forma do pico

Para uma melhor compreensão do método da forma do pico, a Figura II.3.2.1 apresenta um pico de emissão termoluminescente hipotético, onde T_m é a temperatura do máximo do pico, T_1 e T_2 são, respectivamente, as temperaturas inferior e superior a T_m onde a intensidade do pico de emissão termoluminescente é igual à metade do seu valor máximo, w é igual a $(T_2 - T_1)$, δ é igual a $(T_2 - T_m)$ e α é igual a $(T_m - T_1)$. A aplicação deste método requer o conhecimento da ordem da cinética de recombinação associada ao pico de emissão termoluminescente. Esta, por sua vez, é determinada pelo fator de simetria, s_g , do mesmo, definido como (40,41):

$$s_g = w \quad (\text{II.3.2.1})$$

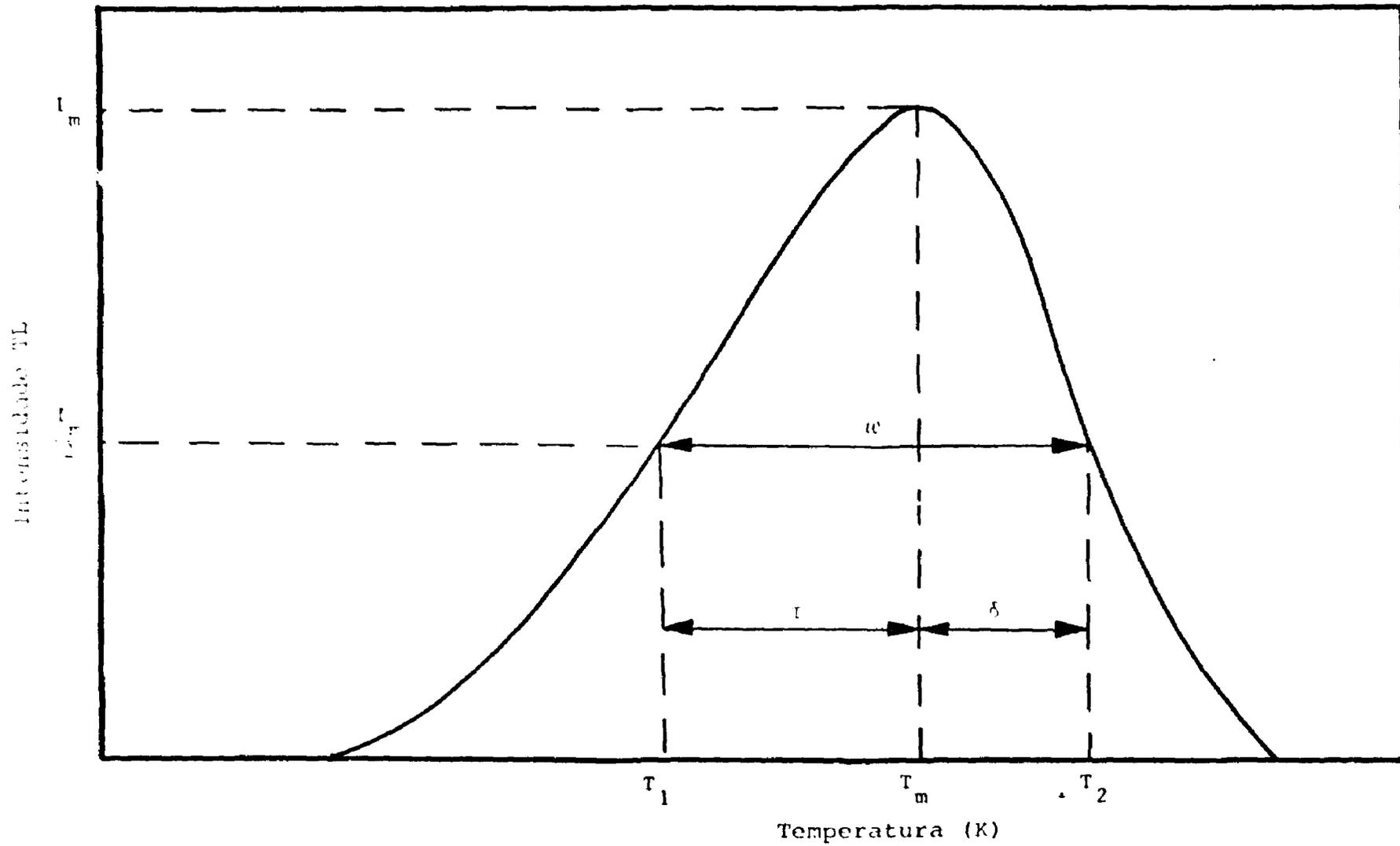


Figura II.3.2.1 Pico de emissão termoluminescente hipotético. T_m = temperatura do máximo, I_m , do pico, $T_m > T_1$ = temperatura em $I_m/2$, $T_m < T_2$ = temperatura em $I_m/2$, $w = T_2 - T_1$, $r = T_m - T_1$ e $\delta = T_2 - T_m$.

Os picos de emissão termoluminescente que obedecem à cinética de primeira ordem apresentam $\mu_g = 0,42$ (41), enquanto para aqueles associados à cinética de segunda ordem $\mu_g = 0,52$ (41). Claramente, os picos de emissão termoluminescente podem apresentar cinéticas intermediárias para as quais $0,42 < \mu_g \leq 0,52$ (42).

Segundo Chen (43), o primeiro método baseado na forma do pico foi desenvolvido por Grossweiner (44), que determinou a seguinte relação para a energia de ativação, no caso da cinética de primeira ordem:

$$E = 1,51 k T_m T_1 / \beta \quad (\text{II.3.2.2})$$

Posteriormente, Dussel e Bube (45), modificaram a relação de Grossweiner, trocando a constante 1,51 por 1,41. Lushchik (46) desenvolveu um método para avaliar a energia de ativação utilizando a parte do pico de emissão termoluminescente localizada após o seu máximo. No caso da cinética de primeira ordem a seguinte relação foi obtida:

$$E = k T_m^2 / \beta \quad (\text{II.3.2.3})$$

Para a cinética de segunda ordem Lushchik (46) propôs a relação:

$$E = 2k T_m^2 / \beta \quad (\text{II.3.2.4})$$

Chen (42), por sua vez, apresentou a seguinte equação para o cálculo da energia de ativação com base na forma do pico:

$$E_t = C_1 (k T_m^2 / \beta) - D_1 (2k T_m) \quad (\text{II.3.2.5}),$$

onde α pode ser τ , ξ ou w , dependendo da porção do pico de emissão TL que se está considerando, e os coeficientes C_{α} e b_{α} são apresentados na Tabela II.3.2.1, para cada caso e ordem de cinética envolvida.

Tabela II.3.2.1. Coeficientes C_{α} e b_{α} para a Equação II.3.2.5 (42). C_{α} , b_{α} , τ , ξ e w são definidos no texto.

Coeficientes	Primeira ordem			Segunda ordem		
	τ	ξ	w	τ	ξ	w
C_{α}	1,51	0,976	2,52	1,81	1,71	3,54
b_{α}	$1,58 + \frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$1 + \frac{a}{2}$	$2 + \frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$1 + \frac{a}{2}$

A equação II.3.2.5 foi desenvolvida com base numa proporcionalidade entre o fator de frequência s e T^a . Para fatores de frequência independentes da temperatura, $a = 0$.

Como já foi mencionado, os picos de emissão termoluminescente podem apresentar cinéticas intermediárias, ou seja, $0,42 < p_g < 0,52$. Para estes casos, Chen (42) determinou os seguintes coeficientes C_{α} e b_{α} :

$$C_{\tau} = 1,51 + 3(p_g - 0,42) \quad \text{e} \quad b_{\tau} = 1,58 + 4,2(p_g - 0,42) + \frac{a}{2} \quad (\text{II.3.2.6a})$$

$$C_{\xi} = 0,976 + 7,3(p_g - 0,42) \quad \text{e} \quad b_{\xi} = \frac{a}{2} \quad (\text{II.3.2.6b})$$

$$C_w = 2,52 + 10,2(p_g - 0,42) \quad \text{e} \quad b_w = 1 + \frac{a}{2} \quad (\text{II.3.2.6c})$$

Para $a = 0$, são as seguintes as equações de Chen (42), para o cálculo da energia de ativação:

i) Cinética de primeira ordem

$$E_{\tau} = 1,51 (kT_m^2/\tau) - 1,58(2kT_m) \quad (\text{II.3.2.7})$$

$$E_{\dot{\epsilon}} = 0,976 (kT_m^2/\dot{\epsilon}) \quad (\text{II.3.2.8})$$

$$E_w = 2,52 (kT_m^2/w) - (2kT_m) \quad (\text{II.3.2.9})$$

ii) Cinética de segunda ordem

$$E_{\tau} = 1,81 (kT_m^2/\tau) - 2(2kT_m) \quad (\text{II.3.2.10})$$

$$E_{\dot{\epsilon}} = 1,71 (kT_m^2/\dot{\epsilon}) \quad (\text{II.3.2.11})$$

$$E_w = 3,54 (kT_m^2/w) - (2kT_m) \quad (\text{II.3.2.12})$$

iii) Cinética intermediária

$$E_{\tau} = \{1,51 + 3(\mu_g - 0,42)\} (kT_m^2/\tau) - \{1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42)\} (2kT_m) \quad (\text{II.3.2.13})$$

$$E_{\dot{\epsilon}} = \{0,976 + 7,3(\mu_g - 0,42)\} (kT_m^2/\dot{\epsilon}) \quad (\text{II.3.2.14})$$

$$E_w = \{2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42)\} (kT_m^2/w) - (2kT_m) \quad (\text{II.3.2.15})$$

Como mencionado anteriormente, uma vez conhecida a energia de ativação, E , é possível se determinar o fator de frequência, s , com o auxílio da relação (II.2.6), sendo a cinética de primeira ordem. Para uma cinética de ordem geral, Chen e Winer (47), desenvolveram a seguinte equação:

$$\frac{bE}{kT_m^2} = s \{1 + (b-1)2kT_m/E\} \exp(-E/kT_m) \quad (\text{II.3.2.16}),$$

onde b é a ordem da cinética considerada. McKeever (48) observa, contudo, que a utilização da relação (II.2.6) para uma cinética que não seja de primeira ordem conduz a erros desprezíveis. Para se determinar b , basta se conhecer μ_g e utilizar a curva da Figura II.3.2.2. obtida por Chen (47).

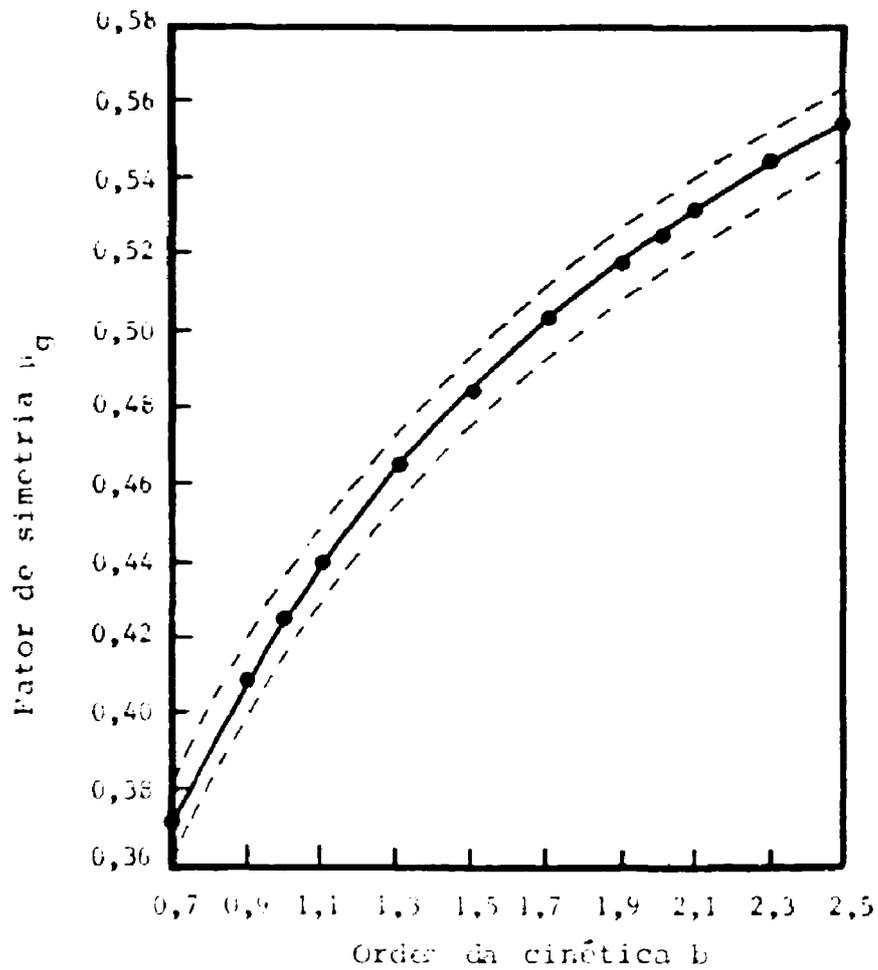


Figura II.3.2.2 Fator de simetria, μ_g , em função da ordem da cinética, b . A linha central representa o valor médio de b e as linhas pontilhadas superior e inferior as variações máximas do valor de b para vários valores de B e s (42)

II.4. TERMOLUMINESCÊNCIA FOTOTRANSFERIDA

Suponha-se que um material possui diferentes armadilhas que podem dar origem a diferentes picos de emissão termoluminescente entre, por exemplo, 80 e 500 K. Se este material for irradiado a 300 K, somente as armadilhas relacionadas aos picos de emissão TL a temperaturas superiores a esta serão preenchidas. Se o material, agora, for resfriado a 80 K e iluminado com luz de comprimento de onda adequado à liberação dos portadores de cargas das armadilhas profundas, os picos de emissão TL correspondentes a tais armadilhas serão destruídos total ou parcialmente. Ademais, estes portadores de carga liberados podem ser capturados em armadilhas mais rasas, o que resulta, quando o material for novamente aquecido, na formação de picos de emissão TL relativos a estas armadilhas. A este fenômeno, dá-se o nome de termoluminescência fototransferida. Esta técnica é eficiente para se determinar se um pico de emissão TL é devido a armadilhas de elétrons ou de buracos. Uma vez sabendo-se que tipo de portadores de carga estão sendo fototransferidos, identifica-se o tipo de armadilha associada ao pico de emissão TL formado pela fototransferência.

II.5. CENTROS DE COR

Serão descritos nesta seção os centros de cor mais importantes na termoluminescência apresentada pelo TLD-100 desde 77 até 700 K. Denomina-se centro de cor a uma configuração eletrônica associada com defeitos da rede cristalina, tais como vacâncias e impurezas, ou aglomerados destes, que causam a absorção de fótons numa região do espectro para o qual o sólido é,

quando livre dos defeitos, transparente. Estes centros de cor podem ser divididos em duas categorias, isto é, a daqueles originados da captura de elétrons por defeitos de rede cristalina, e a daqueles formados a partir da captura de buracos em armadilhas para este tipo de portadores de carga.

Entre os centros de elétrons, o mais importante é o centro F. Centros F são vacâncias de ânions que capturaram um elétron (49). Os outros centros de elétrons importantes são os centros Z. Estes são formados pela presença de impurezas catiônicas na vizinhança imediata de centros F (49). Por exemplo, no TLD-100, um centro Z_2 constitui uma configuração formada por um íon Mg^{2+} e um centro F' , que é um centro F que capturou um elétron (49); um centro Z_3 é constituído por um íon Mg^{2+} e um centro F; um centro Z_1 , embora ainda persistam dúvidas a seu respeito, configura-se como um par formado por um íon Mg^{2+} e um centro F na vizinhança de uma vacância catiônica (50) e, finalmente, um centro Z_0 é um centro Z_3 que perdeu um elétron (14).

Entre os centros de buracos, o mais importante é o centro V_k . Este, por sua vez, é um centro muito simples, já que se constitui, apenas, de um buraco que se auto-capturou na rede cristalina perfeita (51). O centro V_F é uma vacância de um cátion que capturou um buraco (52) e o centro V_3 constitui uma armadilha capaz de aprisionar dois buracos (49).

O papel desempenhado por estes centros de elétrons e buracos na termoluminescência apresentada pelo TLD-100 será discutido, em detalhes, nos Capítulos III, IV e VIII.

CAPÍTULO III

TERMOLUMINESCÊNCIA E ABSORÇÃO ÓPTICA DO LiF(TLD-100) A

TEMPERATURAS SUPERIORES À AMBIENTE

A curva de emissão termoluminescente do LiF:Mg,Ti (TLD-100), irradiado à temperatura ambiente, obtida desde a temperatura ambiente até 450°C, é mostrada na Figura III.1 (53). É possível observar-se a presença de 10 picos de emissão termoluminescente, indexados de 1 a 10 em ordem crescente de temperatura, em 75, 100, 135, 170, 190, 225, 250, 285, 310 e 395°C.

A Figura III.2 (19) apresenta o espectro de absorção óptica do TLD-100, irradiado à temperatura ambiente e obtido à temperatura do nitrogênio líquido. A decomposição deste espectro exhibe bandas de absorção óptica em 380, 310, 280, 245, 217 e 200 nm, respectivamente, 3,25, 4,00, 4,43, 5,00, 5,30, 5,71 e 6,20 eV. Há autores (17) que situam a banda F em 250 nm e não em 245 nm, e mencionam a existência de uma outra banda de absorção óptica em 225 nm.

O modelo normalmente considerado como explicativo da termoluminescência induzida no TLD-100, quando da sua irradiação à temperatura ambiente, é o de Mayhugh e Christy (11,12), onde as entidades móveis no cristal irradiado são os elétrons e os buracos. Neste modelo é considerado que os elétrons são termicamente liberados de armadilhas relacionadas com o magné-

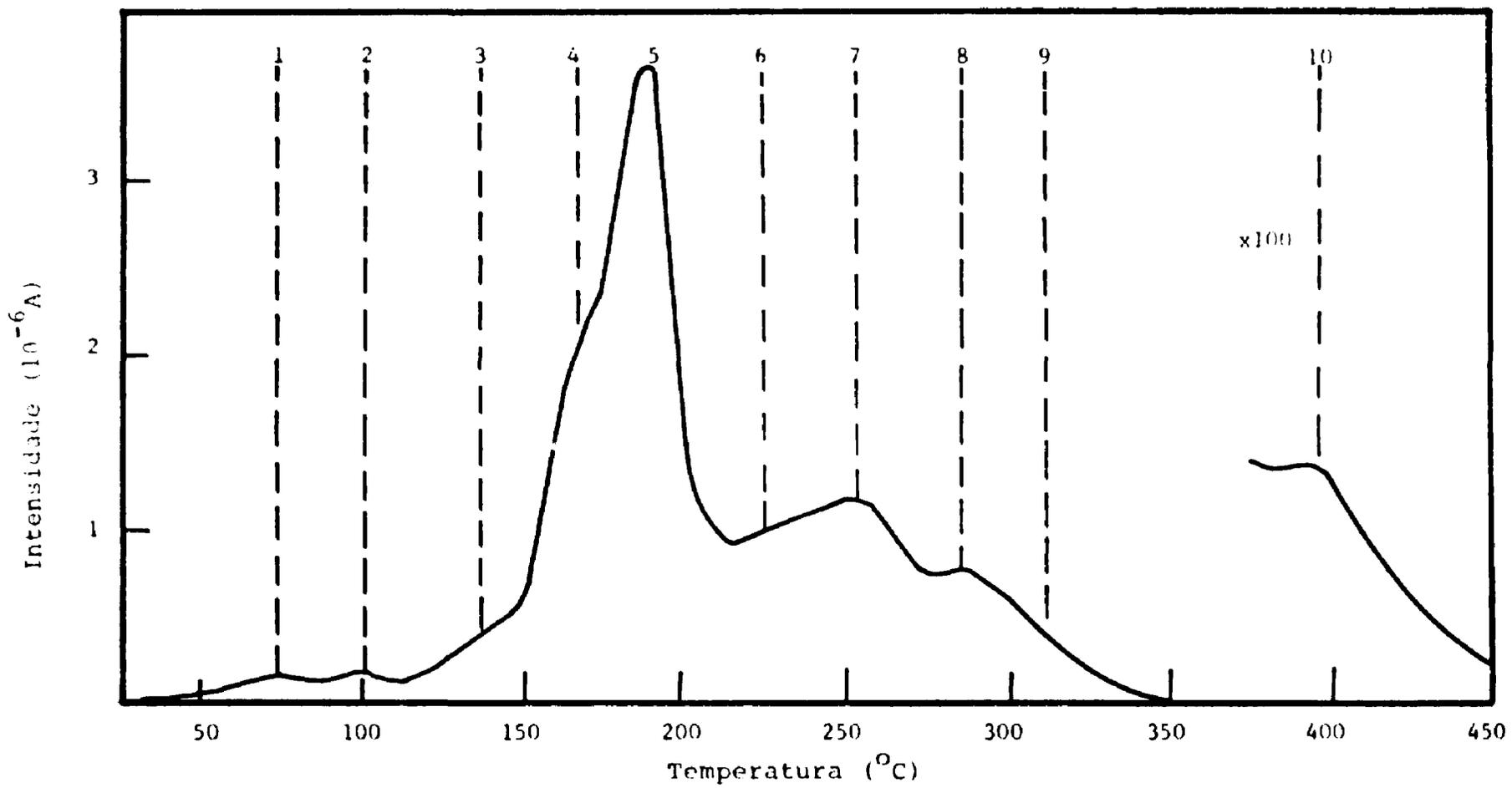


Figura III.1 Curva de emissão termoluminescente do TLD-100 (53)

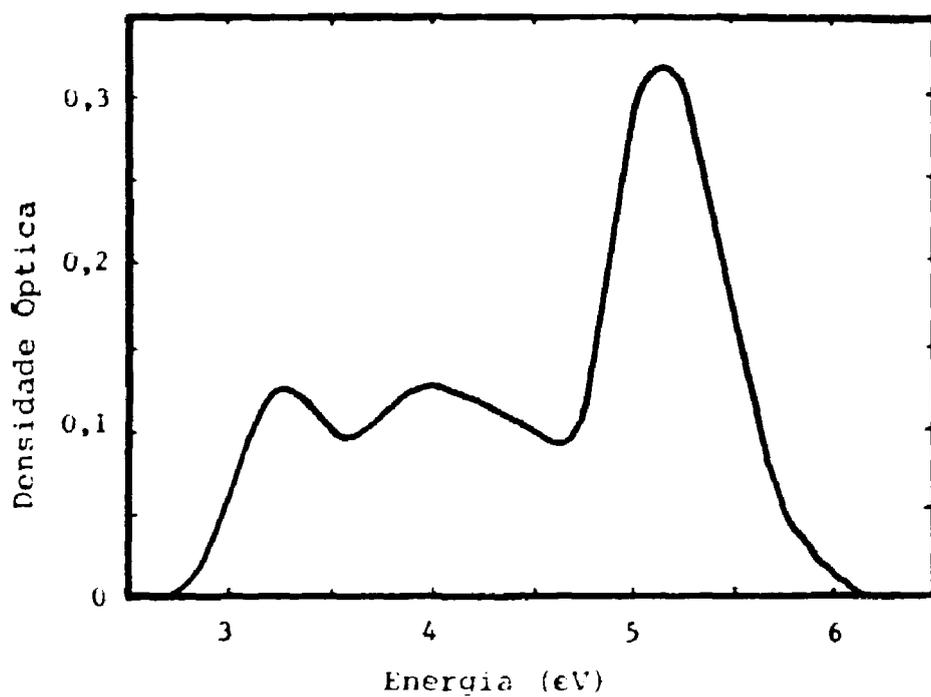


Figura III.2 Espectro de absorção óptica do TLD-100, irradiado à temperatura ambiente, obtido à temperatura do nitrogénio líquido (19)

sio. Estes, então, recombina-se com centros V_3 dando origem a centros V_k , que possuem um elevado grau de mobilidade às temperaturas consideradas. Estes buracos móveis, por sua vez, são capturados em sítios de recombinação, provavelmente associados ao titânio. Elétrons, então, são liberados de centros F para os centros de titânio. A recombinação destes elétrons com os buracos anteriormente capturados leva à emissão de luz. O modelo de Mayhugh e Christy (11,12) foi, posteriormente, aprimorado por Cooke (22).

Mais recentemente Sagastibelza e Alvarez Rivas (13) propuseram que a termoluminescência apresentada pelo LiF:Mg,Ti irradiado à temperatura ambiente é causada, como em outros halogenetos alcalinos, pela recombinação de átomos halogêneos intersticiais, termicamente liberados de armadilhas, com centros de vacância (F, Z_2). Durante a irradiação do material, os centros F e os átomos halogêneos intersticiais são produzidos de modo simultâneo. Os átomos intersticiais são estabilizados na proximidade de impurezas e dislocações (54). Os centros F também o são (55,56). A termoluminescência apresentada pelo LiF:Mg,Ti irradiado à temperatura ambiente origina-se, assim, da recombinação de centros F com átomos halogêneos intersticiais móveis, termicamente liberados de armadilhas, que são as impurezas e dislocações. Quando os centros F se recombina com os átomos halogêneos, uma recombinação elétron-buraco também ocorre e luz é emitida. É importante observar que, neste modelo, as entidades móveis no processo termoluminescente não são nem elétrons nem buracos, mas sim átomos halogêneos intersticiais.

Uma vez que estes dois modelos mencionados estão baseados em suposições, estudou-se a validade dos mesmos (57,58),

sem, contudo, deixar de ter em mente a complexidade da estrutura múltipla de picos de emissão termoluminescente apresentada pelo TLD-100, Figura III.1, e do próprio processo TL em geral e, mais ainda, a possibilidade de mais de um processo estar presente ao mesmo tempo. Estes estudos (57,58), foram desenvolvidos irradiando-se amostras dosimétricas de TLD-100 à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido e comparando-se as curvas de emissão termoluminescente obtidas para cada situação. Irradiações a baixas temperaturas fornecem um meio para se testar a validade dos modelos, já que a estas temperaturas os processos de difusão estão congelados e, portanto, os átomos intersticiais estão imóveis e, assim, as armadilhas TL causadas pela migração e/ou agregação de entidades intersticiais ou impurezas devem estar ausentes. Uma comparação entre as estruturas das curvas de emissão termoluminescente do TLD-100 irradiado à temperatura do nitrogênio líquido e à temperatura ambiente pode indicar quais os picos de emissão TL que são causados por recombinação de átomos intersticiais em movimento com os centros F.

Da Rosa e Caldas (58) observaram que não há variação na intensidade do pico TL 5 quando o TLD-100 é exposto à radiação X à temperatura do nitrogênio líquido. Já Lakshmanan e colaboradores (57) detectaram um pequeno decréscimo da intensidade do pico TL 5 quando o material é exposto à radiação do ^{60}Co à temperatura de 77 K. Tanto da Rosa e Caldas (58), como Lakshmanan e colaboradores (57), observaram uma redução drástica na intensidade do pico TL 7 e um quase desaparecimento do pico TL 6 quando da irradiação do TLD-100 à temperatura do nitrogênio líquido. O pico TL 8, embora em menor escala, também

teve sua intensidade diminuída quando da irradiação do material a 77 K (57,58). Lakshmanan e colaboradores (57) observaram, ainda, uma perda de sensibilidade bastante acentuada no pico TL 10, quando amostras de TLD-100 foram expostas à radiação gama do ^{60}Co a 77 K. Segundo Lakshmanan e colaboradores (57) e da Rosa e Caldas (58), estes resultados indicam que o mecanismo de formação do pico TL 5 é melhor explicado pelo modelo de Mayhugh e Christy (11,12), enquanto que aquele que dá origem aos picos TL 6, 7, 8 e 10 se deve ao movimento de centros F e átomos halogêneos intersticiais durante a irradiação do material, ou seja, o modelo descrito por Sagastibelza e Alvarez Rivas (13).

No que diz respeito aos tipos de defeitos relacionados à emissão TL apresentada pelo LiF:Mg,Ti irradiado à temperatura ambiente, o modelo que tem recebido maior atenção ultimamente, conforme já citado no Capítulo I, é o de Nink e Kos (14,15), denominado modelo do centro Z. Este modelo baseia-se na identificação de duas bandas do espectro de absorção óptica apresentadas pelo material, localizadas em 310 e 225 nm, como estando relacionadas, respectivamente, com os centros Z_2 e Z_3 . Segundo este modelo, a emissão termoluminescente do LiF:Mg,Ti é vista como sendo o resultado da conversão térmica de centros Z_2 em centros Z_3 e de centros Z_3 em centros Z_0 , segundo os esquemas:



A reação de conversão de centros Z_2 em centros Z_3 é considerada responsável pelo pico de emissão TL localizado em aproxima-

damente 190°C , comumente denominado pico TL 5, enquanto a outra reação é relacionada com o pico TL que se situa próximo a 225°C , denominado pico TL 6.

O modelo de Nink e Kos (14,15) vem recebendo muitas críticas (16-19), principalmente porque, segundo Landreth e McKeever (19), como já foi mencionado no Capítulo I, está baseado na associação incorreta da banda de absorção óptica situada em 310 nm com centros Z_2 . Esta banda de absorção óptica está, segundo McKeever (59), provavelmente associada a trimeros de Mg, possivelmente complexados com Ti, mas não a centros de tipo Z. Landreth e McKeever (19), também, observaram que não existe nenhuma prova conclusiva da relação entre a banda de absorção óptica situada em 225 nm e os centros Z_3 . Segundo estes pesquisadores, a identificação desta banda de absorção óptica em centros Z_3 foi feita considerando-se uma relação de Mollwo-Ivey empírica entre estes centros nos halogenetos alcalinos. Esta relação foi determinada experimentalmente para centros F e estabelece que se a for a distância mínima entre os átomos vizinhos mais próximos na rede cristalina de um halogeneto alcalino, então a energia E_F da banda F do material estará correlacionada com a segundo a fórmula (60):

$$E_F = 57 a^{-1,77} \quad , \quad (\text{III.2})$$

onde a é medido em \AA e E_F em eletronsvolts. Segundo Landreth e McKeever (19), esta relação nunca foi prevista teoricamente para centros Z_3 , e não leva em consideração as diferentes energias de absorção dos centros Z_3 , dependendo do íon que serve de impureza para o halogeneto alcalino. Ademais, ela não inclui as diversas orientações na rede cristalina que são pos-

síveis para as estruturas Z_3 , acrescentam Landreth e McKeever (19). Os mesmos pesquisadores (19), ainda, argumentam que não seria lógico esperar que apenas o LiF:Mg,Ti apresentasse uma única banda de absorção óptica Z_3 , enquanto que em outros halogenetos alcalinos são observadas, pelo menos, duas destas bandas de absorção óptica por impureza.

Caldas e colaboradores (17), por sua vez, discordando da relação entre o centro Z_2 e o pico TL 5 do TLD-100, este relacionado à banda de absorção óptica em 310 nm do material (61), argumentam que Nink e Kos (14,15) não fizeram uso do TLD-100 em seus estudos, mas sim de amostras de LiF:Mg,Ti que eles próprios produziram, o que, segundo Caldas e colaboradores (17), torna uma extrapolação dos resultados obtidos por estes pesquisadores para o TLD-100 questionável, já que as composições estequiométricas dos materiais provavelmente não eram iguais. Caldas e colaboradores (17) ponderam que pequenas variações na quantidade de um ativador no LiF:Mg,Ti podem modificar a sua curva de emissão TL e o seu espectro de absorção óptica acentuadamente.

Também não concordando com a identificação da banda de absorção óptica situada em 310 nm como sendo causada por centros Z_2 , Lakshmanan (18) propôs o modelo do centro Z modificado. Lakshmanan (18), também, usou uma relação de Mollwo-Ivey empírica para sugerir que os centros Z_2 deveriam ser responsáveis pela banda de absorção óptica situada em 280 nm e usou os dados de Crittenden e colaboradores (62) para mostrar que existia, realmente, absorção óptica nesta região de comprimentos de onda. A banda de absorção óptica situada em 225 nm foi, mais

uma vez, identificada como estando relacionada a centros Z_3 . Lakshmanan (18) associou o pico TL 7 do LiF:Mg,Ti com a reação (III.1a) e o pico de emissão TL 10 do material com a reação (III.1b).

O modelo do centro Z modificado de Lakshmanan (18) também não escapou às críticas de Landreth e McKeever (19), que utilizaram o mesmo argumento usado com relação aos centros Z_3 para questionar a aplicabilidade da relação de Mollwo-Yvey aos centros Z_2 . Adicionalmente, estes pesquisadores (19) ponderam, ainda, que em outros halogenetos os centros Z_2 não são formados como o primeiro produto da radiação ionizante, mas sim após a destruição térmica ou fotoquímica de centros F. Assim sendo, sob este aspecto, argumentam Landreth e McKeever (19), o LiF:Mg,Ti apresentaria, mais uma vez, um comportamento diferente daquele dos demais halogenetos alcalinos. Finalmente, Landreth e McKeever (19), também, destacam o fato de que, tanto no modelo de Nink e Kos (14,15), como no de Lakshmanan (18), não há menção aos centros Z_1 , e de que, em outros halogenetos alcalinos, tais defeitos são formados mais facilmente que os centros Z_2 e Z_3 . Quanto a este aspecto, aliás, Landreth e McKeever (19) mencionam que no LiF:Mg os centros Z_1 são responsáveis por uma banda de absorção óptica em 275 nm e que, talvez, a banda de absorção óptica observada por Crittenden e colaboradores (62) tenha sido causada por centros Z_1 e não por centros Z_2 .

Quanto às próprias conclusões, Landreth e McKeever (19) afirmam que a banda de absorção óptica em 280 nm do TLD-100 está relacionada com o magnésio, mas não a centros Z_2 . Quanto à

banda de absorção óptica em 225 nm, esta, também, está relacionada ao magnésio e a algum tipo de centro Z, que os autores não souberam precisar.

CAPÍTULO IV

TERMOLUMINESCÊNCIA NO LiF:Mg,Ti A BAIXAS TEMPERATURAS =====

Os trabalhos mais importantes com estudos do LiF dopado com Mg a baixas temperaturas são os de Townsend e colaboradores (20), de Podgoršak e colaboradores (21), de Cooke (22), de Kuila (23) e de Jain (24,25). À exceção de Townsend e colaboradores (20), que estudaram a termoluminescência apresentada pelo LiF entre 10 e 500 K, utilizando amostras de diversas procedências, contendo diferentes impurezas e dopantes, os demais pesquisadores (21-25) fizeram uso, em suas investigações, de amostras de LiF:Mg,Ti (TLD-100) produzidas pela Harshaw Chemical Company, EUA, efetuando seus experimentos a partir da temperatura do nitrogênio líquido. Rigorosamente, porém, é necessário observar que, ao contrário dos demais pesquisadores que afirmam, explicitamente, haver utilizado o TLD-100 (21,22,24, 25), Kuila (23) não menciona, claramente, em seu trabalho o uso do material. O autor declara haver trabalhado com monocristais de LiF, dopados com Mg, fornecidos pela Harshaw Chemical Company, EUA. Contudo, como ele compara seus resultados aos de Podgoršak e colaboradores (21) e aos de Cooke (22), admite-se no presente trabalho que o material em questão era o TLD-100. A seguir apresentar-se-á um resumo dos trabalhos mencionados, enumerando seus principais resultados.

IV.1. O TRABALHO DE TOWNSEND, CLARK e LEVY (20)

Townsend e colaboradores (20) utilizaram em seu trabalho cristais de LiF com as seguintes procedências:

- i) cristais fornecidos pela Harshaw Chemical Company, EUA, clivados de um único bloco,
- ii) cristais crescidos sob diferentes condições por Mervyn Instruments Ltd, EUA,
- iii) cristais dopados preparados por Semi-Elements Inc., EUA.

As medidas de termoluminescência foram realizadas entre 10 e 500K. A Tabela IV.1.1 resume os resultados obtidos, apresentando para cada material estudado, para cada condição de irradiação e para cada intervalo de temperatura de avaliação, os picos de emissão termoluminescente encontrados. Deve-se notar que nenhum pico de emissão TL é comum a todas as amostras, condições de irradiação e avaliação. A emissão termoluminescente mais intensa foi observada a temperaturas próximas a 140 K.

As energias de ativação e os fatores de frequência associados a alguns picos de emissão TL também foram determinados, Tabela IV.1.2. Foi observado que quatro picos de emissão TL, localizados em 115, 147, 154 e 255 K, obedecem à cinética de primeira ordem.

Os picos de emissão termoluminescente em 115 e 158K foram associados a centros de elétrons, uma vez que as armadilhas correspondentes aos mesmos podiam ser repopuladas com elétrons liberados de centros F através de fototransferência com

Tabela IV.1.1. Picos de emissão termoluminescente apresentados pelas amostras de LiF estudadas por Townsend e colaboradores (20). A taxa de aquecimento utilizada foi de $6 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

Material Estudado	Condição de Irradiação	Intervalo de Avaliação (K)	Temperaturas dos Picos de Emissão TL (K)
LiF (Harshaw)	Exposto à radiação γ a 300 K e à luz UV a 80 K.	80 - 300	150 194 202 225 255 275
	Exposto à radiação X a 10 K	10 - 280	26 29,5 35,5 46 54 147 202 225 255 275
	Exposto à luz UV a 10 K após a experiência anterior	10 - 120	29,5 46 68 115
	Exposto à radiação γ a 80 K	80 - 570	147 175 202 225 255 294 315 338 370 400 417 440 453 483
LiF:Mn (Semi-Elements)	Exposto à radiação γ a 80 K	80 - 570	115 133 147 194 225 255 275 294 315 355 400 440 453 483 500 550
	Exposto à radiação X a 80 K	80 - 320	115 133 194 225 255 275 294
	Exposto à radiação X a 185 K	185 - 320	194 225 255 275 294
	Exposto à radiação X a 220 K	220 - 320	255 275 294
LiF:Mn (Semi-Elements)	Exposto à radiação X a 80 K	80 - 270	115 133 147 158 194 255
	Exposto à luz UV a 80 K após a experiência anterior	80 - 270	115 158 194
	Exposto à radiação γ a 80 K	80 - 570	115 147 194 255 294 315 338 370 400 417 440 500
	Exposto à radiação X a 80 K	80 - 320	115 133 147 194 255
LiF (Mervyn Instruments)	Exposto à radiação X a 80 K	80 - 300	115 122 133 147 158 175 194 236 275
	Exposto à luz UV a 80 K após a experiência anterior	80 - 300	115 158 194
	Exposto a radiação γ a 300 K ($1290 \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$) e a radiação X a 80 K	80 - 300	115 133 147 175 194 242 258 284
	Exposta à luz UV a 80 K após a experiência anterior	80 - 300	115 150 194 275

Tabela IV.1.2. Energias de ativação e fatores de frequência determinados por Townsend e colaboradores (20) para alguns picos de emissão TL apresentados por amostras de LiF

Temperatura de pico de emissão TL (K)	115	133	147	158	194	255
Energia de ativação (eV)	0,28	0,14	0,17	0,21	0,31	0,59
Fator de frequência (s^{-1})	$1,3 \times 10^{12}$	1×10^8	$6,1 \times 10^7$	$1,5 \times 10^6$	$4,3 \times 10^{12}$	$4,7 \times 10^8$

Tabela IV.1.3. Relações entre alguns picos de emissão TL apresentados pelo LiF e centros de elétrons e buracos, determinadas por Townsend e colaboradores (20)

Temperatura do pico de emissão TL (K)	Defeito
133	V_k
194	V_T
47, 68, 158, 175, 225, 255	centros de elétrons
147	centros de buracos

luz de 254 nm. O pico de emissão TL com temperatura de 194 K, embora passível de sensibilização por fototransferência com luz de 254 nm, foi associado por Townsend e colaboradores (20), a centros de buracos V_T . Os autores argumentam, com base em trabalhos de outros pesquisadores, que os centros V_T são destruídos termicamente a 190 K e que a quantidade de centros V_T cresce com o decréscimo da quantidade de centros V_k . Como a temperatura do máximo do pico de emissão TL em questão é muito próxima de 190 K e como foi observado que, normalmente, as amostras que apresentavam um pico de emissão TL em 133 K, associado pelos autores a centros V_k , exibiam o pico de emissão TL em 194 K, estes consideraram aceitável aquela associação. Townsend e colaboradores (20) ponderam que os centros relacionados ao pico de emissão TL em 194 K são complexos e que é concebível que tais centros de buracos decaiam pela emissão de elétrons.

