

FR 23082E



**TERMOLUMINESCÊNCIA RADIO E FOTOESTIMULADA DO LiF:Mg**

Linda V. Ehlin Caldas

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 051	MARÇO/1978
------------------------------	------------

*Handwritten scribbles and a wavy line below the text in the first table cell.*

**TERMOLUMINESCÊNCIA RADIO-E FOTOESTIMULADA DO  $\text{LiF:Mg}$**

Linda V. Elin Caldas

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" - Orientador Dr. Michael R. Mayhugh. Apresentada e defendida em 13 de abril de 1973, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JUNHO/1977.

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

Klaus Reinach - Presidente  
Roberto D'Utra Vaz  
Helcio Modesto da Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Cervellini

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Piaroni

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)  
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"  
SÃO PAULO - BRASIL

## ÍNDICE

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 – Considerações Gerais .....	1
1.2 – Termoluminescência .....	2
1.3 – Curva de Emissão Termoluminescente .....	3
1.4 – Termoluminescência Fotoestimulada .....	5
1.5 – Supralinearidade e Sensibilização .....	6
1.6 – Modelos Explicativos dos Mecanismos da Sensibilização e Supralinearidade no TLD-100 ..	6
1.6a – Do Primeiro Grupo .....	7
1.6b – Do Segundo Grupo .....	8
1.7 – Centros de Cor. Absorção Ótica .....	9
<b>OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO</b> .....	11
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	12
II.1 – Materiais Utilizados .....	12
II.2 – Métodos Experimentais .....	13
II.2a – Métodos de Irradiação .....	13
II.2b – Métodos de Recozimento .....	13
II.2c – Métodos de Iluminação .....	14
II.2d – Medida da Termoluminescência .....	14
II.2e – Medida da Absorção Ótica .....	14
II.3 – Erros Experimentais .....	15
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>COMPARAÇÃO ENTRE LIF(64) e TLD-100</b> .....	15
III.1 – Termoluminescência .....	16
III.1a – Efeito do Pós-Recozimento a 100°C Durante uma Hora sobre a Resposta TL do TLD 100 .....	16
III.1b – Efeito do Tratamento Ótico com Luz de 310 nm sobre a Resposta TL do TLD 100 .....	18

III.1c – Esvaziamento Ótico dos Centros TL 5 .....	18
III.2 – Absorção Ótica .....	18
III.2a – Efeito do Pós-Recozimento a 100°C Durante uma Hora sobre o Espectro de Absorção Ótica do TLD-100 .....	21
III.2b – Efeito do Tratamento Ótico com Luz de 310 nm sobre o Espectro de Absorção Ótica do TLD-100 .....	21
III.2c – Efeito do Tratamento Ótico com Luz de 380 nm sobre o Espectro de Absorção Ótica do TLD-100 .....	28
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>TERMOLUMINESCÊNCIA RADIO E FOTOESTIMULADA DO TLD-100 .....</b>	<b>29</b>
IV.1 – Comparação entre as Respostas TL Radio e Fotoestimuladas em Função da Exposição Prévia .....	29
IV.2 – Termoluminescência Fotoestimulada .....	33
IV.2a – Dependência ao Tempo de Iluminação .....	33
IV.2b – Influência de Recozimento e Iluminação na Resposta TLFE .....	38
1 – Estudo dos Efeitos de Recozimentos a 280°C e 334°C .....	38
2 – Decaimento Ótico da TLFE .....	41
IV.3 – Aplicação da TLFE na Dosimetria de Altas Exposições .....	43
IV.3a – TLD-100 .....	46
IV.3b – LiF Puro .....	46
IV.3c – CaSO <sub>4</sub> :Dy .....	46
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>SENSIBILIZAÇÃO E SUPRALINEARIDADE DO TLD-100 .....</b>	<b>54</b>
V.1 – Teste dos Modelos de Sensibilização .....	54
V.2 – Armadilhas Profundas .....	55
V.2a – Centros Profundos Responsáveis pela TLFE .....	55
V.2b – Picos de Emissão TL de Alta Temperatura .....	56
V.2c – Banda Z <sub>1</sub> .....	64
V.3 – Tratamento Sensibilizante da TL .....	73
<b>CONCLUSÕES FINAIS .....</b>	<b>76</b>
<b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>

# TERMOLUMINESCENCIA RADIO E FOTOESTIMULADA DO LiF:Mg

Linda V. Ehm Caldas

## RESUMO

Foram investigadas algumas propriedades termoluminescentes do LiF, relacionadas com a supralinealidade, sensibilização, termoluminescência radio e fotoestimulada (TL e TLFE).

Um estudo comparativo, entre LiF(54) e LiF(TLD 100), nos efeitos de tratamentos térmicos e óticos na termoluminescência radioestimulada e na absorção ótica (AO) revelou semelhanças qualitativas nos dois fósforos, podendo-se extrapolar ao LiF(TLD-100) as propriedades do LiF(54) observadas.

Nas respostas TL e TLFE do LiF (TLD-100) em função da exposição prévia, constatou-se a ocorrência de supralinealidade e saturação. Entretanto, no caso da TLFE, a supralinealidade foi extinta pelo recozimento intermediário a 330°C durante 15 min utilizado, ao invés de 280°C, no processo de indução da TLFE.

No estudo dos efeitos de tratamentos térmicos e óticos na resposta TLFE, do LiF(TLD-100), verificou-se que este fenômeno está relacionado com, pelo menos, duas entidades (centros profundos), sendo os centros correspondentes ao pico de emissão TL de 370°C uma delas.

Uma aplicação da técnica da TLFE foi feita na dosimetria de altas exposições, onde o  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  se revelou útil, pois sua resposta TLFE não saturou até  $10^7$  R, contrastando com o comportamento do LiF, cuja saturação ocorreu a  $3 \cdot 10^5$  R.

Foram comparadas as medidas de absorção ótica de uma amostra de LiF(TLD-100) sensibilizada por uma exposição elevada e recozimento a 280°C, quanto à TL, com a da mesma amostra não sensibilizada. O resultado permitiu concluir que o acréscimo da sensibilidade TL deste fósforo é devido a um aumento na eficiência da luminescência, eliminando, desta forma, a possibilidade de ser o mesmo devido a um aumento no número de centros TL.

Alguns centros profundos do LiF(TLD-100) foram estudados, visando a correlacioná-los com a sensibilização do fósforo. Estes centros foram os responsáveis a) pela TLFE; b) pelos picos de alta temperatura (280°C e 370°C) e c) pela banda de absorção ótica  $Z_1$ . Tal correlação não foi encontrada, já que os efeitos dos tratamentos térmicos e óticos se revelaram diferentes, em cada caso, daqueles de sensibilização.

Realizou-se, ainda, uma experiência com o LiF(TLD-100), que mostrou a ocorrência de sensibilização da TL do pico 4 quando se utilizou um tratamento ótico com luz não monocromática e um recozimento a 115°C, em vez do método usual de tratamento térmico a 280°C, após a irradiação elevada.

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - Considerações Gerais

As propriedades termoluminescentes dos cristais iônicos têm sido estudadas extensamente nos últimos 15 anos, como pode ser verificado pelo grande número de trabalhos publicados<sup>(1)</sup>. O cristal que mais tem merecido a atenção dos pesquisadores é, sem dúvida, o LiF, dada a sua grande aplicação à dosimetria. Sendo assim, medidas da resposta termoluminescente (TL) às radiações ionizantes, à radiação ultravioleta, isto é, termoluminescência fotoestimulada (TLFE), bem como de absorção ótica (AO), vêm sendo realizadas utilizando-se esse material. Restam, todavia, vários aspectos, do ponto de vista físico, que não estão completamente entendidos. O presente trabalho visa investigar os mecanismos físicos envolvidos relacionados com a TL do LiF.

Para maior clareza, são descritos, a seguir, os fenômenos estudados.

## 1.2 – Termoluminescência

A termoluminescência é o fenômeno observado nos cristais iônicos, e também em alguns outros materiais, caracterizado pela emissão de luz durante um aquecimento posterior a uma exposição do cristal à radiação ionizante. (Alguns autores denominam este fenômeno mais precisamente de radiotermoluminescência). Essa emissão de luz é consequência da liberação de uma parte da energia da radiação ionizante, que havia sido armazenada no cristal durante a irradiação. Os materiais que apresentam TL são conhecidos como "fósforos".

A figura 1.1 ilustra o possível processo da emissão TL dentro do modelo de banda de energia.

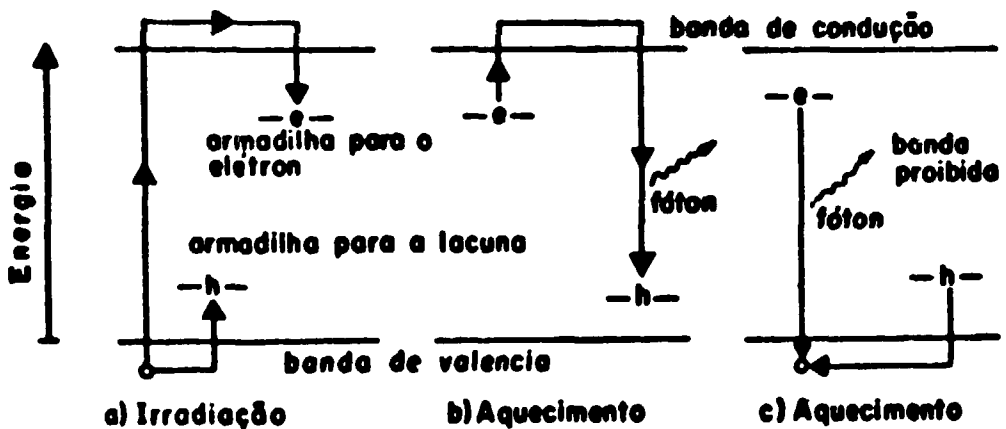


Figura 1.1

Durante a irradiação ionizante (figura 1.1a), são produzidos no cristal pares elétrons-lacunas, que migram através do mesmo até se recombinarem ou serem capturados em armadilhas. As armadilhas correspondem a estados de energia permitidos metastáveis, na faixa de energia normalmente proibida, que surge em consequência de defeitos ou impurezas existentes na rede cristalina.

A vida média de um elétron (ou lacuna) armazenada pode ser expressa por:

$$\frac{1}{\tau} = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

onde

$\tau$  = vida média

- E = energia necessária para liberar o portador de carga da armadilha, valor conhecido como profundidade da armadilha ou energia de ativação
- s = fator de frequência da armadilha
- T = temperatura absoluta do cristal
- k = constante de Boltzmann.

Durante o aquecimento, os elétrons, absorvendo energia térmica, escapam das armadilhas, indo para a banda de condução. Podem, então, movimentar-se livremente no cristal até se recombinarem com uma lacuna armadilhada, eventualmente emitindo luz (figura 1.1b). A lacuna na sua armadilha, neste caso, é chamada centro de recombinação ou centro de luminescência. Se as lacunas forem menos estáveis termicamente, elas podem ser liberadas em vez dos elétrons (figura 1.1c).

Por simplicidade, as descrições serão feitas considerando-se apenas os elétrons como portadores de carga móveis durante o aquecimento.

A luz emitida é mensurável, aumentando sua intensidade com a população de elétrons armadilhados. Esta última cresce com a exposição até atingir um máximo. Desta forma, a luz medida na emissão TL depende da população de elétrons que, por sua vez, depende da exposição recebida pela amostra e, portanto, a TL pode ser utilizada na dosimetria das radiações.

Após uma irradiação, o cristal pode retornar à sua condição inicial, sendo, para tanto, necessário submetê-lo a um recozimento adequado que libera todos os elétrons armadilhados. Cumpre lembrar ainda que a radiação, em alguns casos, causa danos permanentes ao fósforo, no sentido de diminuir a emissão TL, qualquer que seja o tratamento de recondicionamento que o fósforo receba.

### 1.3 – Curva de Emissão Termoluminescente

A curva de emissão expressa a luz emitida por um determinado fósforo TL em função do tempo de aquecimento. É uma das principais características da TL. Em geral, essa luz emitida apresenta-se fraca ao ser iniciado o aquecimento, torna-se mais intensa, atinge um ou mais valores máximos e decresce em seguida, isto é, a curva é composta de um ou mais picos.

A formação de um pico de emissão TL pode ser explicada da seguinte forma: quando a temperatura do cristal é ainda baixa, a vida média dos elétrons capturados num tipo de armadilhas é grande, e poucos ou nenhum são libertados. Com o aquecimento, essa vida média diminui, causando aumento da emissão, que é máxima na temperatura do pico. A emissão decresce em seguida, devido à redução do número de elétrons armadilhados. Os diferentes picos da curva indicam grupos de armadilhas de diferentes profundidades.

A forma global da curva de emissão varia de um fósforo para outro. Para um dado fósforo, ela depende da razão de aquecimento e da história térmica e de irradiação do mesmo.

A altura de um pico de emissão é diretamente proporcional à luz TL emitida, e é proporcional à população de elétrons capturados em armadilhas do mesmo tipo, caso a produção de fótons apresente eficiência constante. A área integrada sob o pico de emissão também pode ser usada como medida de TL, e também é proporcional à população eletrônica da armadilha.

A figura 1.2 apresenta, como um exemplo, a curva de emissão típica do TLD-100\*, fósforo

\* Nome comercial dado pelo seu fabricante, Harshaw Chemical Co., a LiF dopado com cerca de 300 ppm de Mg e outras impurezas especificadas no Capítulo II.



multo utilizado neste trabalho. Note-se a existência de 4 picos de emissão, numerados de 2 a 5 no intervalo de temperatura de 0°C a 200°C. (O pico 1 não aparece nesta curva de emissão por ter vida média curta à temperatura ambiente). Por conveniência, o tipo de armadilha relacionada com o pico 5 será chamado de armadilha 5 e o centro correspondente, isto é, a armadilha 5 populada, centro 5.