O pico de emissão TL em 133 K, como mencionado anteriormente, foi associado a centros V_k , centros estes com capacidade de aprisionar buracos e que são destruídos termicamente a 130 K. Tal associação explica-se pela proximidade das temperaturas do pico de emissão TL e de destruição térmica destes centros, pela impossibilidade de repopulação das armadilhas relacionadas ao pico de emissão TL por fototransferência com luz de 254 nm, e pela perda de sensibilidade do pico de emissão TL quando as amostras são irradiadas a baixas temperaturas e expostas à luz de 254 nm a estas mesmas temperaturas. O pico de emissão TL localizado em 147 K também foi associado a centros de buracos, já que, como aquele localizado em 133 K, não pode ser sensibilizado por fototransferência com luz de 254 nm, ainda, apresentou uma perda de sensibilidade, quando da irradiação e exposição das amostras à luz de 254 nm a baixas temperaturas.

Townsend e colaboradores (20) descartaram a possibilidade de associar os picos de emissão TL em 225 e 255 K a centros de buraco V_F , embora estes centros sejam destruídos termicamente à temperatura de 230 K, podendo, portanto, estar relacionados aos picos de emissão TL em questão. Segundo os autores, os centros V_F não são formados em amostras de LiF irradiadas a temperaturas superiores a 185 K, enquanto que os picos de emissão TL em 225 e 255 K podem ser sensibilizados irradiando-se estas amostras a temperaturas de até 220 K. Com base nestes argumentos, Townsend e colaboradores (20) preferiram atribuir os dois picos de emissão TL a centros de elétrons. A Tabela IV.1.3 apresenta um resumo das relações entre a maioria dos picos de emissão TL apresentados pelas várias amostras de LiF estudadas e os centros de elétrons e buracos comuns a estas amostras.

IV.2. O TRABALHO DE PODGORŠAK, MORAN e CAMERON (21)

Podgoršak e colaboradores (21) utilizaram em seus estudos monocristais de LiF:Mg,Ti (TLD-100) obtidos da Harshaw Chemical Company, EUA. Suas experiências foram realizadas desde 77 até 500 K. A Figura IV.2.1 apresenta a curva de emissão termoluminescente obtida pelos autores no intervalo de temperaturas considerado, curva A, como também a curva por eles determinada através da fototransferência com luz de 250 nm, para o mesmo intervalo de temperaturas, curva B. A taxa de aquecimento empregada em ambos os casos foi de 35 Kmin^{-1} .

Para a obtenção da curva A, Figura IV.2.1, Podgoršak e colaboradores (21) irradiaram as amostras de TLD-100 com uma exposição de aproximadamente 5 C.kg^{-1} , com radiação X, à tempe

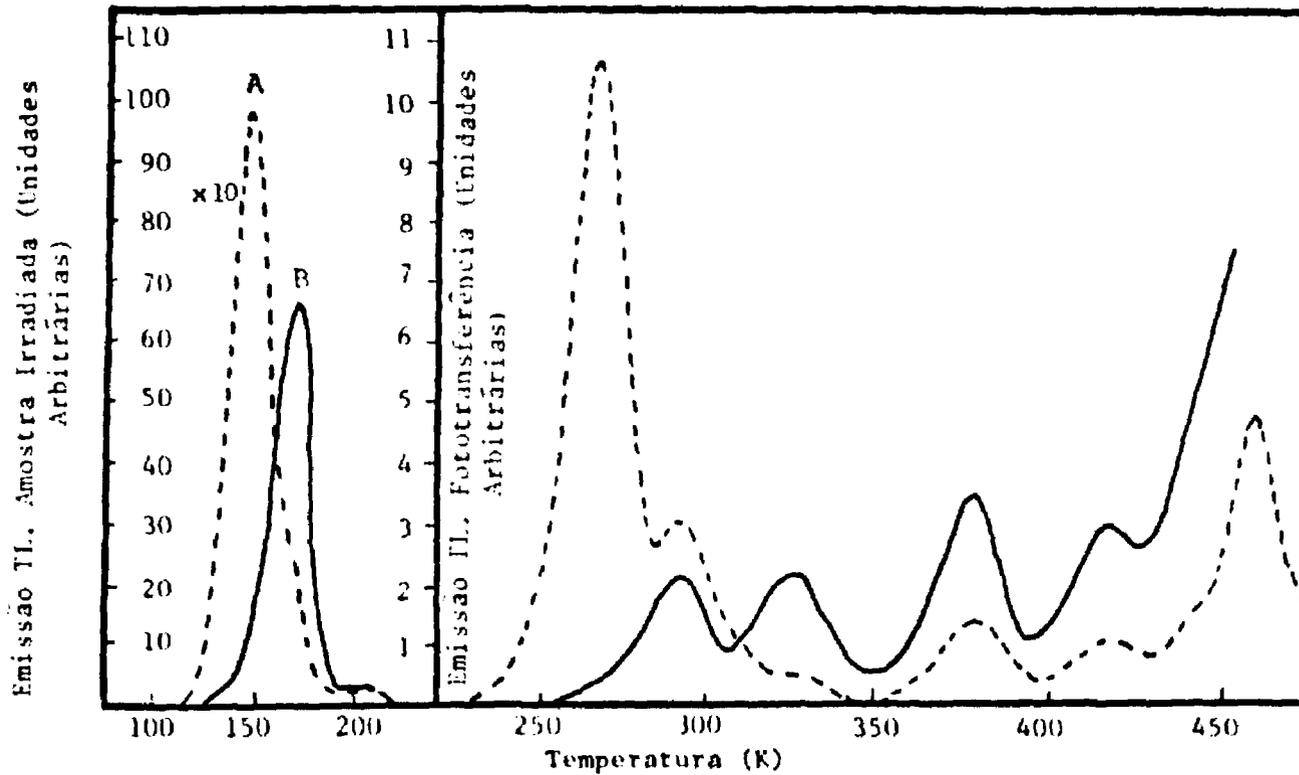


Figura IV.2.1 Curvas de emissão termoluminescente obtidas por Podgoršak^v e colaboradores (21) para o LiF:Mg,Ti (TLD-100). Curva A - Amostra irradiada com 5 C.kg^{-1} de radiação X. Curva B - Re-população das armadilhas por fototransferência com luz de 250 nm. Em ambos os casos foi utilizada uma taxa de aquecimento de 35 K.min^{-1} .

ratura do nitrogênio líquido. Pode-se observar a existência de dez picos de emissão termoluminescente, sendo que aquele localizado à temperatura mais baixa, 145 K, é o que apresenta maior sensibilidade. Foi observado que todos os picos seguiam a cinética de primeira ordem. Os estudos da sensibilidade dos vários picos de emissão termoluminescente apresentados pelo TLD-100 em função da exposição revelaram que todos eles, excetuando aquele situado em 145 K, apresentavam uma resposta linear até $0,52 \text{ C.kg}^{-1}$, tornando-se esta resposta supralinear entre $0,52$ e $5,16 \text{ C.kg}^{-1}$, quando, então, começava a ocorrer a saturação da mesma. Podgoršak e colaboradores (21) concluíram que o grau de supralinearidade da resposta de cada pico de emissão TL era diretamente proporcional ao cubo da temperatura absoluta do mesmo. O pico de emissão TL em 145 K, por sua vez, apresentou sempre linearidade em sua resposta entre $0,01$ e $25,80 \text{ C.kg}^{-1}$. Com respeito aos espectros de emissão TL determinados por Podgoršak e colaboradores (21), aquele relacionado ao pico de emissão TL em 145 K apresentou seu máximo em 250 nm, enquanto aqueles correspondentes aos demais picos de emissão TL exibiram seus máximos em 400 nm.

Para a obtenção da curva B, Figura IV.2.1, os cristais de TLD-100 foram irradiados com uma exposição de aproximadamente 25 C.kg^{-1} , com radiação X, à temperatura ambiente e depois aquecidos até 473 K. A exposição de 25 C.kg^{-1} , segundo Podgoršak e colaboradores (21), é capaz de criar nos cristais uma concentração elevada de centros F e o aquecimento das amostras até 473 K elimina todos os seus picos de emissão TL existentes até esta temperatura, sem, contudo, destruir os centros F. Após o aquecimento, os cristais são resfriados até a temperatura de

77 K e expostos à luz de 250 nm, que é capaz de liberar elétrons dos centros F. Estes elétrons, então, podem ser capturados em armadilhas para este tipo de partículas. Observando-se a curva B, Figura IV.2.1, verifica-se que todos os picos de emissão TL do TLD-100, entre 77 e 500 K, são sensibilizados, com exceção daqueles localizados em 145 K e 267 K.

Com base nos resultados obtidos, Podgoršak e colaboradores (21), atribuíram o pico de emissão TL em 145 K a centros V_k , novamente, como Townsend e colaboradores (20), baseados no fato destes centros, segundo outros autores, serem destruídos termicamente a 130 K. Quanto ao pico de emissão TL em 267 K, os autores não foram capazes de precisar se este estava relacionado a centros de elétrons ou buracos. Este pico de emissão TL, embora não tenha sido sensibilizado por fototransferência com luz de 250 nm, apresenta seu espectro de emissão TL com o máximo situado em 400 nm e um comportamento supralinear para exposições superiores a $0,52 \text{ C.kg}^{-1}$. Estas são características dos demais picos de emissão termoluminescente do material, excetuando aquele de temperatura igual a 145 K, claramente relacionáveis a centros de elétrons, pois, segundo Podgoršak e colaboradores (21), podem ser sensibilizados através da fototransferência com luz de 250 nm.

Podgoršak e colaboradores (21), ainda, questionaram o modelo de Mayhugh e Christy (11,12) para o mecanismo termoluminescente operante no TLD-100, já que, segundo aqueles autores, tal modelo prevê um mesmo espectro de emissão para os picos termoluminescentes relacionados a centros V_k e a centros de elétrons, o que, claramente, os seus resultados mostravam não

ser verdade. Em resposta aos comentários de Podgoršak e colaboradores (21), Christy e Mayhugh (63) argumentaram que o seu modelo não exigia que um pico de emissão TL relacionado a centros V_k apresentasse, necessariamente, o mesmo espectro de emissão de um outro relacionado a centros de elétrons, porque os centros de recombinação responsáveis pela emissão em 250 nm poderiam ser eliminados após a emissão termoluminescente em 145 K, de modo que só restassem os centros de recombinação responsáveis pela emissão em 400 nm para os demais picos de emissão TL. Ademais, Christy e Mayhugh (63) explicaram que os próprios mecanismos de armadilhamento e de recombinação no TLD-100 poderiam ser dependentes da temperatura. Christy e Mayhugh (63) ainda atribuíram ao pico de emissão TL localizado em 267 K uma relação com centros V_k estabilizados por uma vacância catiônica.

IV.3 O TRABALHO DE COOKE (22)

Cooke utilizou em seu trabalho pastilhas dosimétricas de LiF:Mg,Ti (TLD-100). As amostras foram avaliadas entre 77 e 500 K. A taxa de aquecimento empregada nestas avaliações foi de $5K.min^{-1}$. A Figura IV.3.1 apresenta a curva de emissão termoluminescente determinada para uma amostra irradiada com $25,8 C.kg^{-1}$ com radiação X. As letras A, B, C e D indicam as regiões da curva de emissão termoluminescente de onde foram obtidos espectros de emissão mostrados na Figura IV.3.2. É interessante notar que, enquanto Podgoršak e colaboradores (21) foram capazes de observar apenas um pico de emissão termoluminescente em 267 K, Cooke (22) logrou determinar nesta região de temperaturas três picos de emissão termoluminescente bem definidos em 235, 250 e

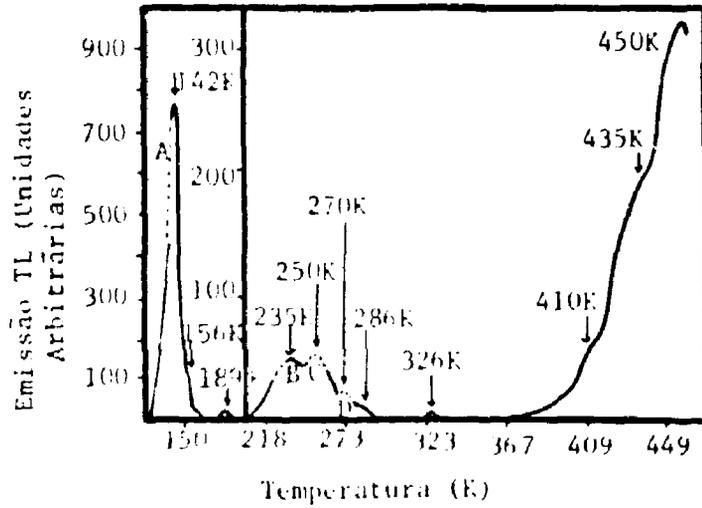


Figura IV.3.1 Curva de emissão TL obtida por Cooke (22) para o TLD-100. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 K.min^{-1} e a amostra foi exposta à radiação X, recebendo uma exposição de $25,8 \text{ C.kg}^{-1}$.

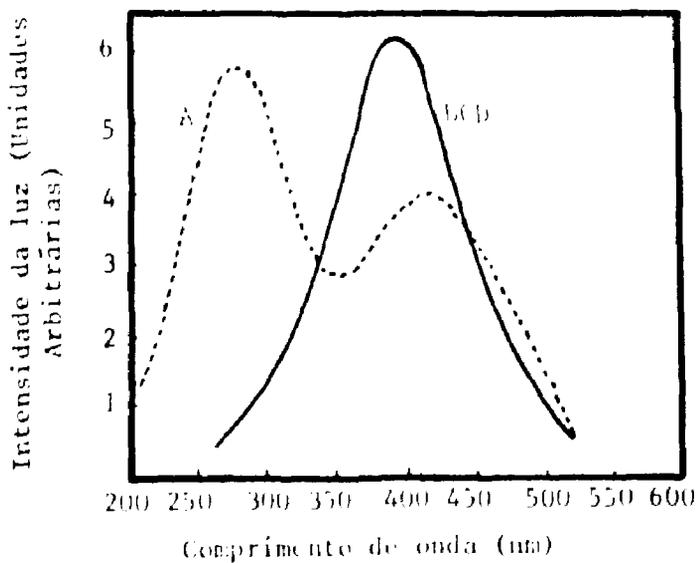


Figura IV.3.2 Espectros de emissão termoluminescente determinados por Cooke (22) para o TLD-100. As letras A, B, C e D se referem às regiões da curva de emissão TL da Figura IV.3.1.

270 K. É possível que a menor taxa de aquecimento utilizada por Cooke (22) tenha lhe permitido obter uma curva de emissão termoluminescente mais bem definida. Quanto aos espectros de emissão termoluminescente obtidos por Cooke (22), estes são bastante semelhantes àqueles determinados por Podgoršak e colaboradores (21). A maioria dos picos de emissão TL apresentam um espectro cujo máximo se situa em 400 nm, ao passo que aqueles situados a temperaturas mais baixas, 142 e 156 K, exibem um espectro com máximos em 270 e 420 nm, sendo a emissão em 270 nm mais intensa. Cooke (22) considera que, talvez, a emissão TL em 270 nm esteja associada ao pico localizado em 142 K e aquela em 420 nm, ao pico de emissão termoluminescente em 156 K. Contudo, o autor afirma não ter sido capaz de isolar os espectros correspondentes a cada um destes picos de emissão TL, já que o espectro de emissão obtido na região de temperaturas em torno de 150 K, após o aniquilamento térmico do pico de emissão termoluminescente em 142 K, é semelhante ao espectro de emissão TL A, Figura IV.3.2.

A Figura IV.3.3 apresenta a curva de emissão TL obtida por Cooke (22) através de fototransferência com luz de 250 nm. Deve-se observar a ausência do pico de emissão TL em 142 K, como também daquele em 235 K. A Figura IV.3.4 mostra o espectro de emissão TL correspondente ao pico de emissão que aparece em 150 K na curva da Figura IV.3.3. O espectro apresenta máximos em 330 e 440 nm, sendo o de 440 nm o mais intenso.

A curva de emissão termoluminescente da Figura IV.3.5 foi obtida após uma amostra de LiF:Mg,Ti (TLD-100) ter sido submetida a uma irradiação de $25,8 \text{ C.kg}^{-1}$ com radiação X à tempe

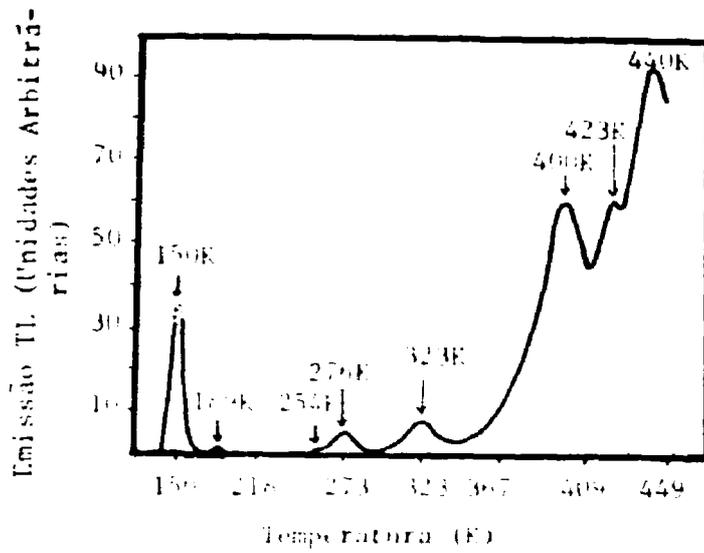


Figura IV.3.3 Curva de emissão termoluminescente obtida por Cooke (22) através de fototransferência com luz de 250nm. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 K.min^{-1} . A amostra foi exposta a $2,56 \text{ C.kg}^{-1}$ com radiação X.

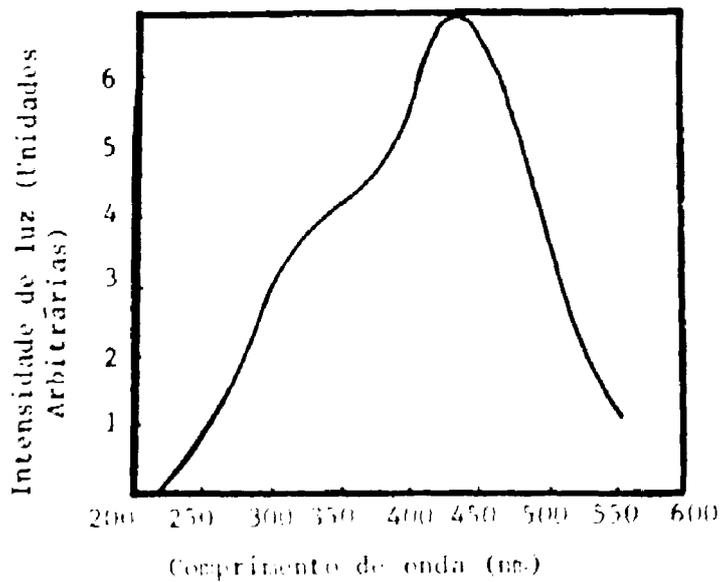


Figura IV.3.4 Espectro de emissão termoluminescente do pico em 150 K na Figura IV.3.3.

ratura ambiente, tratada termicamente a 575 K por 1 minuto, irradiada com uma exposição de $2,58 \text{ C.kg}^{-1}$ com radiação X à temperatura de 90 K, aquecida a 475 K por 10 minutos e exposta à luz UV de 254 nm à temperatura de 90 K. A Figura IV.3.6 mostra o espectro de emissão termoluminescente relativo ao pico de emissão em 154 K. Cooke (22) chama a atenção para o fato de que os picos de emissão termoluminescente situados em torno de 150 K apresentam diferentes espectros de emissão, dependendo da irradiação, iluminação e tratamento térmico da amostra. O autor argumenta que as armadilhas responsáveis por estes picos devem ser as mesmas, as mudanças nos espectros de emissão termoluminescente sendo devidas aos tratamentos ópticos, térmicos e de irradiação a que as amostras foram submetidas.

Com base em seus resultados, Cooke (22) sugere que a emissão termoluminescente apresentada pelo TLD-100 entre 130 e 160 K é devida tanto a buracos como a elétrons. Ademais, ele sugere uma extensão para o modelo de Mayhugh e Christy (11,12) para o mecanismo TL operante no TLD-100 que, segundo o autor, consegue conciliar os resultados de Podgoršak e colaboradores (21) com o modelo em questão (11,12). Cooke (22) propõe que a baixas temperaturas os elétrons são liberados por aquecimento de armadilhas rasas e podem tanto aniquilar um buraco em um centro V_3 , produzindo, assim, um centro V_k , ou interagir diretamente com um centro V_k . Quando acontece esta última interação, há a emissão de luz de 270 nm. Caso o centro V_k libere um buraco e este venha a interagir com um elétron, proveniente de um centro F, em um centro de recombinação, há a emissão de luz de 400 nm. Entre 140 e 170 K estes processos ocorrem simultaneamente. A temperaturas maiores os centros V_k são instáveis. As

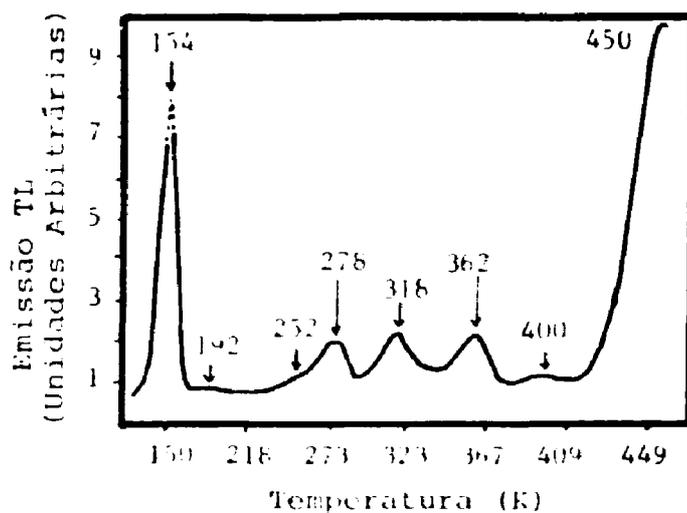


Figura IV.3.5 Curva de emissão termoluminescente obtida por Cooke (22) com uma amostra de TL0-100 submetida a uma exposição de $25,8 \text{ C.kg}^{-1}$, com radiação X, à temperatura ambiente, tratada termicamente a 575 K por 1 minuto, irradiada com uma exposição de $2,58 \text{ C.kg}^{-1}$ a 90 K, aquecida a 475 K por 10 minutos e exposta à luz UV de 254 nm a temperatura de 90 K. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 K.min^{-1} .

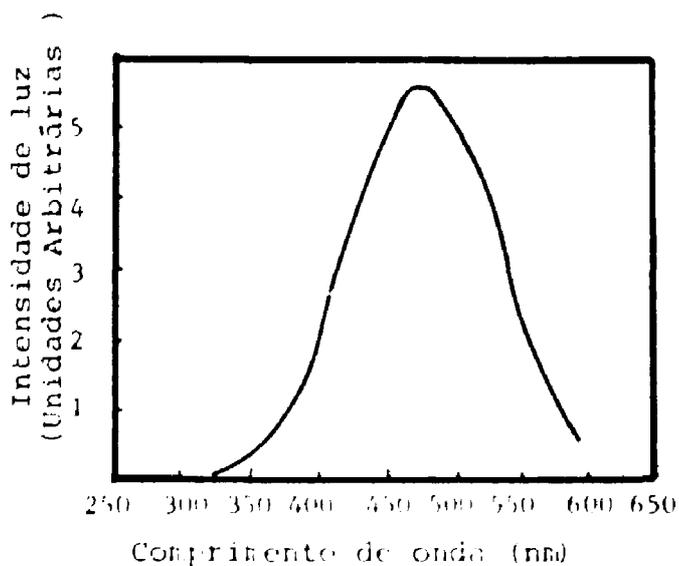


Figura IV.3.6 Espectro de emissão termoluminescente do pico localizado em 154 K na curva da Figura IV.3.5.

sim, tão logo estes centros sejam produzidos por irradiação, eles seriam destruídos, e a probabilidade de uma recombinação direta entre os elétrons liberados das armadilhas, quando a amostra é aquecida, e centros V_k seria desprezível. Segundo Cooke (22), espera-se nesta região de temperaturas somente o processo de aniquilamento de um buraco em um centro V_3 , por um elétron liberado de uma armadilha, produzindo um centro V_k , que, sendo bastante instável, libera um buraco, que se pode recombinar com um elétron proveniente de um centro F, originando, com isto, a emissão em 400 nm. Este último mecanismo é precisamente o proposto por Mayhugh e Christy (11,12) para a termoluminescência apresentada pelo TLD-100 irradiado a altas temperaturas.

IV.4. O TRABALHO DE KUILA (23)

Kuila (23) utilizou em suas experiências monocristais de LiF dopados com Mg. A taxa de aquecimento empregada na determinação da curva de emissão TL das amostras foi de $(30 \pm 0,5) \text{ K.min}^{-1}$. A Figura IV.4.1, curva A, apresenta uma destas curvas obtida com a amostra irradiada com radiação X, 30 kV e 10 mA, à temperatura do nitrogênio líquido e avaliada entre 77 e 300 K. A Figura IV.4.1, curva B, apresenta outra curva de emissão termoluminescente determinada com a mesma amostra irradiada em condições idênticas à temperatura do nitrogênio líquido, exposta à luz de 348 nm (comprimento de onda de absorção do centro V_k) por 5 minutos e avaliada entre 77 e 300 K. Observa-se que o tratamento óptico com luz de 348 nm reduz a intensidade do pico de emissão TL em 138 K, enquanto aumenta aquela dos picos em 163, 268 e 288 K. Segundo Kuila (23), tal fato indica que estes últimos picos de emissão TL estão relacionados a centros de buracos formados a partir de centros V_k .

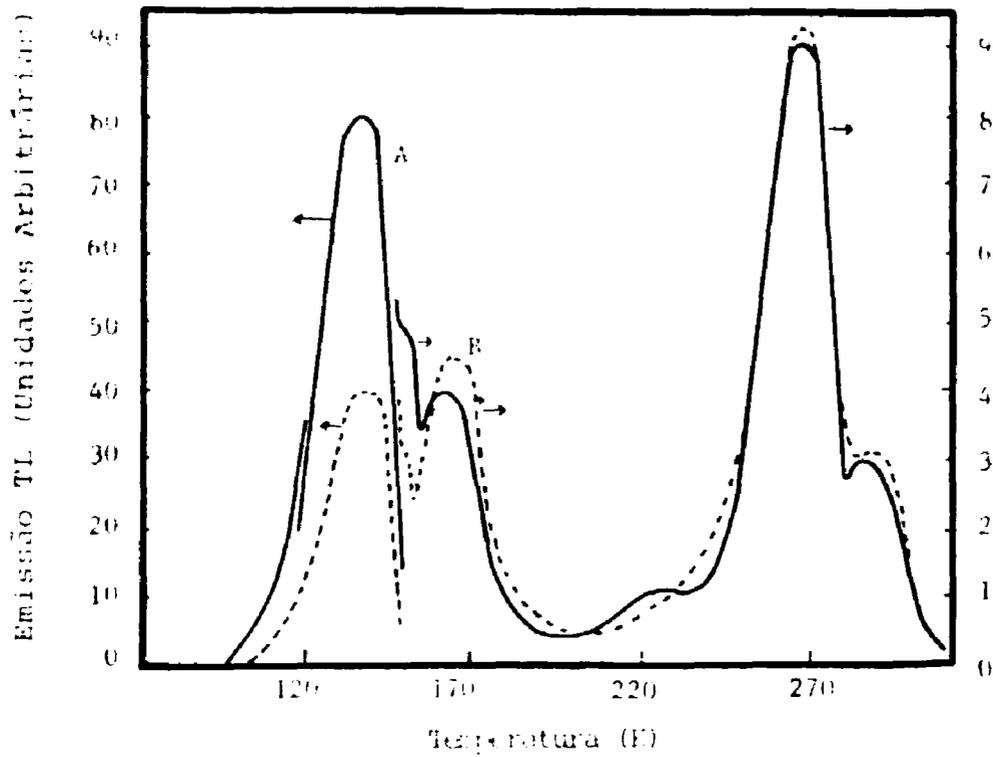


Figura IV.4.1 Curvas de emissão termoluminescente obtidas por Kuila (23) com amostras de LiF:Mg. Curva A - Amostra irradiada com radiação X, 30 kV e 10 mA. Curva B - Amostra irradiada, como no caso da curva A, e exposta à luz de 348 nm. A taxa de aquecimento utilizada foi de $(30 \pm 0,5) \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Estudando a linearidade dos picos de emissão TL, Kuila (23) observou que aqueles localizados em 138, 153 e 163 K cresciam linearmente com a exposição até 30 minutos de irradiação com raios-X provenientes de um aparelho Mechlette operando a 30 kV e 10 mA. Já os picos de emissão termoluminescente em 228, 268 e 288 K tendiam a apresentar saturação após 12 minutos de irradiação sob as mesmas condições anteriores.

Ainda foram determinados o fator de frequência e a energia de ativação das armadilhas relativas a alguns picos de emissão termoluminescente. A Tabela IV.4.1 apresenta os valores encontrados.

Tabela IV.4.1. Energias de ativação e fatores de frequência determinados por Kuila (23) para alguns picos de emissão TL apresentados pelo LiF:Mg

Temperatura do pico de emissão TL (K)	138	163	268	288
Energia de Ativação (eV)	$0,15 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,02$
Fator de Frequência (s^{-1})	$1,37 \times 10^4$	$1,42 \times 10^5$	$9,20 \times 10^9$	$1,07 \times 10^{10}$

Kuila (23) observou que todos os picos de emissão termoluminescente emitiam na mesma região de comprimentos de onda, ou seja, 208, 255, 305 e 405 nm, diferindo, contudo, quanto às intensidades relativas de seus máximos. Enquanto o pico de emissão termoluminescente em 138 K emitia mais intensamente em 255 nm, o pico de emissão TL em 163 K apresentava o seu máximo em 208 nm, e aqueles em 268 e 288 K emitiam mais intensamente em 405 nm.

Devido ao decaimento do pico de emissão termoluminescente em 138 K por iluminação com 348 nm, Kuila (23) o associou a centros V_k . Quanto ao pico de emissão termoluminescente em 163 K, que teve sua sensibilidade aumentada por efeito de iluminação com 348 nm, Kuila (23) relacionou-o, também, a centros V_k , ressaltando, contudo, que os mecanismos que o produziam eram diferentes daqueles que davam origem à emissão termoluminescente em 138 K. Os picos de emissão termoluminescente localizados em 268 e 288 K foram atribuídos a centros V_F , que são centros V_k estabilizados por uma vacância catiônica. Os máximos situados em 405 nm nos espectros de emissão dos picos TL em 268 e 288 K foram associados por Kuila (23) à interação entre elétrons provenientes de centros F e centros V_F .

IV.5. O TRABALHO DE JAIN (24,25)

Jain (24,25) utilizou em seu trabalho pastilhas dosimétricas de LiF:Mg,Ti (TLD-100). As curvas de emissão termoluminescente foram determinadas entre 100 e 300 K com uma taxa de aquecimento de 4 K.min.^{-1} , após irradiação X, 40 kV e 25 mA. A Figura IV.5.1 apresenta duas destas curvas obtidas com exposições de 0,4 e $8,2 \text{ C.kg}^{-1}$. Jain (24) observou uma independência da forma da curva de emissão termoluminescente com a exposição imposta às amostras de TLD-100. Contudo, foi observado que existia uma mudança na estrutura desta curva, dependendo do tratamento térmico a que as amostras foram submetidas antes da sua irradiação, como pode ser observado na Figura IV.5.2 (25). A curva A, Figura IV.5.2, foi obtida com uma amostra tratada a 420°C durante 1 hora, enquanto a curva B, com uma amostra tratada a 420°C durante 1 hora e armazenada à temperatura ambiente durante 30 dias.

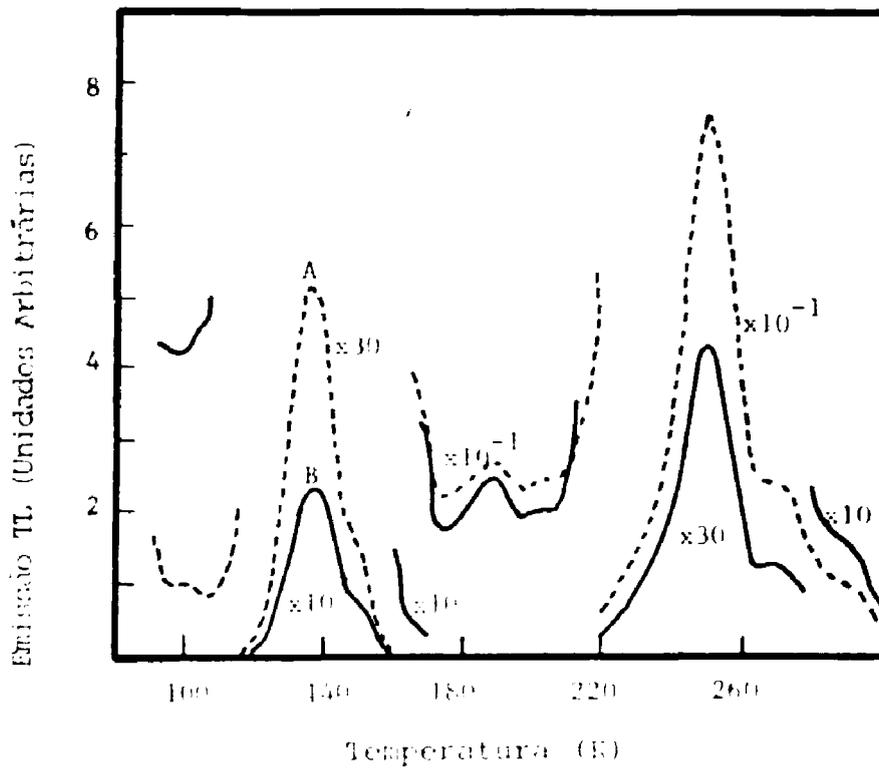


Figura IV.5.1 Curvas de emissão termoluminescente obtidas por Jain (24) com amostras de TLD-100 irradiadas com $0,4 \text{ C.kg}^{-1}$, curva A, e $8,2 \text{ C.kg}^{-1}$, curva B. A taxa de aquecimento utilizada foi de 4 K.min^{-1} .

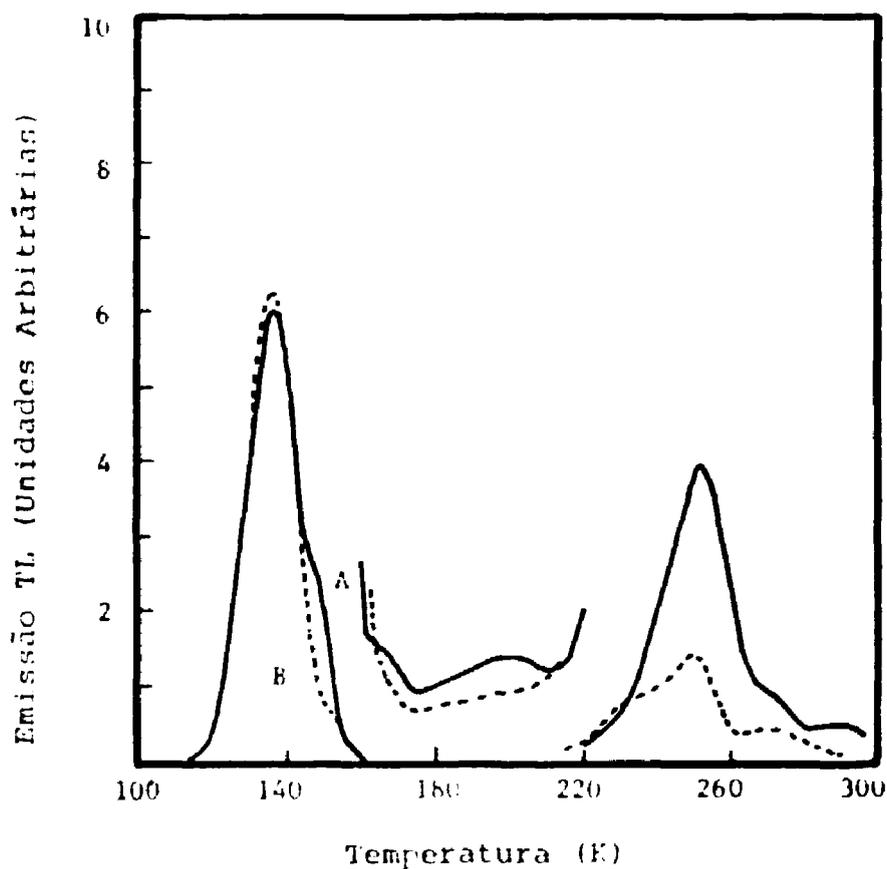


Figura IV.5.2 Curvas de emissão termoluminescente obtidas por Jain (25) com amostras de TLD-100 tratadas termicamente durante 1 hora a 420°C , curva A, e durante 1 hora a 420°C e 30 dias a temperatura ambiente, curva B. A taxa de aquecimento utilizada foi de $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Jain (24) não observou efeitos de supralinearidade e sensibilização nos picos de emissão TL do TLD-100 situados a temperaturas inferiores à ambiente, irradiando as amostras com exposições de até $15,5 \text{ C.kg}^{-1}$. O espectro de emissão termoluminescente das amostras mostrou-se dependente da temperatura (29). Até 150 K os espectros de emissão TL apresentaram três máximos, em 250, 305 e 420 nm. Neste intervalo de temperaturas de 100 a 150 K, observou-se, com o aumento da temperatura, uma diminuição do máximo em 250 nm e um aumento daquele em 420 nm. Para temperaturas superiores a 200 K, os espectros de emissão termoluminescente exibiram apenas um máximo em 420 nm.

Através de experiências de fototransferência com luz de 254 nm, Jain (24) só conseguiu repopular as armadilhas referentes aos picos de emissão TL localizados em 149 e 275 K. O espectro de emissão termoluminescente do pico em 149 K apresentou dois máximos em 315 e 440 nm, e aquele referente ao pico de emissão TL em 275 K, somente um máximo em 450 nm.

Jain (24) denominou de V'_k o centro produzido pela aniquilação de um buraco de um centro V_3 por um elétron. Segundo o autor, a recombinação de um elétron com um centro V'_k dá origem às emissões em 305 e 315 nm. Já o processo descrito pelo modelo de Mayhugh e Christy (11,12) é responsável pelas emissões em 420 e 440 nm. Jain (24) não conseguiu precisar a razão pela qual os espectros de emissão termoluminescente dos picos obtidos por fototransferência têm seus máximos deslocados ligeiramente para comprimentos de onda maiores. É interessante observar a diferença entre este mecanismo proposto por Jain (24) e aquele descrito por Cooke (22). Segundo Cooke (22), a interação de um elétron com um centro V_k seria responsável por uma emissão em 270 nm, provavelmente a emissão que Jain (24) observou em 250 nm.

Jain associou o pico de emissão termoluminescente em 254 K a centros de buracos, já que não logrou êxito em fototransferi-lo com luz de 254 nm. Quanto aos demais picos de emissão TL, com exceção dos localizados em 137, 149 e 275 K, o autor não estabeleceu as suas origens. O pico de emissão TL em 137 K foi associado a centros V_k . Aqueles com temperaturas em 149 e 275 K foram relacionados a centros de elétrons.