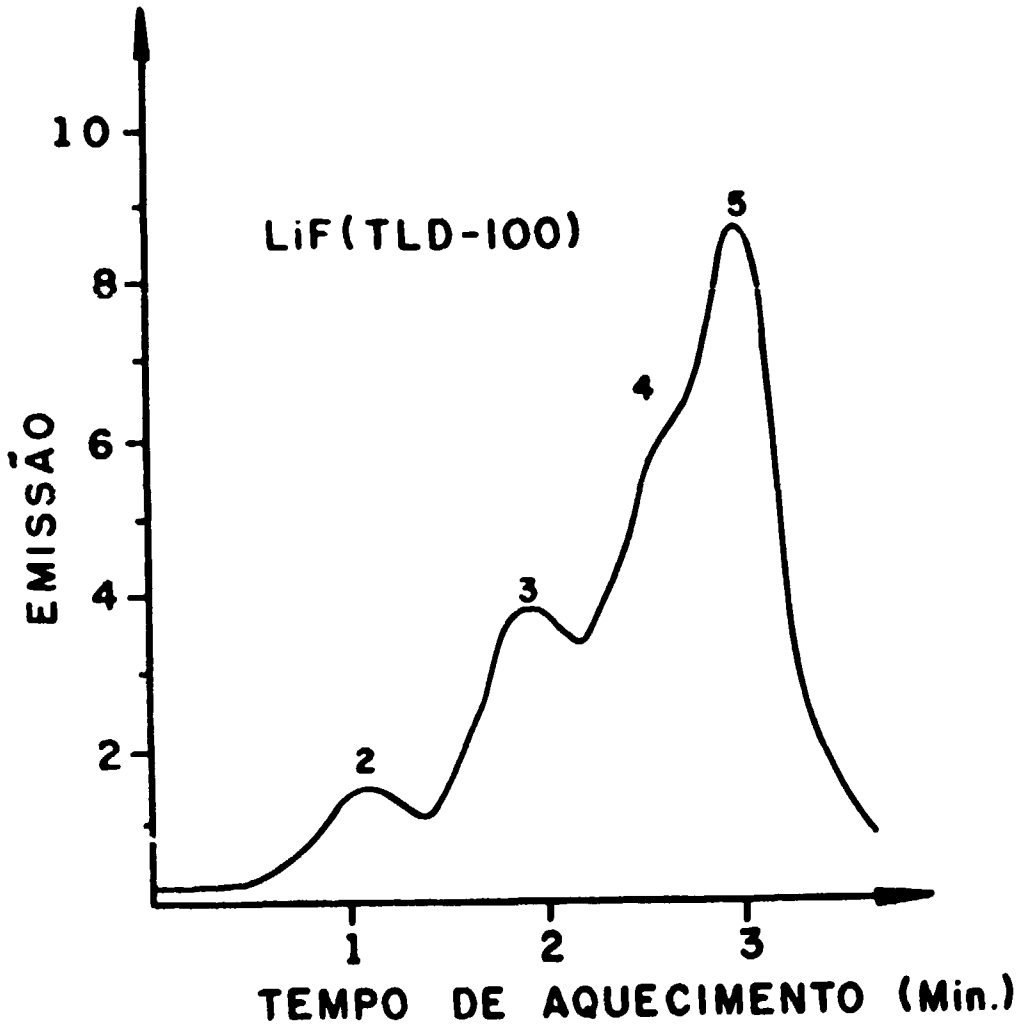


Figura 1.2 - Curva de emissão típica do TLD-100 recozido a 400°C durante 1 hora e exposto a 800R da radiação  $\gamma$  do  $^{137}\text{Cs}$ .  
Razão de aquecimento: 60°C/min.

#### 1.4 – Termoluminescência Fotoestimulada

A termoluminescência fotoestimulada (TLFE), como já foi mencionado anteriormente, é a TL induzida pela luz.

Para simplificar, aqui também vamos admitir que os portadores de carga móveis envolvidos na TL são os elétrons.

Supõe-se que a TLFE é consequência da liberação ótica de elétrons das armadilhas profundas e sua posterior captura pelas armadilhas TL rasas\*, que se encontravam vazias (2.3.4.5).

Para se induzir a resposta TLFE, é necessário primeiramente submeter o fósforo a uma irradiação, depois recozê-lo convenientemente e, em seguida, expô-lo à luz. O processo está ilustrado na figura 1.3

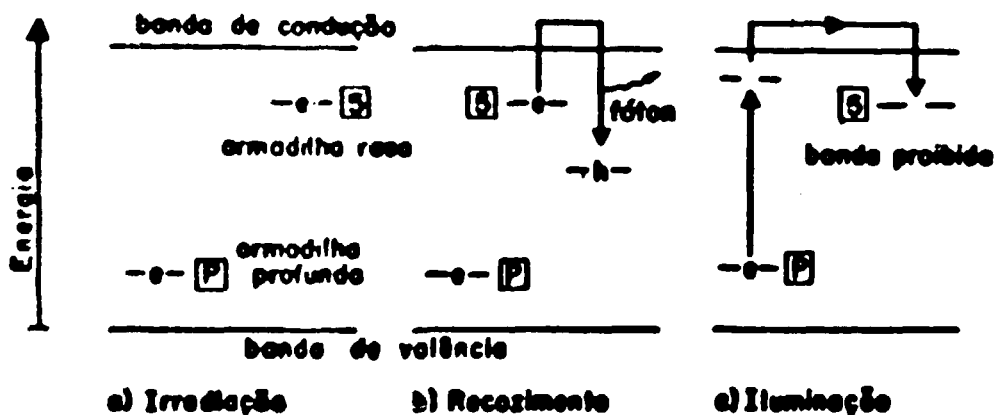


Figura 1.3

A irradiação (figura 1.3a) preenche parcial ou totalmente as armadilhas rasas e profundas do cristal. O recozimento aqui (figura 1.3b) serve apenas para esvaziar as armadilhas rasas. Finalmente, a luz promove os elétrons das armadilhas profundas para os estados excitados, que podem estar ou na banda proibida ou na de condução, de onde serão libertados termicamente (figura 1.3c). Uma vez na banda de condução, os elétrons podem ser capturados pelas armadilhas rasas. A leitura TL realizada posteriormente revela a TLFE desses centros repopulados.

\* Entende-se por armadilhas rasas aquelas cujas picas de emissão TL correspondentes aparecem a temperaturas inferiores ( $< 250^{\circ}\text{C}$  neste trabalho) de atingidas numa leitura TL usual.

É comum referir-se à TLFE como repopulação ótica ou transferência ótica, expressões essas decorrentes do suposto mecanismo de indução da TLFE. Assim, a TLFE é uma técnica que permite detectar indiretamente as armadilhas profundas, sem aquecer o cristal até temperaturas elevadas.

Dois fatos experimentais levaram à proposição do mecanismo acima descrito. O primeiro é que a TLFE, pelo menos para LiF e CaF<sub>2</sub>, só é observada se esses fósforos forem previamente expostos à radiação X ou  $\gamma$  e, portanto, com as armadilhas profundas populadas. Por outro lado, lembre-se que a separação das bandas de condução e valência é maior que 10 eV tanto no LiF como no CaF<sub>2</sub><sup>(6)</sup> e que a luz incidente possui no máximo 6,5 eV, tornando, portanto, impossível uma liberação direta dos elétrons desses sólidos. (Por liberação direta entende-se o processo que inclui a transferência pela luz de um elétron da banda de valência para a banda de condução de um cristal).

### 1.5 - Supralinearidade e Sensibilização

A sensibilidade termoluminescente é definida como sendo a quantidade de luz emitida pelo fósforo, por unidade de exposição, para uma dada massa do mesmo.

A resposta TL nos fósforos cresce em função da exposição até atingir um valor máximo (saturação). Essa saturação é atribuída ao preenchimento de todas as armadilhas disponíveis existentes no fósforo.

Em alguns materiais, a resposta TL cresce linearmente como função da exposição até atingir a saturação. Em outros, após uma região linear, nota-se um crescimento mais rápido do que o linear e, a seguir, a saturação. A esse comportamento intermediário dá-se o nome de supralinearidade.

TLD-100 é um exemplo típico de fósforo que apresenta supralinearidade, que ocorre entre  $\sim 9 \cdot 10^2$  R e  $3 \cdot 10^4$  R<sup>(7,8)</sup>. O CaF<sub>2</sub> dopado com Mn é, por outro lado, um fósforo que não apresenta supralinearidade<sup>(9)</sup>.

Alguns fósforos apresentam um aumento de sua sensibilidade à radiação depois de terem sido submetidos a um recozimento, ou a uma exposição elevada seguida de um recozimento adequado. A esse fenômeno dá-se o nome de sensibilização. O tratamento que causa o aumento de sensibilidade é chamado de sensibilizante. Vários fósforos podem ser sensibilizados. Encontram-se entre eles, o CaF<sub>2</sub> natural, brasileiro, tanto de coloração verde<sup>(10)</sup> como violeta<sup>(11)</sup>, o LiF(TLD-100)<sup>(12)</sup> e o CaSO<sub>4</sub>Sm<sup>(12)</sup>.

### 1.6 - Modelos Explicativos dos Mecanismos de Sensibilização e Supralinearidade no TLD-100

Vários mecanismos têm sido propostos na tentativa de explicar os fenômenos de sensibilização e supralinearidade no TLD-100. Segundo Zimmerman<sup>(13)</sup>, estes mecanismos podem ser agrupados em:

- 1) Aqueles que prevêem que o aumento da sensibilidade é devido a um aumento do número de cargas capturadas nas armadilhas TL;
- 2) os que prevêem que o aumento da sensibilidade se origina de um aumento da eficiência de luminescência, isto é, os elétrons armadilhados têm maior probabilidade de emitir fótons quando libertados.

A seguir, descreve-se um modelo de cada grupo de mecanismos.

## 1.6a - Do primeiro grupo

Como um exemplo do primeiro grupo de mecanismos, descrever-se-á o modelo de armadilhas de competição proposto por Cameron et al.<sup>(14)</sup>. Este modelo supõe a existência de armadilhas profundas de competição P, que possuem uma seção de choque de captura de cargas grande, comparada com a das outras armadilhas TL. Os elétrons capturados nas armadilhas de competição são mais estáveis termicamente do que os presos nas rasas.

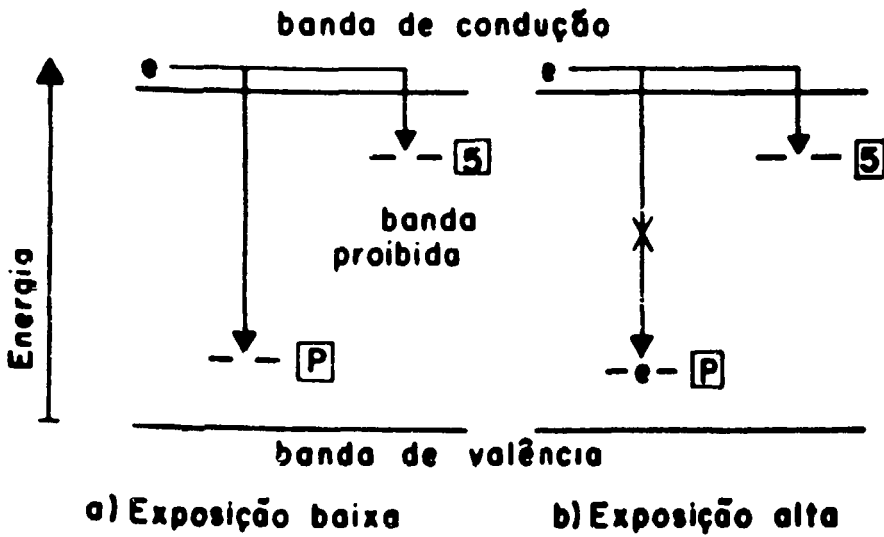


Figura 1.4

Os mecanismos de supralinearidade e sensibilização são explicados por esse modelo da seguinte forma quando o fósforo é irradiado com exposições baixas, parte das cargas liberadas é capturada pelas armadilhas rasas e a outra parte, pelas armadilhas de competição, como está exemplificado na figura 1.4a. Aumentando-se a exposição até aproximadamente  $10^3$  R, a mesma razão de cargas capturadas pelas armadilhas rasas é mantida, por isso, a resposta TL cresce linearmente como função de exposição nessa região.

A medida que se aumenta a exposição além de  $10^3$  R, o número de armadilhas de competição vazias começa a diminuir, pois estas são em menor número do que as armadilhas TL rasas e de maior seção de choque de captura de cargas. Dessa forma, a competição começa a diminuir (figura 1.4b), havendo maior fração de cargas livres que poderão ser capturadas pelas armadilhas rasas. Esse processo dará origem à resposta supralinear em questão.

A supralinearidade da resposta TLFE em função da exposição<sup>(15)</sup> também possui uma explicação análoga.

Como já foi mencionado, durante a iluminação, os elétrons capturados pelas armadilhas profundas dirigem-se à banda de condução, após absorverem fótons; a seguir, podem ser aprisionados pelas armadilhas rasas ou pelas armadilhas de competição P (figura 1.4a).

Aumentando a exposição inicial na TLFE, a probabilidade de ser capturado pelos centros P decresce (figura 1.4b), pois esses centros estão preenchidos em número maior, e portanto aumenta a fração de elétrons que será capturada pelas armadilhas rasas, explicando assim a supralinearidade.

Passa-se agora a descrever como o modelo explica a sensibilização devida ao fato do fósforo ter recebido uma exposição elevada seguida de um recozimento apropriado.

A exposição elevada preenche as armadilhas de competição. O recozimento adequado subsequente não as esvazia, já que são estáveis termicamente. Durante a exposição teste, as cargas liberadas pela ionização encontram um número menor de armadilhas de competição vazias; portanto, dirigem-se às outras, proporcionando dessa forma o preenchimento de armadilhas rasas em maior número do que o esperado, dando origem à sensibilização da TL.

Outros modelos deste grupo são:

- a) o de criação de armadilhas, proposto por Cameron et al.<sup>(17)</sup>, que admite a criação, pela irradiação, de armadilhas rasas adicionais do mesmo tipo já existente no cristal; e
- b) o de Nakajima<sup>(18)</sup>, que sugere que elétrons capturados nas armadilhas profundas são liberados pela própria irradiação, aumentando assim o número de cargas disponíveis a serem capturadas pelas armadilhas TL rasas.

#### 1.6b - Do Segundo Grupo

Como primeiro exemplo do segundo grupo, será descrito o modelo proposto por Mayhugh et al.<sup>(17)</sup>, no qual o aumento da eficiência da luminescência é, essencialmente, consequência da competição entre algumas armadilhas profundas e os chamados centros de luminescência. Propõe esse modelo que a competição se dá durante a leitura da TL. Portanto, as cargas das armadilhas rasas, quando são liberadas para a banda de condução pelo aquecimento, durante a leitura, podem ser capturadas tanto pelas armadilhas profundas P como pelos centros de luminescência L (figura 1.5a). No caso do TLD-100, a probabilidade desses elétrons serem capturados pelas armadilhas profundas P deve ser maior do que pelos centros de luminescência L. Sabe-se que cada uma das probabilidades é proporcional ao produto da seção de choque de captura do elétron pela concentração do tipo de armadilhas vazias em questão. Portanto, pode ocorrer, como no caso do modelo de competição (1.6a), que as armadilhas P, existindo em número menor, mas com seção de choque maior, compareadas com os centros L, aprisionem o número de elétrons, durante a leitura, que os centros L, no início. (Outras combinações de seção de choque e concentrações são também possíveis).

À medida que as armadilhas profundas P se preenchem, número cada vez maior de cargas são capturadas pelos centros L (figura 1.5b), supondo-se que estes não diminuem em número com aumento da exposição, dando origem à supralinearidade.

Processo similar ocorre com a resposta TLFE.

A sensibilização pode ser explicada pelo mesmo modelo acima. Após uma irradiação de alta exposição, seguida de recozimento adequado, as armadilhas correspondentes aos picos de temperatura inferior que a de recozimento são esvaziadas, deixando inalteradas as de temperatura superior. No

processo da leitura TL, após irradiar o material com exposição teste de 100R, por exemplo, os elétrons liberados das armadilhas rasas, encontrando maior número de armadilhas P preenchidas, procuram com maior probabilidade as L, fato este que dá origem à sensibilização da TL.

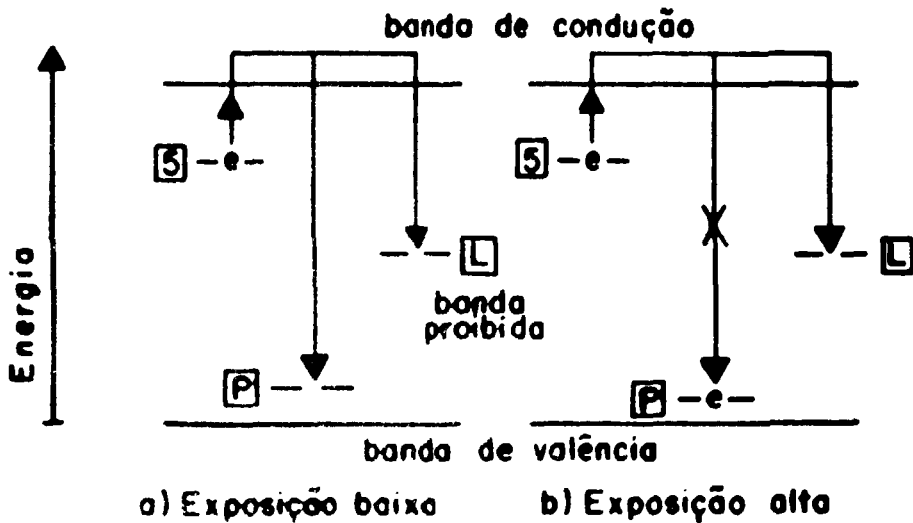


Figura 1.5

Como outros exemplos do segundo grupo, podem ser citados:

- o proposto por Cameron e Zimmerman<sup>(18)</sup>, que considera a hipótese da ocorrência da criação de centros de luminescência pela irradiação; e
- o proposto por Claffy et al.<sup>(19)</sup>, que supõe que centros F são formados ao longo dos traços dos elétrons energéticos e que as lacunas são armadilhadas nos íons de Mg perto desses traços a recombinação entre os centros F e as lacunas ocorre principalmente no mesmo traço para as exposições baixas, enquanto que, nas altas, começa a haver interação com os centros F de outros traços, aumentando assim a luminescência. Este modelo dos traços foi desenvolvido matematicamente por Dobson e Mitkiff<sup>(20)</sup>

## 1.7 - Centros de Cor. Absorção Ótica

Denomina-se "centro de cor" a uma configuração eletrônica associada com defeitos da rede cristalina, tais como vacâncias e impurezas ou aglomerados destes, que causa a absorção de fótons numa região do espectro para a qual o sólido é ordinariamente transparente<sup>(21)</sup>. A absorção ótica (AO) resulta, então, essencialmente da transição do elétron (ou lacuna) do estado fundamental dessa configuração eletrônica para um estado excitado, causada pela absorção de um fóton de luz incidente.

As armadilhas TL com elétrons nelas aprisionados podem constituir centros de cor.

A presença de um centro de cor no interior de um sólido pode ser notada através de medidas de absorção ótica.

No espectrofotômetro utilizado neste trabalho, como será visto depois, o feixe de luz incide sobre dois cristais, um dos quais contendo centros de cor e outro incolor, que serve de referência.

Se  $I_0$  for a intensidade da luz transmitida pelo cristal incolor e  $I$ , a intensidade transmitida pelo cristal colorido,  $\log_{10} \frac{I_0}{I}$  fornece o que se chama "densidade ótica"<sup>(21)</sup>. Admite-se aqui que, através da amostra incolor não há atenuação.

$$DO = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Com esta definição, não há necessidade de correções para as perdas por reflexão nas superfícies, se as superfícies das amostras tiverem as mesmas propriedades óticas. (Pode-se definir densidade ótica pela mesma expressão, sendo agora  $I_0$  a intensidade de luz incidente num cristal e  $I$ , a intensidade emergente. Descontam-se necessariamente, neste caso, as reflexões nas superfícies).

A constante de absorção ótica  $\alpha$  pode ser determinada como:

$$\alpha = \frac{\log_e \frac{I_0}{I}}{x} = \frac{(\log_e 10) DO}{x}$$

onde  $x$  é o caminho percorrido pela luz no cristal. A intensidade de luz no interior de um cristal de coloração uniforme é expressa por:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

Quando a coloração não é uniforme,  $\alpha$  torna-se função de  $x$ .

A densidade ótica ou a constante de absorção  $\alpha$  é uma função da energia do fóton ou, equivalentemente, do comprimento de onda da luz incidente. A curva da DO como função da energia do fóton (ou  $\lambda$ ), denominada espectro de absorção ótica, caracteriza a absorção do sólido. A DO apresenta valores máximos para certas energias dos fótons, correspondendo a absorção de luz daquelas energias, formando as bandas.

A forma das bandas de AO geralmente é gaussiana; a posição e a largura da banda, entretanto, variam de um cristal para outro.

Smekule<sup>(22)</sup> deduziu uma expressão que relaciona a altura e a largura da banda de AO com o número de centros de cor correspondentes:

$$Nf = \frac{qmc}{2e^3} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \alpha_{\max} \cdot W = 1,29 (10^{17}) \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \alpha_{\max} \cdot W$$

onde:

$\alpha_{\max}$  = constante de AO na posição do pico da banda, ( $\text{cm}^{-1}$ )

W = largura da banda na meia altura, (eV)

N = número de centros por  $\text{cm}^3$

f = intensidade do oscilador (para fins de aplicação, uma constante de proporcionalidade)

n = índice de refração do cristal para a energia do pico da banda de AO

m,e = massa e carga do elétron

c = velocidade da luz

N.f, sendo proporcional ao produto  $\alpha_{\max} \cdot W$ , é proporcional à área sob a banda de AO, para uma curva de forma gaussiana. Para temperatura constante, W é constante; neste caso, N.f será proporcional a  $\alpha_{\max}$ , que é a grandeza física mais facilmente mensurável.

Dexter<sup>(23)</sup> introduziu uma modificação na relação de Smakula, encontrando uma expressão semelhante àquela já vista; o fator numérico foi alterado de 1,29 para 0,87.

O LiF apresenta, entre outras, uma banda F centrada a cerca de 250 nm (5 eV) após uma irradiação.

Como já foi mencionado, as armadilhas TL, quando preenchidas, podem constituir centros de cor. Deve, então, haver uma nítida correlação entre um pico TL e uma banda de AO a ele associada. Tal correlação foi encontrada nos trabalhos citados nas referências 17, 19, 24, 25 e 26, sendo entre os picos 4 e 5, no TLD-100, e as bandas de absorção no mesmo material que aparecem na região de 310 nm<sup>(17, 25, 26)</sup>.

## OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

Pretendeu-se realizar, neste trabalho, estudos adicionais, como já foi mencionado no início, das propriedades de TL em TLD 100. Especificamente, foram examinadas aquelas relacionadas com a supralinearidade, sensibilização e termoluminescência radio e fotoestimulada (TL e TLFE).

No Capítulo III, foram examinados os efeitos das variações nas respostas TL e de AO causadas por recozimentos e tratamentos óticos no fósforo TLD-100, na esperança de poder extrapolar ao TLD 100 as propriedades encontradas no LiF(54). (Em 1954, Marshaw Chemical Co. produziu cristais de LiF, contendo relativamente alta concentração de Mg, isto é, cerca de 100 ppm<sup>(27)</sup>, por acidente. Este produto, que será indicado por LiF(54), apresentou uma sensibilidade TL alta, comparada com a do LiF então existente, e já foi estudado por Christy et al.<sup>(27)</sup> e Mayhugh et al.<sup>(28)</sup>, com recozimentos e tratamentos óticos variados).



As respostas TL radio e fotoestimuladas, em função da exposição prévia, foram comparadas no Capítulo IV. Estudou-se também a TLFE sob diferentes condições de recozimento e iluminação. Foi examinada, ainda, a possibilidade do uso da TLFE na dosimetria de altas exposições.

No Capítulo V, foram investigadas a supralinearidade e a sensibilização do TLD-100; os resultados experimentais foram usados para testar os dois grupos de modelos explicativos destes fenômenos. Procurou-se relacionar alguns centros profundos com o responsável pelos fenômenos de supralinearidade e sensibilização da TL deste fósforo.

## II – MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### II.1 – Materiais Utilizados

Foram usados três fósforos termoluminescentes neste trabalho: TLD-100, LiF nominalmente puro e  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ , todos fabricados pela Harshaw Chemical Co.

Na tabela encontram-se especificações das impurezas do TLD-100 e, para comparação, as do LiF(54).

Tabela

Impureza	O	Si	Mg	P	Mn	Al	Ca	Fe	Na	Cu	
Concentração	9000	3000	300	250	80	36	26	20	15	–	TLD-100 <sup>(28)</sup>
(ppm)	–	– 1	– 100	–	–	– 1	– 10	– 10	–	– 1	LiF(54) <sup>(27)</sup>

Os dados da tabela foram obtidos das referências 27 e 28. Os métodos utilizados foram: análise com espectrógrafo de massa<sup>(28)</sup> no caso do TLD-100 e análise espectrográfica no caso do LiF(54)<sup>(27)</sup>. Esta última só fornece indicações das ordens de grandeza das concentrações das impurezas.

O TLD-100 apresenta ainda Ti como impureza numa concentração de cerca de 10 ppm<sup>(29)</sup>.

O LiF nominalmente puro (com impurezas em concentração da ordem de 1 ppm ou inferior) foi adquirido em forma de monocristal. Para dividi-lo com maior facilidade, o material foi primeiramente irradiado, obtendo-se as amostras para as medidas de absorção ótica; uma outra parte foi triturada a fim de obter o fósforo pulverizado para as medidas de TL, com granulação média de 125  $\mu\text{m}$ .

Nas medidas TL realizadas com o TLD-100 e com  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$  foram também utilizadas amostras em pó. O  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$  só foi usado na dosimetria de altas exposições.

Para as medidas de absorção ótica, as amostras de TLD-100 mediam  $\sim 10 \times 10 \times 1,5$  mm, com caminho ótico igual a 10 mm.

## 11.2 – Métodos Experimentais

### 11.2a – Métodos de Irradiação

Foram utilizados tanto raios-X como raios- $\gamma$  nas irradiações.

No caso de raios- $\gamma$ , foi usada a fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Esta fonte é montada de modo a permitir a irradiação simultânea de várias amostras. A uma distância de 10 cm, a razão de exposição desta fonte é de cerca de 940R/hora.

As irradiações com raios-X foram efetuadas em dois aparelhos, sendo um para exposições baixas (de 10 a  $10^3\text{R}$ ) e o outro, para exposições altas (de 500 a  $2 \cdot 10^7\text{R}$ ).

O aparelho de raios-X que permite exposições baixas é do tipo "dentário", com válvula de anodo de tungstênio, e é pertencente ao Instituto de Energia Atômica (I.E.A.). Seu inconveniente principal é o de permitir a irradiação de uma só amostra cada vez. Usando-se 10 mA como corrente de filamento, ele apresenta uma razão de exposição da ordem de 11R/seg.

Nas exposições altas, foi usado o aparelho de raios-X de Rigaku Denki Kogyo Co., Ltd., pertencente à Divisão de Física Nuclear do I.E.A.\*\* Este aparelho possui um alvo de tungstênio a foi operado em 50 KVp.

Em todas as irradiações com raios-X foram usados filtros de alumínio entre a amostra e a fonte, a fim de eliminar as componentes de energia baixa. No caso do aparelho "dentário", o filtro de alumínio tinha cerca de 0,35 mm de espessura e, no outro, 1 mm

As irradiações com raios- $\gamma$  e raios-X foram feitas à temperatura ambiente.

As amostras em pó foram colocadas, para irradiação, dentro de cápsulas cilíndricas de polietileno, com paredes de espessura de cerca de 1 mm.

### 11.2b – Métodos de Recozimento

Utilizaram-se para os recozimentos das amostras, tanto em pó como monocristais, fornos de temperatura regulável. As amostras foram colocadas num recipiente de Al com um termopar Ni-Cr acoplado a ele, que possibilitou o acompanhamento da variação da temperatura das amostras.