IV.6. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A primeira conclusão a que se chega, facilmente, analisando os trabalhos de Townsend e colaboradores (20), Podgoršak e colaboradores (21), Cooke (22), Kuila (23) e Jain (24,25) é que as várias curvas de emissão TL determinadas por estes pesquisadores não coincidem tanto quanto ao número de picos de emissão TL, como quanto às temperaturas de tais picos. As pequenas diferenças nas temperaturas de alguns picos de emissão TL podem ser justificadas pelas diferenças nos arranjos experimentais desenvolvidos pelos vários pesquisadores para realizarem suas experiências. Por exemplo, podem existir problemas de contacto térmico entre a amostra e o seu suporte, e, principalmente, pelas diferentes taxas de aquecimento empregadas na avaliação destas amostras em cada trabalho. Contudo, a inexistência de alguns picos de emissão TL, ou a presença de outros, nas curvas de emissão determinadas, por diferentes pesquisadores, para TLD-100 é um fato difícil de explicar.

Todos os autores concordam que a emissão termoluminescente mais intensa, que ocorre no TLD-100 a temperaturas abaixo da ambiente, localiza-se entre 130 e 145 K. Ademais, é, tam

bém, consenso geral atribuir este pico de emissão TL mais intenso a centros de buracos V_k . Contudo, excetuando Kuila (23), nenhum dos outros pesquisadores (20,21,22,24,25) realizou experiências que demonstrassem tal associação. Todos basearam-se em resultados de outros autores, que apontam a temperatura de 130 K como a de destruição térmica dos centros V_k , e no fato das armadilhas relacionadas a este pico de emissão TL mais intenso não serem repopuláveis com elétrons. Kuila (23), ainda que não realizando experiências sobre o relacionamento do comportamento do pico de emissão TL em questão com aquele da banda de absorção óptica em 348 nm, associada ao centro V_k , conseguiu diminuir a intensidade deste pico iluminando suas amostras com luz de 348 nm.

No que diz respeito ao comportamento da sensibilidade dos picos de emissão TL do TLD-100 em função da exposição, Podgoršak e colaboradores (21) foram os únicos que, excetuando o pico de emissão TL em 145 K, determinaram serem os mesmos supralineares entre 0,52 e 5,16 C.kg⁻¹ para radiação X. Ademais, ainda concluíram ser esta supralinearidade proporcional ao cubo da temperatura absoluta de localização do pico de emissão termoluminescente. Parece haver consenso de que o pico de emissão TL mais intenso responde linearmente com a exposição.

Quanto à natureza dos picos de emissão termoluminescente no que diz respeito aos tipos de centros que os originam, as divergências são muito grandes. Podgoršak e colaboradores (21) concluíram que somente o pico de emissão TL em 145 K estava relacionado a centros de buracos V_k , estando os demais associados a centros de elétrons. Os autores não precisaram o tipo de centro que originava o pico de emissão TL em 267 K.

Townsend e colaboradores (20) associaram três picos de emissão TL em 133, 147 e 194 K a centros de buracos e os demais picos de emissão TL a centros de elétrons. Ademais, estes pesquisadores relutaram em associar os picos de emissão TL em 225 e 255 K a centros de buracos V_F , argumentando, com base em resultados de outros autores, que os centros V_F não são formados em amostras de LiF irradiadas a temperaturas superiores a 185 K, enquanto que os picos em questão podem ser sensibilizados, irradiando-se o material a temperaturas de até 220 K. Entretanto, Kuila (23) relacionou os picos de emissão TL, apresentados por amostras de LiF:Mg, em 268 e 288 K, a centros V_F . Este pesquisador, ainda, observou mais dois picos de emissão TL relacionados a centros V_K , apresentados pelo LiF:Mg em 138 e 163 K.

No que diz respeito às experiências de fototransferência com luz de comprimento de onda de absorção dos centros F, é interessante observar que Jain (24), ao contrário de outros pesquisadores (20-22), só obteve êxito na repopulação das armadilhas relativas a dois picos de emissão termoluminescente a temperaturas inferiores à ambiente, ou seja, aqueles localizados em 149 e 275 K. Já Podgoršak e colaboradores (21) só não conseguiram repopular dois picos de emissão TL, em 145 e 267 K, um resultado semelhante ao de Cooke (22), que também só não obteve êxito na repopulação das armadilhas relativas aos picos de emissão TL em 142 e 235 K.

Podgoršak e colaboradores (21), Cooke (22) e Jain (24, 25) concordam que os picos de emissão TL situados a temperaturas superiores a 200 K têm máximos de emissão em torno de 400 nm. Na região de temperaturas em torno de 140 K aparecem mais máxi

mos de emissão, em torno de 250 (21-25), 305 (23-25) e 400 nm (21-25). Kuila (23), ainda, observou nesta região de temperaturas um máximo em 208 nm. É curioso observar que Kuila (23), ao contrário de outros pesquisadores (21,22,24,25), determinou que todos os picos de emissão termoluminescente apresentados pelas amostras de LiF:Mg exibiam máximos de emissão em 208, 255, 305 e 405 nm. Contudo, o autor também concorda que aqueles situados a temperaturas superiores a 200 K exibem seus máximos mais intensos em 405 nm. Existe uma discordância grande entre Cooke (22) e Jain (24) quanto à explicação das bandas de emissão termoluminescente em 250 e 305 nm. Jain (24) afirma que a interação de um elétron liberado de uma armadilha com um centro V_k produz a emissão em 305 nm e não aquela em 250 nm. Cooke (22), por sua vez, fornece a mesma razão para a emissão termoluminescente que observou em 270 nm, que deve ser a mesma que Jain (24) encontrou em 250 nm. Ademais, Cooke (22) não determinou nenhuma emissão termoluminescente em 305 nm. Kuila (23), mesmo observando a emissão TL em 305 nm, posicionou-se a favor de Cooke (22), atribuindo a emissão termoluminescente que determinou em 255 nm à interação direta de elétrons com centros V_k .

Como se observa, existem resultados conflitantes nos trabalhos mencionados (20-25). Ademais, os próprios modelos para emissão termoluminescente do TLD-100, entre 77 K e a temperatura ambiente, propostos por Cooke (22), Kuila (23) e Jain (24) diferem entre si. Portanto, novos estudos sobre a emissão termoluminescente do material, neste intervalo de temperatura, são importantes.

CAPÍTULO V

ESTUDOS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO LiF(TLD-100)

A BAIIXAS TEMPERATURAS (37)

Da Rosa e Caldas (37) realizaram estudos de absorção óptica com monocristais de LiF:Mg,Ti(TLD-100) a baixas temperaturas. Para este fim um criostato especial, cuja descrição é apresentada no trabalho da Rosa e colaboradores (64), foi utilizado acoplado a um espectrofotômetro Carl Zeiss, modelo DMR 21, Alemanha, de duplo feixe, que abrange o intervalo de 2500 a 190 nm. A Figura V.1 apresenta o espectro de absorção óptica, obtido à temperatura do nitrogênio líquido, de uma amostra irradiada a esta mesma temperatura. É possível se observar, claramente, uma banda de absorção em 348 nm, ou seja, no comprimento de onda de absorção dos centros V_k . A banda F, em 250 nm, também aparece, porém, bem menos intensa que aquela localizada em 348 nm. Este já era um resultado esperado, já que os centros F não são formados facilmente a baixas temperaturas(57,58,65).

A Figura V.2 apresenta um estudo da mudança da forma do espectro de absorção óptica do TLD-100 em função do aumento da temperatura. A amostra foi irradiada à temperatura de 77 K, com radiação X com energia efetiva de 21,1 keV, recebendo uma exposição de $10,54 \text{ C.kg}^{-1}$, e foram obtidos seus espectros de absorção óptica a 127, 151, 192, 238, 252 e 273 K, respectivamente os espectros de absorção A, B, C, D, E e F da Figura V.2.

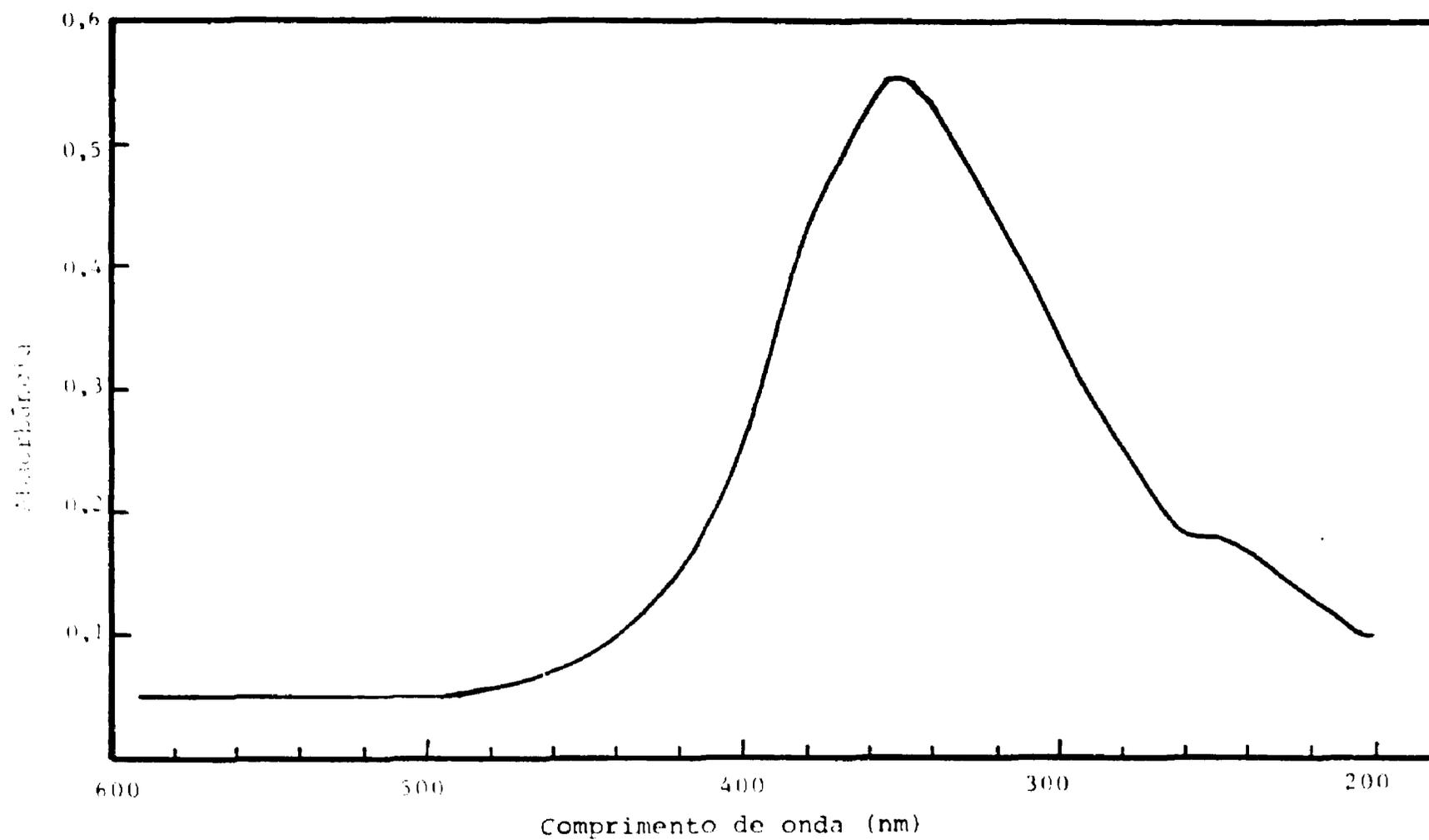


Figura V.1 Espectro de absorção óptica, obtido à temperatura do nitrogênio líquido, de uma amostra monocristalina do TLD-100, irradiada a esta mesma temperatura (37).

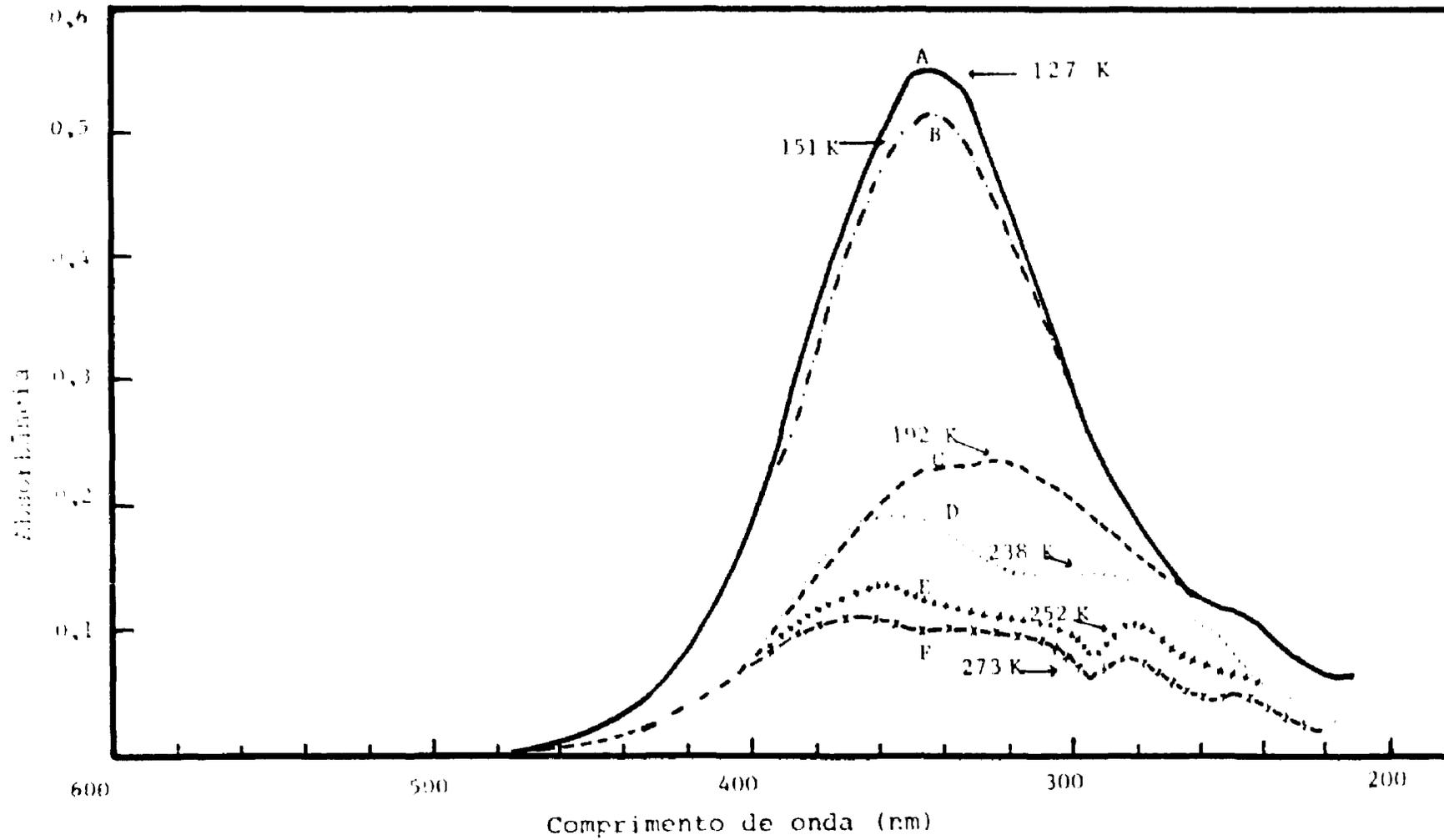


Figura V.2 Espectros de absorção óptica de uma amostra monocristalina de TLD-100, irradiada a 77 K, obtidos a diferentes temperaturas entre 127 e 273 K (37).

Nos espectros A e B só é possível se observar a presença marcante da banda de absorção em 348 nm e um pequeno ombro na região de 250 nm. Já no espectro obtido à temperatura de 192 K, espectro C, não é mais possível se precisar a existência da banda de absorção óptica em 348 nm, parecendo, sim, existir uma superposição das bandas de absorção óptica, que normalmente aparecem no espectro de absorção do TLD-100, irradiado à temperatura ambiente, em 380 e 310 nm. Este resultado, inclusive, vem de encontro aos que se encontram na literatura (66,67), que indicam que a instabilidade térmica dos centros V_k ocorre em torno de 130 K.

É interessante notar que, à medida que os espectros de absorção óptica são obtidos a temperaturas maiores, a presença das bandas de absorção em 380 e 310 nm vão se tornando mais nítidas, como também começa a surgir a banda de absorção em 280 nm. Curiosamente, as bandas de absorção óptica em 380 e 310 nm parecem, ainda, perderem intensidade com o aumento da temperatura, sugerindo uma relação dos picos TL existentes no TLD-100 a temperaturas superiores a 200 K com os defeitos responsáveis por tais bandas de absorção.

Comparando o espectro de absorção óptica obtido a 273 K com uma amostra de TLD-100 irradiada a 77 K, Figura V.2, com aquele obtido à temperatura ambiente com uma amostra do material irradiado a esta mesma temperatura, Figura V.3 (58), nota-se, claramente, a diminuição drástica da intensidade da banda F, como também é possível se observar a presença da banda de absorção em 280 nm, que no caso do espectro da Figura V.3 (58), fica completamente encoberta pelas bandas de 310 nm e 250 nm. A

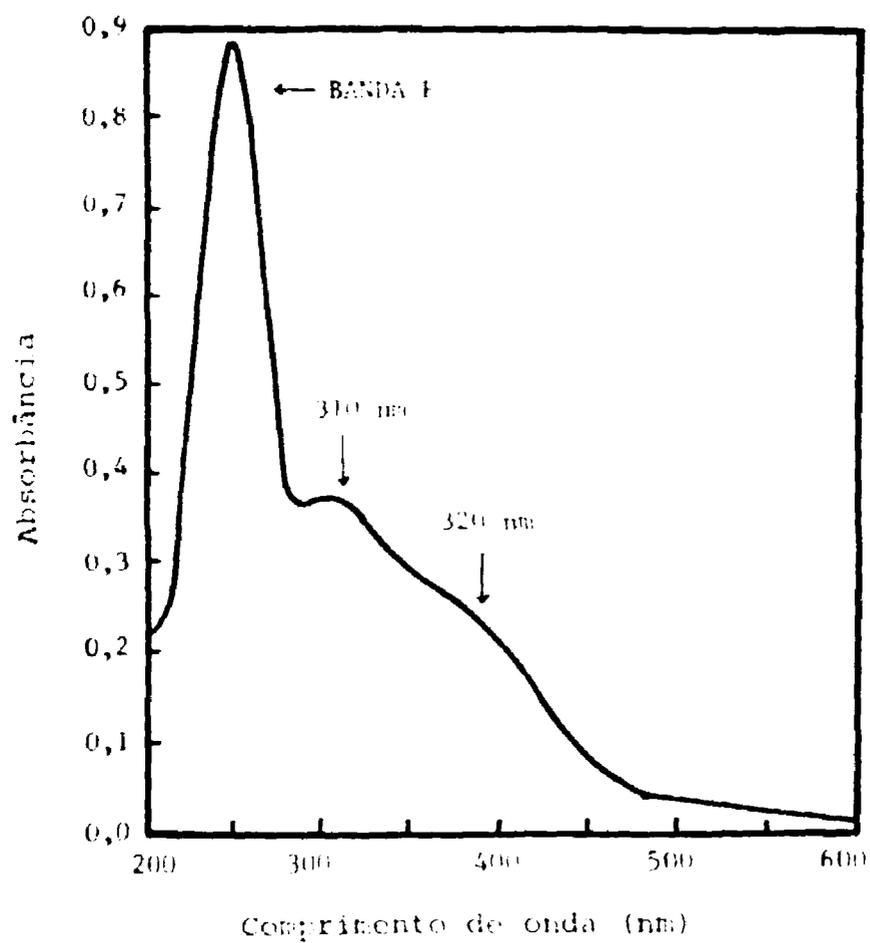


Figura V.3 Espectro de absorção óptica do TLB-100 obtido à temperatura ambiente. Amostra exposta à radiação X, $77,4 \text{ C.kg}^{-1}$, à temperatura ambiente (58).

banda de absorção óptica em 225 nm não é observável em nenhum dos espectros da Figura V.2, como tampouco o é nos espectros de absorção óptica obtidos de amostras de TLD-100 irradiadas à temperatura ambiente, sem que antes se promova a destruição da banda F (58).

Foi estudada, também, a intensidade da banda V_k em função da exposição. As amostras monocristalinas de TLD-100 foram submetidas à radiação X com energia efetiva de 19,2 keV entre 1,80 e 32,4 C.kg⁻¹. Observa-se uma linearidade entre a intensidade da banda V_k e a exposição recebida pela amostra de TLD-100, no intervalo de exposições considerado, Figura V.4.

Estudou-se, ainda, o decaimento da banda V_k ao se iluminar a amostra de TLD-100, irradiada com 26,35 C.kg⁻¹ com radiação X de energia efetiva de 21,1 keV à temperatura de 77 K, com luz de 348 nm, Figura V.5. Após 1 hora de iluminação, aclaramento total de 1029 J.m⁻², observa-se uma perda de sensibilidade da banda V_k de 75%. A Figura V.6 apresenta o comportamento da intensidade da banda V_k ao se iluminar a mesma amostra de TLD-100, já submetida à iluminação em 348 nm, com luz de 250 nm à temperatura de 77 K. Após 1 hora de iluminação, aclaramento total de 169,8 J.m⁻², a referida banda de absorção óptica só decaiu 4%. Como a amostra fora irradiada a 77 K, a existência de centros F era pequena, e, assim, poucos elétrons poderiam ser liberados para interagir com os buracos dos centros V_k . O efeito da luz de 200 nm na intensidade da banda V_k não foi muito mais intenso que o da luz de 250 nm. Após 1 hora de iluminação, aclaramento total de 1,34 J.m⁻², aconteceu uma perda de 7% na intensidade desta banda, Figura V.7.

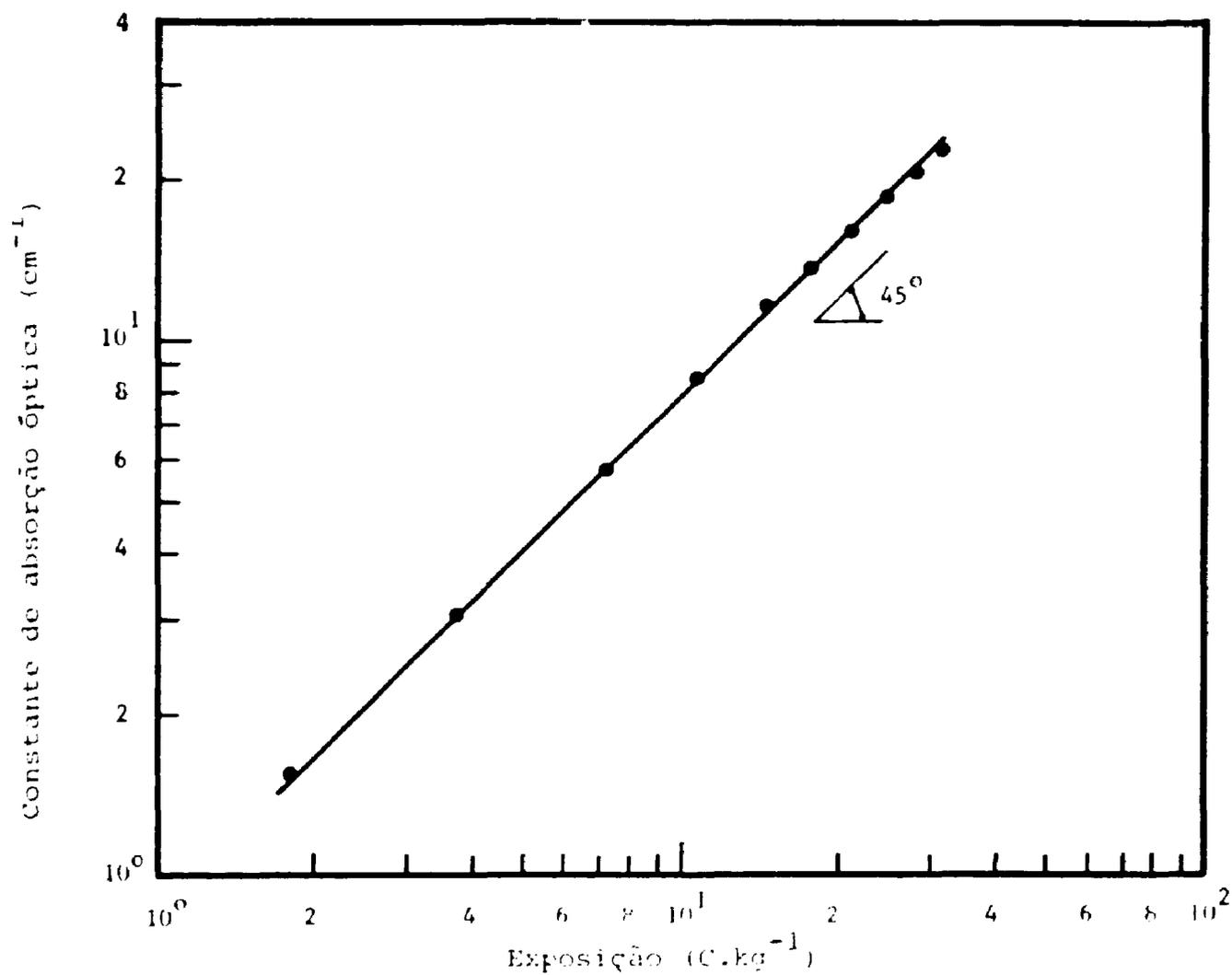


Figura V.4 Intensidade da banda ν_k em função da exposição.

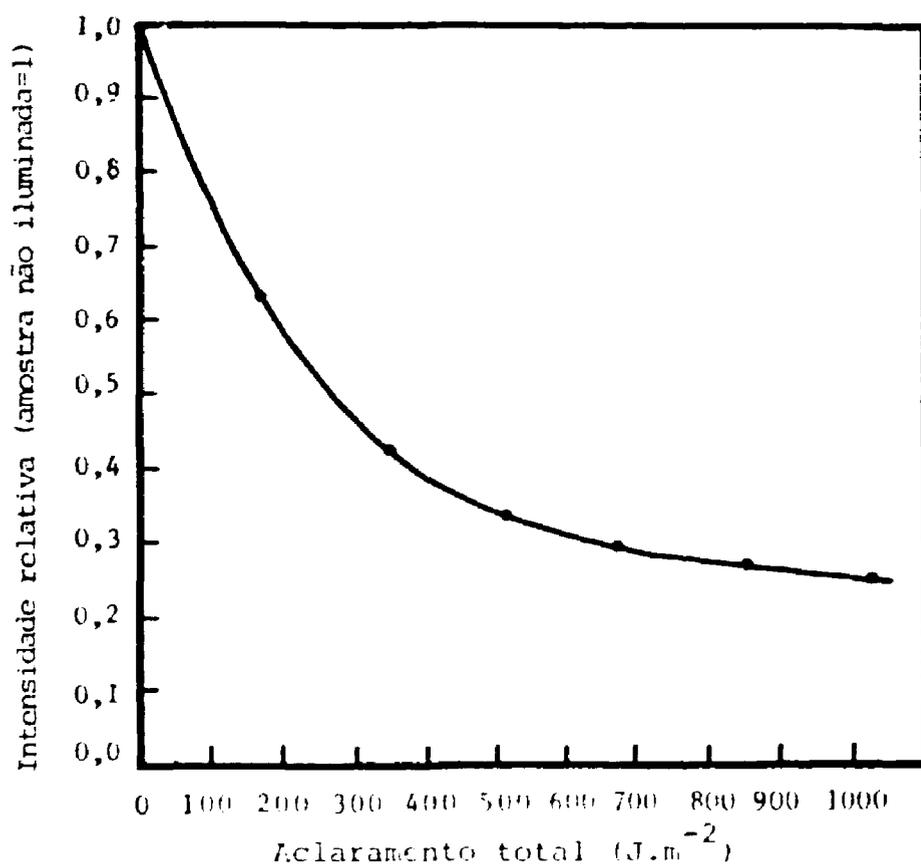


Figura V.5 Decaimento óptico da banda V_k devido à iluminação com 348 nm. Amostra submetida à radiação X, exposição igual a $26,35 C.kg^{-1}$.

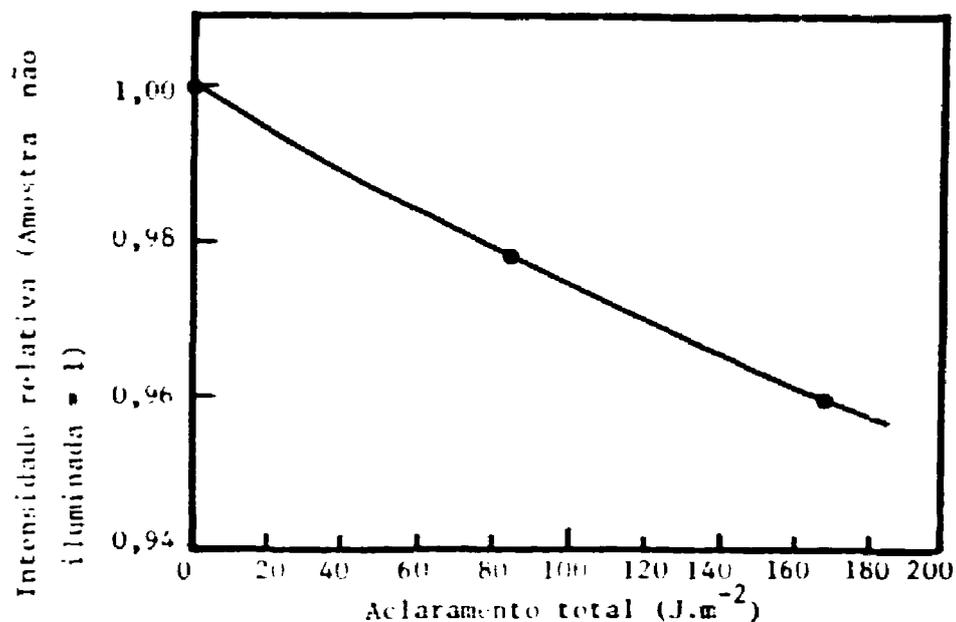


Figura V.6 Decaimento óptico da banda V_K devido à iluminação com 250 nm. Amostra previamente submetida à radiação X e iluminada com 348 nm.

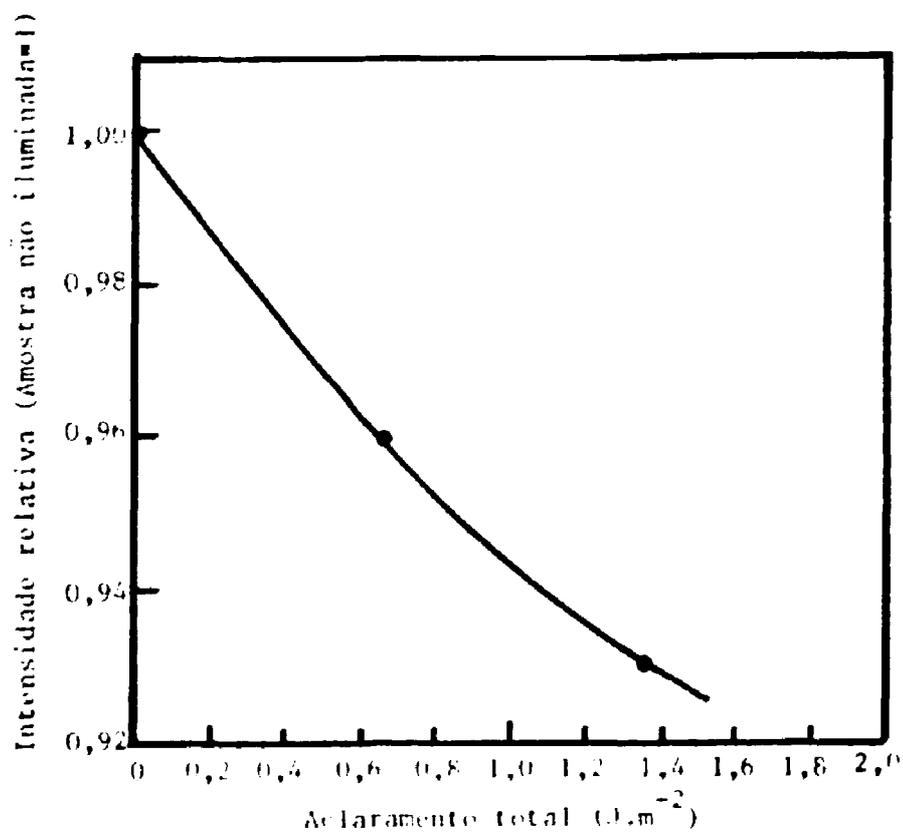


Figura V.7 Decaimento óptico da banda V_F devido à iluminação com 200 nm. Amostra submetida à radiação X.

CAPÍTULO VI

MATERIAIS E MÉTODOS

VI.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Foram utilizados três tipos de amostras nas experiências desenvolvidas neste trabalho. A maioria das experiências foram realizadas com monocristais de LiF:Mg,Ti, 10mmx10mmx2mm, fabricados pela Harshaw Chemical Company, EUA, o material cujas propriedades TL, entre 77 e 315K, se estava interessado em estudar. Também foram realizadas experiências com o LiF:Mg,Ti produzido pelo Laboratório de Produção de Materiais Dosimétricos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da Comissão Nacional de Energia Nuclear do Brasil (CNEN), cujas propriedades dosimétricas e a curva de emissão termoluminescente, para temperaturas superiores à ambiente, são muito parecidas com as do TLD-100 (63), e o LiF não dopado com Mg e Ti, neste trabalho de tese denominado LiF puro, material de partida para a produção de LiF:Mg,Ti pelo IPEN. A Tabela VI.1.1 apresenta uma análise semiquantitativa da composição dos três materiais*. É importante dizer que o LiF:Mg,Ti e o LiF puro do IPEN foram utilizados sob a forma de pastilhas circulares compactadas, com a mesma massa de 100 mg, espessura de 1,2mm e diâmetro de 6mm.

* A análise semiquantitativa dos monocristais de LiF:Mg,Ti e amostras de LiF:Mg,Ti e LiF puro do IPEN foram realizadas no Departamento de Processos Especiais do IPEN, ao qual se agradece.

Tabela VI.1.1. Análise semiquantitativa das impurezas presentes nas amostras monocristalinas de TLD-100 e pastilhas produzidas pelo IPEN de LiF:Mg,Ti e LiF puro.

TLD-100		LiF:Mg,Ti (IPEN)		LiF puro (IPEN)	
Elemento	Teor (ppm)	Elemento	Teor (ppm)	Elemento	Teor (ppm)
Mg	100	Mg	215	Mg	< 15
Ti	7	Ti	150	Ti	< 8
Si	< 25	Si	840	Si	<150
Al	10	Al	185	Al	< 12
Ba	10	Ba	147	Ba	< 5
Fe	15	Fe	31	Fe	< 7
Pb	10	Pb	12	Pb	< 5
Ni	20	Ni	20	Ni	< 20
Cu	5	Cu	6,6	Cu	< 5
V	35	V	11	V	< 1
Mn	2	Mn	1,3	Mn	<1,3
-	-	Na	342	Na	< 50
-	-	Ca	150	Ca	< 70
-	-	Zn	<100	Zn	<100

VI.2. SISTEMA DE IRRADIAÇÃO

Nas irradiações das amostras foi utilizada uma máquina de raios-X Rigaku Denki (60kV), Japão, do Laboratório de Calibração de Instrumentos do IPEN.

As taxas de exposição utilizadas nas irradiações das amostras TL dentro do criostato** foram determinadas com uma câmara de ionização do tipo superficial, de placas paralelas, com volume de $0,03 \text{ cm}^3$, modelo 2532-3, da Nuclear Enterprises Ltd, Inglaterra. Para a determinação das taxas de exposição nas irradiações fora do criostato, foram usadas duas câmaras de ionização projetadas e fabricadas pelo Laboratório de Calibração de Instrumentos do IPEN (69). Estas câmaras têm forma circular e um volume sensível de $0,6 \text{ cm}^3$, possuindo uma o eletrodo coletor de grafite, e a outra o eletrodo coletor de alumínio. Como possuem dependências energéticas diferentes, através da razão entre as suas respostas, previamente calibrada foi possível determinar a energia efetiva dos feixes de radiação X utilizados. Conhecendo-se a energia efetiva dos feixes de radiação X utilizados foi possível aplicar os fatores de calibração corretos para a câmara de ionização da Nuclear Enterprises Ltd, nos casos das irradiações das amostras TL no interior do criostato.

A determinação das taxas de exposição fora do criostato foram efetuadas de duas maneiras, a saber, primeiramente interpondo-se uma placa de alumínio de 1mm de espessura entre o feixe e as câmaras de ionização e depois realizando-se as medidas sem

** O criostato é uma peça importante no desenvolvimento, neste trabalho de tese, do sistema termoluminescente para baixas temperaturas. Sua descrição será realizada no Capítulo VII.

a referida placa de alumínio. No primeiro caso, quando foi utilizada a placa de alumínio, o objetivo foi determinar a energia efetiva do feixe de radiação X, de modo a possibilitar o uso dos fatores de calibração corretos da câmara de ionização da Nuclear Enterprises Ltd, empregada nas medidas dentro do criostato. A placa de alumínio utilizada foi a mesma que veda a janela de irradiação do criostato. A explicação do que seja a janela de irradiação do criostato será fornecida no Capítulo VII. As medidas sem a placa de alumínio foram realizadas na mesma posição em que as amostras TL foram irradiadas fora do criostato, a 8,6 cm do foco da radiação X. Neste caso, foi importante não só a determinação da energia efetiva, mas também da própria taxa de exposição. A Tabela VI.2.1. resume os resultados encontrados.

Tabela VI.2.1. Determinação da Energia Efetiva e da Taxa de Exposição dos feixes de radiação X fora do criostato. Distância foco-câmara igual a 8,6 cm.

	Tensão (kV)	Corrente (mA)	Energia Efetiva (keV)	Taxa de Exposição (C.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
Sem a placa de alumínio	40	30	12,4	1,16x10 ³ ± 3,48
	50	20	12,5	9,44x10 ² ± 2,83
Com a placa de Alumínio	40	30	19,2	24,6 ± 0,07
	50	20	21,1	23,4 ± 0,07

Para as medidas das taxas de exposição no interior do criostato, a sua câmara, onde fica localizado o porta-amostra, foi separada do corpo da peça inteira e nela foi introduzida a câmara de ionização da Nuclear Enterprises Ltd, posicionada no mesmo lugar do porta-amostra. A câmara do criostato foi, então, posicionada à mesma distância de irradiação utilizada durante as experiências, que deixava a amostra a 11 cm do foco da radiação X. A fotografia da Figura VI.2.1. mostra o criostato em posição de irradiação e a fotografia da Figura VI.2.2. mostra como foi feita a determinação das taxas de exposição no seu interior. A Tabela VI.2.2. resume os resultados encontrados.

Tabela VI.2.2. Determinação da Taxa de Exposição dos feixes de radiação X dentro do criostato com placa de alumínio. Distância foco-câmara igual a 11 cm.