Antes de iniciar qualquer medida de TL ou AO, as amostras de TLD-100 foram recozidas durante uma hora a  $400^\circ\text{C}$  e, em seguida, foram resfriadas à temperatura ambiente em aproximadamente 2 minutos. Tal recozimento, como foi mostrado por vários pesquisadores<sup>(8,30,31)</sup>, recupera o TLD-100 para as próximas irradiações, ou seja, elimina a TL residual e restaura termicamente as armadilhas que sofreram alterações prévias, fazendo com que o fósforo readquirir a resposta inicial. Cumpre lembrar, entretanto, que exposições elevadas de  $\sim 10^5\text{R}$  ou maiores podem causar danos permanentes neste cristal, como foi verificado por Doppke e Cameron<sup>(32)</sup>.

As amostras de LIF puro foram recozidas durante 15 minutos a  $550^\circ\text{C}$  antes de serem usadas nas experiências conforme a recomendação de Vaughan e Miller<sup>(33)</sup>, a fim de esvaziar as armadilhas preenchidas.

\* Esta fonte pertence ao Departamento de Biologia do Instituto de Biociências da U.S.P., ao qual agradecemos pela permissão de utilização.

\*\* Agradecemos ao Dr. Kengo Imakuma pelo auxílio prestado nas irradiações das amostras.

O recozimento inicial das amostras de  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  deu-se a  $700^\circ\text{C}$  durante uma hora<sup>(34)</sup>. Entre cada experiência, o mesmo tratamento do TLD-100, ou seja, recozimento durante uma hora a  $400^\circ\text{C}$ , foi suficiente para esvaziar as armadilhas TL, já que os picos de emissão estudados neste material aparecem a temperaturas inferiores a  $400^\circ\text{C}$ .

Chamar-se-á pós-recozimento àquele efetuado após uma irradiação.

### 11.2c – Métodos de Iluminação

Nas iluminações, foi usado o monocromador de retículo, modelo 33-86-01 ou 33-86-07, fabricado pela Bausch & Lomb e, como fonte de luz, uma lâmpada de alta pressão de mercúrio, modelo SP-200. Um radiômetro, modelo 580-11 A, da E.G. & G., serviu para medir os aclaramentos da luz nas experiências. Nesse radiômetro determina-se a corrente de um fotodiodo e, através de uma curva de calibração, obtém-se o aclaramento para cada comprimento de onda usado. Os aclaramentos variaram de 0,1 a  $0,4 \text{ mwatt/cm}^2$ .

A energia luminosa incidente por  $\text{cm}^2$  de amostra é igual à integral do aclaramento durante o tempo de exposição à luz. No decorrer das experiências, esta energia foi expressa em termos de tempo de iluminação, pois manteve-se constante a razão de aclaramento para cada comprimento de onda da luz incidente.

### 11.2d – Medida da Termoluminescência

Na maior parte do trabalho, as medidas de TL foram feitas utilizando-se o aparelho de leitura TL da Marshaw Chemical Co., modelo 2000 A, acoplado ao pico-amperímetro, modelo 2000 B. Um registrador da Keithley Instruments Co. foi usado para registrar as curvas de emissão TL. Além disso, um outro amperímetro foi acoplado à saída do sistema de leitura da TL a fim de permitir uma expansão da escala de correntes por um fator de 3, quando necessário. Na utilização deste conjunto TL, a razão linear de aquecimento nominal foi de  $140^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Em algumas experiências foi utilizado um outro conjunto leitor TL: Con-Rad, que foi modificado a fim de permitir razões de aquecimento lineares e mais lentas que o conjunto leitor Marshaw. Nestas experiências foi usada a razão de aquecimento nominal de  $60^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Um sistema de leitura TL consta, em geral, de uma plancheta que é aquecida por meio de uma corrente elétrica, sobre a qual é colocado o fósforo TL. A luz emitida durante o aquecimento é detectada por um tubo fotomultiplicador, que fornece uma corrente que, depois de amplificada, é registrada em função do tempo de aquecimento (curva de emissão TL).

Para cada leitura TL foram utilizados cerca de 20 mg de amostra.

No aparelho da Marshaw existe uma entrada de gás na câmara de leitura TL, tendo-se, durante a realização deste trabalho, feito as leituras em ambiente de nitrogênio, para reduzir a TL espúria<sup>(35)</sup>, isto é, TL não devida à irradiação, e também para aumentar a vida da plancheta.

### 11.2e – Medida da Absorção Ótica

As medidas de absorção ótica foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro Carl Zeiss, modelo DMR 21, de feixe duplo, que abrange o intervalo de  $4000$  a  $53000 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,5$  a  $6,6 \text{ eV}$ ;  $2500$  a  $190 \text{ nm}$ ) e que mede densidade ótica (DO) contra número de onda.

Foram utilizados dois cristais durante as medidas, um dos quais serviu de referência, como já foi mencionado. Este foi apenas submetido ao recozimento inicial a  $400^\circ\text{C}$  ou  $550^\circ\text{C}$ , conforme se trata de

- TLD-100 ou LiF puro, quando não especificado. O cristal de referência do TLD-100 permitiu subtrair, nas medidas de AO, a banda centrada em cerca de 200 nm, devida a impurezas. Esta banda não é eliminada pelo recozimento a 400°C durante uma hora.

### II.3 – Erros Experimentais

Os erros experimentais que afetam os resultados relacionados com a emissão TL podem ser devidos a vários fatores, a saber:

#### a) durante a irradiação:

- 1) erro na determinação da distância entre a fonte e a amostra, como também possíveis espalhamentos, quando da irradiação com  $^{137}\text{Cs}$ ;
- 2) erro na determinação das correntes de filamento das válvulas dos aparelhos de raios-X usados e nas posições das amostras.

#### b) durante a leitura TL das amostras:

- 1) variação na corrente de filamento da plancheta;
- 2) variação na quantidade de pó a ser lida;
- 3) diferenças no espalhamento de pó na plancheta.

A reprodutibilidade nas irradiações, tanto com a fonte de  $^{137}\text{Cs}$  como no aparelho "dentário" de raios-X foi de ~ 5%, medidas estas já feitas por Okuno<sup>(10)</sup>. A calibração do aparelho de raios-X Rigaku Denki apresentou incerteza de ~ 10% devido a dificuldades técnicas.

O erro máximo devido à leitura TL das amostras foi de ~ 5%, exceto nas leituras após os processos de TLFE, quando o erro foi maior. Deve-se tal erro a variações dos aclareamentos. Seu valor foi determinado por Cruz<sup>(11)</sup> como igual a ~ 8%.

Nas medidas de AO, o erro que ocorre é cerca de  $\pm 0,01$  em unidades de densidade ótica.

### III – COMPARAÇÃO ENTRE LiF(54) E TLD-100

Como foi visto no Capítulo I, o LiF(54) foi produzido por acidente pela Harshaw Chemical Co., em 1954, contendo cerca de 100 ppm de Mg. Este fósforo foi estudado por vários autores, tendo-se assim conhecimento de algumas de suas propriedades óticas e termoluminescentes. Por outro lado, o TLD-100 também foi amplamente investigado, tendo-se notado semelhanças nos espectros de absorção ótica e nas propriedades termoluminescentes dos dois cristais. Sabe-se, ainda, que Mayhugh<sup>(36)</sup> realizou medidas de absorção ótica na região de ultravioleta a vácuo (200 e 100 nm) no LiF(54) e que Cleffy<sup>(37)</sup> encontrou dificuldades para obtê-las na região de 130 e 100 nm, no TLD-100.

Enquanto que o TLD-100 possui cerca de 10 ppm de Ti<sup>(28)</sup>, como já foi mencionado, esta impureza não foi detectada no LiF(54). Sabe-se que o Ti está envolvido no processo de luminescência no TLD-100<sup>(38,39)</sup>.

Foi também observado por Mayhugh et al.<sup>(25)</sup> que um pós-recozimento a 100°C durante uma hora produziu no LiF(54) um crescimento do pico 5\*, em relação à altura do pico, devido à irradiação inicial, além do esvaziamento das armadilhas mais rasas. Para o TLD-100, Jackson e Harris<sup>(26)</sup> apenas observaram o esvaziamento das armadilhas rasas, e não o crescimento do pico 5, quando pós-recozeram o fósforo a 100°C.

Tais fatos motivaram uma comparação entre os dois fósforos, visando a definir as diferenças e semelhanças existentes entre eles.

As experiências descritas a seguir têm em vista tal comparação.

### III.1 – Termoluminescência

As propriedades TL do LiF(54) foram estudadas por Christy et al.<sup>(27)</sup> e Mayhugh et al.<sup>(25)</sup>. Estes verificaram que um recozimento a 100°C durante 70 minutos, posterior a uma irradiação com 800R, causa um aumento de 30% da altura do pico 5, em relação à altura do pico devido somente à irradiação, quando se aquece o fósforo à razão de 180°C/min durante a leitura TL<sup>(25)</sup>. Observaram, ainda, que uma exposição subsequente à luz de 310 nm causa primeiramente o esvaziamento das armadilhas 5 e depois aumento do pico 4, e depois, mais lentamente, um decréscimo do pico 4<sup>(25)</sup>. Uma exposição à luz de 250 nm, após uma irradiação com  $1,5 \cdot 10^3$ R e recozimento a 100°C durante 15 minutos, causou um decaimento exponencial do pico dosimétrico<sup>(27)</sup>.

#### III.1a – Efeito do Pós-Recozimento a 100°C Durante Uma Hora Sobre a Resposta TL do TLD-100

A figura 3.1a apresenta a curva de emissão do TLD-100 exposto a 800R de radiação- $\gamma$ . Uma comparação entre as curvas de emissão do LiF(54) e TLD-100 foi publicada<sup>(25)</sup>, notando-se que são bastante similares.

No TLD-100, pode-se ver o efeito do recozimento subsequente a 100°C, durante uma hora, na figura 3.1b, que eliminou da curva de emissão TL os picos 2 e 3, ou seja, esvaziou as armadilhas correspondentes. Causou, ainda, um crescimento de 15% do pico 5 em relação àquele devido somente à irradiação, quando as leituras foram feitas utilizando 140°C/min como razão de aquecimento no aparelho leitor fabricado pela Harshaw Chemical Co. Nota-se, assim, que ao menos qualitativamente o LiF(54) e o TLD-100 apresentam o mesmo comportamento.

Cumpre lembrar que Jackson e Harris<sup>(26)</sup> realizaram experiência similar com o TLD-100 também. Não observaram, todavia, um aumento na altura do pico 5 devido ao recozimento a 100°C. Sabiente-se, entretanto, que fizeram a leitura TL aquecendo o fósforo à razão de 120°C/min.

Booth, Johnson e Attix<sup>(40)</sup> sugeriram que essa diferença encontrada se deve à utilização de diferentes razões de aquecimento do fósforo durante a leitura TL, ou seja, consideraram que a razão de aquecimento usada por Jackson e Harris foi tão lenta que ele própria serviu como um recozimento parcial.

A fim de verificar tal possibilidade, a experiência foi repetida utilizando-se, agora, razão de aquecimento lenta, igual a 80°C/min no aparelho leitor Con-Rad. Nesse caso, não foi observado o crescimento do pico 5, de acordo com Booth et al.<sup>(40)</sup>.

Resumindo, então, pode-se dizer, depois de um pós-recozimento a 100°C durante uma hora, foi possível observar um aumento na altura do pico 5 de 30% (LiF(54)), quando se utilizou razão de

\* Assim como o TLD-100 o LiF(54) apresenta 5 picos de emissão TL, numerados de 1 a 5.

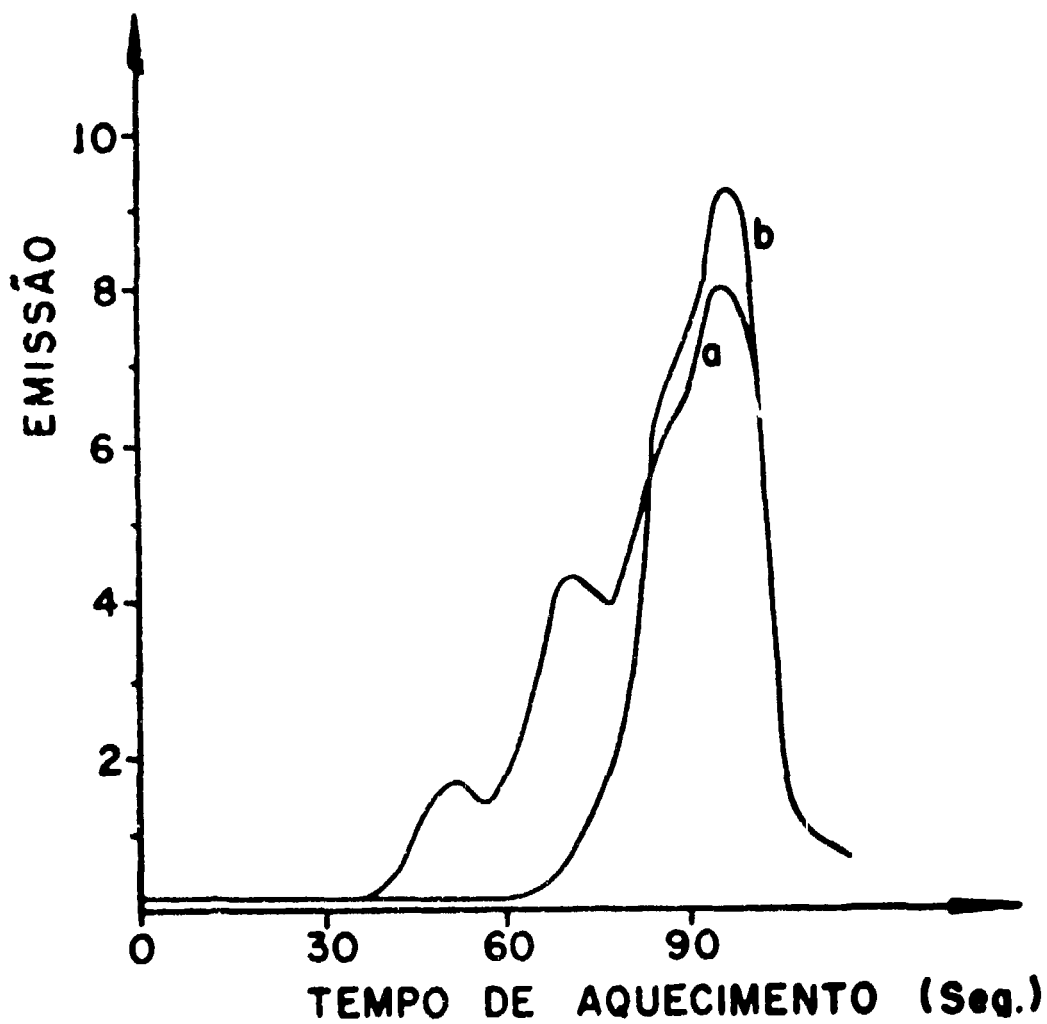


Figura 3.1 - Efeito do pós-recozimento a 100°C nas curvas de emissão do TLD-100.  
(a) 800R (raios  $\gamma$ ), sem pós-recozimento.  
(b) 800R e 100°C durante 1 hora  
Razão de aquecimento: 140°C/min.

aquecimento igual a 180 °C/min durante a leitura TL, e de 15% (TLD 100, presente trabalho), quando esta razão foi de 140 °C/min. Tal aumento não foi encontrado, quando o TLD-100 foi aquecido à razão de 120 °C/min (Jackson e Harris) e de 60 °C/min (presente trabalho) durante a leitura TL.