Tensão (kV)	Corrente (mA)	Energia Efetiva (keV)	Taxa de Exposição (C.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
40	30	19,2	16,8±0,05
50	20	21,1	17,4±0,05

VI.3. SISTEMA DE ILUMINAÇÃO

Uma lâmpada ultra-violeta (UV), de mercúrio, sob alta pressão, modelo SF-200, fabricada por Bausch & Lomb, EUA, foi empregada nos tratamentos ópticos das amostras. Para sele-

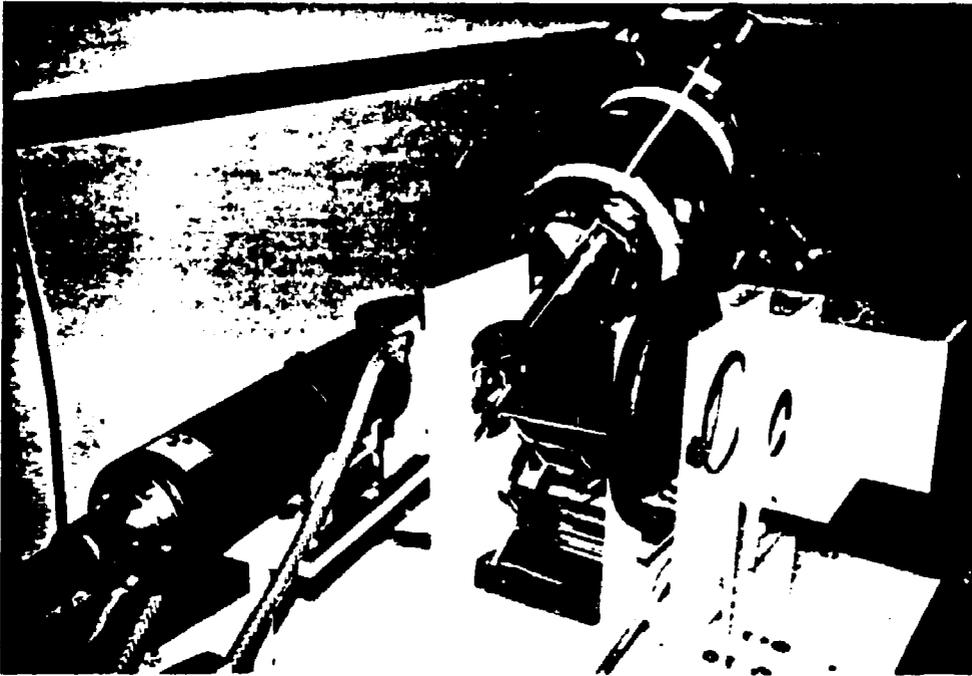


Figura VI.2.1 Criostato em posição de irradiação

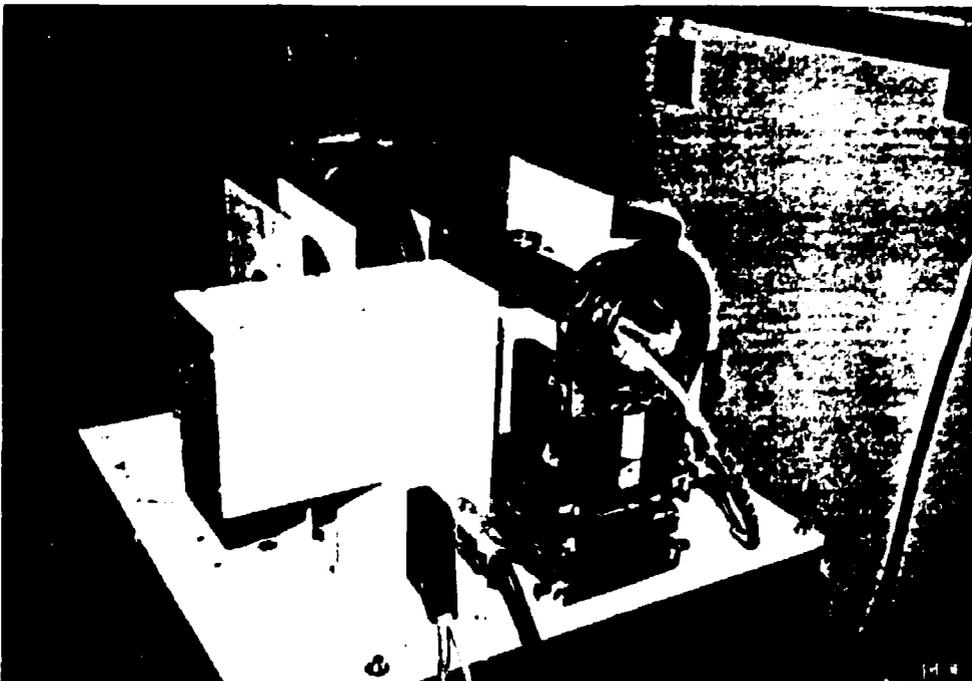


Figura VI.2.2 Arranjo para a determinação das taxas de exposição no interior do criostato

cionar os comprimentos de onda da luz gerada pela lâmpada SR-200, foi usado um monocromador modelo GM-200, fabricado por Kratos Schoeffel Instruments, EUA. Este sistema foi utilizado nas experiências de decaimento óptico e de fototransparência.

Para se medir o aclaramento total das amostras TL, empregou-se um sistema de radiometria modelo 580 EG&G, EUA. Este sistema é composto de dois módulos: um detector modelo 580-20A e um medidor modelo 580-11A. Naturalmente, a determinação do aclaramento total foi realizada fora do criostato, já que as dimensões do sistema não permitiam outro procedimento. O detector 580-20A foi colocado a uma distância de 2,6 cm do sistema monocromador GM 200 e lâmpada UV SR-200, distância esta igual à que a amostra, dentro do criostato, foi posicionada em relação ao referido sistema, nas experiências de iluminação. Foi interposto entre o detector 580-20A e o sistema monocromador GM 200 e lâmpada UV SR-200 a mesma placa de quartzo utilizada na janela do criostato pela qual eram realizados os tratamentos ópticos da amostra TL. Ao se iluminar o detector 580-20A, o medidor 580-11A fornece uma leitura em corrente, ampère. Para se determinar o aclaramento, A , é fornecida no manual de operação do sistema de radiometria a seguinte fórmula:

$$A = \frac{L \times f_A \times f_S}{f_s} \quad (\text{VI.3.1}),$$

onde L é a leitura do medidor 580-11A, f_A é o fator de área, que no presente trabalho é igual a 1, uma vez que a distância do detector 580-20A ao sistema monocromador GM 200 e lâmpada UV SR-200 é a mesma utilizada nas experiências de iluminação da amostra, f_s é um fator relacionado à resposta do sistema

de radiometria, que deve ser selecionado pelo usuário do mesmo, e que, no presente trabalho, foi escolhido igual a 1, e f é um fator de sensibilidade do sistema para cada comprimento de onda, fornecido pelo seu manual, cuja unidade é $A.W^{-1}.cm^2$. O aclaramento é medido em $W.cm^{-2}$. Para se determinar o aclaramento total, basta multiplicar-se o aclaramento pelo tempo de iluminação. O aclaramento total é determinado em $J.cm^{-2}$. No presente trabalho, os valores dos aclaramentos totais, para as várias experiências de iluminação das amostras serão, sempre, apresentados em $J.m^{-2}$.

VI.4. SISTEMA DE RECOZIMENTO

Antes de serem irradiadas, as amostras TL foram submetidas a um recozimento, denominado tratamento térmico das amostras TL. Foram empregados três tratamentos térmicos diferentes, dependendo da experiência, que foram:

- a) $400^{\circ}C$ durante 1 hora;
- b) $400^{\circ}C$ durante 1 hora e $80^{\circ}C$ durante 24 horas;
- c) $400^{\circ}C$ durante 1 hora e $100^{\circ}C$ durante 3 horas.

Estes tratamentos térmicos foram realizados num pequeno forno, de grande precisão, melhor que 0,3%, fabricado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), Rio de Janeiro, da Comissão Nacional de Energia Nuclear do Brasil. Após o tratamento térmico, as amostras eram resfriadas, rapidamente, até a temperatura ambiente, colocando-se o pequeno recipiente de alumínio, onde as mesmas foram recozidas, sobre um bloco espesso de alumínio mantido à temperatura ambiente.

CAPÍTULO VII

PROJETO E DESENVOLVIMENTO DOS SISTEMAS DE MEDIDA

Como foi mencionado no Capítulo I, sistemas que sejam capazes de determinar a curva de emissão termoluminescente, o espectro de emissão termoluminescente e permitir experiências de fototransferência e destruição óptica, operando a temperaturas inferiores à ambiente, com amostras sólidas, não estão disponíveis comercialmente. Quando se deseja realizar experimentos deste tipo, há que se desenvolver os próprios sistemas. Neste Capítulo, apresentar-se-ão os primeiros resultados deste trabalho de tese, que são, exatamente, o projeto e desenvolvimento de tais sistemas para se estudar a termoluminescência exibida pelo TLD-100 entre 77 e 315K. Paralelamente à descrição dos sistemas, explicar-se-á o funcionamento dos mesmos.

VII.1. SISTEMA PARA A MEDIDA DA TERMOLUMINESCÊNCIA

O projeto básico deste sistema consiste de um criostato, no qual se pode colocar um porta-amostra, de modo a ser possível a irradiação da amostra a 77K. Este criostato deve possuir duas janelas, posicionadas junto ao porta-amostra, de forma que este forme um ângulo de 45° com as mesmas, de modo que a amostra possa ser irradiada por uma das janelas e sua termoluminescência detectada pela outra. Uma das janelas deve ser

vedada com alumínio e por ela a amostra é irradiada. A outra janela é fechada por uma placa de quartzo, que não absorve a luz UV, e a ela é conectada a válvula fotomultiplicadora, com toda a eletrônica associada, para detectar a luz emitida pela amostra aquecida. Este aquecimento é feito através de uma resistência em contacto com o suporte do porta-amostra, porém isolada eletricamente dele. Naturalmente, este criostato deve estar ligado a uma bomba de vácuo, já que é preciso evitar a troca de calor entre a amostra e o meio ambiente, quando sua temperatura é reduzida a 77K, como também não permitir a condensação de umidade na janela de quartzo, o que atrapalharia a detecção da luz emitida pela amostra. É necessário, ainda, ter-se um programador de temperatura, que opere a baixas temperaturas, permitindo, assim, um aquecimento linear da amostra.

O sistema para a determinação da curva de emissão termoluminescente das amostras TL foi, basicamente, desenvolvido em torno de um criostato HNDT-5, fabricado por Minnessota Valley Engineering, EUA, e uma bomba de vácuo HF-D5, Brasil, que permitia a obtenção de vácuo no criostato melhor que $1,33 \text{ Pa} (10^{-2} \text{ Torr})$. A Figura VII.1.1 apresenta um esquema do criostato HNDT-5, detalhando, ainda, a câmara do porta-amostra. A câmara onde fica localizado o porta-amostra possui três janelas, duas delas seladas com placas de alumínio, com 1 mm de espessura, e outra fechada com uma placa de quartzo de espessura idêntica às das placas de alumínio. O porta-amostra é fixado por uma haste metálica ao recipiente de nitrogênio líquido do criostato e forma um ângulo de 45° com uma das janelas vedada com alumínio e a outra com a placa de quartzo. Através desta janela de alumínio, em ângulo de 45° com o porta-amostra, é proces-

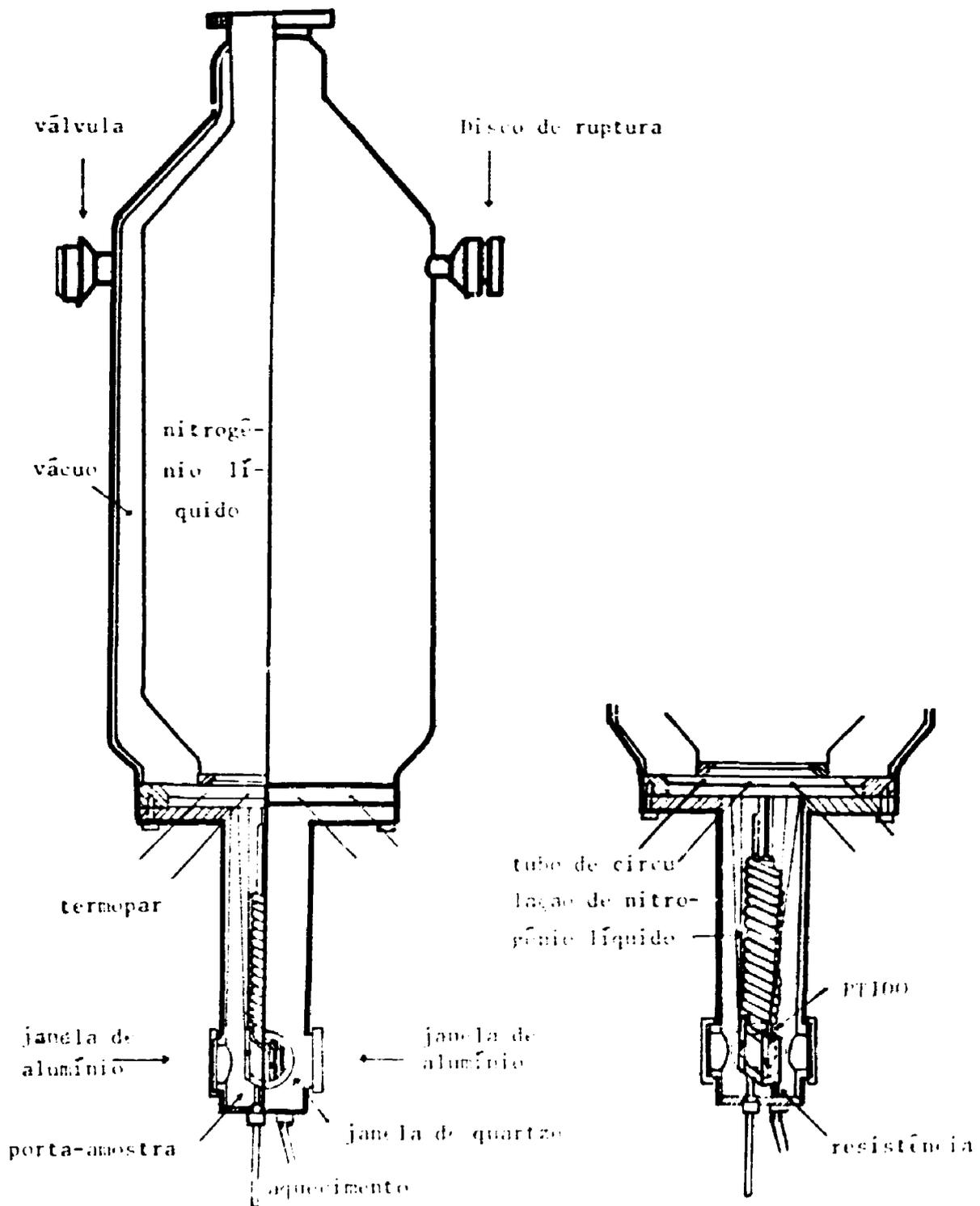


Figura VII.1.1 Esquema do criostato BMT-5, detalhando a câmara do porta-amostra.

sada a irradiação da amostra. As demais janelas não são expostas ao feixe de radiação X durante a irradiação da amostra. A placa de quartzo não deve ser exposta ao feixe de radiação X, pois esta pode criar centros de cor no quartzo, colorindo-o, o que pode prejudicar a experiência. Para a determinação da curva de emissão da amostra, uma válvula fotomultiplicadora EMI modelo 6256, EUA, é conectada à janela selada com a placa de quartzo. A fixação do instrumento é feita através de duas placas de latão, especialmente projetadas, que prendem a moldura da janela à moldura do recipiente da válvula fotomultiplicadora. Estas placas são aparafusadas uma à outra e entre si é colocada uma peça de borracha preta, vazada no centro, para garantir a vedação da válvula fotomultiplicadora à luz ambiente. A fotografia e o esquema da Figura VII.1.2 mostram como é feita a fixação descrita. A terceira janela do criostato é coberta, também, com uma placa de alumínio para impedir a entrada de luz no interior da câmara do porta-amostra. A fonte de alta tensão utilizada na alimentação da válvula fotomultiplicadora foi da TECTROL modelo TCH 3.000, Brasil. Para medir a corrente gerada pela válvula fotomultiplicadora, utilizou-se um eletrômetro Keithley modelo 610 C, EUA, que também amplifica esta corrente e a leva ao registrador gráfico ECB modelo RB 202, Brasil, onde as curvas de emissão TL foram registradas.

Toda a haste metálica de sustentação do porta-amostra é envolvida por um tubo metálico ligado ao recipiente de nitrogênio líquido do criostato. Este tubo tem acesso ao exterior do criostato pela parte inferior da câmara do porta-amostra, Figura VII.1.1. Nele circula nitrogênio líquido, que neste processo reduz a temperatura da amostra até 77K. Para for-

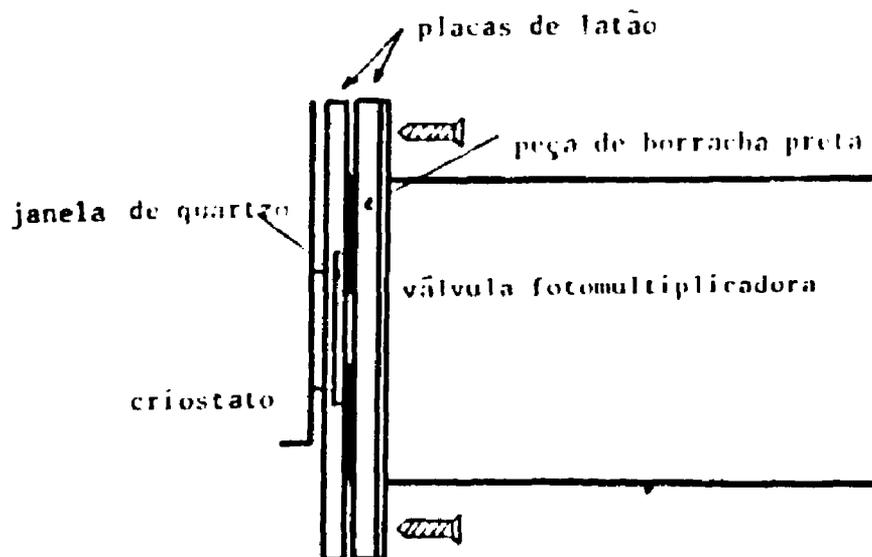
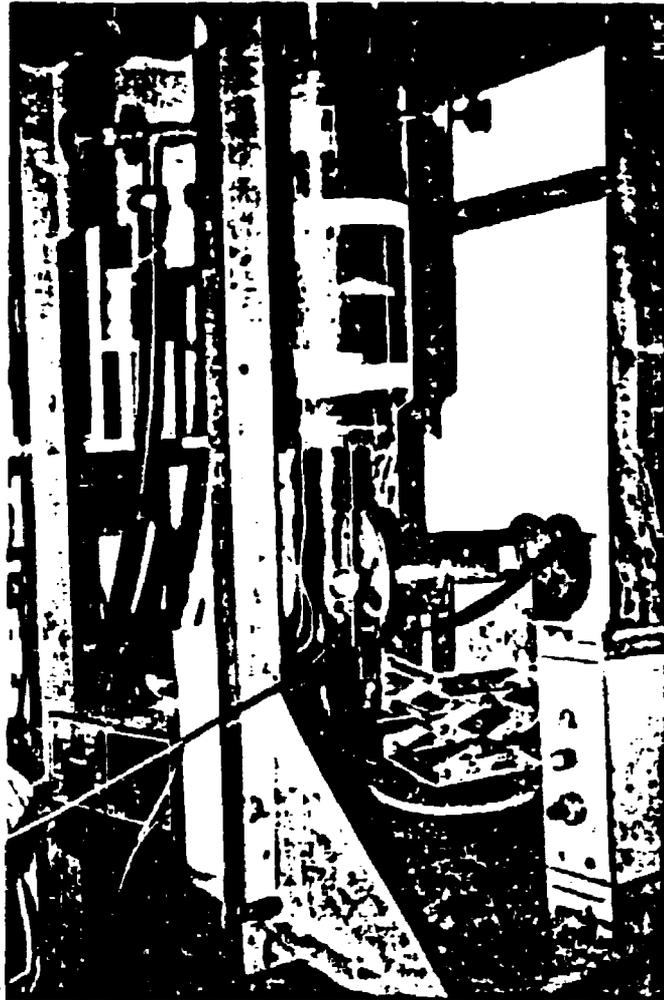


Figura VII.1.2 Fotografia do sistema de medidas termoluminescentes a baixas temperaturas e esquema do acoplamento da válvula fotomultiplicadora EMI 6256 ao criostato HNDT-5.

çar a circulação de nitrogênio líquido, acelerando o processo de resfriamento da amostra, utilizou-se uma pequena bomba de vácuo Primar, modelo 141, tipo 2VC, Brasil. Uma mangueira de borracha de pequena espessura liga a extremidade exterior do tubo de circulação de nitrogênio líquido a um recipiente de vidro vedado. Outra mangueira de borracha, igual à anterior, liga o recipiente de vidro à bomba de vácuo Primar. Este sistema, quando acionado, suga nitrogênio líquido do recipiente de criostato.

Antes de se iniciar o processo de aquecimento da amostra, para a obtenção da sua curva de emissão TL, despeja-se quase todo o nitrogênio líquido existente no recipiente do criostato, deixando-se, apenas, uma pequena quantidade que permite a montagem do sistema de detecção de luz, ou seja, o acoplamento da válvula fotomultiplicadora, e toda a sua eletrônica associada, ao criostato, sem que a temperatura da amostra varie. Não é possível irradiar a amostra com todo o sistema de detecção de luz conectado ao criostato, como pode ser observado na Figura VI.2.1. O resto do nitrogênio líquido existente no recipiente do criostato é retirado de lá, após o sistema de detecção de luz ser acoplado ao criostato, através do tubo de circulação de nitrogênio líquido, com o auxílio da bomba de vácuo Primar.

O aquecimento da amostra é feito, por condução de calor, com o uso de uma resistência elétrica conectada, internamente, ao suporte do porta-amostra, porém isolada dele eletricamente. A corrente elétrica é levada a esta resistência através de dois fios que a ela se ligam na parte inferior da câmara do porta-amostra, Figura VII.1.1. Estes fios, por sua vez,

têm suas extremidades opostas conectadas à saída de um VARIAC, cuja entrada está ligada à saída de um programador de temperatura. Este foi desenvolvido, especialmente, para a utilização neste trabalho, por S&E Instrumentos de Testes e Medição Ltda, Brasil, e permite o aquecimento da amostra a uma taxa de aquecimento constante, desde 103 até 315K. Ele usa um sensor de platina, cuja resistência é igual a 100 Ω a 273K, e foi calibrado para fornecer a temperatura da amostra de acordo com a variação da resistência do sensor de platina. Tal sensor é conhecido comercialmente como PT 100. A temperatura da amostra TL pode ser lida num mostrador digital, de que dispõe o programador de temperatura. Através do sensor PT 100, o programador de temperatura monitora a temperatura da amostra e quando necessário, para manter um aquecimento linear da amostra, permite a passagem de corrente elétrica nos fios ligados à resistência. O programador de temperatura opera a uma tensão de 110V. Os testes preliminares mostraram que esta tensão não produz curvas de aquecimento adequadas. Assim, foi necessário o uso do VARIAC, sendo que, para uma tensão de saída do aparelho de 145 V, foi possível a obtenção da linearidade desejada para o aquecimento da amostras. No Capítulo VIII será apresentada a curva de aquecimento obtida.

O sensor PT 100, em forma de agulha, foi incrustado no porta-amostra e ligado ao programador de temperatura por fios, conforme é mostrado na Figura VII.1.1. Desta forma, o sensor é capaz de fornecer uma medida bastante exata da temperatura da amostra, principalmente porque a taxa de aquecimento utilizada, $(13,72 \pm 0,19) \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, é bastante baixa, fazendo com que o gradiente de temperatura entre o porta-amostra e a

amostra seja mínimo. A amostra mantém um contato excelente com o porta-amostra.

O porta-amostra constitui-se de um bloco de cobre com uma cavidade quadrada no centro, Figura VII.1.1. Nesta cavidade é colocada a amostra. Para a sua fixação, utiliza-se uma moldura de cobre, que é aparafusada ao porta-amostra, prendendo a amostra ao mesmo. Entre o porta-amostra e a sua moldura, bem próximo da amostra, é fixada a junção de um termopar de ferro-constantan utilizado na determinação da curva de aquecimento da amostra. O termopar tem acesso ao interior do criostato conforme é mostrado na Figura VII.1.1. Sua ponta de referência ficou sempre dentro de um banho de gelo a 273K.

Na Figura VII.1.2 é apresentada uma fotografia do sistema para a determinação da curva de emissão TL, projetado e desenvolvido no presente trabalho.

VII.2. SISTEMA PARA A MEDIDA DO ESPECTRO DE EMISSÃO TERMOLUMINESCENTE

O projeto do sistema para a determinação do espectro de emissão termoluminescente é idêntico ao do sistema de determinação da curva de emissão termoluminescente, com uma única diferença, que é a interposição de um monocromador, equipado com um motor, que possibilita a seleção dos comprimentos de onda a uma velocidade constante, entre a janela selada com a placa de quartzo e a válvula fotomultiplicadora.

No sistema desenvolvido no presente trabalho, utilizou-se o monocromador GM-200, ao qual foi acoplado um pequeno motor GM A201, empregado para fazer a análise do espectro de

emissão termoluminescente da amostra. Este motor também é de fabricação Kratos Schoeffel Instruments, EUA. Ele permite velocidades de análise desde 0,2 até 200 nm.min⁻¹. Foram utilizadas velocidades de análise do espectro de emissão TL de 100 e 200 nm.min⁻¹, dependendo da experiência que se pretendia realizar. As experiências serão descritas no Capítulo VIII, à medida que forem sendo apresentados os resultados a elas relacionados.

Foram projetadas peças especiais para conectar a entrada do monocromador GM-200 à janela do criostato fechada com a placa de quartzo, e a saída deste monocromador à válvula fotomultiplicadora modelo EMI 6256. Estas peças foram feitas em PVC (Polyvinyl Chloride) negro. No seu interior, as peças foram revestidas de papel alumínio, para facilitar a reflexão da luz. O esquema e a fotografia da Figura VII.2.1 mostram como foram acoplados ao criostato o monocromador GM-200 e a válvula fotomultiplicadora EMI 6256. O motor GM A201 não aparece acoplado ao monocromador na fotografia da Figura VII.2.1.

Os espectros de emissão TL são obtidos à medida que a amostra é aquecida. Assim, estes têm que ser corrigidos para as diferentes intensidades de luz emitida pela amostra, dependendo da temperatura da mesma. Conhecendo-se a taxa de aquecimento da amostra, em K.min⁻¹, e a velocidade de análise do monocromador, nm.min⁻¹, é possível correlacionar as intensidades de luz emitida pela amostra para cada comprimento de onda. Ademais, foi necessário corrigir os espectros para a resposta da válvula fotomultiplicadora, que é dependente do comprimento de onda da luz a ser detectada. Esta dependência é fornecida pelo fabricante do instrumento. Finalmente, foi preciso corrigir, ainda, os espectros para a sensibilidade do monocromador, tam-

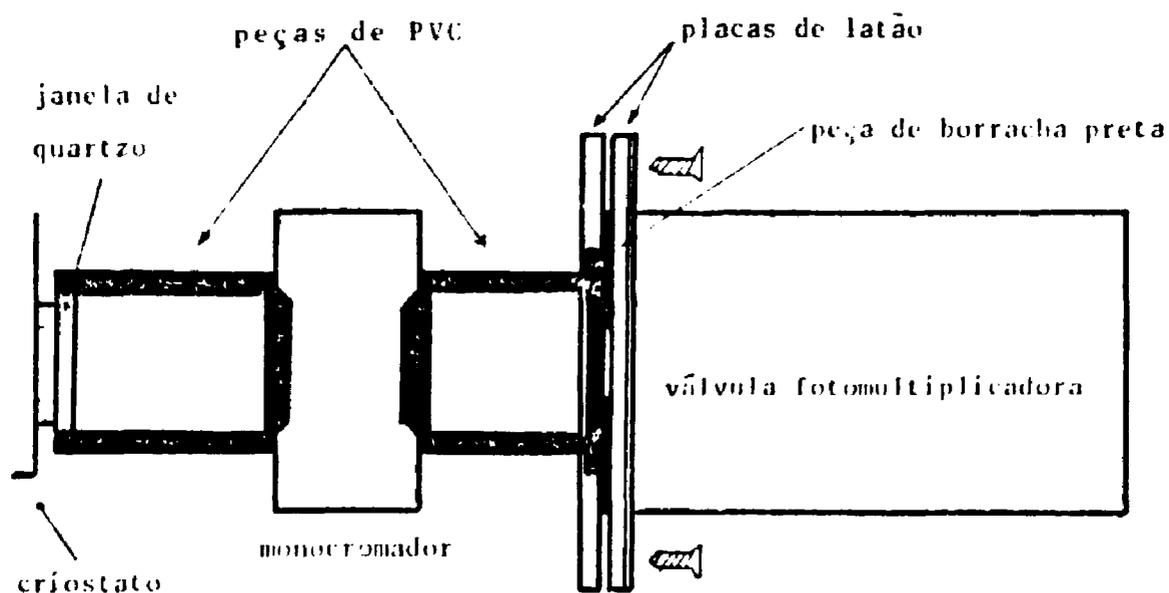
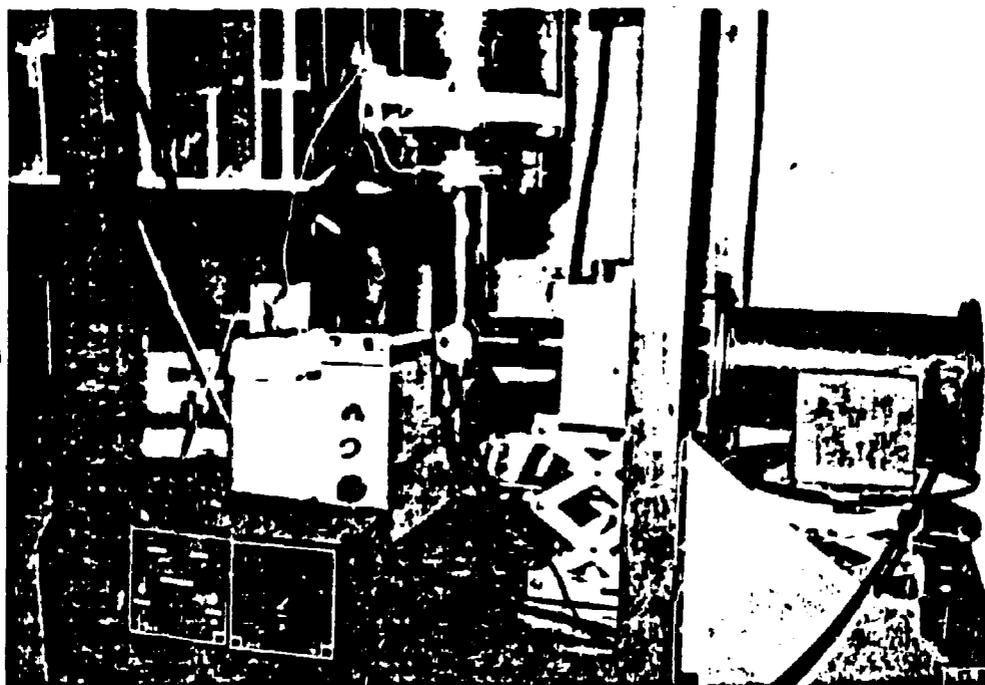


Figura VII.2.1 Fotografia do sistema para a determinação da curva de emissão TL filtrada e do espectro de emissão TL, quando o motor GM A201 é acoplado ao monocromador CM-200. É mostrado também o esquema do acoplamento do monocromador CM-200 e da válvula fotomultiplicadora EMI 6256 ao criostato BNDT-5.

bém dependente do comprimento de onda. A curva da sensibilidade do monocromador GM-200 em função do comprimento de onda é, também, fornecida pelo fabricante do aparelho.

Este mesmo sistema, com o motor GM A201 não acoplado ao monocromador GM-200, como mostra a Figura VII.2.1, foi utilizado para obter as curvas de emissão TL filtrada, isto é, as curvas de emissão TL obtidas com luz de um único comprimento de onda.

VII.3. SISTEMA PARA AS EXPERIÊNCIAS DE FOTOTRANSFERÊNCIA E DESTRUIÇÃO ÓPTICA

As experiências de fototransferência e de destruição óptica, no que diz respeito à iluminação das amostras foram idênticas. Contudo, nas experiências de fototransferência, as amostras foram irradiadas, fora do criostato, à temperatura ambiente, e depois recolocadas no criostato para serem resfriadas até 77K. A esta temperatura, as amostras foram iluminadas. Nas experiências de destruição óptica, as amostras foram irradiadas dentro do criostato, a 77K, e depois iluminadas.

Em ambas as experiências, o monocromador GM 200 foi posicionado com a sua saída em contacto com a janela do criostato fechada com a placa de quartzo. A lâmpada UV SR-200, por sua vez, foi colocada em contacto com a entrada do monocromador. A fotografia da Figura VII.3.1 apresenta o sistema de iluminação das amostras.

Finda a iluminação da amostra, o monocromador GM 200 e a lâmpada UV SR-200 foram afastados do criostato, e o sistema de obtenção da curva de emissão TL foi montado, como descrito na seção VII.1.

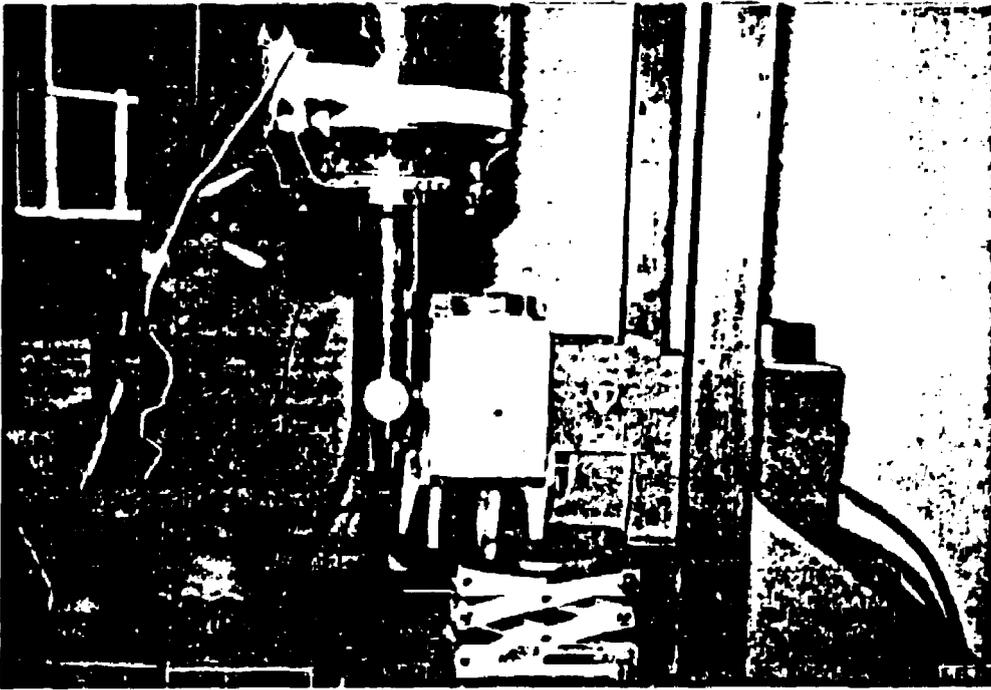


Figura VII.3.1 Sistema de iluminação das amostras termoluminescentes a baixas temperaturas.

CAPITULO VIII

RESULTADOS =====

VIII.1. TAXA DE AQUECIMENTO, CURVA DE EMISSÃO TL E REPRODUTIBILIDADE

Inicialmente verificou-se a linearidade e a reprodutibilidade da taxa de aquecimento utilizada nas experiências realizadas neste trabalho de tese. Foram feitos dez aquecimentos de uma amostra monocristalina de TLD-100 posicionada no seu suporte, dentro do criostato, desde a temperatura de 77 até 315 K. A Figura VIII.1.1 apresenta as curvas de aquecimento média $(13,72 \pm 0,19) \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, máxima, $13,99 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, e mínima, $13,39 \text{ min}^{-1}$. Deve-se observar que, devido à inércia térmica, as curvas de aquecimento somente se tornam lineares a partir de 103 K. A reprodutibilidade da taxa de aquecimento média determinada é 1,4%, considerando-se um nível de confiança de 1 σ .

A Figura VIII.1.2 apresenta a curva de emissão termoluminescente de uma amostra monocristalina de TLD-100, irradiada a 77 K, obtida desde 77 até 315 K. A amostra fora, previamente, tratada termicamente durante 1 hora a 400°C e submetida a uma exposição de $2,88 \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 21,1 keV. Observa-se, facilmente, a presença de 6 picos de emissão termoluminescente em 139, 153, 194, 260, 283 e 300 K. Ainda é possível notar-se a existência de um sétimo pico de emissão termoluminescente, entre 233 e 243 K, que se

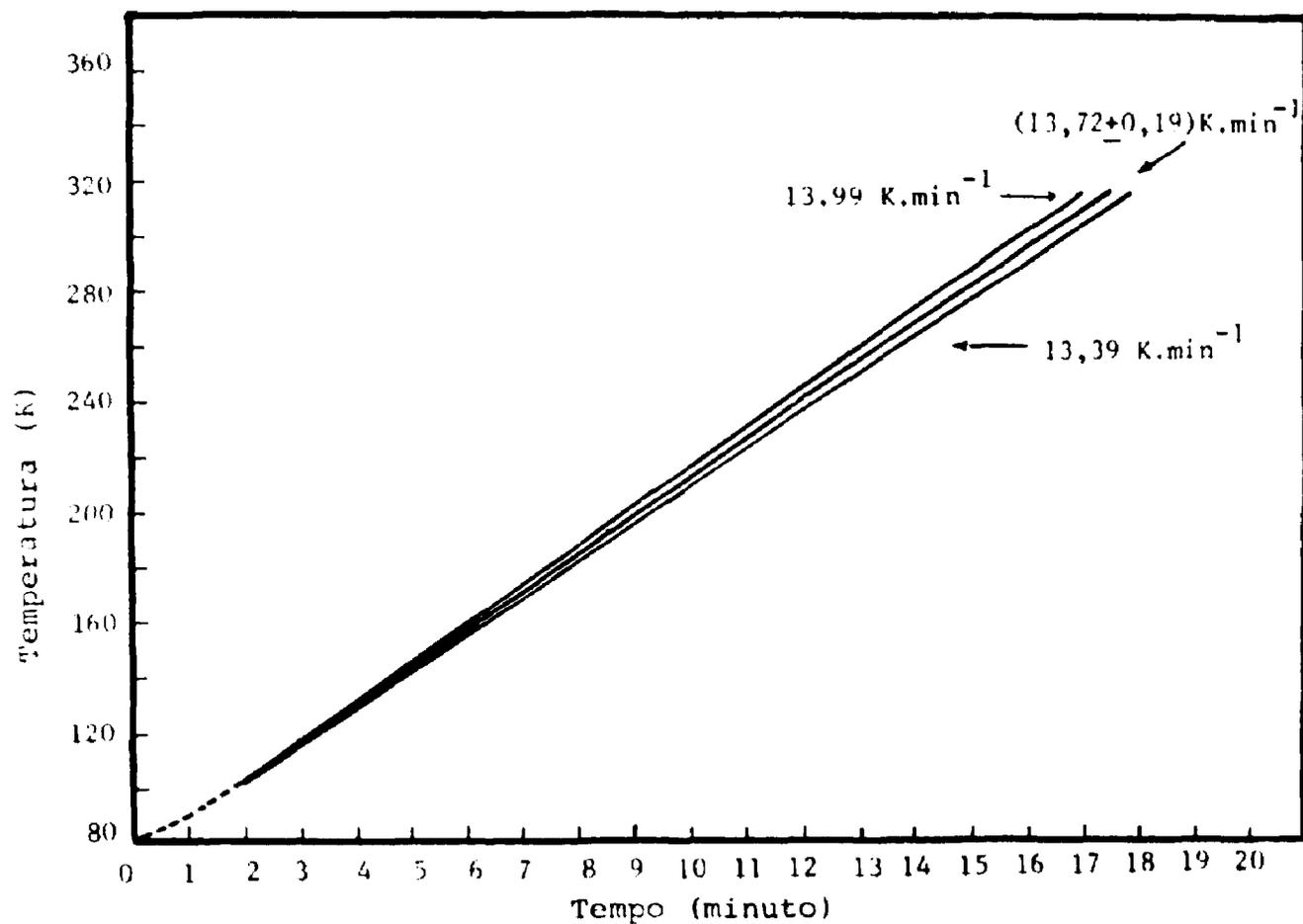


Figura VIII.1.1 Determinação da linearidade e da reprodutibilidade da taxa de aquecimento. Curvas de aquecimento média $(13,72 \pm 0,19) \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, máxima, $13,99 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, e mínima, $13,39 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

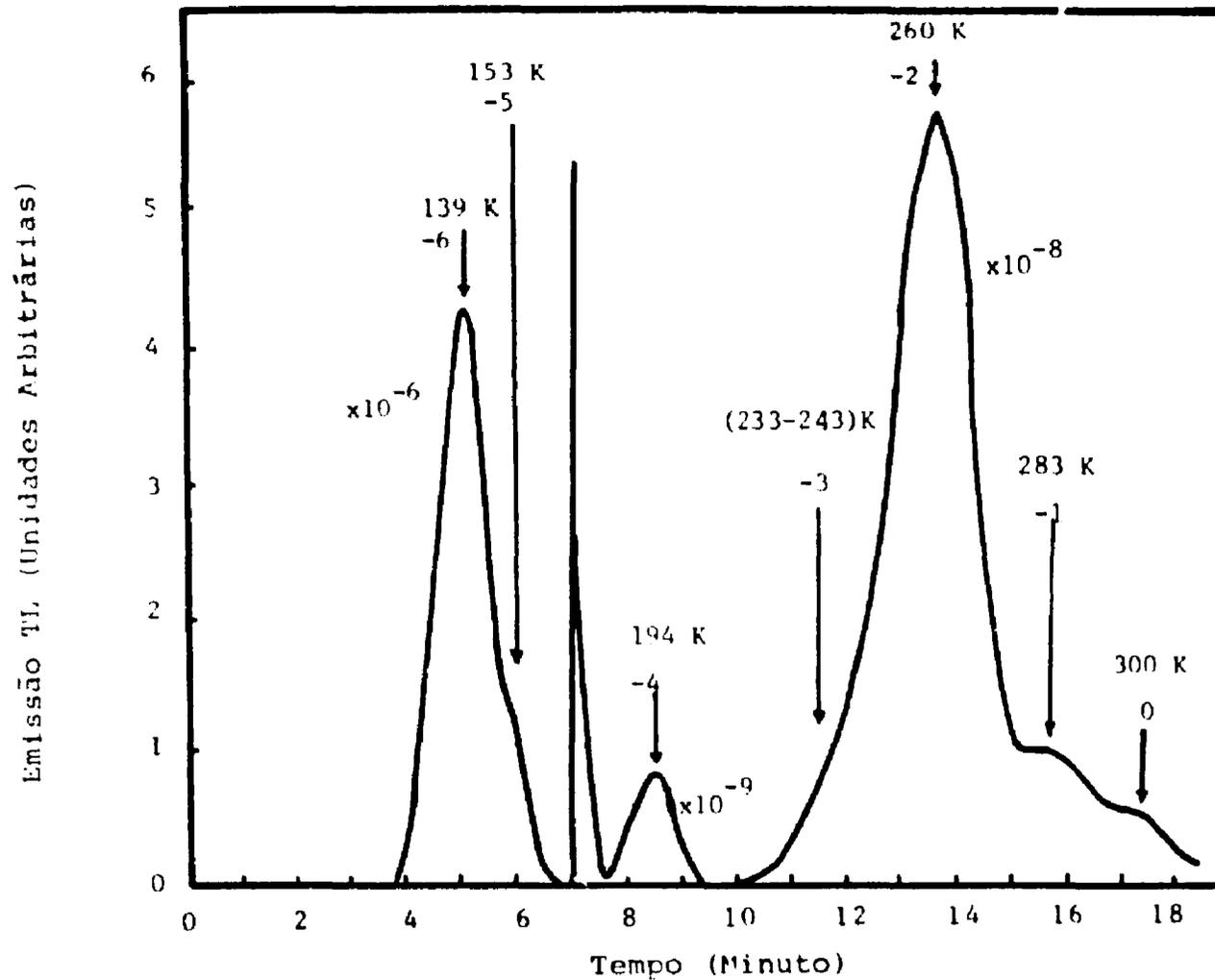


Figura VIII.1.2 Curva de emissão TL de uma amostra monocristalina de TLD-100, irradiada a 77 K, obtida desde 77 até 315 K. Amostra tratada termicamente durante 1 hora a 400°C e submetida a uma exposição de $2,88 \text{ C.kg}^{-1}$ da radiação X com energia efetiva de 21,1 keV. Taxa de aquecimento de $13,65 \text{ K.min}^{-1}$.

apresenta como um ombro no pico de emissão TL em 260 K. Este último pico de emissão TL, entre 233 e 243 K, é, realmente, de difícil observação nas condições em que a presente curva de emissão TL foi obtida. Mais adiante, observar-se-á, com clareza, a sua existência. Para facilitar a referência a estes picos de emissão TL no decorrer do trabalho, indexar-se-á os mesmos, a partir daquele de temperatura menor, como pico -6, 139 K, pico -5, 153 K, pico -4, 194 K, pico -3, 243-233 K, pico -2, 260 K, pico -1, 283 K e pico 0, 300 K. A tabela VIII.1.1 compara, quanto ao número de picos de emissão TL e suas respectivas temperaturas, a curva da Figura VIII.1.2 com outras curvas de emissão TL obtidas por diferentes autores (21,25) para o LiF:Mg,Ti irradiado à temperatura do nitrogênio líquido. Quanto à forma da curva de emissão TL, a curva da Figura

Tabela VIII.1.1 Picos de emissão TL que o LiF:Mg,Ti apresenta entre 77 e 315 K segundo diferentes autores (21-25) e o presente trabalho de tese

Presente trabalho (K)	Podgorsák e colab. (21) (K)	Cooke (22) (K)	Kuila (23) (K)	Jain (24,25) (K)
139	145	142	138	137
153	164	156	153	149
---	---	---	163	166
194	185	189	---	187
---	---	---	---	202
233 - 243	---	235	228	228
260	267	250	268	254
283	287	270	288	275
300	---	287	---	287

VIII.1.2 é bastante semelhante àquela da Figura IV.5.1, obtida por Jain (24). Jain (24) consegue determinar, contudo mais dois picos de emissão TL que não foram observados no presente trabalho. Observando-se a Figura IV.5.1, nota-se, realmente a presença de um pico de emissão TL em torno de 200 K; entretanto o pico de emissão TL que o autor afirma existir em 166 K é bastante questionável. Deve-se notar, todavia, que, como no presente trabalho, Podgoršak e colaboradores (21), Cooke (22) e Kuila (23) não determinaram, tampouco, nenhum pico de emissão TL próximo a 200 K e que o pico de emissão TL que Jain (24) diz existir em 166 K, só foi detectado por Kuila (23) em 163 K. Inclusive, examinando-se a curva de emissão TL obtida por Kuila (23), Figura IV.4.1, percebe-se, com clareza, a presença do pico de emissão TL em 163 K, ao contrário do que acontece no caso da curva da Figura IV.5.1., no que diz respeito ao pico de emissão TL em 166 K. Deve-se, ainda, mencionar que, embora Cooke (22) tenha obtido uma curva de emissão TL com o mesmo número de picos que aquela obtida no presente trabalho de tese, a estrutura dos picos de emissão TL de sua curva, Figura IV.3.1, em 235, 250, 270 e 287 K é um tanto diferente daquela apresentada pelos picos -3, -2, -1 e 0 da curva da Figura VIII.1.2, como de resto, também, daquela apresentada pelos picos de emissão TL em 228, 254, 275 e 287 K na curva da Figura IV.5.1. Ainda, com respeito à curva obtida por Kuila (23), Figura IV.4.1, observa-se uma estrutura diferente daquela das demais aqui comparadas, na região de temperaturas entre 150 e 250 K. Quanto a algumas diferenças entre as temperaturas dos picos de emissão TL comuns a todas as curvas de emissão mencionadas, tal fato deve-se certamente, à diferença entre as taxas de aquecimento empregadas durante a

avaliação da amostra, ao contacto térmico entre a amostra e seu suporte, ao tratamento térmico fornecido às amostras que, como será mostrado a seguir, pode deslocar ligeiramente a temperatura do máximo do pico de emissão termoluminescente, e, mesmo, às pequenas diferenças na composição química das amostras. Com a finalidade de avaliar a diferença entre as curvas de emissão TL obtidas a partir de amostras de LiF:Mg,Ti produzidas por fabricantes diferentes, determinou-se uma curva deste tipo para o LiF:Mg,Ti produzido pelo IPEN. O material foi irradiado a 77 K com uma exposição de $16,95 \text{ C.kg}^{-1}$. Foi utilizada radiação X com energia efetiva de 19,2 keV. O tratamento térmico empregado foi de 400°C durante 1 hora. Entre 77 e 315 K foi determinada a curva de emissão TL que aparece na Figura VIII.1.3. A estrutura da curva é idêntica à da Figura VIII.1.2, apresentando 7 picos de emissão TL em 139, 153, 193, 243 - 233, 256, 275 e 300 K. Apenas pequenas diferenças nas temperaturas dos picos -2 e -1 foram observadas e uma maior sensibilidade do pico -4. Novamente, nota-se uma ausência completa de quaisquer picos de emissão TL em 160 e 200 K.

Com o objetivo de se determinar a possibilidade de se realizar diferentes experiências com uma amostra, tratando-a termicamente uma única vez, sem retirá-la do criostato entre as experiências, a fim de submetê-la a um novo recozimento, tratou-se termicamente um monocristal de TLD-100 a 400°C durante 1 hora e colocou-se o material no sistema leitor termoluminescente para baixas temperaturas. Então, irradiou-se a amostra a 77 K e determinou-se a sua curva de emissão TL, entre 77 e 315 K, dez vezes consecutivas. As exposições foram sempre iguais a $2,88 \text{ C.kg}^{-1}$ e utilizou-se radiação X com ener

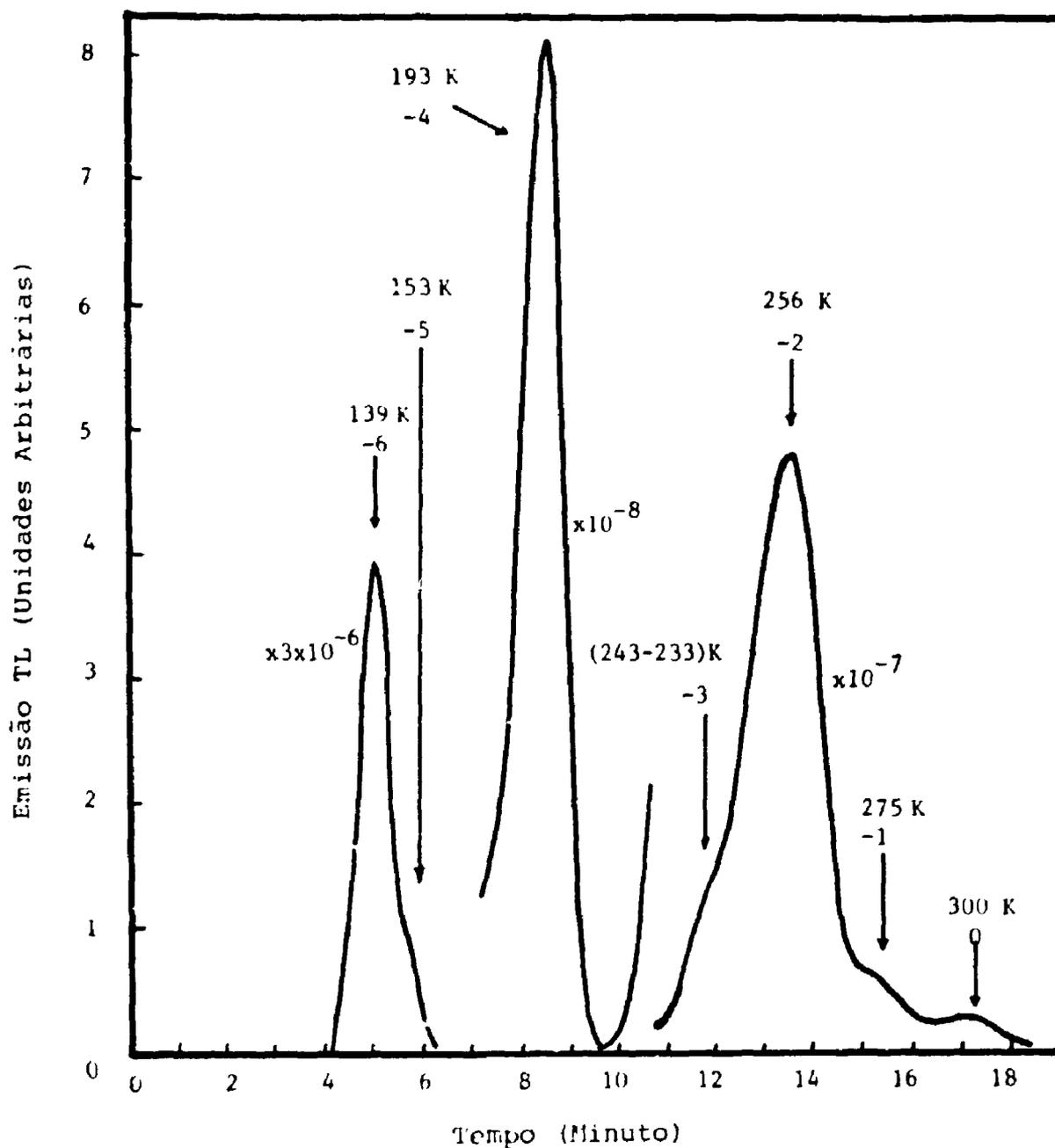


Figura VIII.1.3 Curva de emissão TL de uma amostra de LiF:Mg,Ti produzida pelo IPEN, irradiada a 77 K, obtida desde 77 até 315 K. Amostra tratada termicamente durante 1 hora a 400°C e submetida a uma exposição de $16,95 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 19,2 keV. Taxa de aquecimento de $13,81 \text{ K.min}^{-1}$.

gia efetiva de 21,1 keV. Mediu-se as alturas dos picos de emissão TL em 139, 194 e 260 K obtidos nas dez curvas de emissão e determinou-se a reprodutibilidade destas medidas. A Tabela VIII.1.2 resume os resultados obtidos. Pode-se afirmar que a incerteza que se tem ao se realizar dez irradiações segui-

Tabela VIII.1.2 Reprodutibilidade dos picos de emissão TL do TLD-100 em 139, 194 e 260 K, obtida sem que a amostra fosse submetida a tratamentos térmicos entre as irradiações.

Picos de emissão TL		Reprodutibilidade 1 σ (%)
Número do pico	Temperatura (K)	
-6	139	12,7
-4	194	6,2
-2	260	12,8

das da amostra a 77 K, e conseqüentes avaliações até 315 K, sem tratamentos térmicos entre as irradiações, é menor que 13%. Este valor é muito bom, considerando-se a falta do reconhecimento da mesma entre as suas irradiações. Os picos -6, -4 e -2 foram os escolhidos para as medidas por serem os mais bem definidos da curva de emissão TL do TLD-100 entre 77 e 315 K. Os demais picos de emissão TL não apresentaram um comportamento durante a experiência que impeça que os resultados encontrados para os três picos, cuja reprodutibilidade foi estuda-

da, possam ser extrapolados para eles. Ou seja, é possível afirmar que a incerteza é também menor que $\pm 13\%$.

No presente trabalho de tese, nas várias experiências que foram realizadas, não se fez mais do que dez irradiações seguidas de uma amostra, sem que a mesma tenha sido submetida a um tratamento térmico.

VIII.2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO

As Figuras VIII.2.1 e VIII.2.2 apresentam curvas de emissão termoluminescente da amostra de TLD-100 com a qual também foi obtida a curva da Figura VIII.1.2. Em ambos os casos a amostra foi irradiada a 77 K com a mesma exposição, ou seja, $2,88 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 21,1 keV. As condições de avaliação do material também foram idênticas às utilizadas na geração da curva de emissão TL mostrada na Figura VIII.1.2. Contudo, os tratamentos térmicos empregados nos três casos foram diferentes. Enquanto no caso da curva da Figura VIII.1.2, a amostra foi tratada termicamente a 400°C durante 1 hora, para se obter a curva da Figura VIII.2.1, o monocrystal foi submetido a um tratamento térmico de 100°C durante 3 horas, além daquele de 400°C durante 1 hora, e, para se conseguir a curva da Figura VIII.2.2, o material foi aquecido a 400°C durante 1 hora e depois a 80°C durante 24 horas. Os tratamentos térmicos de 400°C durante 1 hora mais 100°C durante 3 horas e de 400°C durante 1 hora mais 80°C durante 24 horas são normalmente utilizados no TLD-100, quando o material é empregado como dosímetro.

A primeira observação que se pode fazer de imediato é a da presença, agora bastante nítida, do pico -3, próximo a

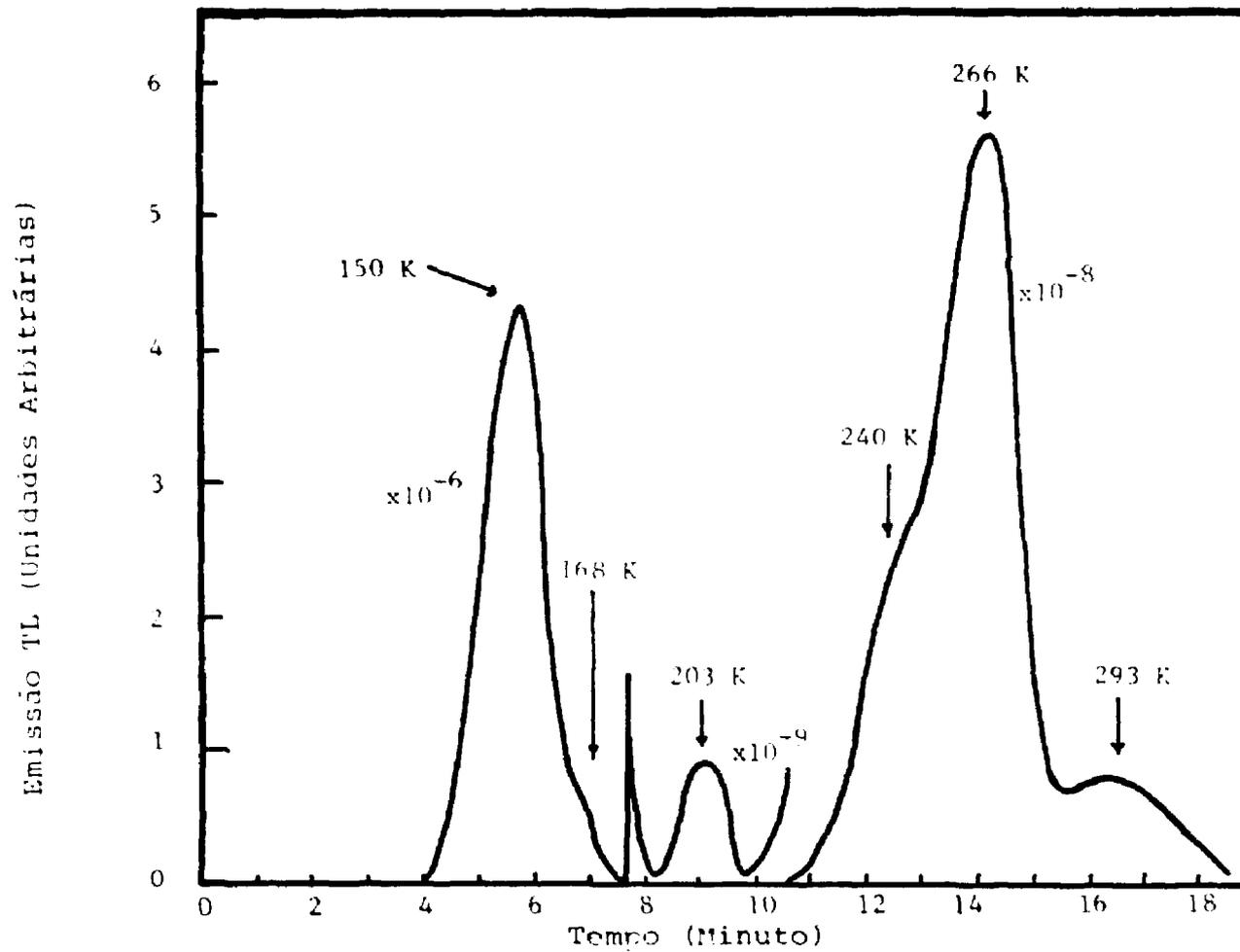


Figura VIII.2.1 Curva de emissão TL da amostra monocristalina de TLD-100 com a qual foi obtida a curva da Figura VIII.1.2. Amostra irradiada em condições idênticas às utilizadas para a obtenção da curva da Figura VIII.1.2, porém tratada termicamente a 400°C durante 1 hora e 100°C durante 3 horas. Taxa de aquecimento de $13,65 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

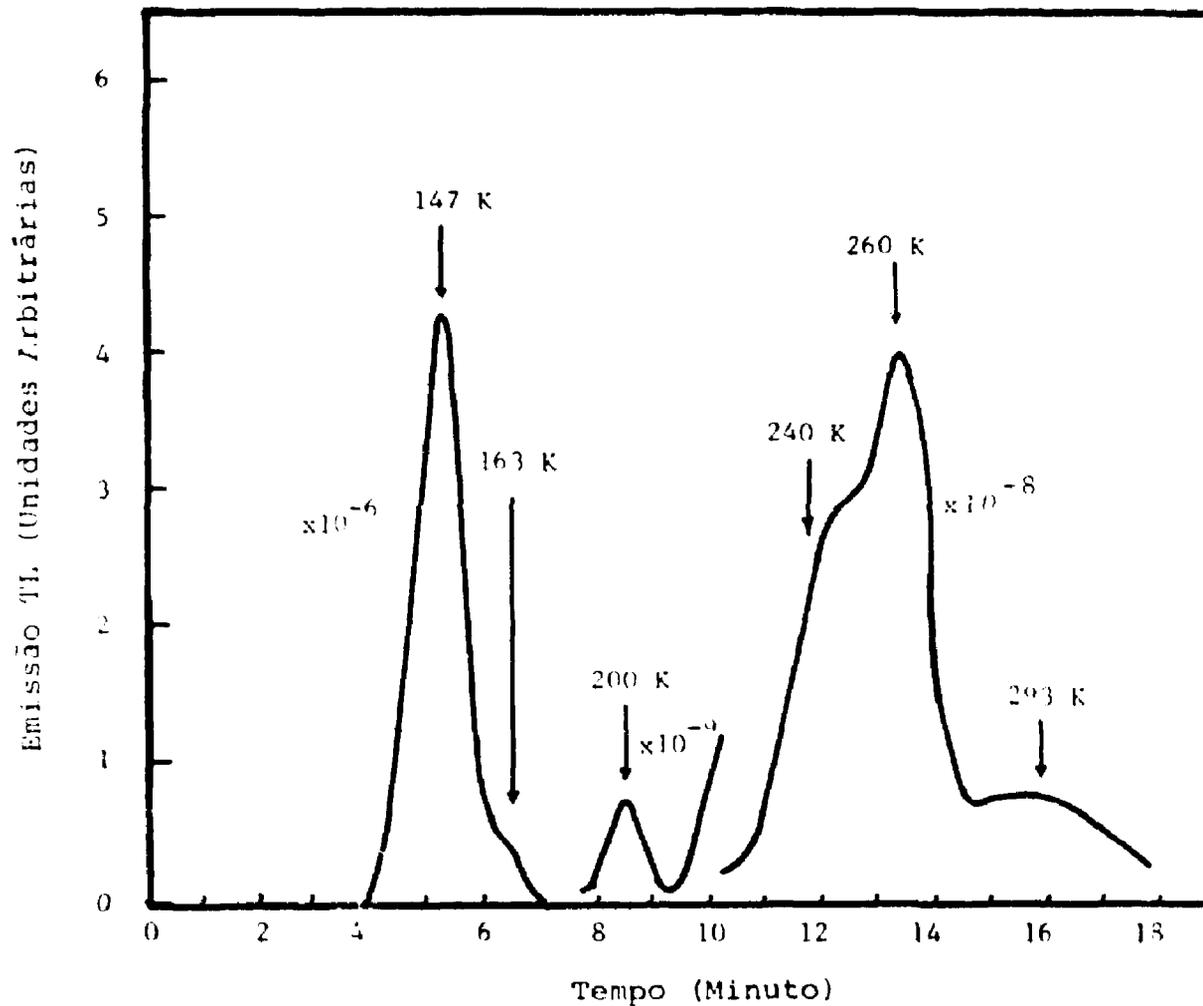


Figura VIII.2.2 Curva de emissão TL da amostra monocristalina de TLD-100 com a qual foi obtida a curva da Figura VIII.1.2. Amostra irradiada em condições idênticas às utilizadas para a obtenção da curva da Figura VIII.1.2, porém tratada termicamente a 400°C durante 1 hora e 80°C durante 24 horas. Taxa de aquecimento de $13,89 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

240 K, na curva de emissão TL do TLD-100, principalmente quando o material é tratado a 400°C durante 1 hora e a 80°C durante 24 horas. Ademais, percebe-se que o pico -5 tende a diminuir de intensidade, à medida que os tratamentos térmicos a temperaturas menores vão se tornando mais demorados. O pico -2 também tem sua intensidade diminuída com o prolongamento dos tratamentos térmicos a temperaturas menores, acontecendo o inverso com o pico -3, que tem a sua intensidade aumentada. Quanto aos picos -6 e -4, estes não parecem ter suas intensidades muito alteradas pelos tratamentos. Os picos 0 e -1, por sua vez, se transformam em um único pico de emissão TL em 293 K. Ademais, percebe-se que as temperaturas dos picos de emissão que aparecem nas curvas das Figuras VIII.2.1 e VIII.2.2 são ligeiramente maiores que as dos picos de emissão TL obtidos quando o TLD-100 foi tratado termicamente a 400°C durante 1 hora, Figura VIII.1.2. Todos estes resultados indicam que as armadilhas responsáveis pela maioria dos picos de emissão TL que o TLD-100 apresenta entre 77 e 315 K estão presentes no material antes da sua irradiação e que, mesmo aqueles picos de emissão TL, possivelmente relacionados a armadilhas criadas durante a irradiação do material, podem ter suas armadilhas afetadas pelo o que ocorre com as outras, pré-existentes no material antes da irradiação do mesmo, devido à mudança de tratamento térmico.

Os resultados de Jain (25) para as curvas de emissão TL de uma amostra de TLD-100, tratada termicamente a 420°C durante 1 hora e a 420°C durante 1 hora seguido por 30 dias à temperatura ambiente, Figura IV.5.2, são parecidos com os do presente trabalho de tese. Contudo, o pico de emissão TL da

curva de Jain (25), correspondente ao pico -4 no presente trabalho, desapareceu completamente quando do tratamento térmico do material a 420°C durante 1h e mantido durante 30 dias à temperatura ambiente. No presente trabalho de tese procurou-se realizar uma experiência semelhante à de Jain (25), como é mostrado na Figura VIII.2.3. A curva A é de uma amostra de TLD-100 tratada a 400°C durante 1 hora e a curva B, da mesma amostra tratada a 400°C durante 1 hora e mantida durante 36 dias à temperatura ambiente. Como pode ser observado, o pico -4 continua presente na curva B e as conclusões obtidas continuam válidas, ao contrário do que aconteceu no caso de Jain (25). Para a obtenção das curvas A e B da Figura VIII.2.3 a amostra de TLD-100 recebeu a mesma exposição de $5,76 \text{ C.kg}^{-1}$ da radiação X com energia efetiva de 21,1 keV.

VIII.3 CURVAS DE EMISSÃO TL DO LiF:Mg,Ti E DO LiF PURO

A Figura VIII.3.1 apresenta a curva de emissão TL obtida com uma amostra de LiF não dopado, aqui denominado LiF puro, utilizado como material de partida para a produção de LiF:Mg,Ti pelo IPEN. A amostra foi irradiada de modo idêntico ao utilizado na amostra do LiF:Mg,Ti do IPEN com a qual foi obtida a curva da Figura VIII.1.3. O tratamento térmico aplicado ao material também foi idêntico, ou seja, 400°C durante 1 hora. Observa-se, facilmente, na curva da Figura VIII.3.1 a presença do pico de emissão TL em 139 K, embora este apresente uma sensibilidade 30 vezes menor do que aquela com que aparece na curva da Figura VIII.1.3. Pode-se concluir deste fato que este pico de emissão TL não está relacionado aos defeitos criados pela dopagem do material. Ainda é possível detectar-se

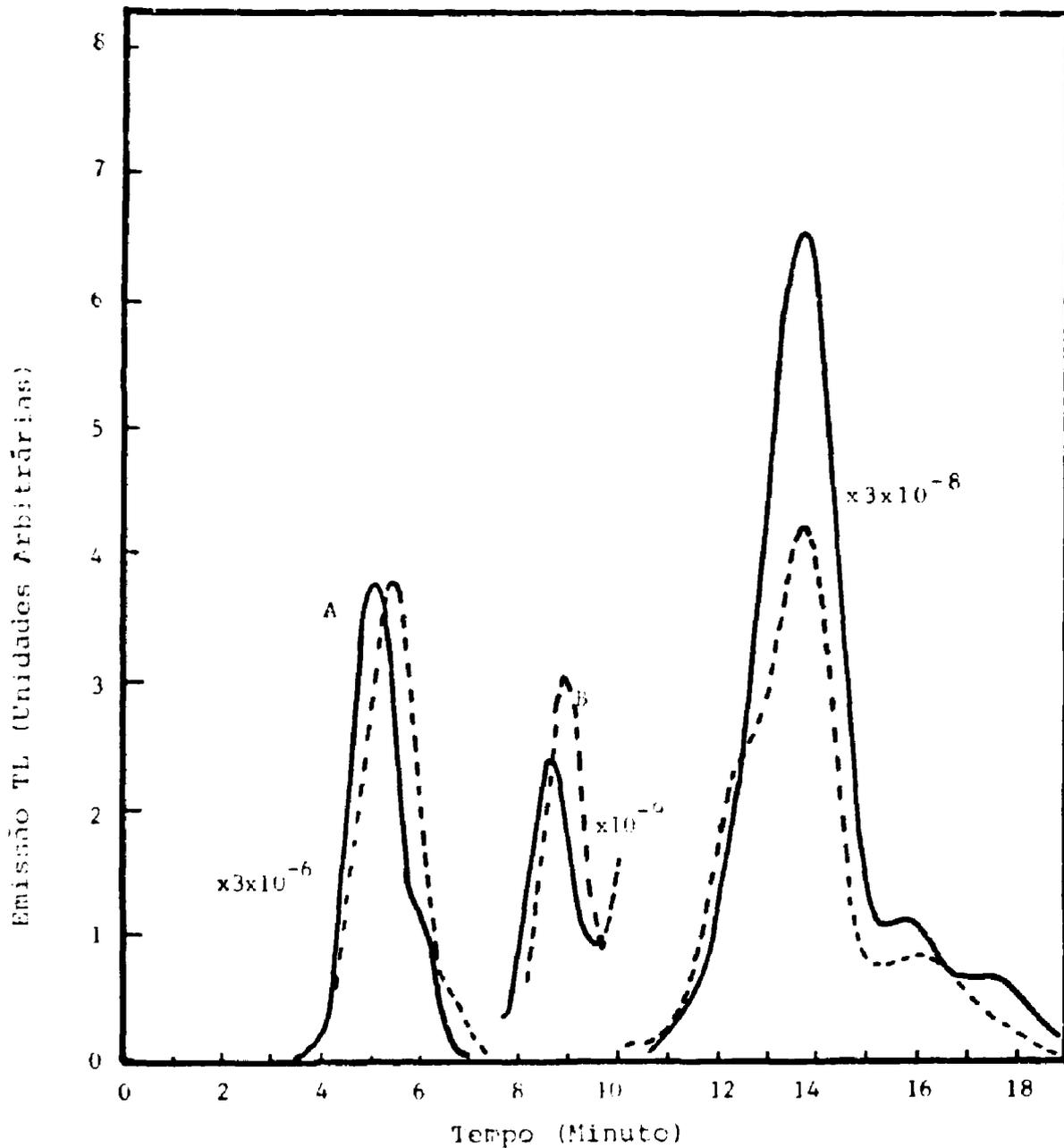


Figura VIII.2.3 Curvas de emissão TL de uma amostra monocristalina de TLD-100, irradiada a 77 K, obtida desde 77 até 315 K. Amostra submetida a uma exposição de $5,76 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 21,1 keV. Amostra tratada termicamente durante 1 hora a 400°C (curva A). Amostra tratada termicamente durante 1 hora a 400°C e armazenada durante 26 dias à temperatura ambiente (curva B).

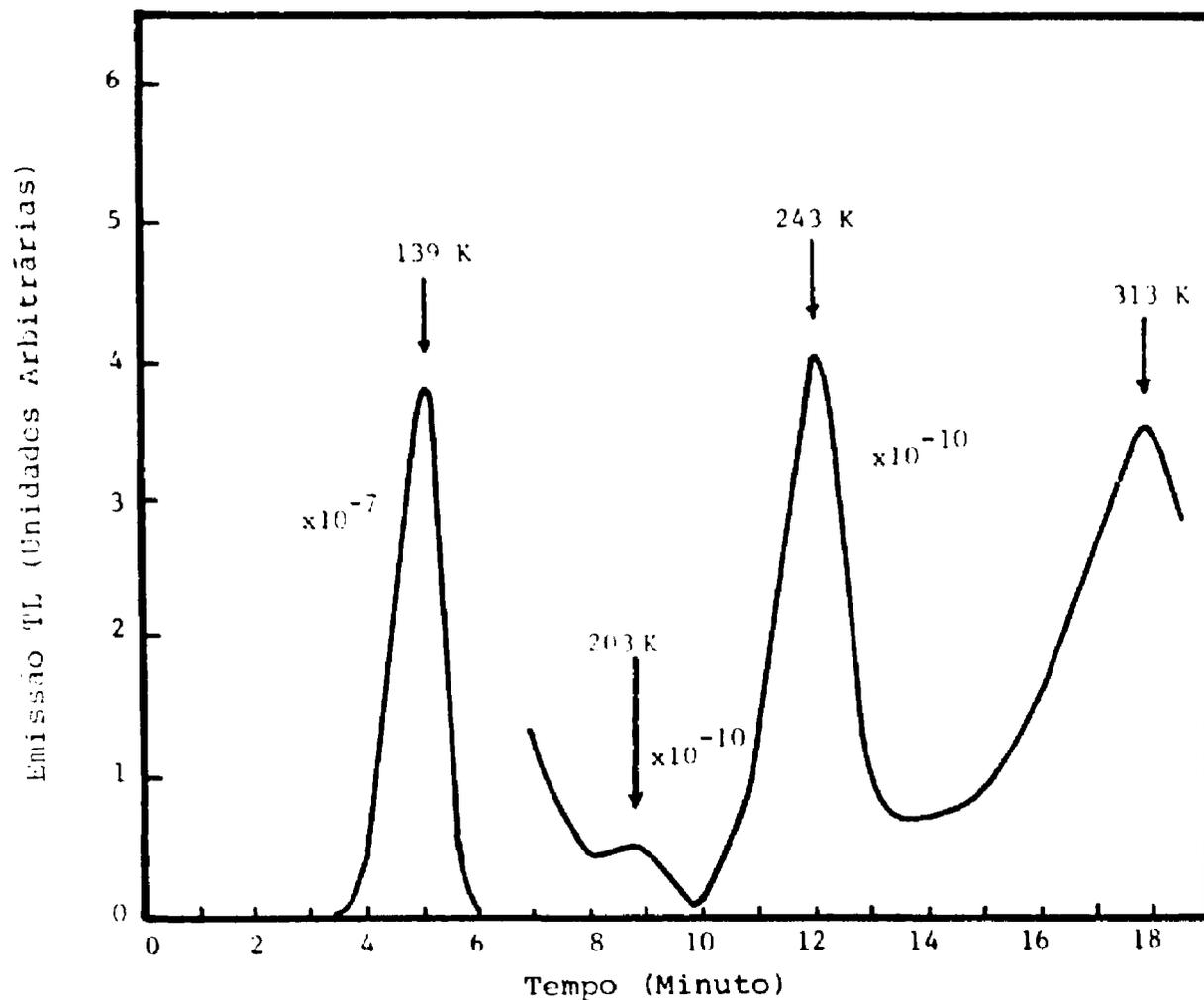


Figura VIII.3.1 Curva de emissão TL de uma amostra de LiF puro produzida pelo IPEN, irradiada a 77 K, obtida desde 77 até 315 K. Amostra tratada termicamente durante 1 hora a 400°C e submetida a uma exposição de $16,95 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 19,2 keV. Taxa de aquecimento de $13,69 \text{ K.min}^{-1}$.

picos de emissão TL em 313, 243 e 203 K. A sensibilidade deles é, entretanto, muito pequena. Os picos de emissão TL em 313, 203 K não são observados na curva de emissão TL do LiF:Mg,Ti, Figura VIII.1.3, e aquele em 243 K pode ser o ombro observado no pico -2, ou seja, o pico -3. Contudo a sua sensibilidade na curva da Figura VIII.3.1 é 1000 vezes menor do que aquela que exhibe na curva da Figura VIII.1.3. Este pico deve estar relacionado ao dopante Mg. É preciso não esquecer que o LiF puro possui Mg como impureza, só que em quantidades muito pequenas, como mostra a Tabela VI.1.1. Para verificar se este pico está relacionado a armadilhas causadas por impurezas presentes no material, modificou-se o tratamento térmico do mesmo para 400°C durante 1 hora seguido por 80°C durante 24 horas e irradiou-se este de maneira idêntica à anterior. Obteve-se, então, a curva de emissão termoluminescente mostrada na Figura VIII.3.2. Nota-se, claramente, que o pico de emissão TL em 139 K quase não teve a sua sensibilidade alterada, enquanto aconteceram modificações nas sensibilidades dos picos de emissão TL em 313 e 203 K, que aumentaram, e do pico de emissão TL em 243 K, que diminuiu. Conclui-se que estes três últimos picos de emissão TL estão relacionados a impurezas presentes no material. O fato do pico de emissão TL em 243 K ter diminuído não o exclui de ser o pico -3 do LiF:Mg,Ti. A dopagem do LiF puro com Mg modifica a configuração das armadilhas existentes no material o que pode conduzir o pico -3 a apresentar um comportamento diferente quando o material dopado é tratado termicamente a 400°C durante 1 hora e a 80°C durante 24 horas.