### III 1b – Efeito do Tratamento Ótico com Luz de 310 nm Sobre a Resposta TL do TLD-100

O TLD-100 irradiado com 800R e pós-recozido durante uma hora a 100 °C foi exposto à luz ultravioleta de 310 nm.

Cumpre salientar que 310 nm é a posição das bandas de absorção do TLD-100 que estão relacionadas com os picos de emissão TL 4 e 5<sup>(25,26)</sup>.

A figura 3.2 exemplifica o efeito da luz. Na curva a observa-se a curva de emissão do fósforo exposto a 800R e na b, a desse mesmo material depois do recozimento a 100 °C. (A razão de aquecimento utilizada durante as leituras TL desta experiência foi 60 °C/min). A curva c ilustra o efeito da exposição à luz de 310 nm durante 3 h 47 min. O pico 5 decresceu, enquanto que o pico 4 apresentou um aumento na sua altura. Segundo Mayhugh et al.<sup>(25)</sup>, parece provável que esteja ocorrendo uma mudança na estrutura das armadilhas 5 (isto é, as armadilhas 5 estão se transformando em armadilhas 4 durante o tratamento), embora possa ocorrer uma ionização dos centros 5 e captura dos elétrons pelas armadilhas 4. Resultados similares foram observados no LiF(54)<sup>(25)</sup>, mostrando, mais uma vez, que os dois fósforos possuem comportamentos análogos.

A experiência ainda foi repetida variando-se o pós-recozimento de uma hora a 100 °C para 3 h a 110 °C, e usando-se, desta vez, uma razão de aquecimento de 140 °C/min. Confirmou-se o crescimento do pico 4 após o tratamento ótico com luz ultravioleta de 310 nm.

### III 1c - Esvaziamento Ótico dos Centros TL 5

Irradiou-se o TLD-100 com  $3,2 \cdot 10^4$ R, recozendo-o a seguir a 110 °C durante 30 min e, finalmente, expondo-o à luz de 250 nm de 0 a 5 horas. Nesta experiência, utilizou-se um aclaramento de 0,335 mWatt/cm<sup>2</sup>. A figura 3.3 apresenta a altura do pico 5 em função do tempo de iluminação. Nota-se que o pico 5 decai com meia vida igual a 3 h 30 min, de modo exponencial.

Lembre-se que no LiF(54)<sup>(57)</sup> o decaimento do pico 5 também foi exponencial.

Uma comparação quantitativa torna-se difícil devido aos aclaramentos de luz diferentes usados nas duas experiências.

Portanto, quanto à TL, o LiF(54) e o TLD-100 apresentam comportamentos qualitativos semelhantes.

## III 2 – Absorção Ótica

Uma vez confirmada a semelhança das respostas TL dos dois fósforos, passou-se a comparar os efeitos dos recozimentos e das exposições à luz sobre os seus espectros de absorção ótica. Para o LiF(54) foi observado<sup>(25,27)</sup> que um recozimento a 100 °C durante uma hora, após irradiação com 500R, eliminou do espectro de absorção ótica a banda de 380 nm, além de ocasionar o crescimento da banda de 310 nm e o decréscimo de cerca de 20% da banda F. Após este recozimento, exposições à luz de 310 nm causam um decréscimo da banda de 310 nm e um aumento da banda F<sup>(26)</sup>. Uma exposição à luz de 380 nm, no LiF(54), após uma irradiação sem recozimento intermediário, cause decréscimo desta banda elevando as bandas de 310 nm e 250 nm (F) aproximadamente inalteradas<sup>(41)</sup>.

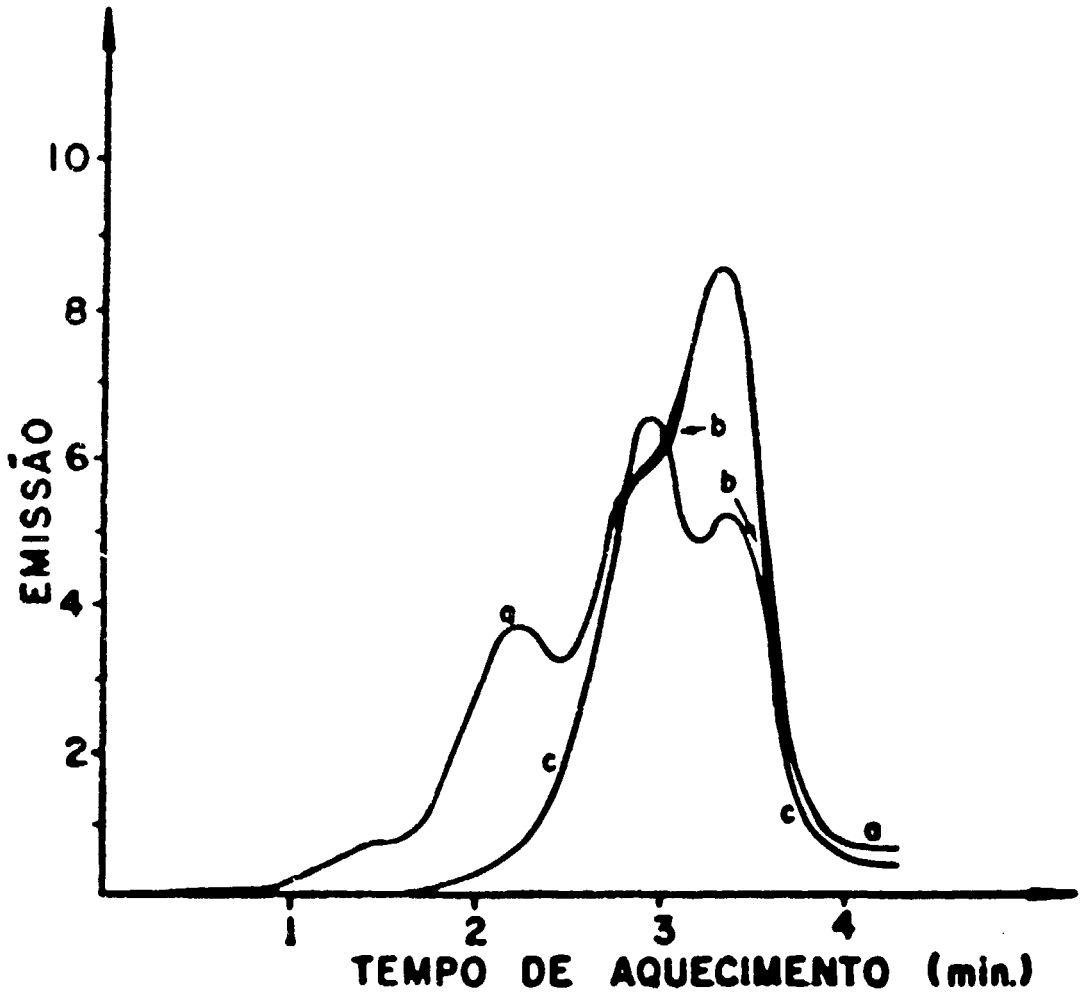


Figura 3.2 - Efeito da iluminação (310 nm), após irradiação e recozimento, nas curvas de emissão do TLD-100.

- (a) 800R (raios  $\gamma$ ), sem recozimento e iluminação.
  - (b) 800R e  $100^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora, sem iluminação.
  - (c) 800R,  $100^{\circ}\text{C}$ , luz de 310 nm durante 3 horas e 47 min.
- Relação de aquecimento:  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



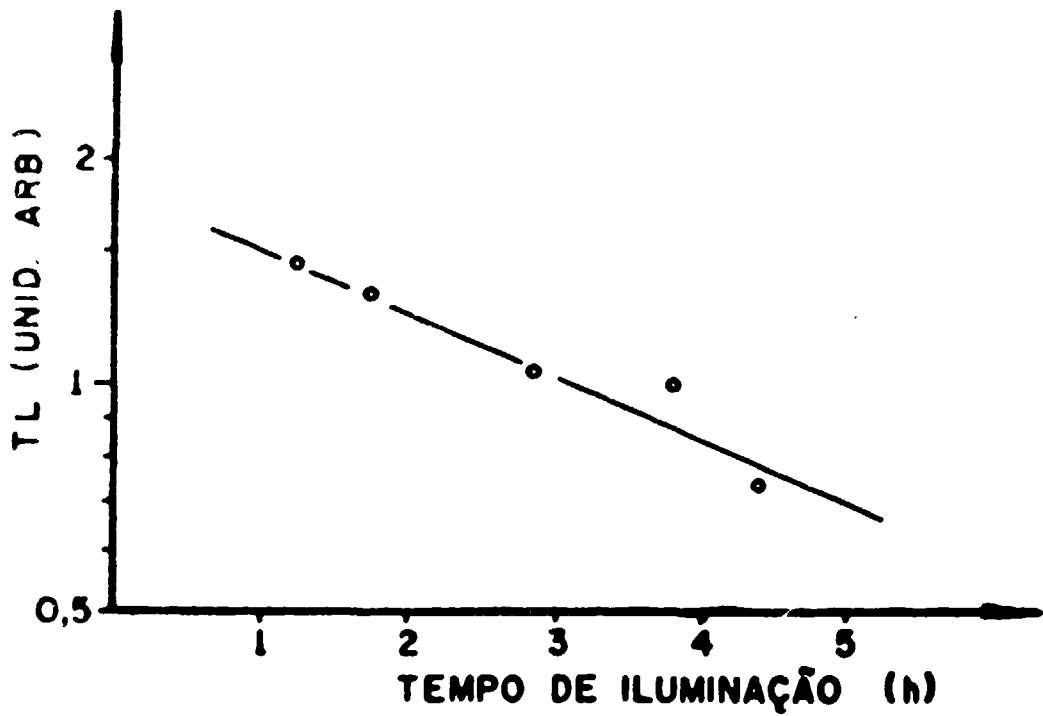


Figura 3.2 - Efeito de uma iluminação (260 nm), após uma irradiação com  $3,2 \cdot 10^4$  R (raios  $\gamma$ ) e recozimento a  $110^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, na altura do pico 5 do TLD-100.

### III.2a – Efeito do Pós Recozimento a 100°C Durante uma Hora Sobre o Espectro de Absorção Ótica do TLD-100

Amostras monocristalinas de TLD-100 foram irradiadas com  $2,8 \cdot 10^4$  R da radiação  $\gamma$  e, em seguida, recozidas a 100°C durante uma hora.

Os espectros de AO, obtidos após esses tratamentos, podem ser vistos na figura 3.4.

Observa-se que a irradiação causou o aparecimento das bandas de 310, 380 e 250 nm (curva a). Comparando-se com o resultado obtido por outros<sup>(25,27)</sup> com o LiF(54), que pode ser visto na figura 3.5a, nota-se que os espectros dos dois fósforos são semelhantes quanto à posição e forma das bandas, e também que no LiF(54) as bandas de 310 e 380 nm são de alturas aproximadamente iguais, enquanto que no TLD-100 a altura da banda de 380 nm é menor que a da banda de 310 nm, para uma dada irradiação.

O recozimento a 100°C eliminou a banda de 380 nm do espectro de AO além de aumentar, em cerca de 10% do valor inicial, a altura da banda de 310 nm e reduzir a banda F cerca de 14% da sua altura inicial, como pode ser visto na figura 3.4b. Cumpre lembrar que no LiF(54) esse recozimento produziu efeitos semelhantes, como é possível verificar na figura 3.5b. Da figura 3.4b, é possível determinar-se a posição e a largura da banda de 310 nm. Estes dados constam da tabela no fim deste Capítulo.

### III.2b – Efeito do Tratamento Ótico com Luz de 310 nm sobre o Espectro de Absorção Ótica do TLD-100

Depois de exposto a  $2,8 \cdot 10^4$  R da radiação  $\gamma$  e recozido a 100°C durante uma hora (figura 3.6a), o monocristal de TLD-100 foi tratado óticamente com luz de 310 nm durante intervalos de tempo de 0 a 5 horas.

A figura 3.6b mostra o efeito da exposição à luz durante 5 horas sobre o espectro de AO do TLD-100. Observa-se que a banda de 310 nm decaiu cerca de 67% do seu valor inicial, devido à iluminação, enquanto que a banda F cresceu cerca de 20% do seu valor inicial. Fato similar foi observado no LiF(54)<sup>(25)</sup>.

É interessante salientar, como foi sugerido por Mayhugh et al.<sup>(26)</sup>, que esse crescimento da banda F é o que melhor prova o caráter eletrônico dos portadores de carga responsáveis pela banda de 310 nm e, portanto, pelo pico de emissão TL 5.

A figura 3.7 apresenta o decaimento da banda de 310 nm em função do tempo de iluminação. Nota-se que a altura da banda diminui rapidamente para exposições pequenas à luz e depois o faz mais lentamente. A curva foi decomposta em duas exponenciais<sup>1</sup>, indicando que dois centros de cor estão envolvidos no processo, ambos absorvendo luz de 310 nm. Nesta interpretação, um deles é destruído (isto é, esvaziado) mais rapidamente (1a. exponencial) do que o outro (2a. exponencial).

Tal comportamento também foi observado no LiF(54)<sup>(26)</sup>, mas com razões de decaimento diferentes. Esse fato, entretanto, não deve preocupar, pois as intensidades das lâmpadas foram diferentes nos dois casos.

Supondo-se que os centros de cor responsáveis pela absorção em 310 nm sejam os mesmos nos dois fósforos, a razão das tangentes das duas curvas em cada caso deve ser a mesma.

Chamando de

<sup>1</sup> Tecnicamente, estes decaimentos só devem ser aproximadamente exponenciais. R.W. Christy e M.R. Mayhugh, Comunicação pessoal.

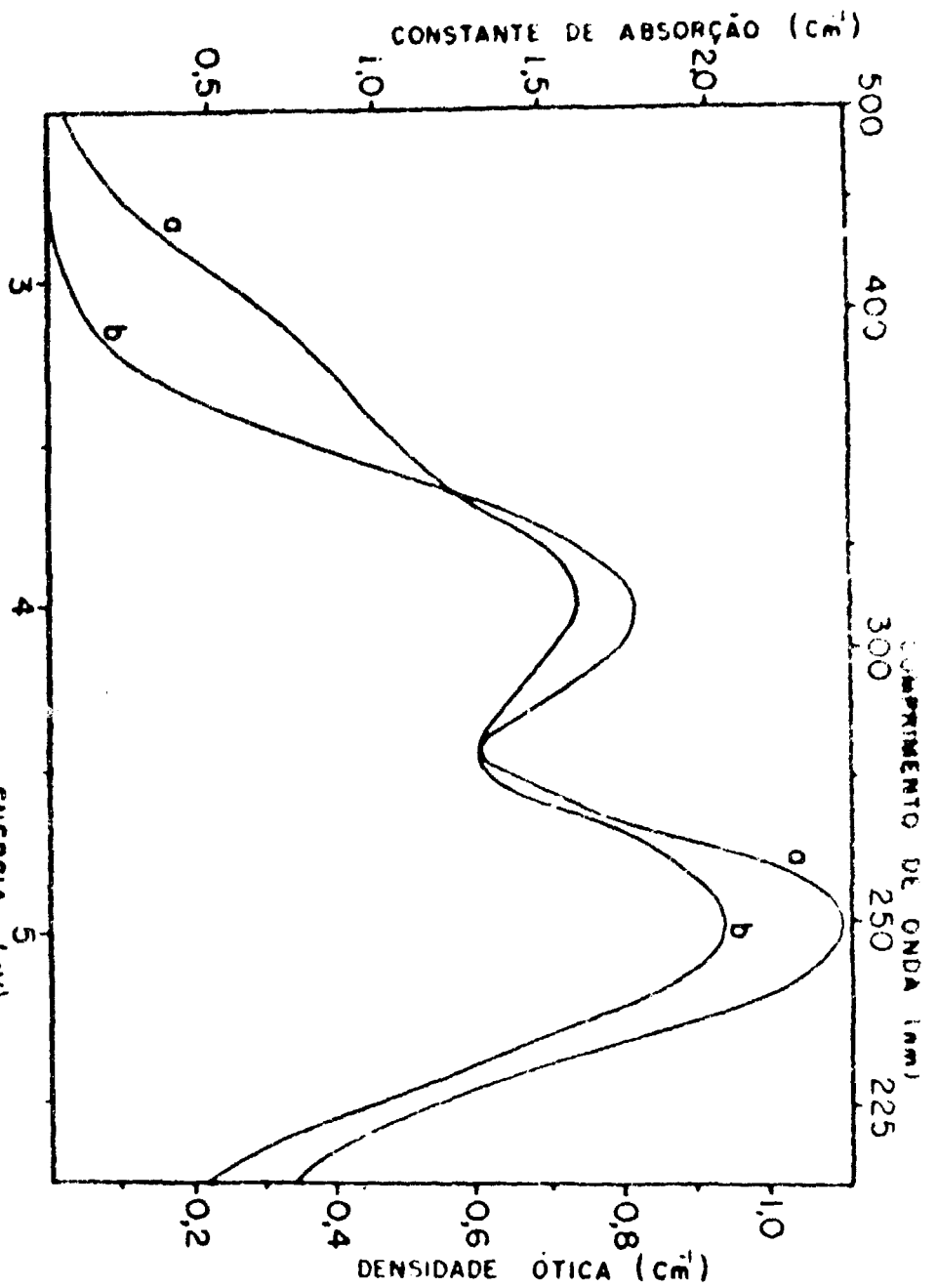


Figura 3.4 - Efeito do pós-recozimento a 100°C nos espectros de AO do TL-D-100:  
 (a)  $2.8 \cdot 10^4$  R (raio- $\gamma$ ), sem pós-recozimento.  
 (b)  $2.8 \cdot 10^4$  R e 100°C durante 1 hora.

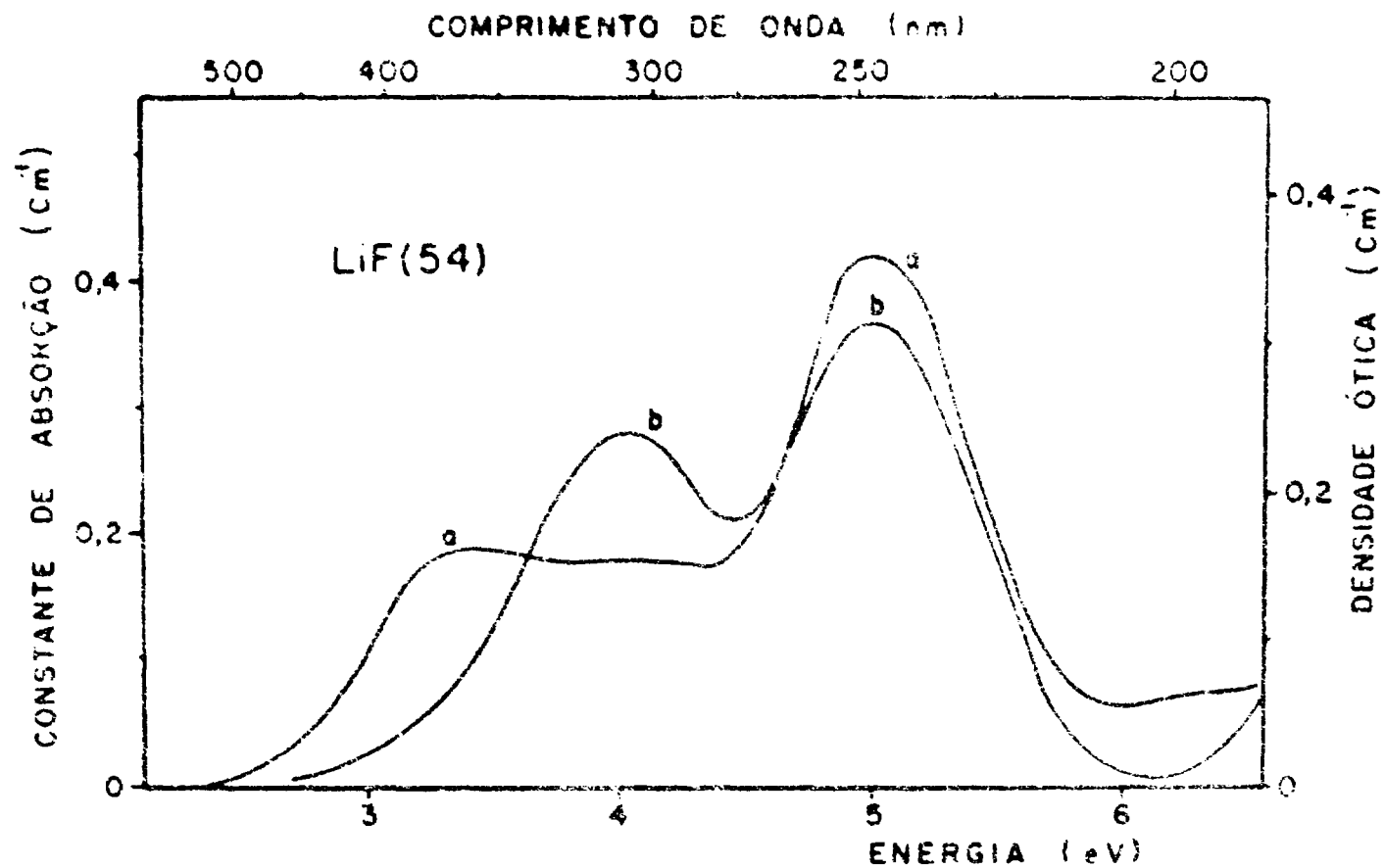


Figura 3.5 — Efeito do pós-recozimento a 100°C nos espectros de AO do LiF(54), da ref. 26  
 (a)  $5 \cdot 10^{18}$ R (raios- $\gamma$ ), sem pós-recozimento.  
 (b)  $5 \cdot 10^{18}$ R a 100°C durante 30 minutos.

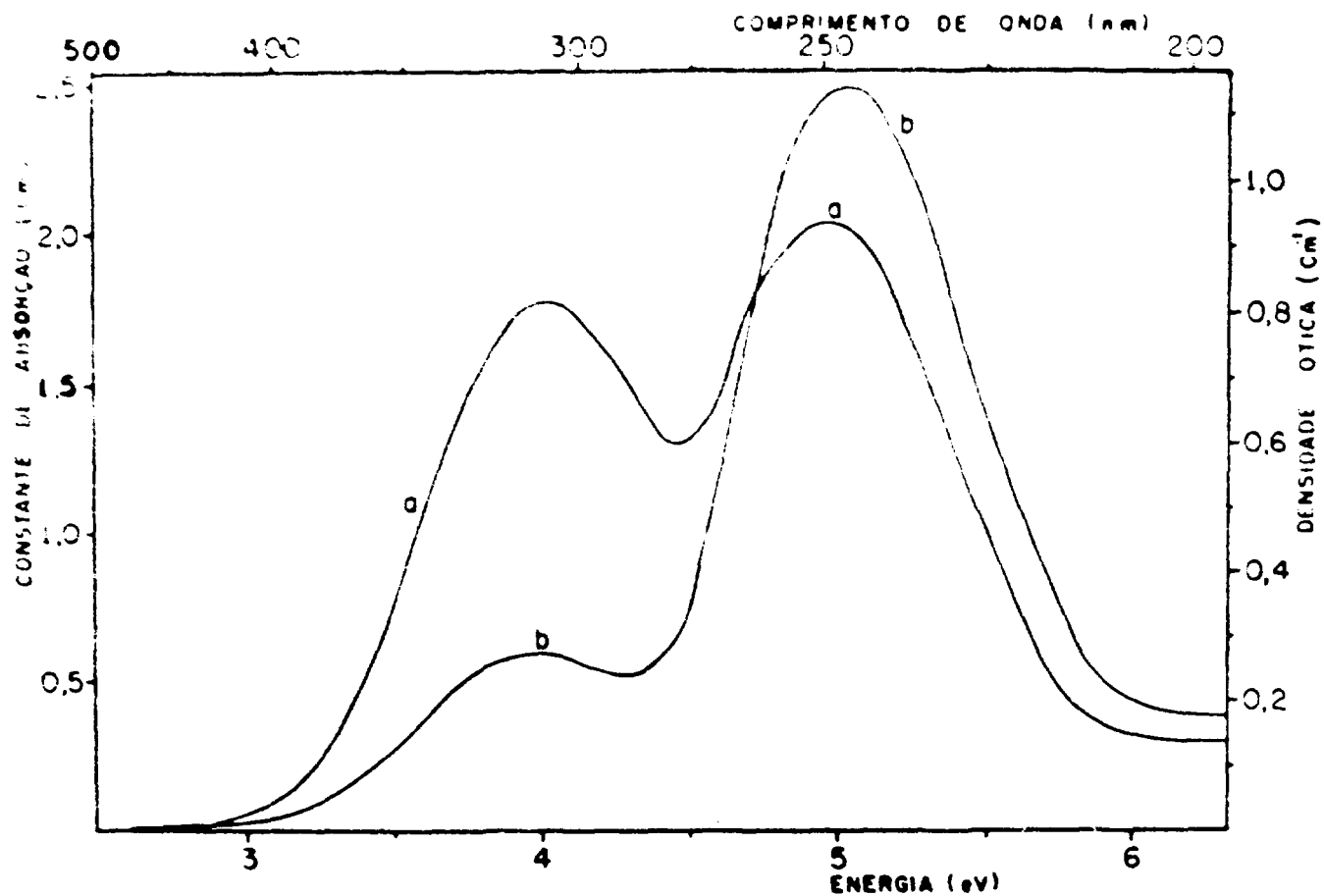


Figura 3.6 - Efeito da iluminação (310 nm), após irradiação e recozimento, nos espectros de AO do TLD-100.  
 (a)  $2.8 \cdot 10^4 R$  (raios- $\gamma$ ) e  $100^\circ C$  durante 1 hora, sem iluminação.  
 (b)  $2.8 \cdot 10^4 R$ ,  $100^\circ C$  e luz de 310nm durante 5 horas.