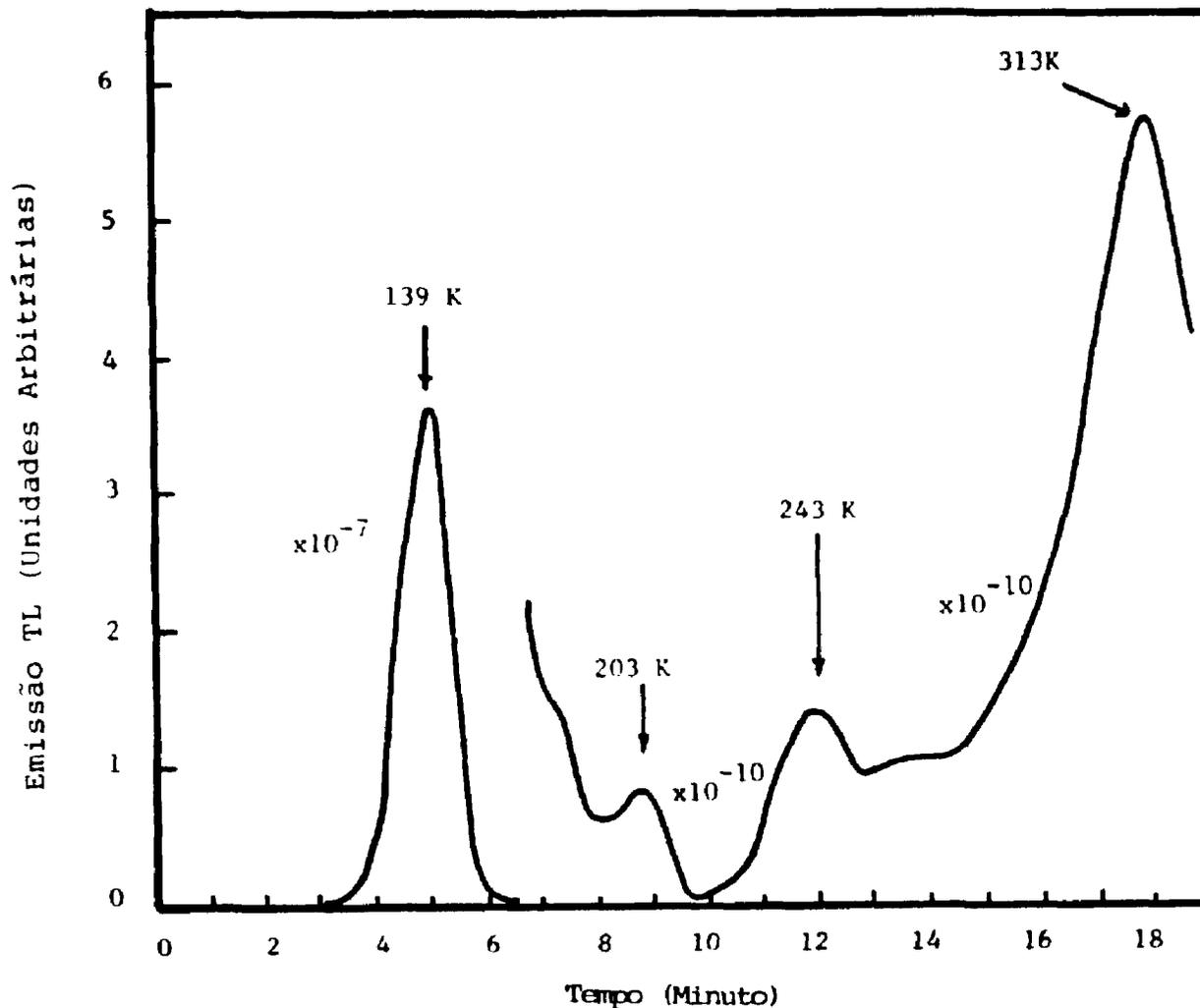


Figura VIII.3.2 Curva de emissão TL, obtida desde 77 até 315 K, da amostra de LiF puro utilizada para obter a curva da Figura VIII.3.1. Amostra submetida a uma exposição de $16,95 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 19,2 keV. O tratamento térmico utilizado foi de 400°C durante 1 hora seguido por 80°C durante 24 horas. Taxa de aquecimento de $13,99 \text{ K.min}^{-1}$.

VIII.4. DEPENDÊNCIA COM A EXPOSIÇÃO

A Figura VIII.4.1 apresenta a dependência da sensibilidade dos picos de emissão TL -6, -5, -4, -2, -1 e 0 com a exposição. O estudo foi realizado entre 1,41 e 67,80 C.kg⁻¹. A amostra de TLD-100 foi exposta à radiação X com energia efetiva de 19,2 keV. Antes das irradiações o material recebeu um tratamento térmico de 400°C durante 1 hora.

Não foi observada a supralinearidade da sensibilidade dos picos de emissão TL em função da exposição. Todos eles apresentaram um comportamento linear até um determinado valor de exposição, quando, então, passaram a apresentar uma tendência à saturação. As sensibilidades dos picos -6 e -5 se mostraram lineares até aproximadamente 34 C.kg⁻¹, os picos -4, -2, -1 e 0 apresentaram linearidade para valores de exposição menores que 20 C.kg⁻¹. Jain (24) mostrou que os picos -6, -5, -2 e -1 apresentavam um comportamento linear até 15,5 C.kg⁻¹. Os resultados do presente trabalho concordam com isto. Jain (24) não utilizou exposições maiores na irradiação das suas amostras.

Da Rosa e Caldas (37) estudaram a sensibilidade da banda de absorção óptica que o TLD-100 exibe em 348 nm, banda V_k , em função da exposição, Figura V.4. A Figura VIII.4.2 compara os comportamentos das sensibilidades do pico -6 da banda V_k do TLD-100 em função da exposição. Pode-se observar um comportamento idêntico, ou seja, tanto o pico -6 como a banda V_k apresentam linearidade até aproximadamente 30 C.kg⁻¹, sugerindo uma relação entre o pico de emissão TL em questão e os centros de buracos V_k .

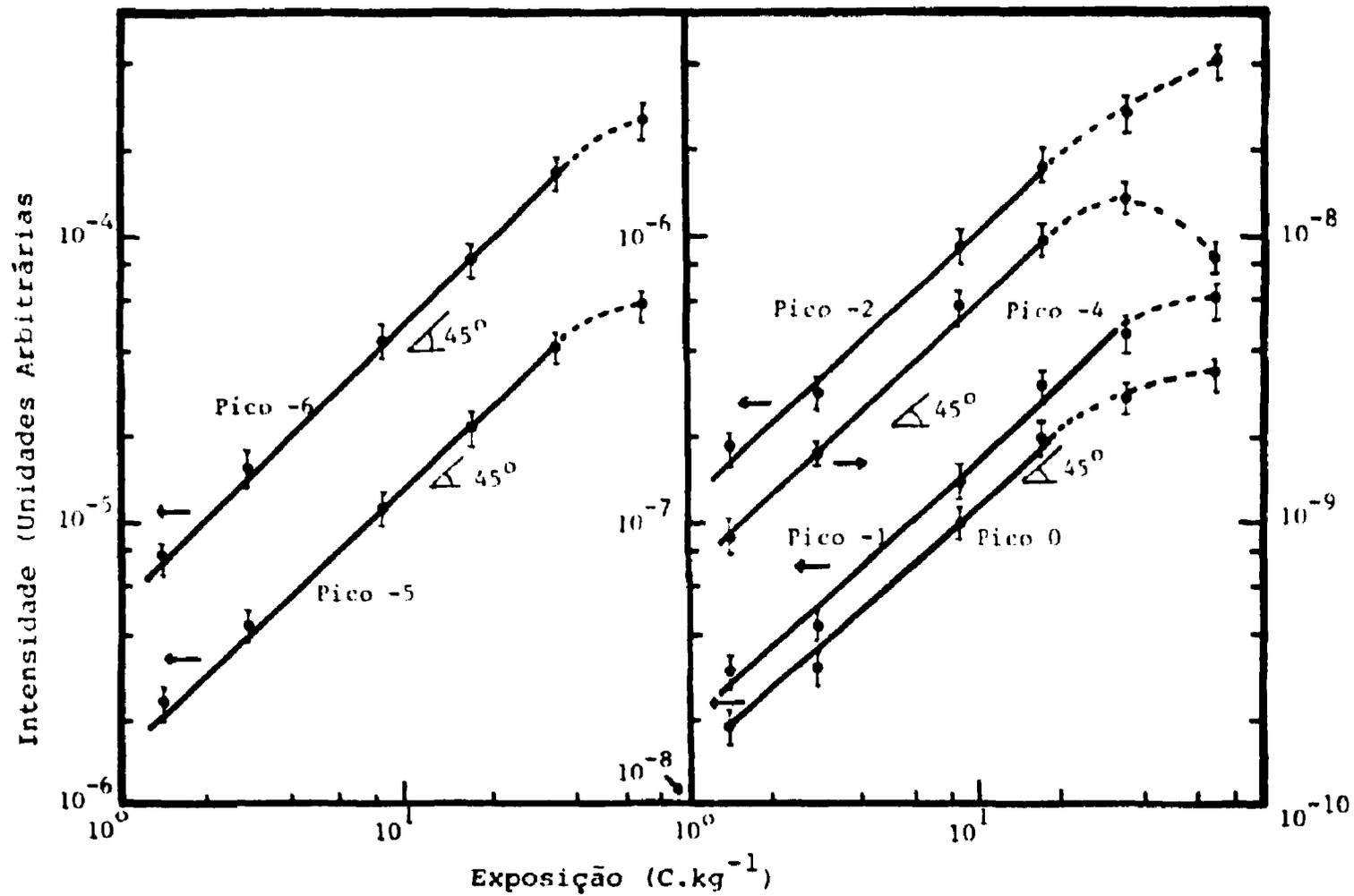


Figura VIII.4.1 Dependência da sensibilidade dos picos de emissão TL -6, -5, -4, -2, -1 e 0 do TLD-100 com a exposição. Amostra tratada termicamente a 400°C durante 1 hora.

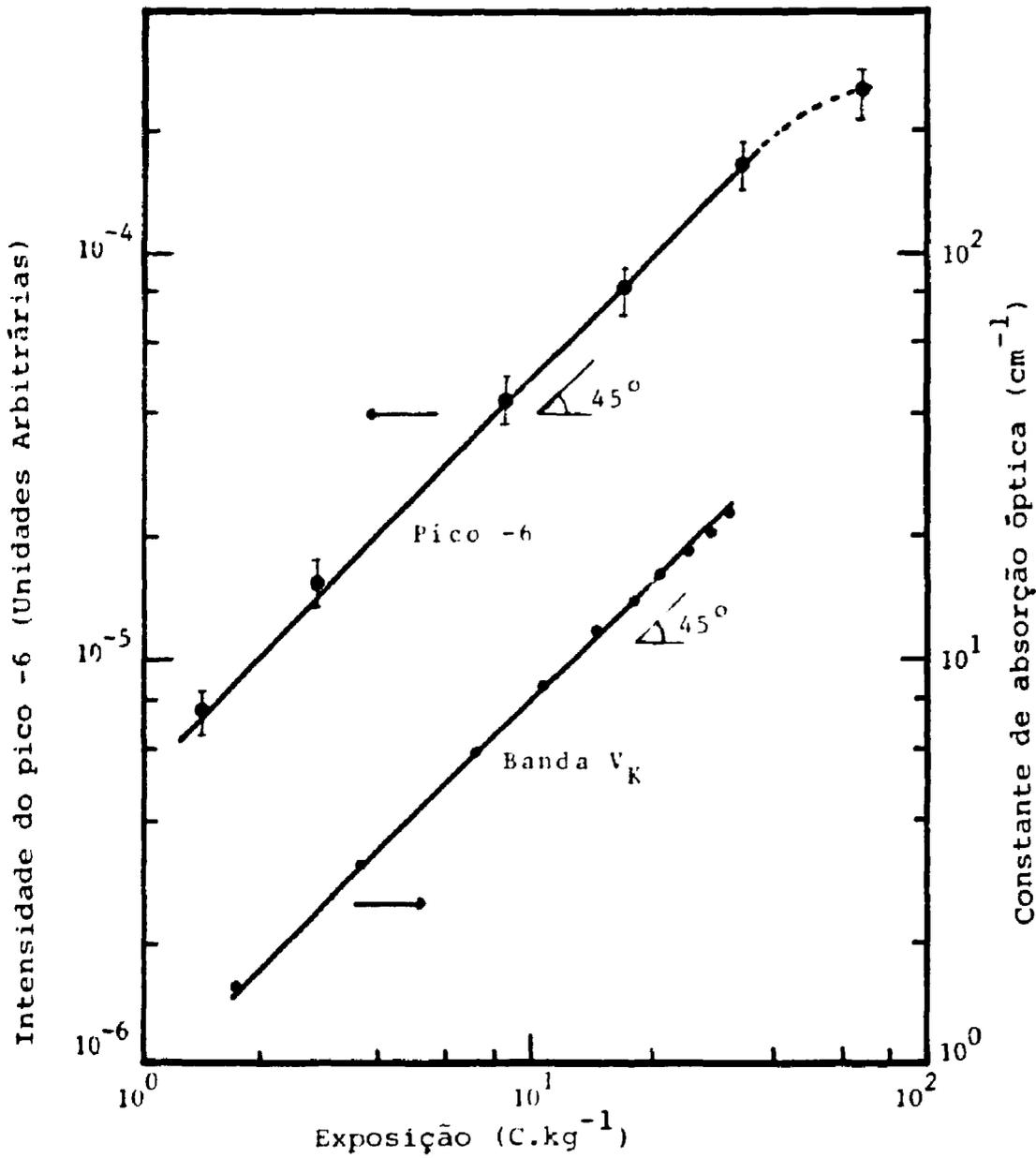


Figura VIII.4.2 Dependência das sensibilidades do pico -6 do TLD-100 e da banda V_K do espectro de absorção óptica do material com a exposição.

VIII.5 DESTRUIÇÃO ÓPTICA DOS CENTROS V_k

Da Rosa e Caldas (37) estudaram a destruição óptica do centro V_k através da iluminação de monocristais de TLD-100 com luz UV de 348 nm, Figura V.5. No presente trabalho, determinou-se uma perda da intensidade do pico -6 do TLD-100 de 75% após a iluminação de uma amostra de material durante 60 minutos, aclaramento total de 1029 J.m^{-2} , com luz UV do mesmo comprimento de onda. Observando-se a Figura V.5, constata-se que, para um mesmo aclaramento total, 1029 J.m^{-2} , a perda de intensidade da banda de absorção óptica em 348 nm é de 75%, caracterizando mais uma vez uma relação forte entre o pico de emissão TL em 139 K e a banda V_k .

A Figura VIII.5.1 apresenta duas curvas de emissão TL para o TLD-100, submetido a um tratamento térmico, antes da irradiação, de 400°C durante 1 hora. A curva A foi obtida com uma amostra irradiada com $2,82 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X, com energia efetiva de 19,2 keV, à temperatura de 77 K, e a curva B, com a mesma amostra irradiada em condições idênticas, porém iluminada durante 60 minutos, antes da sua avaliação, com luz UV de 348 nm, aclaramento total de 1029 J.m^{-2} . Além da já mencionada perda de sensibilidade do pico-6, observa-se, ainda, uma perda de sensibilidade dos demais picos de emissão TL, principalmente do pico -4, que quase desapareceu na curva B. Contudo, excetuando o pico -6, os demais não podem estar associados aos centros V_k , porque, primeiramente, encontram-se a temperaturas muito elevadas, nas quais os centros V_k não conseguem se manter estáveis, e, ainda, não apresentam uma perda de sensibilidade semelhante à banda V_k . Os demais picos de emissão TL do TLD-100 devem estar associados a centros de elé

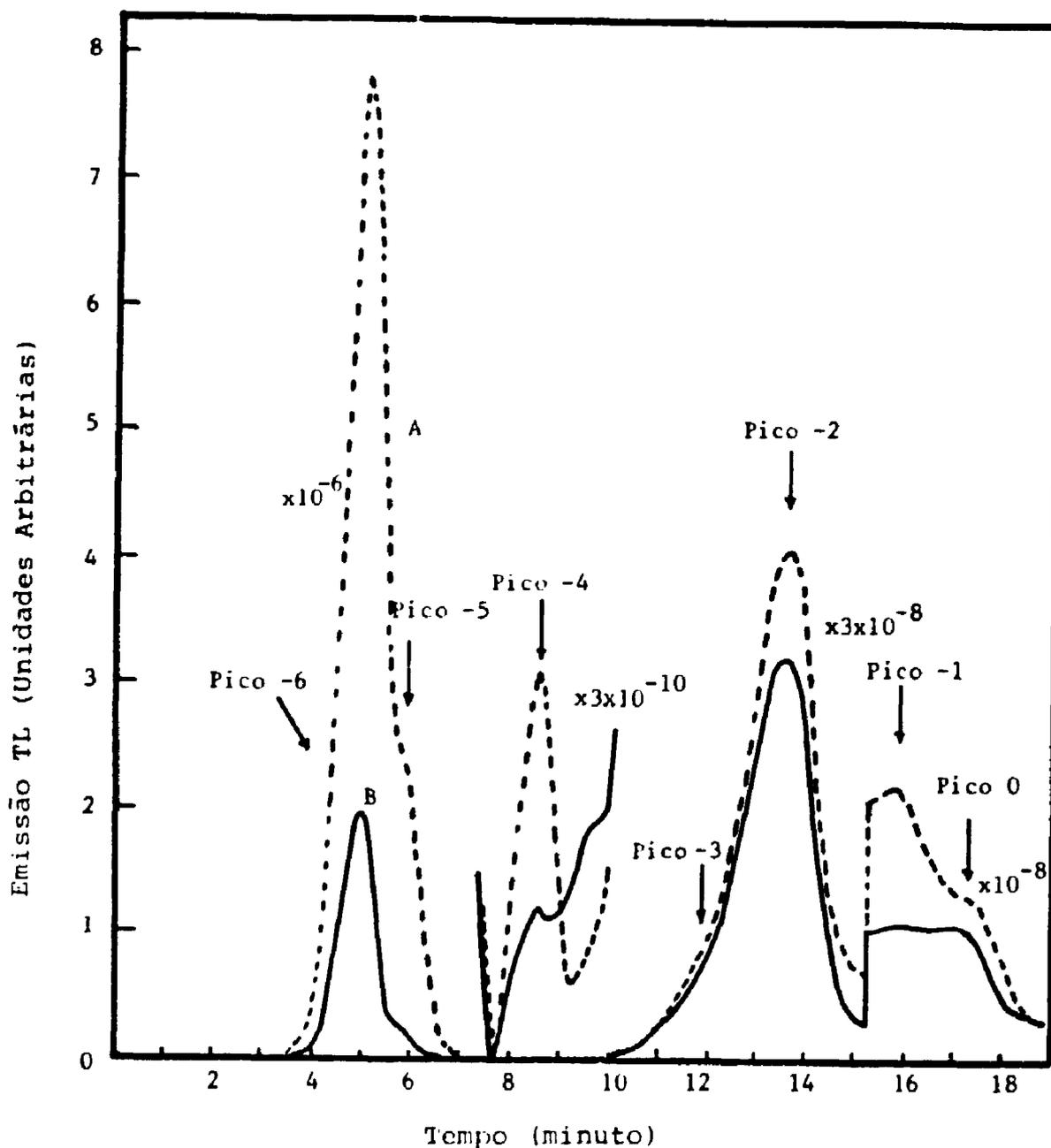


Figura VIII.5.1 Curvas de emissão TL de uma amostra monocristalina de TLD-100, submetida a um tratamento térmico de 400°C durante 1 hora e exposta à radiação X, $2,82 \text{ C.kg}^{-1}$, com energia efetiva de $19,2 \text{ keV}$, à temperatura de 77 K . A curva A foi obtida logo após a irradiação da amostra. A curva B foi obtida após a irradiação da amostra e posterior iluminação desta com luz UV de 348 nm durante 60 minutos, aclaramento total de 1029 J.m^{-2} .

trons, elétrons estes que podem se recombinar com os buracos liberados pela destruição óptica dos centros V_k , causando uma diminuição da sensibilidade dos picos aos quais estavam associados.

VIII.6 ESPECTROS DE EMISSÃO TERMOLUMINESCENTE

Foram obtidos os espectros de emissão termoluminescente de duas regiões da curva de emissão TL do TLD-100. A primeira que abrange os picos -6 e -5 e a segunda a que engloba os picos -3, -2, -1 e 0. Foi impossível obter os espectros de emissão termoluminescente individuais para cada pico de emissão termoluminescente, posto que os mesmos se encontram superpostos e, ademais, os espectros foram determinados à medida que o material era aquecido, uma vez que não era possível manter a temperatura da amostra constante abaixo de 273 K. Quando o aquecimento era desligado, a temperatura da amostra continuava a subir, já que o criostato já não continha mais nitrogênio, obviamente, e todo o suporte do porta-amostra estava aquecido. Optou-se, assim, por um aquecimento controlado da amostra, à medida que se analisava a emissão termoluminescente da mesma. Claramente, os espectros apresentados nas Figuras VIII.6.1 e VIII.6.2 estão corrigidos para as eficiências do tubo fotomultiplicador e do monocromador utilizados, em função do comprimento de onda da luz, como também para a intensidade de luz emitida pelo material em função da temperatura. Conhecendo-se a taxa de aquecimento e a velocidade de análise do monocromador, foi possível determinar as intensidades relativas de emissão de luz TL para cada comprimento de onda. Não se obteve o espectro de emissão TL do pico -4 por

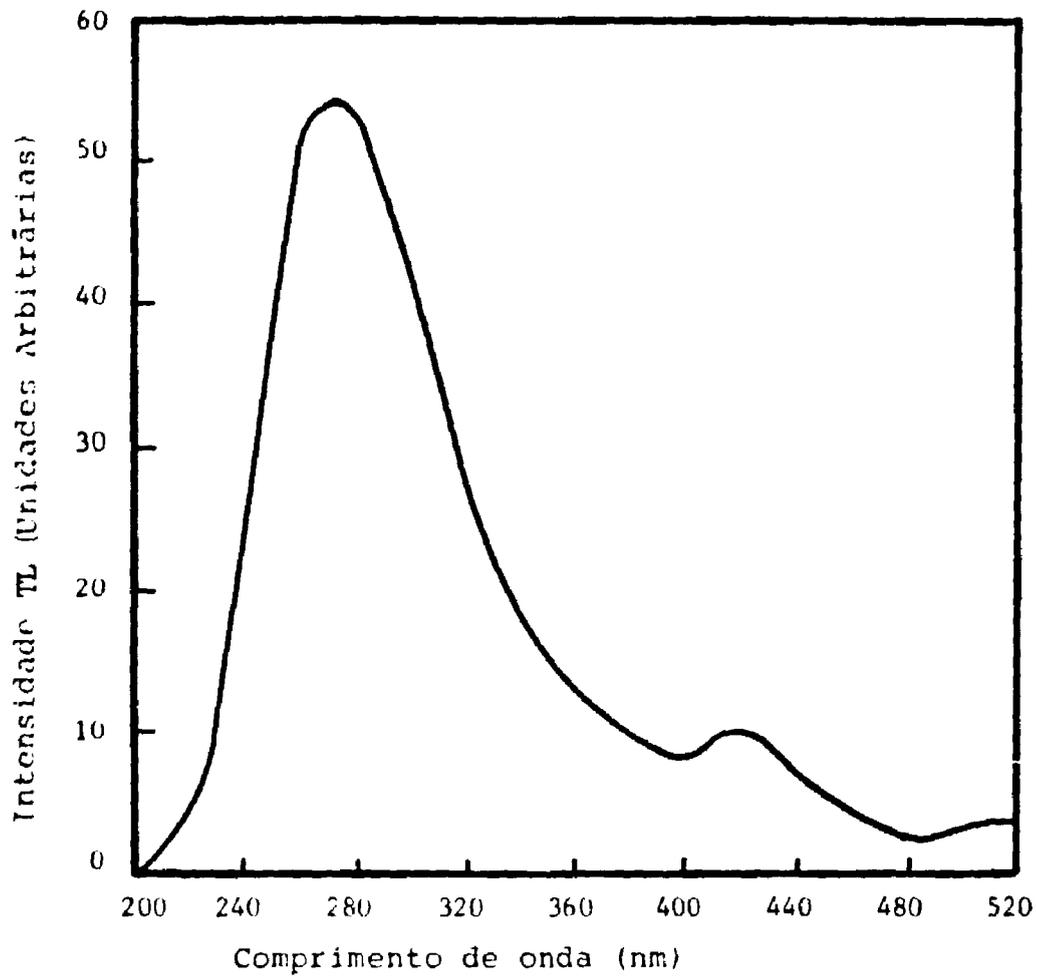


Figura VIII.6.1 Espectro de emissão termoluminescente do TLD-100 obtido entre 133 e 160 K, intervalo de temperaturas onde se encontram os picos -6 e -5.

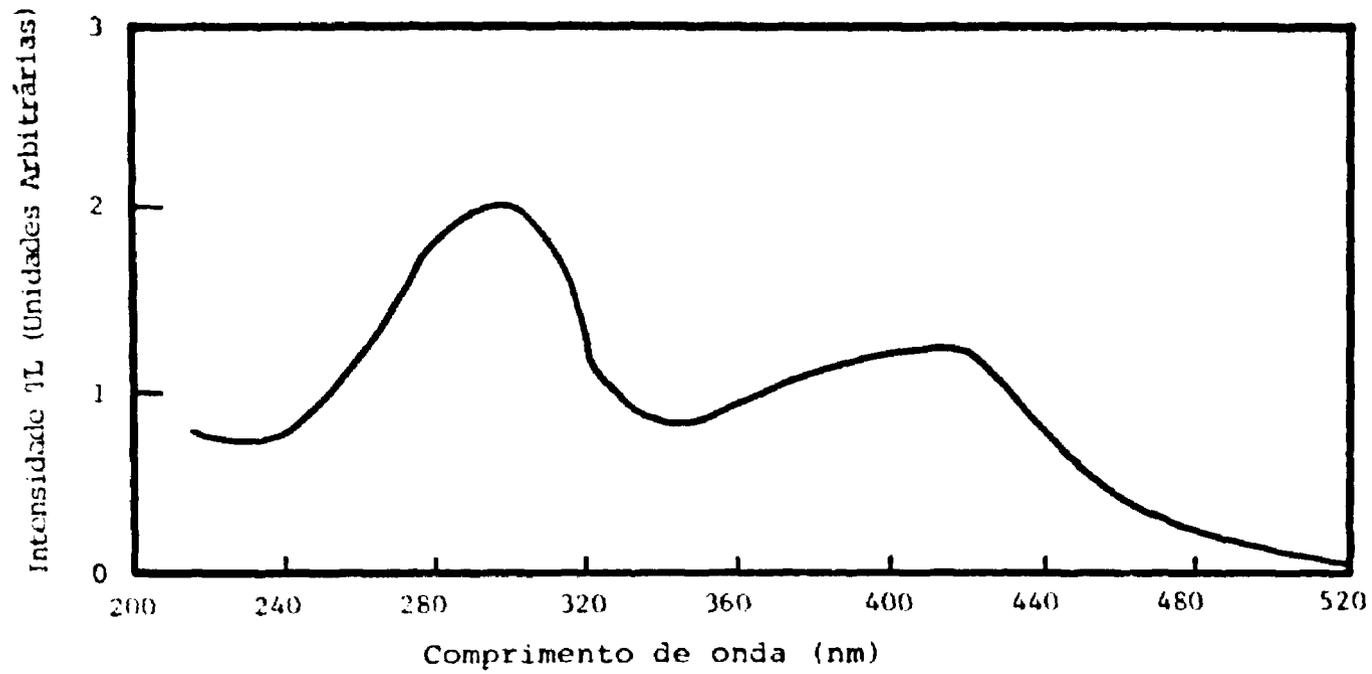


Figura VIII.6.2 Espectro de emissão termolumiscente do TLD-100 obtido entre 243 e 300 K, intervalo de temperaturas onde se encontram os picos -3, -2, -1 e 0.

causa da sua pequena sensibilidade, somada às perdas que ocorriam na intensidade da luz emitida pelo material em razão da distância amostra-tubo fotomultiplicador e caminho óptico da mesma dentro do monocromador.

A amostra utilizada nesta experiência recebeu um tratamento térmico antes da sua irradiação de 400°C durante 1 hora. A exposição utilizada na sua irradiação, a 77 K, com raios-X de energia efetiva de 19,2 keV, foi de $16,95 \text{ C.kg}^{-1}$. As velocidades de análise do espectro de emissão TL empregadas foram de 200 e 100 nm.min^{-1} , as maiores com que o motor acoplado ao monocromador podia operar. A Figura VIII.6.1 apresenta o espectro de emissão TL correspondente ao intervalo de temperatura entre 133 e 160 K, ou seja, aquele correspondente aos picos -6 e -5. Foi utilizada uma velocidade de análise de 200 nm.min^{-1} . Observa-se, claramente, a presença de duas bandas de emissão TL em 270 e 420 nm, ou seja, as mesmas bandas de emissão TL obtidas por Cooke (22) nesta região de temperaturas. A Figura VIII.6.2 mostra o espectro de emissão TL correspondente à região de temperaturas entre 243 e 300 K, isto é, aquele onde se encontram os picos -3, -2, -1 e 0. Foi empregada, neste caso, uma velocidade de análise de 100 nm.min^{-1} . Pode-se constatar a existência de duas bandas de emissão TL em 300 e 420 nm. Nesta região de temperaturas, diferentes autores (21-25) concordam com a existência de uma banda de emissão TL entre 400 e 420 nm; contudo, com relação à banda de emissão TL em 300 nm, somente Kuila (23) e Podgoršak e colaboradores (21) mencionam a existência de uma banda de emissão TL, respectivamente, em 305 e 310 nm. É preciso não descartar a existência da banda de emissão TL em 300 nm no espectro da Figura VIII.6.1. Jain (24), na região dos picos -6 e -5, menciona a existência de 3 bandas de

emissão TL em 250, 305 e 420 nm. É possível que a banda de emissão TL, neste trabalho localizada em 300 nm, esteja mascarada por aquela em 270 nm. Adicionalmente, a presença da banda de emissão TL em 270 nm no espectro da Figura VIII.6.2 também não é descartável, podendo esta banda, como no caso anterior, estar mascarada pela de 300 nm. Kuila (23) menciona em seu trabalho que o espectro de emissão TL do pico por ele determinado em 268 K, que é o pico de emissão TL em 260 K obtido no presente trabalho de tese, apresenta uma banda do espectro de emissão em 255 nm.

Objetivando esclarecer estas dúvidas, determinou-se três curvas de emissão TL filtradas de uma mesma amostra de TLD-100, tratada a 400°C durante 1 hora antes de sua irradiação. O que se está denominando de curva de emissão TL filtrada é aquela para um único comprimento de onda, o que se consegue interpondo entre a válvula fotomultiplicadora e a janela do criostato o monocromador ajustado para um determinado comprimento de onda. Estas curvas foram, naturalmente, determinadas para 270, 300 e 420 nm e são respectivamente apresentadas nas Figuras VIII.6.3, VIII.6.4 e VIII.6.5. Nos três casos, a amostra recebeu a mesma exposição de radiação X, com energia efetiva de 19,2 keV, a 77 K, igual a 16,95 C.kg⁻¹. As três curvas, ainda, foram corrigidas para eficiência da válvula fotomultiplicadora e do monocromador em função do comprimento de onda.

Como é possível constatar, as três curvas de emissão termoluminescente apresentam todos os seus picos de emissão normalmente observáveis na curva de emissão TL do TLD-100 obtida sem filtração da luz. Isto mostra que, realmente, tan-

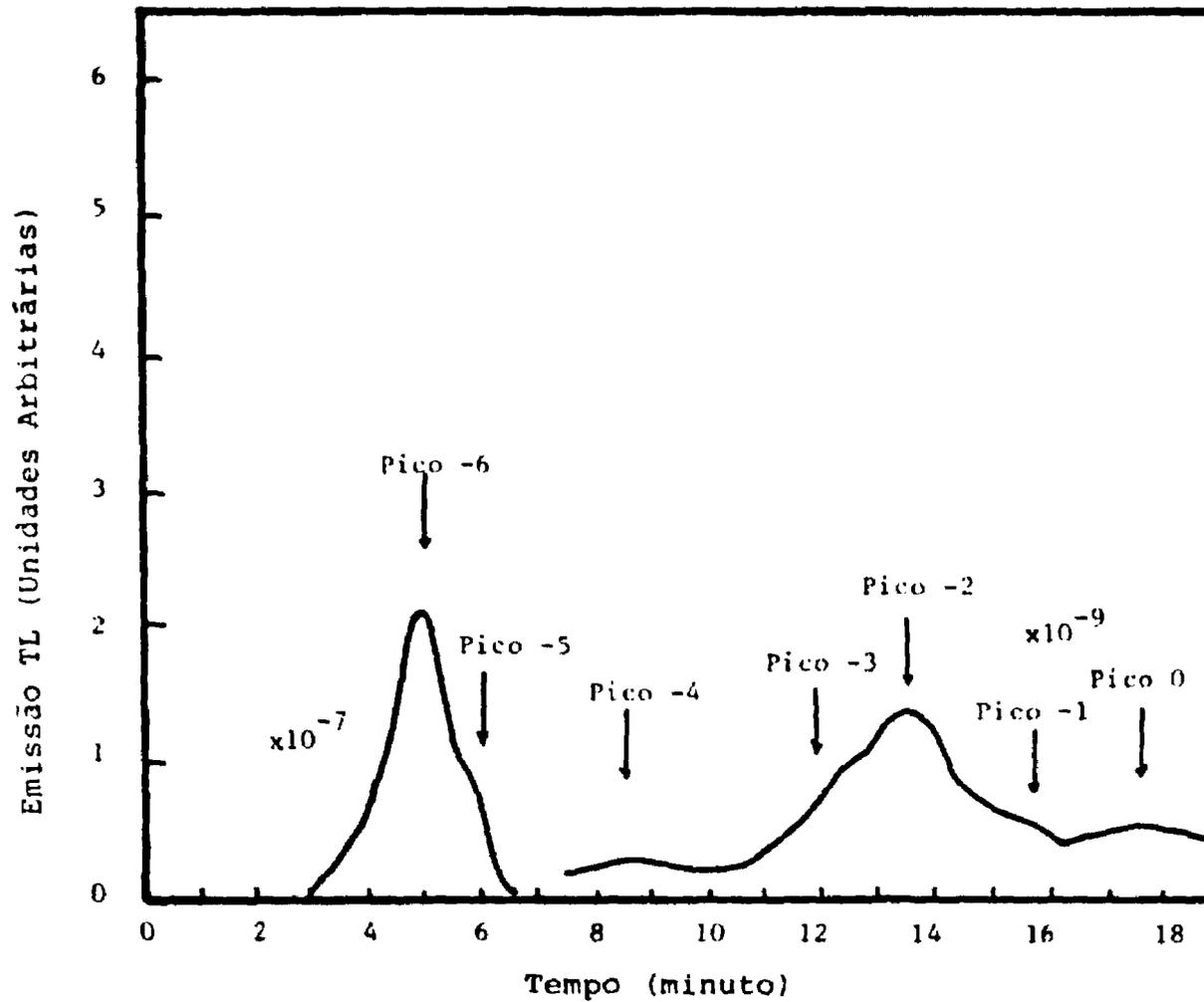


Figura VIII.6.3 Curva de emissão TL do TLD-100 filtrada em 270 nm. Amostra tratada termicamente a 400°C durante 1 hora e submetida a uma exposição de 16,95 C.kg⁻¹ de radiação X com energia efetiva de 19,2 keV, à temperatura de 77 K.

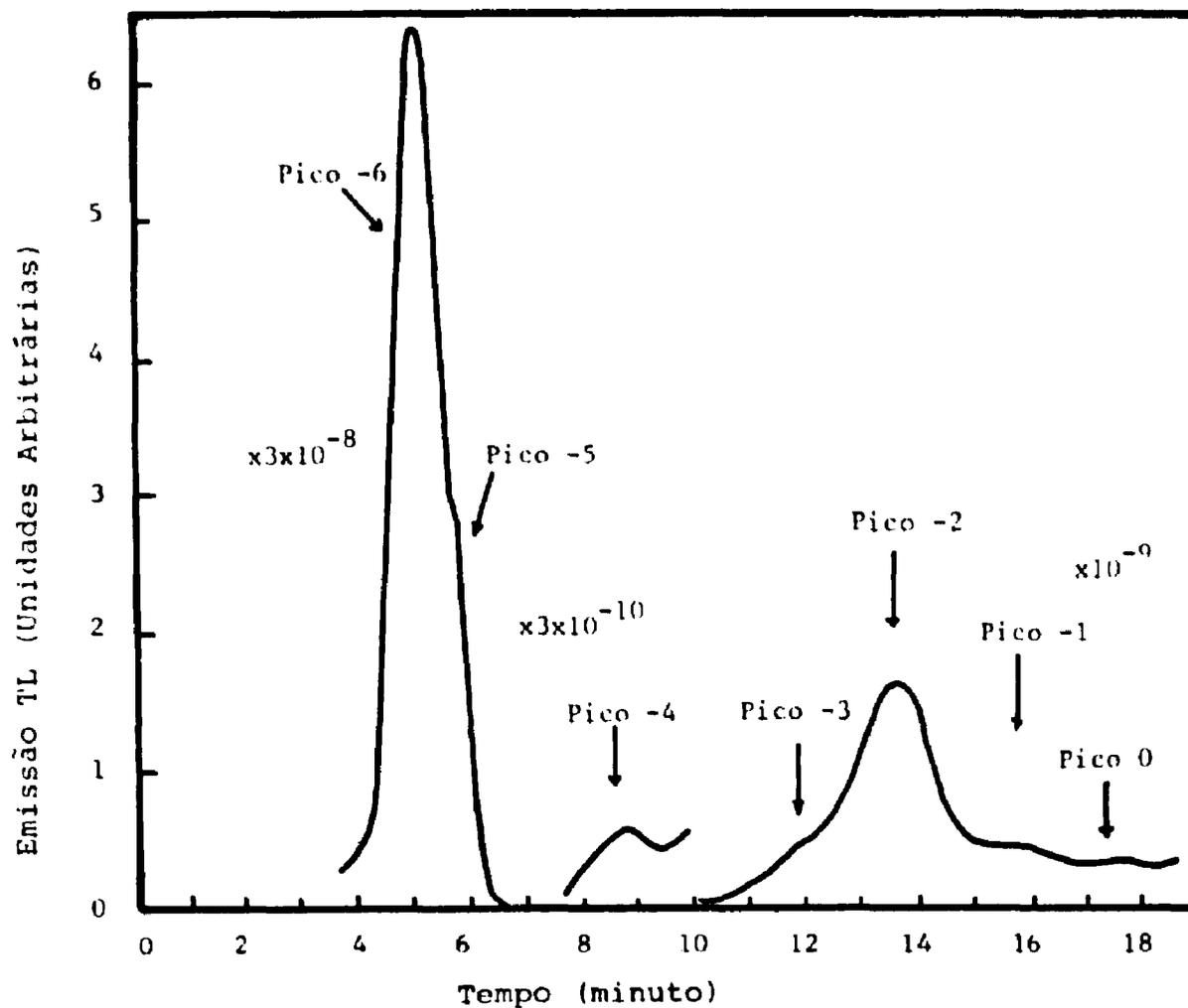


Figura VIII.6.4 Curva de emissão TL do TLD-100 filtrada em 300 nm. Amostra tratada termicamente a 400°C durante 1 hora e submetida a uma exposição de $16,95 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 19,2 keV, à temperatura de 77 K.

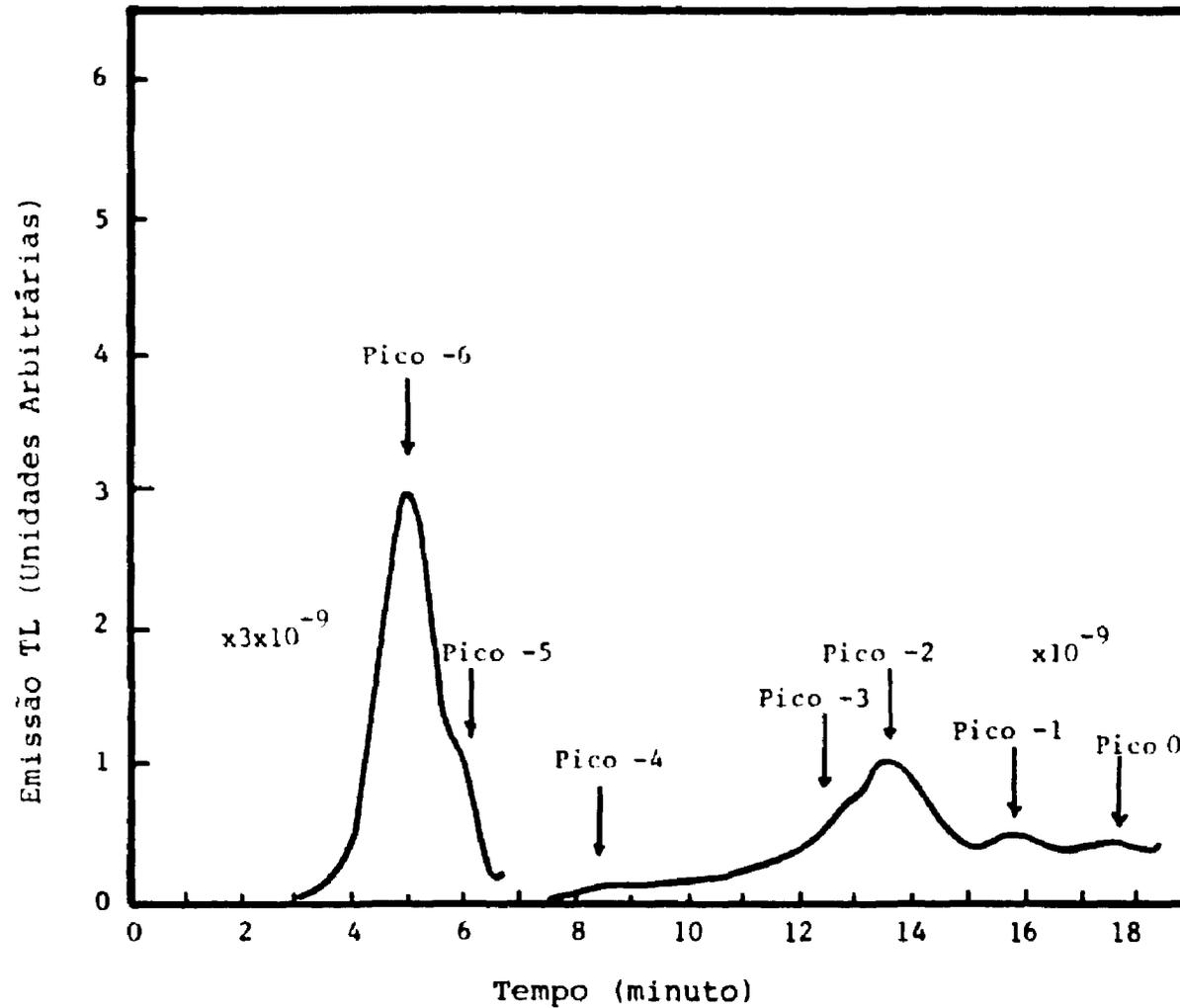


Figura VIII.6.5 Curva de emissão TL do TLD-100 filtrada em 420 nm. Amostra tratada termicamente a 400°C durante 1 hora e submetida a uma exposição de $16,95 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 19,2 keV, à temperatura de 77 K.

to na região de temperaturas dos picos -6 e -5, como na dos picos -3, -2, -1 e 0, as três bandas de emissão TL estão presentes, a saber, 270, 300 e 420 nm. Mais ainda, tal fato também é válido para o pico -4, porque ele também aparece nas três curvas de emissão TL filtradas obtidas. Ademais, a intensidade dos picos -3, -2, -1 e 0 não variam muito nas três curvas, o que está de acordo com o espectro de emissão TL da Figura VIII.6.2. Contudo, deve-se reparar na diferença entre as intensidades dos picos -6 e -5, obtidos com a luz filtrada em 270 e 300 nm, e as intensidades destes mesmos picos, obtidas com a luz TL filtrada em 420 nm. Neste último caso, as intensidades dos picos -6 e -5 são muito menores, o que concorda com o espectro de emissão TL da Figura VIII.6.1.

VIII.7 FOTOTRANSFERÊNCIA E DESTRUIÇÃO ÓPTICA COM LUZ UV de 250, 310 e 380 nm

Para se determinar quais os picos de emissão termoluminescente que estão relacionados a armadilhas de elétrons e quais os que estão relacionados a armadilhas de buracos, realizou-se experiências de fototransferência com luz de 250, 310 e 380 nm. A destruição dos centros F com luz UV de 250 nm libera elétrons. A destruição dos defeitos relacionados à banda de absorção óptica em 310 nm também libera elétrons, já que faz crescer a banda F (70), e os defeitos relacionados à banda de absorção óptica em 380 nm são, também, armadilhas de elétrons (61), portanto a sua destruição causa, do mesmo modo, a liberação de elétrons. Assim, através de experiências de fototransferência com estes três comprimentos de onda, repopular-se-á, somente, as armadilhas de elétrons, e, portanto, uni

camente os picos de emissão TL relacionados a estas armadilhas estarão presentes na curva de emissão TL fototransferida.

O tratamento térmico empregado na amostra de TLD-100 utilizada na experiência foi de 400°C durante 1 hora. A amostra foi irradiada à temperatura ambiente, 288 K, com uma exposição de radiação X, com energia efetiva de 12,4 keV, de $192,8 \text{ C.kg}^{-1}$. A amostra, após irradiada, teve sua temperatura abaixada até 77 K e foi, então, iluminada durante 5 horas com luz UV. No caso da luz de 250 nm, o aclaramento total foi de 1043 J.m^{-2} , no da luz de 310 nm, 14.870 J.m^{-2} , e no da luz de 380 nm, 9000 J.m^{-2} .

As Figuras VIII.7.1, VIII.7.2 e VIII.7.3 apresentam as três curvas de emissão TL fototransferida, respectivamente para a luz UV de 250, 310 e 380 nm. É possível observar-se, nas três curvas, a presença de todos os picos de emissão TL encontrados quando da irradiação do material a 77 K, excetuando aquele em 139 K, cujas experiências de destruição óptica com luz UV de 348 nm e de intensidade em função da exposição, Figura VIII.4.2, mostraram estar o mesmo relacionado a centros V_k . Assim, é possível concluir que, à exceção do pico de emissão TL em 139 K, todos os outros estão relacionados a armadilhas de elétrons. Ademais, atentando-se para a Figura VIII.5.1, percebe-se a perda de sensibilidade de todos os picos de emissão TL do TLD-100, quando o material é iluminado com luz UV de 348 nm. Isto se deve muito provavelmente a uma recombinação dos buracos oriundos da destruição óptica dos centros V_k com os elétrons capturados nas armadilhas associadas a estes picos, reforçando, inclusive, a sua associação a armadilhas de elétrons. É interessante observar, ainda, que as intensidades

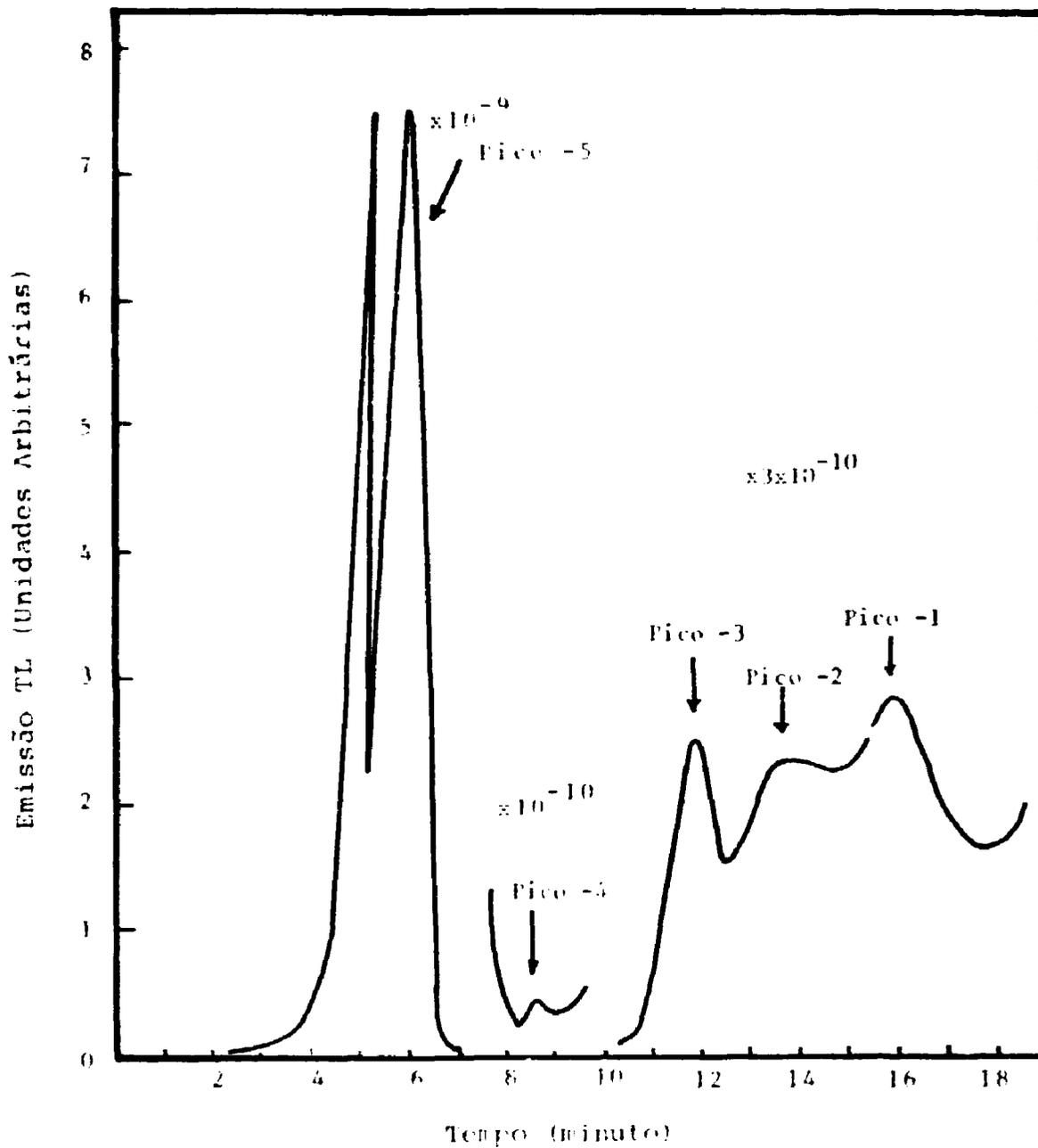


Figura VIII.7.1 Curva de emissão TL fototransferida do TLD-100, determinada entre 77 e 315 K, obtida com luz UV de 250 nm. Amostra tratada a 400°C durante 1 hora e submetida a uma exposição de $192,8 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 12,4 keV, à temperatura de 288 K.

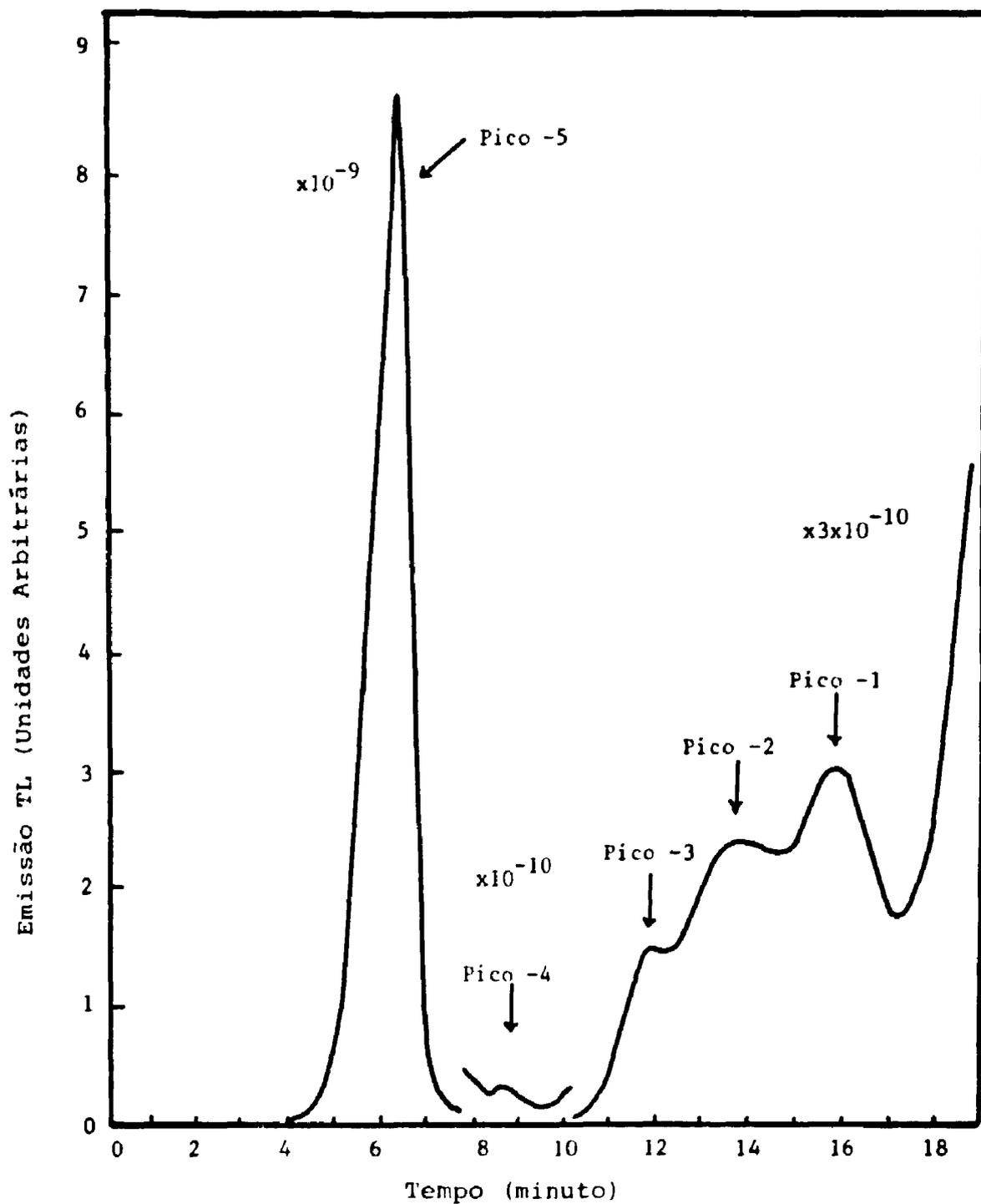


Figura VIII.7.2 Curva de emissão TL fototransferida do TLD-100, determinada entre 77 e 315 K, obtida com luz UV de 310 nm. Amostra tratada a 400°C durante 1 hora e submetida a uma exposição de $192,8 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 12,4 keV, a temperatura de 288 K.

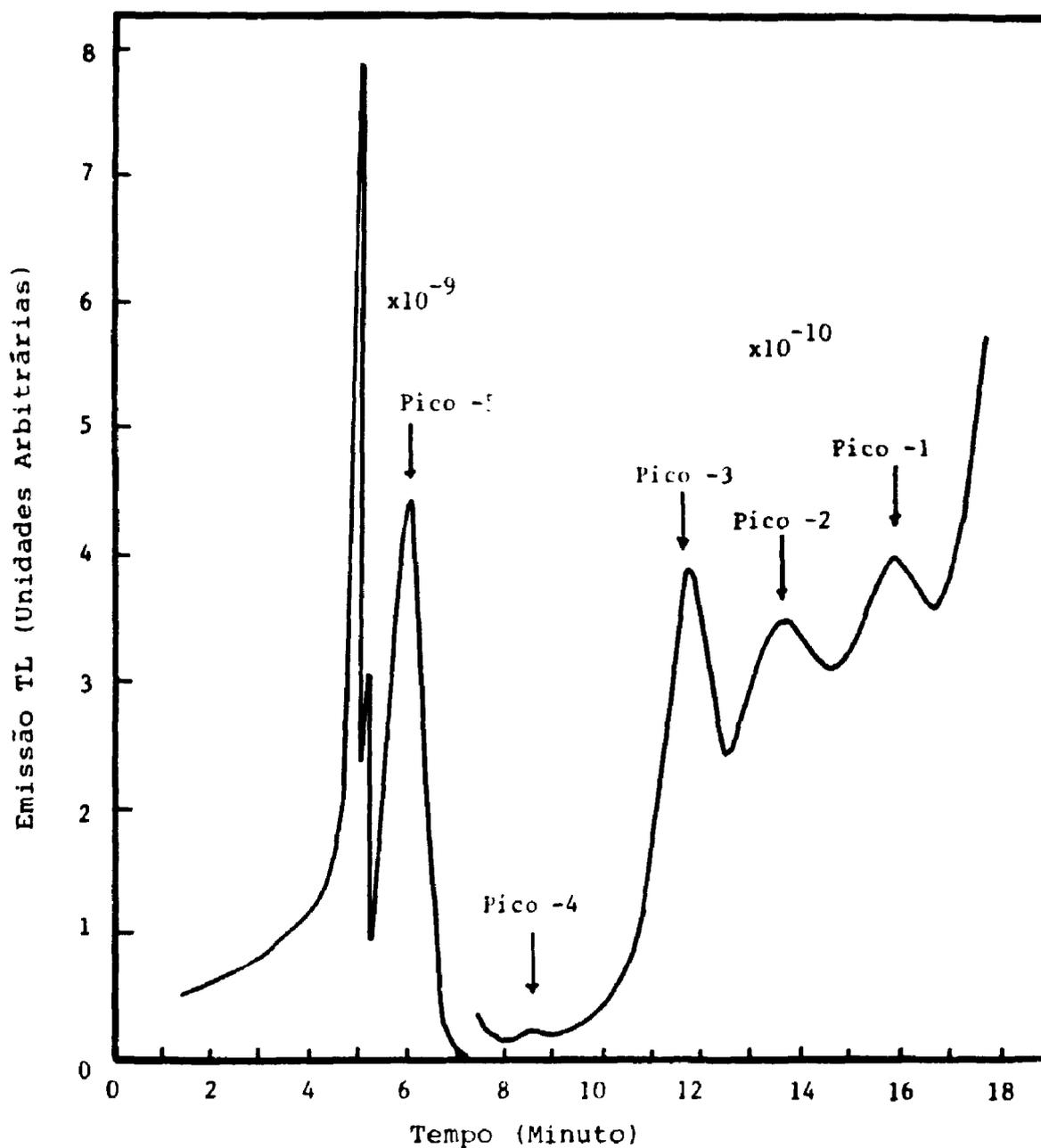


Figura VIII.7.3 Curva de emissão TL fototransferida do TLD-100, determinada entre 77 e 315 K, obtida com luz UV de 380 nm. Amostra tratada a 400^oC durante 1 hora e submetida a uma exposição de 192,8 C.kg⁻¹ de radiação X com energia efetiva de 12,4 keV, à temperatura de 288 K.

relativas dos picos -3, -2 e -1, nas curvas de emissão TL fototransferida, são diferentes daquelas encontradas na curva de emissão TL do material obtido após a sua irradiação a 77 K. Também, é preciso destacar o comportamento do pico -3 quando obtido por fototransferência em luz UV de 310 nm. Neste caso, o pico de emissão TL em questão aparece, em relação ao pico -2, bem menos intenso do que quando é obtido por fototransferência com luz UV de 380 e 250 nm, sugerindo algum tipo de relação entre o mesmo e os defeitos que dão origem à banda de absorção óptica em 310 nm. É possível que a iluminação com 310 nm, ao mesmo tempo que libere elétrons de armadilhas mais profundas para transferi-los para as mais rasas, também libere os elétrons fototransferidos para as armadilhas relacionadas ao pico de emissão TL -3, caso estas estejam, realmente, relacionadas aos defeitos que absorvem em 310 nm. Deve ocorrer um processo competitivo de armadilhamento e desarmadilhamento de elétrons fototransferidos para as armadilhas relacionadas ao pico -3. Observando-se a Figura V.2 (37), percebe-se que, na região de temperaturas do pico -3, a banda de absorção óptica em 310 nm parece diminuir com o aumento da temperatura, sugerindo, mais uma vez, uma relação entre o pico de emissão TL e a banda de absorção óptica em questão.

As Figuras VIII.7.4, VIII.7.5, VIII.7.6 e VIII.7.7 apresentam as curvas de emissão termoluminescente obtidas com uma mesma amostra de TLD-100, tratada termicamente a 400°C durante 1 hora, antes da sua irradiação a 77 K. A amostra, nas quatro oportunidades, foi exposta à radiação X com energia efetiva de 19,2 keV, recebendo uma exposição de 2,82 C.kg⁻¹. Nos casos das Figuras VIII.7.5, VIII.7.6 e VIII.7.7, a amostra

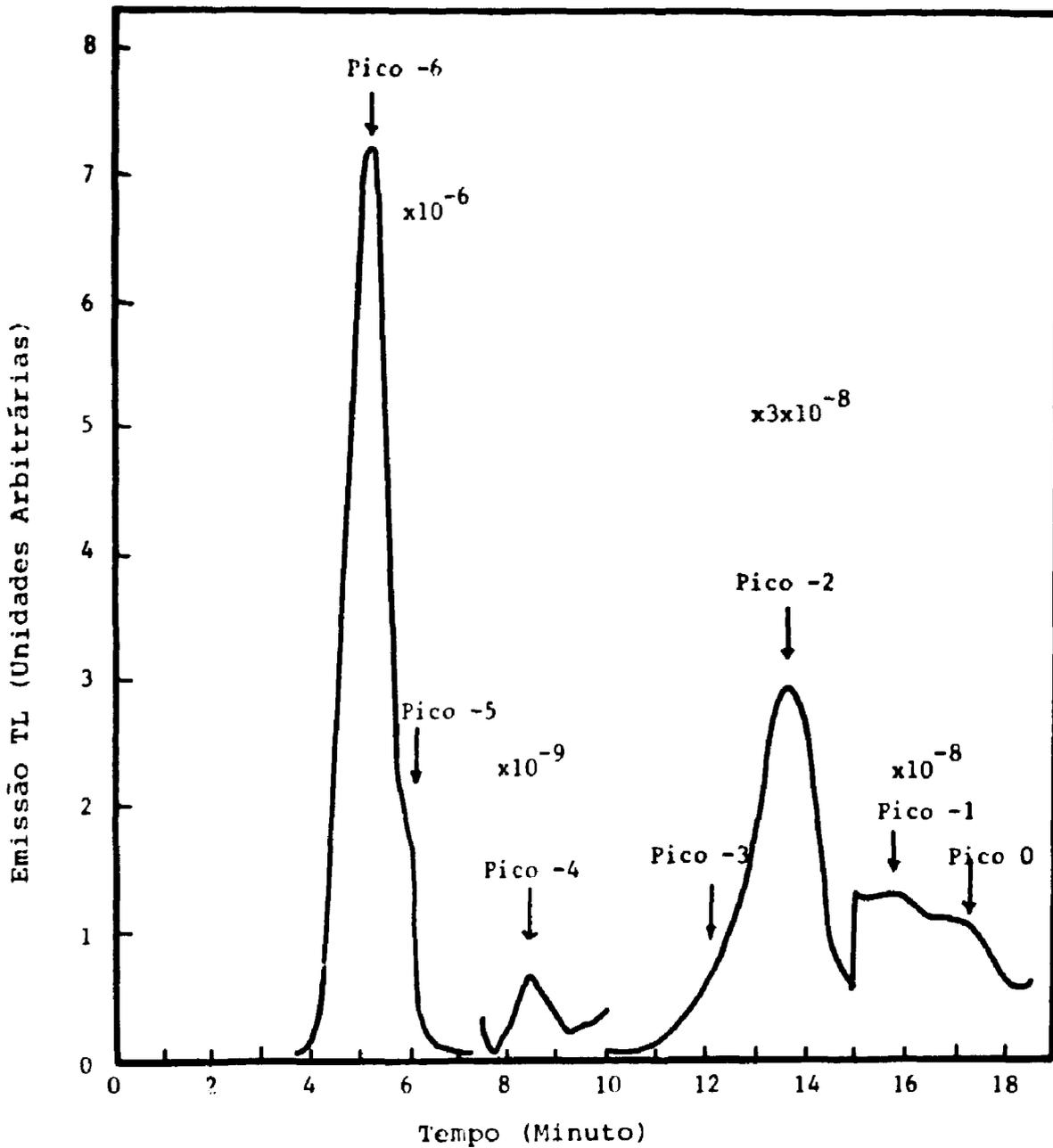


Figura VIII.7.4 Curva de emissão TL de uma amostra monocristalina de TLD-100, tratada termicamente a 400°C durante 1 hora, e submetida a uma exposição de $2,82 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de $19,2 \text{ keV}$, à temperatura de 77 K .

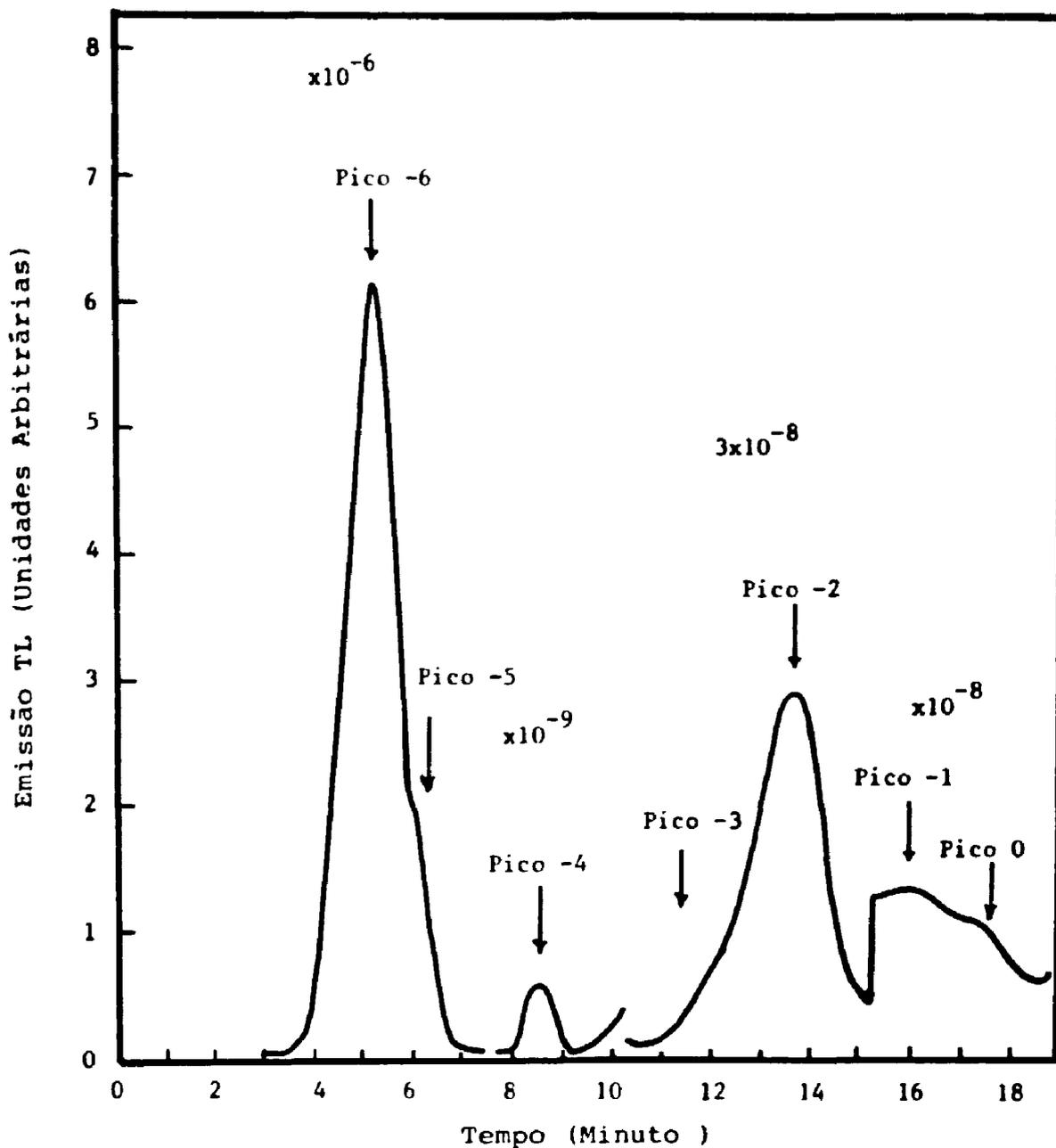


Figura VIII.7.5 Curva de emissão TL da amostra monocristalina de TLD-100 com a qual foi obtida a curva da Figura VIII.7.4. Amostra tratada termicamente a 400°C durante 1 hora, submetida a uma exposição de $2,82 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de $19,2 \text{ keV}$, à temperatura de 77 K , e exposta à luz UV de 250 nm , durante 3 horas, aclaramento total de 626 J.m^{-2} , à temperatura de 77 K .

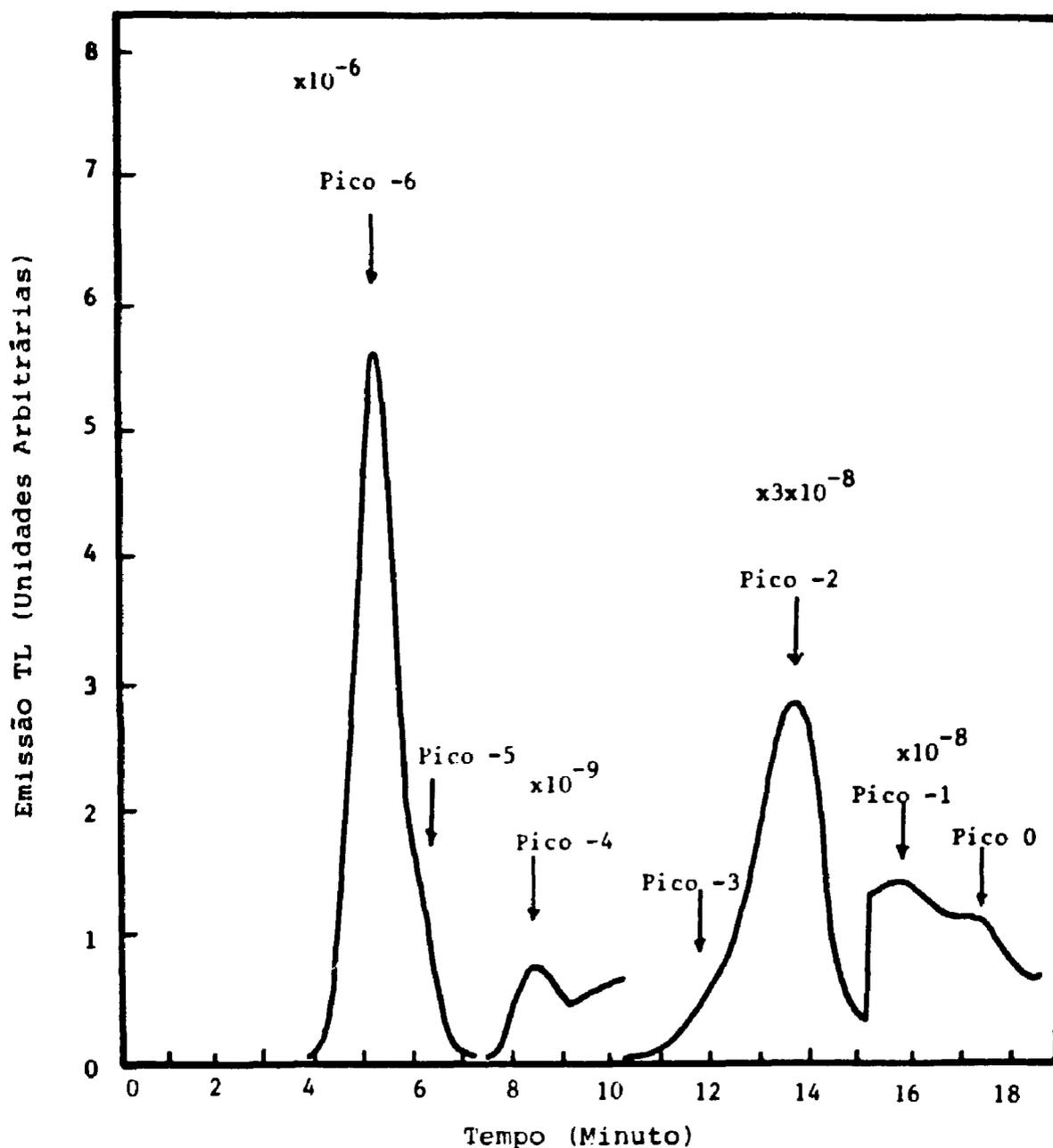


Figura VIII.7.6 Curva de emissão TL da amostra monocristalina de TLD-100 com a qual foi obtida a curva da Figura VIII.7.4. Amostra tratada termicamente a 400°C durante 1 hora, submetida a uma exposição de $2,82 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 19,2 keV, à temperatura de 77 K, e exposta à luz UV de 310 nm, durante 3 horas, aclaramento total de 8922 J.m^{-2} , à temperatura de 77 K.

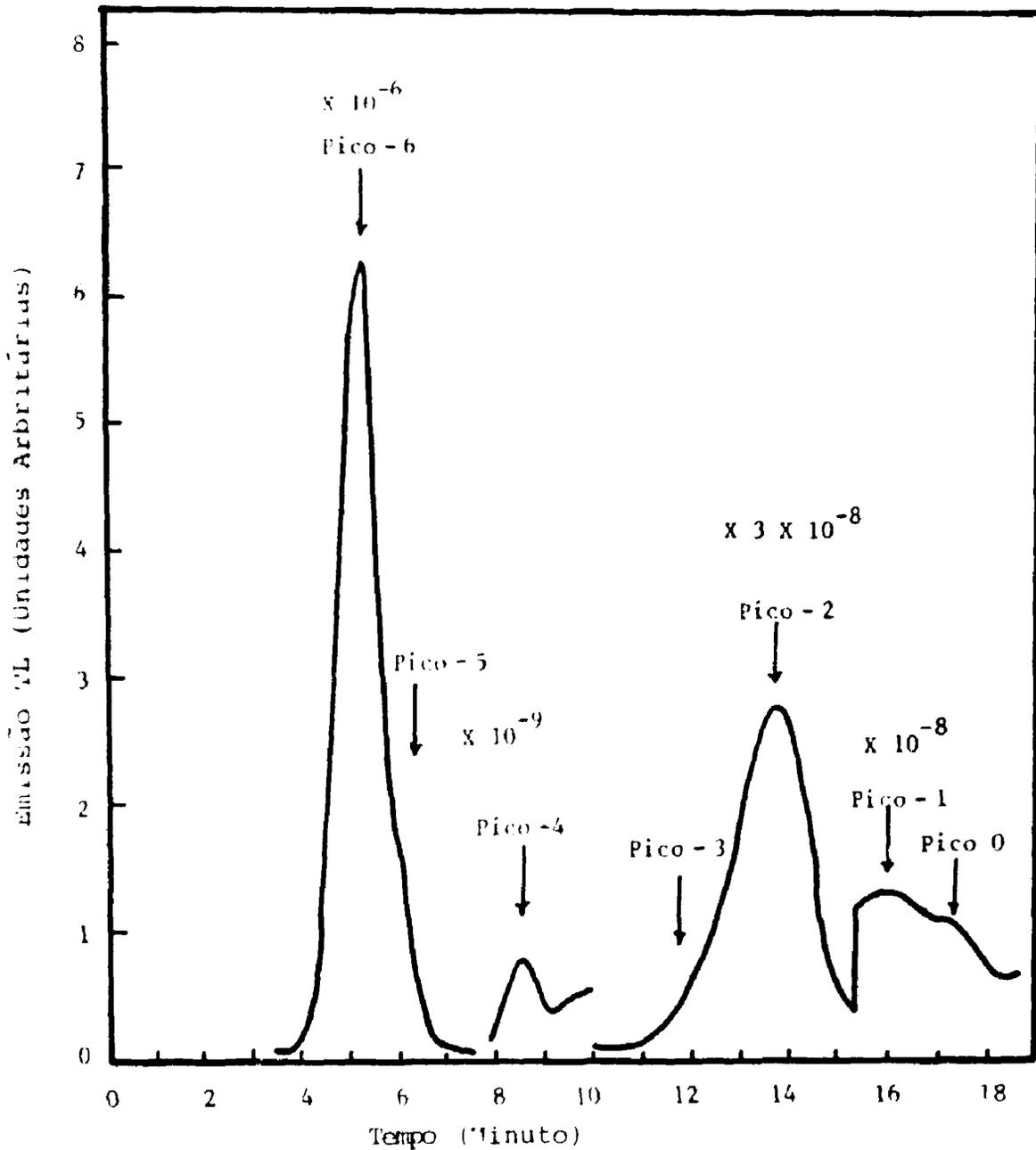


Figura VIII.7.7 Curva de emissão TL da amostra monocristalina de TLD-100 com a qual foi obtida a curva da Figura VIII.7.4. Amostra tratada termicamente a 400°C durante 1 hora, submetida a uma exposição de $2,82 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de $19,2 \text{ keV}$, à temperatura de 77 K , e exposta à luz UV de 380 nm , durante 3 horas, aclaramento total de 5.400 J.m^{-2} , à temperatura de 77 K .

além de irradiada, foi, ainda, exposta, respectivamente, à luz UV de 250, 310 e 380 nm durante 3 horas, recebendo, respectivamente, aclaramentos totais de 626 J.m^{-2} , 8922 J.m^{-2} e 5400 J.m^{-2} .

Comparando-se as quatro curvas, é possível perceber que, ao se iluminar a amostra com luz de 250, 310 e 380 nm, o único efeito claro é a perda de sensibilidade do pico -6. Este resultado vem comprovar a relação deste pico de emissão TL com as armadilhas de buracos, no caso, centros V_k . Sua perda de sensibilidade pode ser explicada pela aniquilação dos buracos nos centros V_k pelos elétrons produzidos pela iluminação da amostra. Seria de se esperar, também, um pequeno aumento da sensibilidade dos outros picos de emissão TL, por consequência da fototransferência de elétrons. Não é possível afirmar que isto tenha ocorrido. É preciso considerar a reprodutibilidade na obtenção das curvas de emissão TL, igual a $\pm 13\%$, e que as curvas de emissão TL fototransferida são cerca de 200 vezes menos sensíveis que as mostradas nas Figuras VIII.7.4, VIII.7.5, VIII.7.6 e VIII.7.7, sendo que foram obtidas com a mesma amostra irradiada, à temperatura ambiente, com uma exposição 68 vezes maior. As irradiações à temperatura ambiente foram realizadas com a amostra fora do criostato e próxima ao tubo de raios-X, distância do foco da radiação X à amostra igual a 8,6 cm. Na posição mais próxima do tubo de raios-X em que era possível posicionar o criostato, distância do foco da radiação X à amostra igual a 11 cm, uma irradiação que permitisse expor a amostra de $192,8 \text{ C.kg}^{-1}$ seria impraticável, pois demoraria mais de 12 horas, se pudesse ser feita ininterruptamente. A máquina de raios-X, normalmente, apresentava proble-

mas quando se tentava realizar irradiações de mais de 4 horas ininterruptas.

VIII.8. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO E DO FATOR DE FREQUÊNCIA

A Tabela VIII.8.1 apresenta os valores das energias de ativação, E , dos fatores de frequência, s , e dos fatores de simetria, μ_g , determinados, no presente trabalho, para os picos -6, -5, -4 e -2 do TLD-100. São, ainda, mostrados, na mesma tabela, os valores E , s e μ_g determinados por outros autores (23, 71). No caso dos picos -6 e -5, foram utilizados dois métodos para determinação de E , o da forma do pico e o da subida inicial. Para os picos -4 e -2, somente o método da forma do pico pode ser utilizado, porque os picos -5 e -3, respectivamente, não permitiram a utilização do outro método. A determinação de E para os demais picos de emissão TL do TLD-100, pelos métodos adotados no presente trabalho, não foi possível, porque eles se encontram superpostos a outros picos de emissão TL do material, o que impede a definição de suas formas geométricas com exatidão. Na determinação de E , s e μ_g para os picos -6, -4 e -2 foram utilizadas as curvas de emissão TL obtidas de uma amostra de TLD-100, tratada termicamente a 400°C durante 1 hora, e irradiada, a 77 K, com uma exposição de $2,88 \text{ C.kg}^{-1}$ de radiação X com energia efetiva de 21,1 keV. No caso do pico -6, para se usar o método da forma do pico, descontou-se, graficamente, a contribuição do pico -5. Foram utilizadas 10 curvas de emissão e os valores apresentados são médios e vêm acompanhados de uma incerteza com o nível de confiança de 1 σ . Para a determinação de E , s e μ_g no caso do pi

Tabela VIII.8.1 Valores da energia de ativação, E, do fator de frequência, s, e do fator de simetria -g, para os picos -3, -5, -4 e -2 do TLD-100.