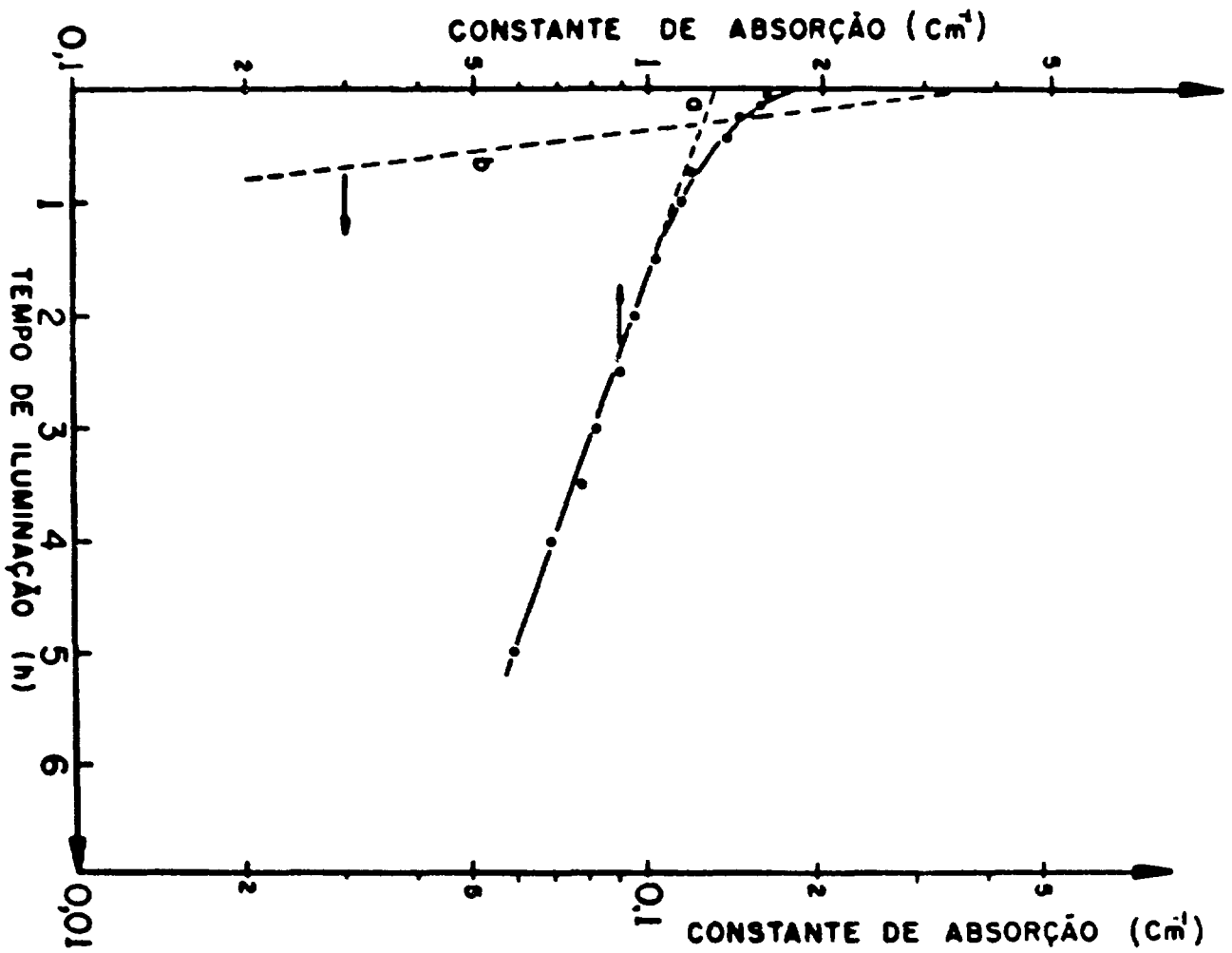


Figura 2.7 -- Efeito da iluminação (310 nm), após irradiação com  $2,8 \cdot 10^{18}$  e resfriamento a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 hora, na altura da banda de 310 nm do TLD-100. A curva foi decomposta em duas retas (a) e (b).

$$\frac{dn}{dt_{1(2)}} = \text{razão de esvaziamento dos centros } 1(2)$$

onde  $n_{1(2)}$  é a concentração de centros 1(2)

$$\frac{dn}{dt_{1(2)}} = \delta_{1(2)} I_0 n_{1(2)}$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente e  $\delta_{1(2)}$  é a probabilidade, por centro e por fóton, do elétron ser liberado do centro 1(2), à temperatura ambiente,

tem-se como solução:

$$n_{1(2)} = n_{o_{1(2)}} \exp(-\delta_{1(2)} I_0 t)$$

A melhor maneira de efetuar a comparação entre os dois fósforos neste caso seria a de comparar diretamente os valores dos  $\delta$ . Mas não foi determinada, no caso do LiF(54), a intensidade da luz incidente. Portanto, só foi possível comparar as razões  $\frac{\delta_1 I_0}{\delta_2 I_0}$  dos dois fósforos, já que neste caso não há necessidade de saber-se a intensidade.

A razão que deve ser constante é:

$$\frac{\delta_1 I_0}{\delta_2 I_0} = \frac{\delta_1}{\delta_2} = R_{\text{TLD-100}}$$

Deve-se esperar, então, que:  $R_{\text{TLD-100}} = R_{\text{LiF(54)}}$

Para o TLD-100 foi obtido o valor 24,1, enquanto que o resultado encontrado para o LiF(54)<sup>(25)</sup> foi  $23,3 \pm \begin{matrix} 0,8 \\ 0,1 \end{matrix}$ .

Verifica-se, então, que os valores coincidem, dentro do erro experimental, indicando que os centros de cor envolvidos no processo são os mesmos nos dois fósforos.

### III.2c - Efeito do Tratamento Ótico com Luz de 380 nm sobre o Espectro de Absorção Ótica do TLD-100

O monocristal de TLD-100 foi irradiado com  $2,15 \cdot 10^4$  R e, logo após, exposto à luz de 380 nm durante 2 h 45 min. Os espectros de AO correspondentes podem ser vistos na figura 3.8. Nota-se, comparando as duas curvas a e b, que a luz de 380 nm causou um decréscimo de cerca de 50% do valor inicial, na banda de 380 nm; as bandas de 310 nm e F permaneceram praticamente inalteradas. Fato similar foi observado no LiF(54)<sup>(41)</sup>, como se pode verificar pela figura 3.9.

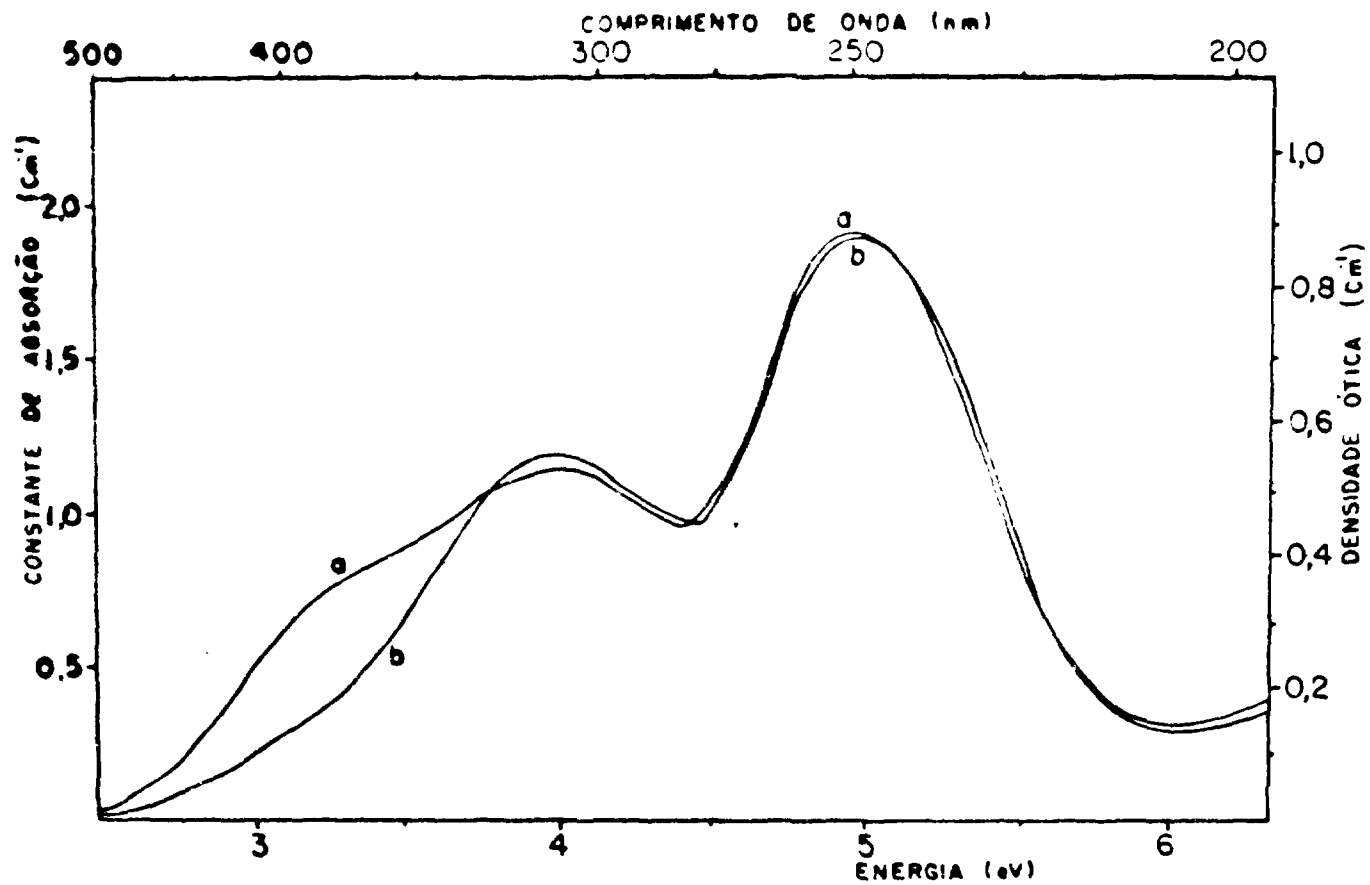


Figura 3.8 - Efeito da iluminação (380 nm), após irradiação, nos espectros de AO do TLD-100.  
 (a)  $2,15 \cdot 10^4 R$  (raios- $\gamma$ ), sem iluminação.  
 (b)  $2,15 \cdot 10^4 R$  e luz de 310nm durante 2 horas e 45 minutos.



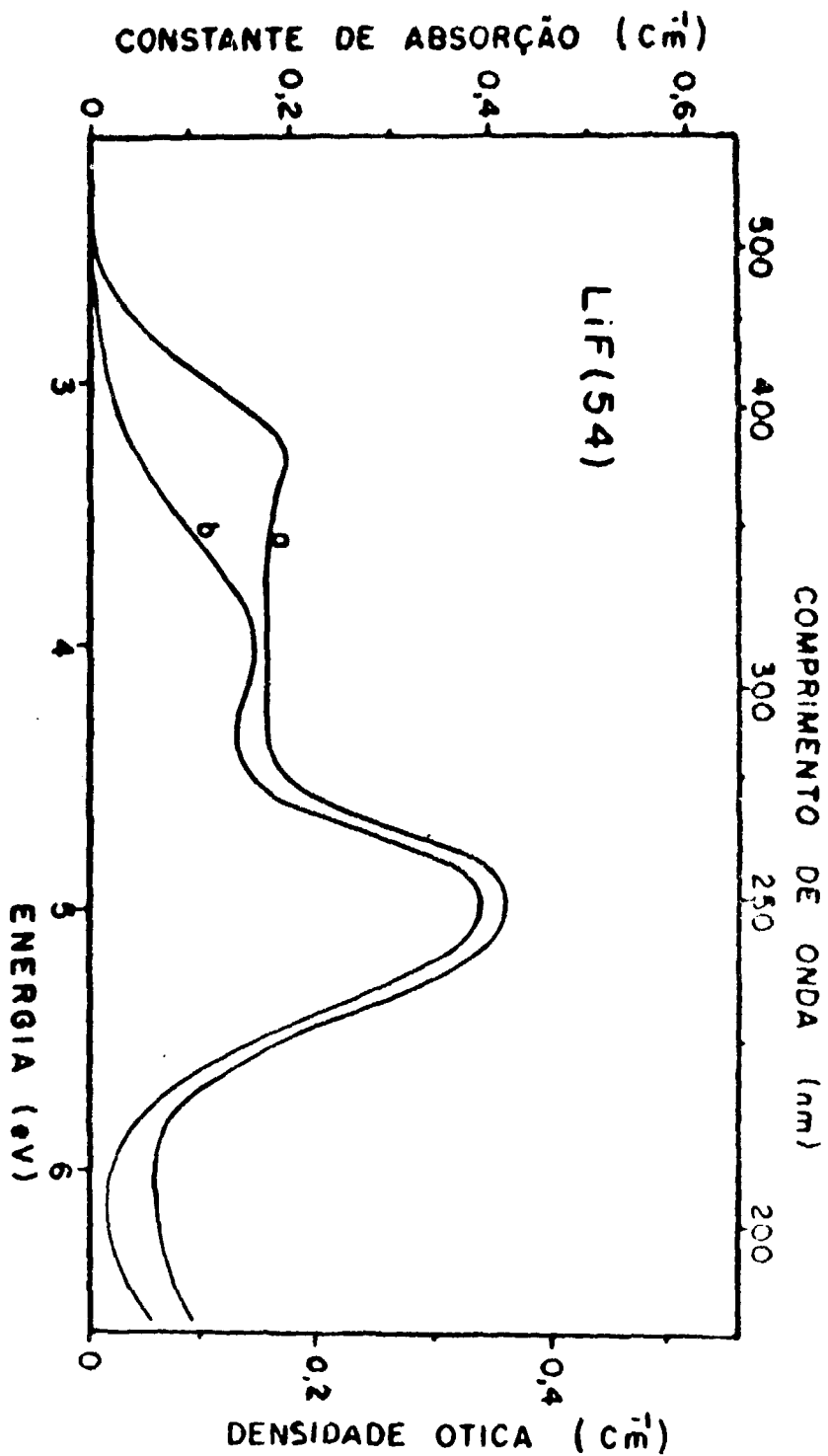


Figura 3.8 - Efeito da iluminação (380 nm), após irradiação, nos espectros de AO do LIF(54), da ref. 41.  
 (a)  $5 \cdot 10^3$  R (raios-γ), sem iluminação.  
 (b)  $5 \cdot 10^3$  R e luz de 380nm durante 3 horas e 30 minutos.

Subtraindo-se a curva b da curva a na figura 3.8, obtém-se a banda de 380 nm (aproximada, pois a banda de 310 nm se alterou um pouco), permitindo, assim, determinar com mais precisão a sua largura e posição.

A tabela a seguir resume os resultados obtidos nestas experiências para o TLD-100 e também os de Mayhugh et al. (25), para o LiF(54).