Fator de Simetria	Energia de Ativação (eV)										Fator de frequência (s ⁻¹)	
	Este trabalho	Bhasin e Kullu (23) e col.	Este trabalho			Método da subida inicial	Kullu (23)	Bhasin e col. (71)	Este trabalho	Kullu (23)		Este trabalho
			E ₁	E ₂	E ₃							
0,42±0,01	0,42	0,50	0,26±0,01	0,26±0,01	0,26±0,01	0,27±0,01	0,15±0,02	0,36	(1,8±0,3)×10 ⁸	1,37×10 ⁷	1,1×10 ¹²	
0,42±0,01	---	0,49 ¹	0,27±0,02	0,28±0,01	0,28±0,02	0,29±0,03	---	0,32 ¹	(8,3±0,4)×10 ⁷	---	1,1×10 ¹²	
0,41±0,01	---	0,49 ¹	0,29±0,01	0,29±0,01	0,29±0,02	---	---	0,32 ¹	(10,5±3,7)×10 ⁷	---	1,1×10 ¹²	
0,43±0,01	---	---	0,46±0,01	0,49±0,01	0,49±0,02	---	---	---	(3,4±1,1)×10 ¹⁵	---	---	
0,43±0,01	0,42	0,45 ¹	0,82±0,01	0,81±0,01	0,82±0,02	---	0,60±0,03	0,71	(2,9±0,3)×10 ¹⁴	9,20×10 ⁹	10 ¹²	

Bhasin e colaboradores (71) eliminaram o pico -3 termicamente para determinar o fator de simetria e a energia de ativação do pico -5. O mesmo método foi utilizado em relação aos picos de emissão TL situados a temperaturas inferiores à do pico -2.

Aila (23) só utilizou o método da forma do pico para determinar a energia de ativação.

Bhasin e colaboradores (71) fizeram uso dos métodos da forma do pico e da subida inicial para determinar uma energia de ativação média E_M.

O pico -5* é o pico -5 separado graficamente, no presente trabalho de tese, do pico -6.

co -5 utilizou-se as 3 curvas de emissão termoluminescente fototransferida com luz UV de 250, 310 e 380 nm, respectivamente, Figuras VIII.7.1, VIII.7.2 e VIII.7.3. Os valores que aparecem na Tabela VIII.8.1, também, são médios e têm associado a si uma incerteza de um desvio padrão. Vale a pena lembrar que a grande incerteza associada ao fator de frequência s deve-se ao fato de que pequenas variações no valor de E ocasionaram enormes mudanças no valor de s . Ao se empregar o método da forma do pico, em sendo a cinética de primeira ordem, utilizou-se para o cálculo de E_{τ} , E_{δ} e E_{μ} , respectivamente, as equações II.3.2.7, II.3.2.8 e II.3.2.9. Nos casos de cinética intermediária, as equações, respectivamente, utilizadas foram II.3.2.13, II.3.2.14 e II.3.2.15. Não houve o caso de se determinar para os picos de emissão TL em questão uma cinética de segunda ordem. O valor médio da energia de ativação, E , que aparece na Tabela VIII.8.1, é a média aritmética de E_{τ} , E_{δ} e E_{μ} , que, por sua vez, como já foi mencionado, também são valores médios. Para o cálculo de s , utilizou-se a equação II.2.6, no caso de cinética da primeira ordem, e a equação II.3.2.16 para os demais casos. O valor de b , a ordem da cinética intermediária, foi obtido, nestes casos, da Figura II.3.3.2. Completando, aparecem na Tabela VIII.8.1 os valores E_{τ} , E_{δ} , E_{μ} e E para o pico-5* resultante da separação gráfica deste pico de emissão TL do pico -6. É interessante notar que os resultados são bem coerentes com aqueles obtidos com as curvas de termoluminescência fototransferida. Isto serve para garantir a qualidade do método de determinação das energias de ativação, tanto do pico -6, como do pico -5. Como últimos comentários, é preciso dizer que, no caso do pico -5 resultante da

separação gráfica do pico -6, só foi empregado o método da forma do pico, já que não se tinha uma subida inicial do pico precisa, e que, no caso da curva da Figura VIII.7.3, o método da subida inicial não foi utilizado, uma vez que houve uma mudança de escala exatamente na subida inicial do pico -5, o que dificultaria o uso do método.

C A P Í T U L O I X

DISCUSSÃO =====

O sistema de emissão termoluminescente projetado e desenvolvido apresentou um bom desempenho. Foi possível aquecer-se as amostras entre 103 e 315K com uma taxa de aquecimento constante de $(13,72 \pm 0,19) \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. Ademais, ele permitiu a obtenção das curvas de emissão termoluminescente de monocristais de TLD-100, pastilhas de LiF:Mg,Ti , produzidas pelo IPEN, e pastilhas de LiF, puro, produzidas pelo IPEN, com grande definição. Também o sistema para experiências de fototransferência mostrou-se bastante adequado, permitindo a obtenção das curvas de emissão termoluminescente fototransferida para iluminações com 250, 310 e 380nm. Já o desempenho do sistema para a obtenção dos espectros de emissão TL do TLD-100 não foi completamente o desejado. Ele não foi capaz de determinar o espectro de emissão TL do pico-4, o menos sensível dos sete picos de emissão TL apresentados pelo TLD-100, nem tampouco permitiu a determinação do espectro de emissão TL de cada pico individualmente, processo este que, normalmente, mesmo a altas temperaturas, apresenta grandes dificuldades. Contudo a determinação dos espectros de emissão TL dos conjuntos dos picos -6 e -5 e picos -3, -2, -1 e 0, associada às curvas de emissão TL filtrada para 270, 300 e 420 nm, permitiu algumas conclusões interessantes, que serão apresentadas posteriormente. O sistema para tra

tamentos ópticos das amostras, também, teve um desempenho bom, principalmente no que diz respeito às iluminações com 348 nm. Estas iluminações permitiram constatar que o pico-6 apresenta um comportamento de perda de sensibilidade idêntico ao da banda de absorção óptica do material em 348 nm.

Para os monocristais de TLD-100 foram obtidas curvas de emissão TL entre 77 e 315K, com sete picos de emissão em 139, 153, 194, 240, 260, 283 e 300K, respectivamente, picos-6, -5, -4, -3, -2, -1 e 0, Figura VIII.1.2. No caso do LiF:Mg,Ti do IPEN, foi obtida uma curva de emissão TL, para o mesmo intervalo de temperaturas, também com sete picos de emissão em 139, 153, 193, 240, 256, 275 e 300K, Figura VIII.1.3. Pode-se observar que a estrutura das curvas das Figuras VIII.1.2 e VIII.1.3 é a mesma. As únicas diferenças residem nas temperaturas dos picos -2 e -1 e no fato do pico-4 ser muito mais sensível no material produzido pelo IPEN do que no TLD-100. Este fato parece indicar que os picos -5, -4, -3, -2, -1 e 0 estão relacionados ao Mg, já que a análise semiquantitativa realizada com ambas as amostras, Tabela VI.1.1, indicou que o LiF:Mg,Ti do IPEN contém a maioria de suas impurezas excetuando o Mg, em quantidades muito maiores que o TLD-100, e nem por isso apresentou uma curva de emissão TL, entre e 77 e 315K, estruturalmente diferente da exibida pelo TLD-100. Reforçando este fato, a curva de emissão TL obtida com o LiF puro do IPEN, Figura VIII.3.1, que apresenta uma concentração de Mg muito inferior à do TLD-100 e a do LiF:Mg,Ti do IPEN, Tabela VI.1.1, apresenta uma estrutura completamente diferente da dos outros materiais. Deve-se reparar, Tabela VI.1.1, que algumas impurezas no LiF puro do IPEN se apresentam em concentrações até maiores

do que aquelas com que são encontradas no TLD-100. Outro fato interessante é a presença do pico de emissão TL em 139K na curva de emissão termoluminescente do LiF puro do IPEN. Tal fato demonstra que este pico não está relacionado, quanto à sua existência, à dopagem do LiF com Mg. Contudo, nas pastilhas de LiF puro do IPEN, iguais às de LiF:Mg,Ti do IPEN, no que diz respeito à massa e às dimensões, o pico de emissão TL em 139K aparece com uma sensibilidade 30 vezes menor do que aquela com que aparece no LiF:Mg,Ti do IPEN. Tal fato pode ser explicado por uma menor quantidade de armadilhas para elétrons no LiF puro, fazendo com que a recombinação entre elétrons e buracos ocorra mais facilmente, tornando o pico de emissão TL em 139 K menos intenso. O pico de emissão TL em 139K está associado a armadilhas de buracos pelos motivos que serão apresentados adiante.

As experiências de dependência da estrutura da curva de emissão TL do TLD-100 com o tratamento térmico do material revelaram que a maioria dos picos de emissão TL, por ele exibidos entre 77 e 315K, estão relacionados a armadilhas já existentes no material, certamente relacionadas ao Mg, e não são criadas durante a irradiação do mesmo. O único pico que parece ser independente do tratamento térmico do material é o pico-6. É necessário atentar para o fato que, no LiF puro do IPEN, este pico também mostrou-se independente do tratamento térmico ao qual o material foi submetido. Certamente suas armadilhas são criadas durante a irradiação da amostra.

As experiências de iluminação do TLD-100 com luz de 348 nm, comprimento de onda de absorção dos centros de buracos V_k , mostraram uma perda de sensibilidade de 75%, tanto no pico-6 quanto na banda de absorção óptica que o material apresen

ta em 348 nm, para um aclaramento total de 1029 J.m^{-2} . Ademais, tanto o pico-6 como a banda de absorção óptica em 348 nm apresentaram um comportamento linear em função da exposição até aproximadamente 30 C.kg^{-1} , Figura VIII.4.2. Finalmente, não foi possível a obtenção do pico-6 por fototransferência com luz UV de 250, 310 e 380 nm, indicando não estar o mesmo associado a armadilhas de elétrons. Todos estes resultados conduzem à associação do pico-6, em 139K, aos centros V_k .

As experiências de iluminação do TLD-100 com luz de 348 nm fizeram, também, com que todos os outros picos de emissão TL do TLD-100, entre 77 e 315K, perdessem intensidade. Estes picos não podem estar relacionados a centros V_k , porque tais centros são instáveis para temperaturas superiores a 130K, e, além disso, eles não apresentam um comportamento de linearidade e destruição óptica por efeito de luz de 348 nm semelhante ao da banda de absorção óptica devida aos centros V_k . As experiências de fototransferência com luz de 250, 310 e 380 nm mostraram que estes picos de emissão TL estão relacionados a centros de elétrons, Figuras VIII.7.1, VIII.7.2 e VIII.7.3. Sua perda de sensibilidade por efeito de luz de 348 nm deve-se, certamente, à recombinação dos buracos, liberados pela destruição dos centros V_k , com os elétrons aprisionados nas armadilhas referentes aos picos -5, -4, -3, -2, -1 e 0. É interessante observar que os resultados obtidos no presente trabalho de tese, através da iluminação do TLD-100 com luz de 348 nm, só concordam com os de Kuila (23) no que diz respeito ao pico-6. Kuila (23) concluiu que o pico-6, seu pico de emissão TL em 138K, está relacionado a centros V_k . Contudo, também observou um aumento da sensibilidade dos picos -2 e -1, respectivamente seus picos de

emissou TL em 268 e 288 K, o que, positivamente, não se observou no presente trabalho de tese. As observações de Kuila (23) o levaram a concluir que os picos de emissão TL -2 e -1 estavam relacionados a centros de buracos V_F . Kuila ainda relacionou o pico de emissão TL por ele determinado em 163 K a centros V_k , embora este também tivesse a sua intensidade aumentada por efeito de luz de 348 nm. Kuila (23) argumentou que os mecanismos que produziam o pico de emissão TL em 163 K eram diferentes daqueles que davam origem ao pico de emissão TL em 138 K. É preciso dizer que Kuila (23) não realizou experiências de fototransferência de elétrons para comprovar as suas conclusões. Ademais, Townsend e colaboradores (20) relutaram em associar os picos de emissão TL em 225 e 255 K a centros V_F , preferindo associá-los a armadilhas de elétrons. Também é preciso mencionar que os centros V_F são destruídos termicamente a 230 K (52); assim sendo, não é possível associar os picos de emissão TL em 268 e 288 K a tais centros de buracos.

No presente trabalho conseguiu-se, pela primeira vez, obter a repopulação das armadilhas de todos os picos de emissão TL exibidos pela TLD-100, entre 77 e 315 K por fototransferência de elétrons, excetuando o pico-6, relacionado a centros V_k . Ademais, esta fototransferência foi obtida com luz UV de 250, 310 e 380 nm, obtendo-se sempre a mesma curva de emissão TL fototransferida, a menos do pico-3 que, no caso da curva de emissão TL obtida por fototransferência com luz UV de 310 nm, aparece com uma sensibilidade relativa menor. Tal fato sugere uma relação entre este pico e os defeitos relacionados à banda de absorção óptica em 310 nm. O trabalho de Rosa e Caldas (37) também sugere tal relação.

Não foi observada a supralinearidade da sensibilidade dos picos de emissão TL do TLD-100, entre 77 e 315 K, em função da exposição. Este resultado concorda com os de Jain (24) e Kuila (23).

As curvas de emissão termoluminescente filtrada e os espectros de emissão termoluminescente determinados indicam que todos os picos de emissão TL do TLD-100 obtidos, no presente trabalho de tese, entre 77 e 315 K, emitem em 270, 300 e 420 nm. Na região dos picos -6 e -5 a emissão TL é mais intensa em 270 nm. Na região dos picos -3, -2, -1 e 0, a emissão TL é maior em 300 e 420 nm. Conclui-se neste trabalho de tese que a emissão TL em 270 nm está associada a centros de recombinação de buracos liberados dos centros V_k , centros de recombinação estes diferentes daqueles que no modelo de Mayhugh e Christy (11,12) dão origem à emissão em 420 nm. Assim sendo, pode-se dizer que a emissão em 270 nm deve-se, principalmente, ao pico -6, na região dos picos -6 e -5. A emissão em 300 nm é associada à interação direta entre elétrons e centros V_k . Cooke (22) determinou que o espectro de emissão TL do pico -5, seu pico de emissão TL em 150 K, obtido por fototransferência com luz de 250 nm, apresentava bandas de emissão em 330 e 440 nm, Figura IV.3.4. Este resultado reforça a conclusão acima a respeito da banda de emissão em 270 nm obtida no presente trabalho.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que, na região dos picos -6 e -5 ocorre tanto a liberação de buracos dos centros V_k , como de elétrons das armadilhas relacionadas ao pico -5. Os buracos se recombinaem com elétrons em centros de recombinação, diferentes daqueles associados aos centros F (11, 12), causando a emissão em 270 nm. Já os elétrons se recombinaem

com os centros V_3 , produzindo os centros V_k , que são destruídos termicamente, produzindo buracos, que se recombinam em centros de luminescência associados a centros F, causando a emissão em 420 nm. Como os centros F não são produzidos facilmente a baixas temperaturas (37,57,58,65), existe uma probabilidade muito maior de ocorrer emissão em 270 nm do que em 420 nm, já que o buraco oriundo da destruição do centro V_k , proveniente do centro V_3 , pode também se recombinar com um elétron no centro de recombinação responsável pela emissão TL em 270 nm. O espectro de emissão TL da Figura VIII.6.1 mostra, exatamente, isto. Ademais, elétrons e centros V_k podem se recombinar diretamente produzindo a emissão em 300 nm. Embora a banda de emissão em 300 nm não apareça, claramente, no espectro de emissão TL da Figura VIII.6.1, as curvas de emissão TL filtrada em 270 e 300 nm são praticamente idênticas, Figuras VIII.6.3 e VIII.6.4, reforçando a idéia que na região dos picos -6 e -5 existe emissão em 300 nm. Deve-se, também, observar que na curva de emissão TL filtrada em 420 nm, a intensidade dos picos -6 e -5 aparece bastante reduzida. Este fato vem confirmar a afirmativa de que, na região dos picos -6 e -5, é mais provável ocorrer uma recombinação elétron-centro V_k direta ou de um buraco num centro de recombinação não associado a um centro F, ou seja, é mais provável haver emissão em 300 e 270 nm.

A medida que a temperatura aumenta, parece que a quantidade de centros de recombinação para buracos, não associados aos centros F, vai diminuindo, fazendo com que os centros V_k , oriundos dos centros V_3 , que interagiram com um elétron liberado termicamente, tenham maior probabilidade de se recombinarem diretamente com os elétrons liberados termicamen-

te das armadilhas associadas aos picos -4, -3, -2, -1 e 0, produzindo emissão em 300 nm, ou de serem destruídos termicamente, produzindo um buraco que pode se recombinar com um elétron oriundo um centro F, num centro de luminescência, produzindo a emissão em 420 nm. Ao contrário de outros pesquisadores (21-25) que afirmam que os picos de emissão TL do TLD-100, a temperaturas entre 200 e 273 K, emitem preferencialmente próximo a 420 nm, neste trabalho determinou-se que nesta região de temperaturas as emissões TL em 300 e 420 nm têm intensidades equivalentes. A emissão em 420 nm está associada ao modelo de Mayhugh e Christy (11,12), que diz que um elétron liberado termicamente de uma armadilha interage com um centro V_3 , produzindo um centro V_k , que é destruído termicamente, produzindo um buraco. Este, por sua vez, se recombina com um elétron, proveniente de um centro F, num centro de luminescência, havendo assim, a referida emissão. Da Rosa e Caldas (37,58), Nepomnyashchikh e Radzhabov (65) e Lakshmanan e colaboradores (57) mostraram que os centros F não são formados facilmente à temperatura do nitrogênio líquido. Posto isso, não seria de se esperar, em sendo correto o modelo de Mayhugh e Christy (11,12) para a termoluminescência do TLD-100 a temperaturas acima da ambiente, que a emissão TL em 420 nm tivesse a probabilidade de ocorrer muito mais facilmente, entre 200 e 315 K, que aquela em 270 nm e, principalmente, em 300 nm. A Figura VIII.6.2 mostra que isto, realmente, não é correto.

Foi determinada uma cinética de primeira ordem para os picos -6, -5, -4 e -2. Estes resultados concordam com os de Kuila (23) para os picos -6 e -2. Contudo, estão em desacordo com os obtidos por Bhasin e colaboradores (71), que determina-

ram cinéticas intermediárias para os picos -6, -5 e -2, Tabela VIII.8.1. É preciso mencionar que Kuila (23) utilizou radiação-X na irradiação das suas amostras, ao contrário de Bhasin e colaboradores (71), que irradiaram as suas com partículas alfa. Entretanto, deve-se mencionar que Kuila (23) não procurou isolar os picos de emissão TL para poder determinar com mais exatidão os parâmetros w , τ e δ , definidos no Capítulo II, enquanto Bhasin e colaboradores (71) procuraram fazê-lo, eliminando termicamente os picos anteriores àquele cujos parâmetros desejavam determinar. Este processo utilizado por Bhasin e colaboradores (71), embora válido como tentativa de isolar um pico do seu vizinho imediatamente anterior, não obtém sucesso completo, porque sempre resta uma contribuição do pico anterior no pico que se quer estudar, ou provoca a destruição de parte deste último. Ademais, ele não resolve o problema da contribuição dos picos vizinhos localizados a temperaturas superiores à do pico de emissão TL em estudo. Como se observou ao longo do presente trabalho, todos os picos de emissão TL do TLD-100, entre 77 e 315 K, à exceção do pico -4, aparecem superpostos a um ou mais vizinhos. No caso de Bhasin e colaboradores (71), ainda existe um outro problema, já que os pesquisadores utilizaram, além do método da forma do pico, o método de subida inicial para determinar as energias de ativação relacionadas aos picos -6, -5 e -2. Caso tenham cometido erros no processo de eliminação térmica do pico -6, para isolar o pico -5, e do pico -3, para isolar -2, determinaram os valores das energias de ativação dos picos -5 e -2 com erro. Mas, mesmo assim, os valores encontrados por Bhasin e colaboradores (71), pelos dois métodos, apresentam uma boa concordância. Contudo, é preciso mencionar que esta concordância é melhor para o caso do pico -6,

do qual não foi preciso eliminar a contribuição de nenhum pico vizinho anterior.

No presente trabalho determinou-se a cinética e a energia de ativação dos picos -6 e -5 separando-os graficamente e, ainda, a cinética e a energia de ativação do pico -5 obtido por fototransferência com luz UV de 250, 310 e 380nm. No caso do pico -6 e do pico -5 obtido por fototransferência, utilizou-se os métodos de forma do pico e da subida inicial. Já no pico -5, separado graficamente do pico -6, só foi utilizado o método da forma do pico. Os valores encontrados, nos três casos, para μ_g definido no Capítulo II, e para energia de ativação, E, do pico -5 foram μ_g igual a 0,42 (pico -5 fototransferido), μ_g igual a 0,41 (pico -5 separado graficamente), E igual a 0,28eV (pico -5 fototransferido, método da forma do pico), E igual a 0,29eV (pico-5 fototransferido, método da subida inicial) e E igual a 0,29 eV (pico -5 separado graficamente). Como é possível observar, existe uma grande concordância entre os resultados, indicando que o método de separação gráfica é válido e permite se confiar nos resultados obtidos para o pico -6. Para este, determinou-se um valor de μ_g igual a 0,42 e uma energia de ativação igual a 0,26eV, pelo método da forma do pico, e igual a 0,27eV, pelo método da subida inicial. Mais uma vez, são resultados bastante concordantes entre si, no que diz respeito aos valores encontrados para energia de ativação.

Com relação ao pico -6, os valores de energia de ativação encontrados situam-se entre os determinados por Kuila (23) e Bhasin e colaboradores (71), Tabela VIII.8.1. Já os valores de energia de ativação determinados para o pico -5 estão muito próximos daqueles determinados por Bhasin e colaboradores (71),

Tabela VIII.8.1.

Para o pico -4, determinou-se um valor de μ_g igual a 0,43 e uma energia de ativação igual a 0,49eV, pelo método da forma do pico. Kuila (23) e Bhasin e colaboradores (71) não de terminaram os parâmetros deste pico em seus trabalhos.

No caso do pico-2, no presente trabalho, desprezou-se a contribuição dos seus vizinhos na determinação de μ_g e E pelo método da forma do pico. Realmente, a contribuição dos picos -3 e -1 no pico -2, quando a amostra é tratada termicamente a 400°C durante 1 hora antes da irradiação, não é muito importante, Figura VIII.1.2. Contudo, tem-se consciência de que se deve estar cometendo um erro, com certeza pequeno, ao se adotar tal procedimento. É difícil separar graficamente o pico -2 dos picos -1 e -3. Também resolveu-se não se adotar o método da destruição térmica dos picos anteriores ao pico -2, pois, pelos motivos expostos anteriormente, acredita-se que seriam cometidos erros maiores que aqueles, com certeza, existentes no procedimento adotado. Determinou-se para o pico -2 um valor de μ_g igual a 0,43. Kuila (23) e Bhasin e colaboradores (71) encontraram, respectivamente, para μ_g valores iguais a 0,42 e 0,45. Quanto à energia de ativação, determinou-se um valor igual a 0,82eV, valor este superior aos encontrados por Kuila (23) e Bhasin e colaboradores (71), iguais, respectivamente, a 0,60 e 0,71eV.

Uma comparação entre os valores encontrados para os fatores de frequência, s , torna-se desnecessária. Como é sabido, pequenas variações no valor da energia de ativação acarretam grandes variações no valor do fator de frequência. A Ta-

CAPÍTULO X

CONCLUSÕES =====

Foi desenvolvido um sistema para a determinação da curva de emissão termoluminescente de amostras sólidas, entre 77 e 315K, que apresentou um excelente desempenho. O sistema de obtenção do espectro de emissão TL, embora, também, tenha apresentado um bom desempenho, com certeza necessita ser aperfeiçoado, de modo a tornar-se mais sensível. Já o sistema desenvolvido para as experiências de fototransferência funcionou muito bem, permitindo a obtenção de resultados não conseguidos por outros autores (21,22,24).

Obteve-se para o TLD-100 uma curva de emissão TL na qual foram identificados sete picos de emissão em 139, 153, 194, 240, 260, 283 e 300K. Com exceção do pico de emissão TL em 139 K, e talvez do pico de emissão TL em 194K, todos os outros mostraram-se dependentes do tratamento térmico ao qual a amostra foi submetida antes da sua irradiação. Isto significa que as armadilhas relacionadas a estes picos estão associadas a defeitos já existentes no material antes da sua irradiação, defeitos estes, provavelmente, associados ao magnésio.

Nenhum dos sete picos de emissão TL determinados apresentou supralinearidade. O pico -6, 139K, foi determinado como estando associado a centros de buracos V_k . Já os demais picos foram

associados a armadilhas de elétrons. Todos os picos apresentaram espectros de emissão TL com bandas em 270, 300 e 420 nm. Na região dos picos -6, 139K, e -5, 153K, a banda de emissão em 270 nm é a mais intensa. Para temperaturas maiores, destacam-se as bandas de emissão em 300 e 420 nm. A banda de emissão em 270 nm foi associada a centros de recombinação para buracos liberados dos centros V_K , centros de recombinação estes diferentes daqueles, normalmente, associados à banda de emissão em 420 nm. A banda de emissão em 300 nm foi associada à interação direta entre elétrons e centros V_K . Verificou-se que os picos de emissão TL em 139, 153, 194 e 260 K obedecem a uma cinética de primeira ordem. As energias de ativação determinadas para estes picos foram, respectivamente, 0,26, 0,29, 0,49 e 0,82 eV.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

=====

1. Aperfeiçoar o sistema de determinação do espectro de emissão termoluminescente a baixas temperaturas de modo a torná-lo mais sensível.
2. Desenvolver um sistema que permita a obtenção da curva de emissão termoluminescente e o espectro de emissão termoluminescente simultaneamente, com uso de fibras ópticas, por exemplo.
3. Com o uso de outras técnicas, ressonância paramagnética eletrônica, por exemplo, identificar os centros de luminescência responsáveis pela emissão em 270 nm.
4. Confirmar a relação, sugerida neste trabalho de tese, entre o pico -3 do TLD-100 e os defeitos responsáveis pela banda em 310 nm do espectro de absorção óptica do material. Confirmar, também, uma possível relação de algum dos picos de emissão TL, que o TLD-100 exibe a baixas temperaturas, com a banda de absorção óptica do material em 380 nm.
5. Identificar os defeitos responsáveis pelos picos -5, -4, -2, -1 e 0, utilizando outras técnicas combinadas com as empregadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

=====

1. SCHARMANN, A. History. In: OBERHOFER, M. & SCHARMANN, A. eds. Applied Thermoluminescence Dosimetry: Lectures of a course held at Ispra, Italy, 12-16 November 1979. Bristol, England, Adam Hilger, 1981.
2. HOROWITZ, Y.S. Introduction. In: HOROWITZ, Y.S. ed. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry. Florida, USA, CRC Press, 1984.
3. MCKEEVER, S.W.S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge, England, Cambridge University Press, p. 8, 1985.
4. BULL, R.K. Thermoluminescence and its Applications: An Introduction. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 11(1/2): 105-13, 1986.
5. RANDALL, J.T. & WILKINS, M.H.F. Phosphorescence and Electron Traps. Proc. R. Soc. Lond., A184: 366-407, 1945.
6. DA ROSA, L.A.R. & NETTE, H.P. Thermoluminescent Dosimeters for Exposure Assessment in Gamma or X Radiation Fields with Unknown Spectral Distribution. Appl. Radiat. Isot., Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A, 39(3): 191-7, 1988.
7. DA ROSA, L.A.R. The Influence of Temperature and Humidity on the Stability of the Response of Different Thermoluminescent Detectors. Appl. Radiat. Isot., Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A, 40(2): 139-45, 1989.
8. PIESCH, E. Application of TLD to Personnel Dosimetry. In: OBERHOFER, M. & SCHARMANN, A. eds. Applied Thermoluminescence Dosimetry. Lectures of a course held at Ispra,

Italy, 12-16 November 1979. Bristol, England, Adam Hilger, 1981.

9. DOUGLAS, J.A. Applications of TL Materials in Neutron Dosimetry. In: OBERHOFER, M. & SCHARMANN, A. eds. Applied Thermoluminescence Dosimetry: Lectures of a course held at Ispra, Italy, 12-16 November 1979. Bristol, England, Adam Hilger, 1981.
10. JAIN, V.K. Thermoluminescence of Lithium Fluoride. Radiat. Protec. Dos., 2(3): 141-67, 1982.
11. MAYHUGH, M.R. Color Centers and the Thermoluminescence Mechanism in LiF. J. Appl. Phys., 41(12): 4776-82, 1970.
12. MAYHUGH, M.R. & CHRISTY, R.W. V₃ Band in LiF. Phys. Rev. B, 2(8):3330-2, 1970.
13. SAGASTIBELZA, F. & ALVAREZ RIVAS, J.L. Thermoluminescence in LiF(TLD-100) and LiF Crystals Irradiated at Room Temperature. J. Phys. C: Solid State Phys., 14: 1873-89, 1981.
14. NINK, R. & KOS, H-J. On the Role of Z Centres in the Trapping Mechanism of Thermoluminescent Lithium Fluoride. Phys. Stat. Sol. (a), 35: 121-9, 1976.
15. KOS, H-J. & NINK, R. Correlation of Thermoluminescence and Optical Absorption of Z₃ Centers in LiF:Mg,Ti Crystals. Phys. Stat. Sol. (a), 56: 593-6, 1979.
16. HOROWITZ, Y.S. Criticism of the Z-Center Model in LiF-TLD. Phys. Stat. Sol. (a), 69: K29-K32, 1982.
17. CALDAS, L.V.E.; MAYHUGH, M.R.; STOEBE, T.G. Optical Absorption and Thermoluminescence in LiF TLD-100. J. Appl. Phys., 54(6): 3431-7, 1983.
18. LAKSHMANAN, A.R. Modified Z Centre Model for Thermoluminescence

- in LiF TLD Phosphor. Radiat. Protect. Dos., 6(1-4): 52-4, 1983.
19. LANDRETH, J.L. & McKEEVER, S.W.S. Some Observations on the Optical Absorption Bands in LiF:Mg,Ti. J. Phys. D: Appl. Phys., 18:1919-33, 1985.
 20. TOWNSEND, P.D., CLARK, C.D., LEVY, P.W. Thermoluminescence in Lithium Fluoride. Phys. Rev., 155(3): 908-17, 1967.
 21. PODGORŠAK, B.E.; MORAN, P.R.; CAMERON, J.R. Thermoluminescent Behavior of LiF(TLD-100) from 77 to 500K. J. Appl. Phys., 42(7): 2761-7, 1971.
 22. COOKE, D.W. The Thermoluminescence Mechanism in LiF(TLD-100): Extension of the Mayhugh-Christy Model. J. Appl. Phys., 49(7): 4206-15, 1978.
 23. KUILA, S.P. Thermoluminescence of Liquid Nitrogen Temperature X-Irradiated LiF Single Crystals. Radiat. Eff., 80: 47-55, 1984.
 24. JAIN, V.K. Thermoluminescence Mechanism in LiF(TLD-100) from 90 to 300K. J. Phys. D: Appl. Phys., 19: 1791-807, 1986.
 25. JAIN, V.K. Defect Complexes and Thermoluminescence Spectra in Lithium Fluoride at Low Temperatures. Radiat. Eff., 102: 95-102, 1987.
 26. LUMINESCENCE dosimetry: proceedings of the international conference... held in Stanford, June 21-23, 1965. Stanford, Stanford University, 1967.
 27. UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Luminescence dosimetry: proceedings of the 2nd international conference... held in Gatlinburg, Sept., 1968. Washington D.C., 1969, (CONF 680920).

28. LUMINESCENCE dosimetry: proceedings of the 3rd international conference... held in Risø, Oct. 11-14, 1971. (RISO-R-249).
29. LUMINESCENCE dosimetry: proceedings of the 4th international conference... held in Krakow, Aug. 27-31, 1974.
30. LUMINESCENCE dosimetry: proceedings of the 5th international conference... held in São Paulo, Feb. 14-17, 1977.
31. SOLID state dosimetry: proceedings of the 6th international conference on... held in Toulouse, Apr. 1-4, 1980. Nucl. Instrum. Methods, 175(1), 1980.
32. SOLID state dosimetry: proceedings of the 7th international conference on... held in Ottawa, Sept. 27-30, 1983. Radiat. Prot. Dosim., 6, 1984.
33. SOLID state dosimetry: proceedings of the 8th international conference on... held in Oxford, Aug. 26-29, 1986. Radiat. Prot. Dosim., 17, 1986.
34. JULIUS, H.W. Instrumentation. In: OBERHOFER, M. & SCHARMANN, A. eds. Applied Thermoluminescence Dosimetry: Lectures of a course held at Ispra, Italy, 12-16 November 1979. Bristol, England, Adam Hilger, 1981.
35. MCKEEVER, S.W.S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge, England, Cambridge University Press. p. 340-1, 1985.
36. BHASIN, B.D. Integrated System for the Study of TL, TSC and Related Phenomena from Liquid Nitrogen Temperature to 800K. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 10(1/2): 235-8, 1985.
37. DA ROSA, L.A.R. & CALDAS, L.V.E. Thermoluminescence and Optical Absorption in LiF at Low Temperatures. Trabalho submetido para apresentação na 9th International Conference on Solid State Dosimetry. 6 a 10 de novembro de 1989, Viena, Austria.
38. MORATO, S.P. Modelo Contínuo para Armadilhas Termolumines-

centes. Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1970.

39. GARLICK, B.F.J. & GIBSON, A.F. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors. Proc. Phys. Soc., 60: 574-90, 1948.
40. HALPERIN, A. & BRANER, A.A. Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves. Phys. Rev., 117: 408-15, 1960.
41. CHEN, R. On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves. J. Appl. Phys., 40(2): 570-85, 1969.
42. CHEN, R. Glow Curves with General Order Kinetics. J. Electrochem. Soc., 116: 1254-7, 1969.
43. CHEN, R. Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In: HOROWITZ, Y.S. ed. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry. Florida, USA, CRS Press, 1984.
44. GROSSWEINER, L.I. A Note on the Analysis of First Order Curves. J. Appl. Phys., 24: 1306-7, 1953.
45. DUSSEL, G.A. & BUBE, R.H. Theory of Thermally Stimulated Conductivity in a Previously Photoexcited Crystal. Phys. Rev., 155: 764-79, 1967.
46. LUSHCHIK, C.B. The Investigation of Trapping Centers in Crystals by the Method of Thermal Bleaching. Sov. Phys. JETP, 3, 390-9, 1956.
47. CHEN, R. & WINER, S.A.A. Effects of Various Heating Rates on Glow Curves. J. Appl. Phys., 41: 5227-32, 1970.
48. MCKEEVER, S.W.S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge, England, Cambridge University Press. p. 110, 1985.
49. STOEBE, T.G. & MORGAN, M.D. Models of TL Trapping and

- Recombination Centers. In: HOROWITZ, Y.S. ed. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry. Florida, USA, CRS Press, 1984.
50. STONEHAN, A.M. Theory of Defects in Solids. Oxford, England, Clarendon Press, p. 561, 1985.
51. GAZZINELLI, R. O Centro V_k . Tese apresentada ao Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais para Concurso de Professor Titular, 1974.
52. SEIDEL, H. & WOLF, H.C. ESR and ENDOR Spectroscopy of Color Centers in Alkali Halide Crystals. In: FOWLER, W.B. ed. Physics of Color Centers New York, USA, Academic Press. p. 602, 1968.
53. SUNTA, C.M.; BAPAT, V.N.; KATHURIA, S.P. Effects of Deep Traps on Supralinearity Sensitization and Optical Thermoluminescence in LiF TLD In: Luminescence Dosimetry: proceedings of the 3rd international conference... held in Risø, Oct. 11-14, 1971 (RISO-R-249): 146-55, 1971.
54. SONDER, E. & SIBLEY, W.A. Defect Creation by Radiation in Polar Crystals. In: CRAWFORD JR., J.N. & SLIFKIN, L. M. eds. Point Defects in Solids New York, USA, Plenum Press, 1972.
55. HODSON, E.R.; DELGADO, A.; ALVAREZ RIVAS, J.L. In Beam Studies of M-Centre Production Processes in NaCl. J. Phys. C: Solid State Phys., 12: 1239-44, 1979.
56. HODSON, E.R., DELGADO, A.; ALVAREZ RIVAS, J.L. The M-Centre Statistical Production Process in NaCl. J. Phys. C: Solid State Phys., 12: 4393-8, 1979.
57. LAKSHMANAN, A.R.; BRUWAN CHANDRA; BHATT, R.C.; HOFFMANN, W.; SPALLEK, R. Thermoluminescence Studies in LiF Dosimeters Irradiated at 77K and their Implications on Theoretical Models. J. Phys. D. Appl. Phys., 18: 1673-91, 1985.

58. DA ROSA, L.A.R. & CALDAS, L.V.E. Estudos Comparativos de Termoluminescência e Absorção Óptica com o TLD-100 e o LiF Puro. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988. (Publicação IPEN 144).
59. MCKEEVER, S.W.S. Optical Absorption and Luminescence in Lithium Fluoride TLD-100. J. Appl. Phys., 56(10): 2883-9, 1984.
60. AGULLO-LOPEZ, F.; CATLOW, C.R.A.; TOWNSEND, P.D. Point Defects in Materials. London, England, Academic Press p. 124, 1988.
61. MAYHUGH, M.R.; CHRISTY, R.W.; JOHNSON, N.M. Thermoluminescence and Color Center Correlations in Dosimetry LiF. J. Appl. Phys., 41(7): 2968-76, 1970.
62. CRITTENDEN, G.C.; TOWNSEND, P.D.; GILKES, J.; WINTERSGILL, M.C. LiF Dosimetry: II. The Effects of Mg and Ti on the Thermoluminescent Emission Spectra of LiF. J. Phys. D: Appl. Phys., 7: 2410-21, 1974.
63. CHRISTY, R.W. & MAYHUGH, M.R. Thermoluminescence Mechanism in Dosimetry LiF. J. Appl. Phys., 43(7): 3216-7, 1972.
64. DA ROSA, L.A.R.; CALDAS, L.V.E.; LEITE, N.G. Thermoluminescent System for Low Temperatures. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988. (Publicação IPEN 201).
65. NEPOMNYASHCHIKH, A.I. & RADZHABOV, E.A. Magnesium Electron Color Centers in LiF:Mg Crystals. Opt. Spectrosc., 48(2): 154-6, 1980.
66. SCHULMAN, J.H. & COMPTON, W.D. Color Centers in Solids. New York, USA, Pergamon Press. p. 157, 1963.
67. SEIDEL, H. & WOLF, H.C. ESR and ENDOR Spectroscopy of Color Centers in Alkali Halide Crystals. In: FOWLER, W.B. ed.

Physics of Color Centers. New York, USA, Academic Press, p. 595, 1968.

68. CAMPOS, L.L.; RZYSKI, B.M.; SUAREZ, A.A. LiF(Mg,Ti) Thermoluminescent Pellets. Radiat. Protec. Dos., 11(3): 189-91, 1985.
69. ALBUQUERQUE, M.P.P. & CALDAS, L.V.E. New Ionization Chambers for Beta and X-Radiation. Trabalho aprovado para publicação em Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1989.
70. CALDAS, L.V.E. Termoluminescência Radio e Fotoestimulada do LiF:Mg. Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1973.
71. BHASIN, B.D.; KATHURIA, S.P.; SUNTA, C.M. A Low Temperature Study of the Glow Peaks of LiF TLD-100 Single Crystals After Alpha Irradiation. Radiat. Eff., 106: 77-85, 1988.