Tabela

Banda	TLD-100	LiF(54)	
310 nm	4,01	4,05	Posição (eV)
	0,99	0,93	Largura (eV)
380 nm	3,22	3,28	Posição (eV)
	0,70	0,72	Largura (eV)

Um cálculo mais detalhado no computador, levando em conta as bandas de 380, 310, 270, F+K, 225, 205 e 196 nm, ajustou o espectro de AO do TLD-100 dentro de  $\pm 0,02$  em unidades de densidade ótica, com a exceção dos dados da banda F, onde em geral os erros são maiores.

Em conclusão, pode-se afirmar que os resultados descritos neste Capítulo mostram uma grande semelhança entre os dois fósforos. Uma concordância total quantitativa não seria esperada, devido às concentrações diferentes de impurezas dos dois cristais. Pode-se, assim, aplicar as conclusões qualitativas tiradas dos diversos estudos do LiF(54) ao TLD-100.

#### IV – TERMOLUMINESCÊNCIA RADIO E FOTOESTIMULADA DO TLD-100

Inicialmente, neste Capítulo, foram comperadas as respostas TL radio e fotoestimuladas do TLD 100 em função da exposição prévia. Em seguida, foi estudado o comportamento da TLFE sob diferentes condições de iluminação e recozimento. Também foi examinada a possibilidade da aplicação da técnica da TLFE na dosimetria de altas exposições.

##### IV.1 – Comparação entre as Respostas TL Radio e Fotoestimuladas em Função da Exposição Prévia

A resposta TL radioestimulada, ou simplesmente TL, do pico 5 do TLD-100 à exposição da radiação-X pode ser vista na figura 4.1, de  $10^3$  a  $3.10^6$  R. Observa-se uma região de supralinearidade, seguida de saturação em  $\sim 3.10^5$  R e depois uma queda. O resultado é similar ao encontrado por outros autores (8,42,43).

Numa outra experiência, as amostras de TLD-100 foram submetidas a exposições de  $10^3$  a  $3.10^6$  R com raios- $\gamma$  e depois recozidas a  $280^\circ\text{C}$  durante 15 min; portanto, estas exposições serão chamadas de exposições prévias. A seguir, uma parte do pó foi exposta a 100R e a outra, tratada óticamente durante 5 min com luz de 250 nm. As respostas a estas exposições podem ser vistas nas figuras 4.2 e 4.3a.

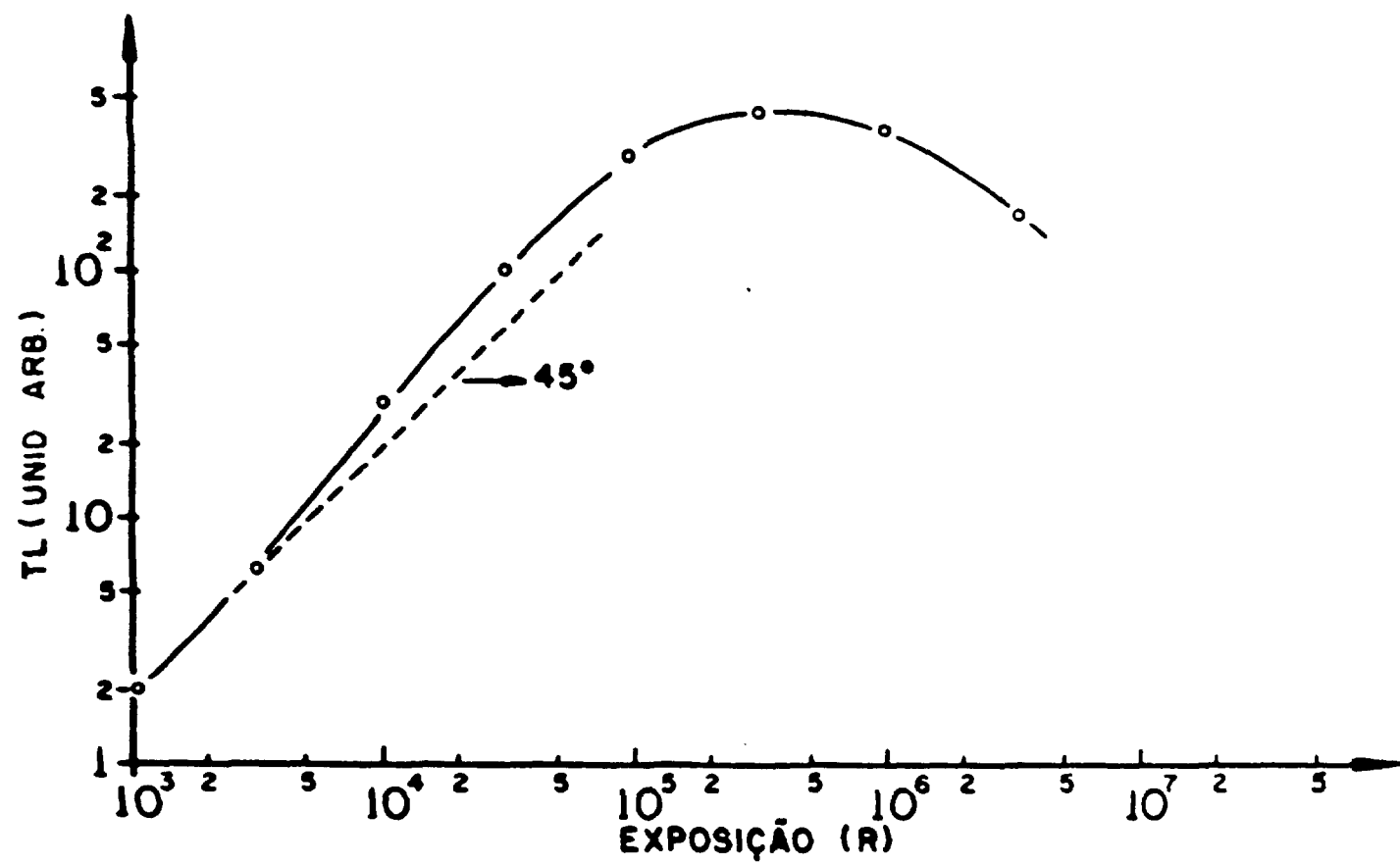


Figura 4.1 - Resposta TL do pico 5, do TLD-100, em função da exposição à radiação-X.

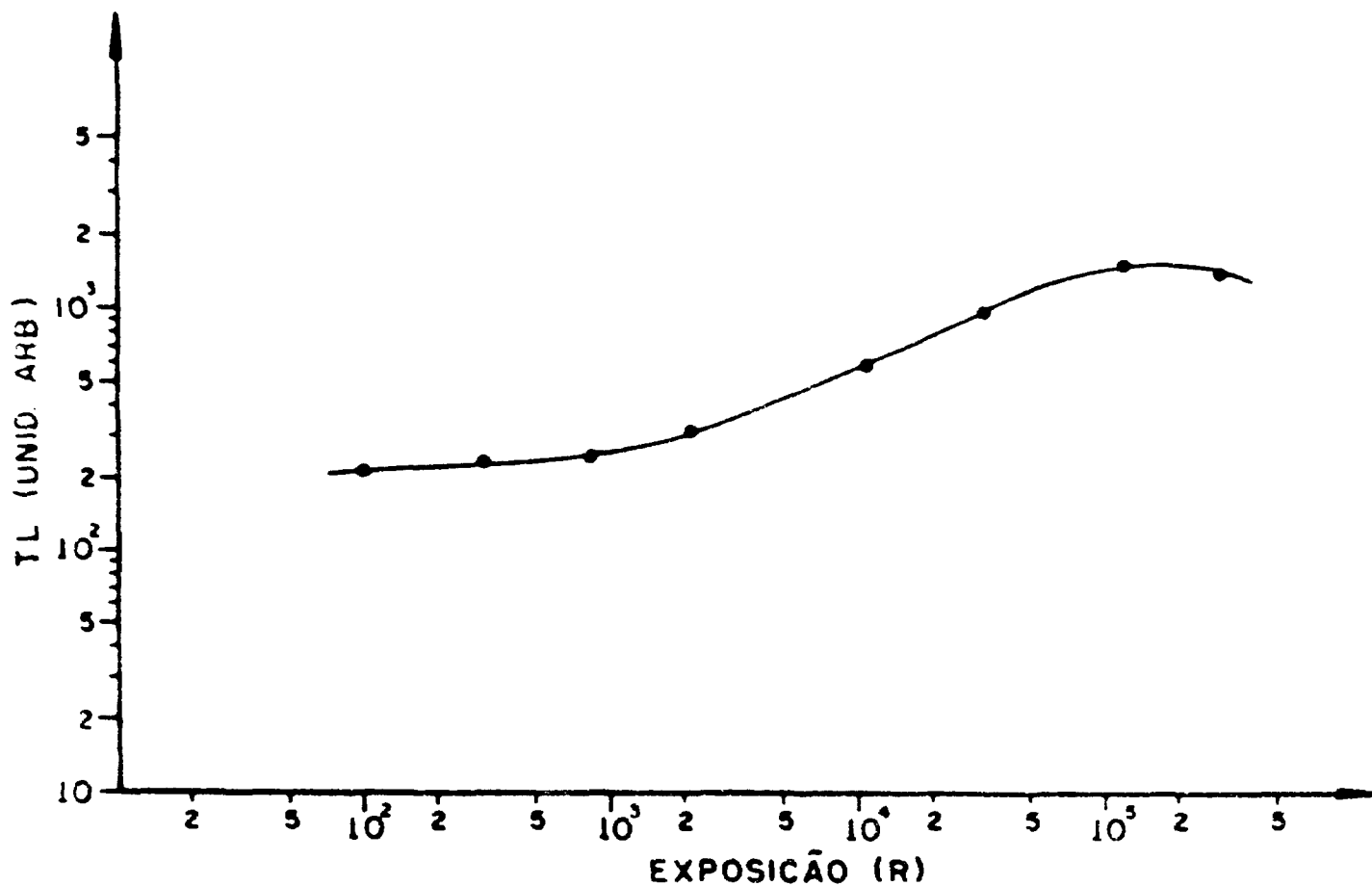


Figura 4.2 — Curva de sensibilização (pico 5) do TLD-100, medida após exposição à radiação- $\gamma$ , recozimento a 280°C durante 15 minutos e exposição teste de 100R.

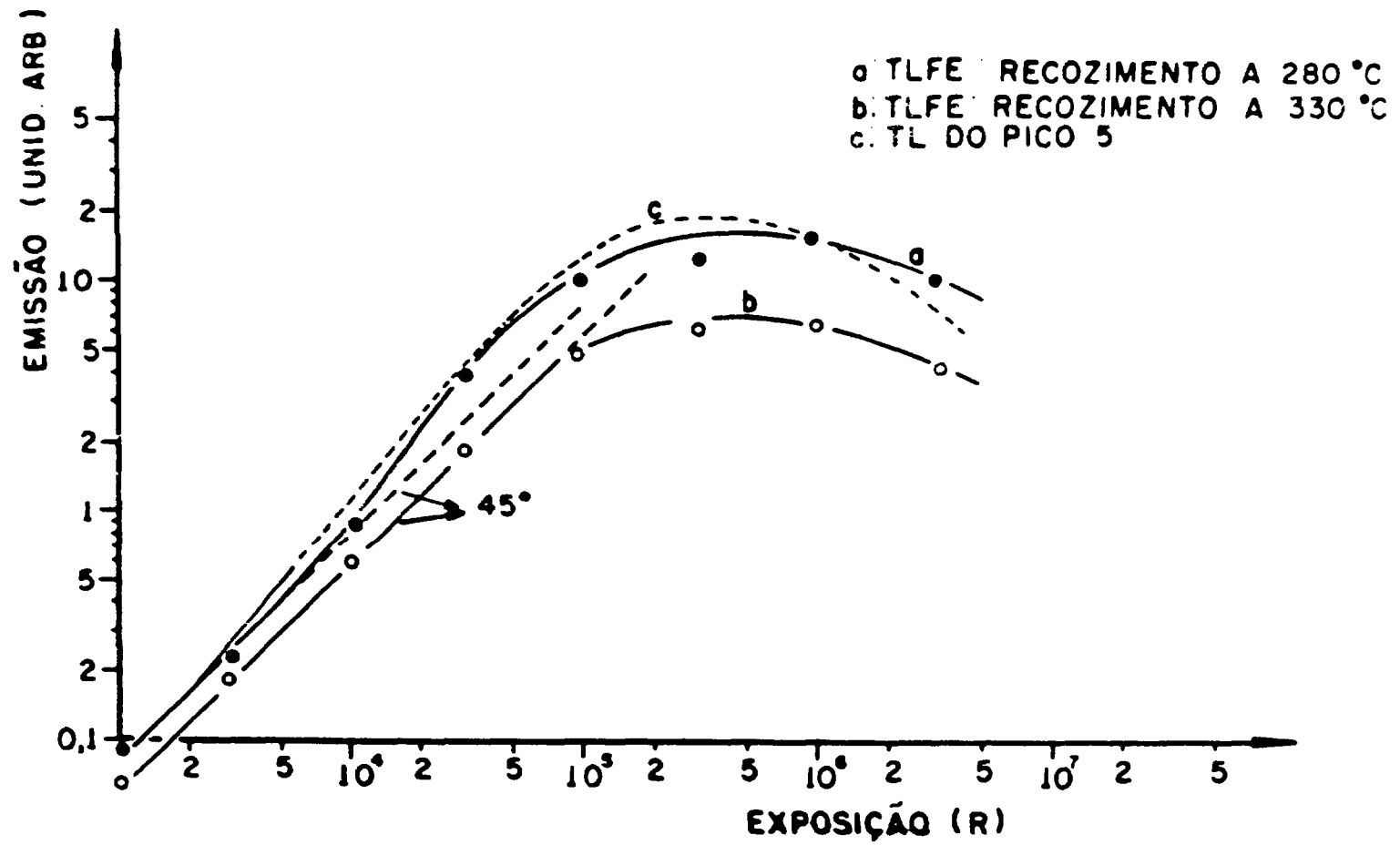


Figura 4.3 - Respostas da TL radio e fotoestimulada do pico 5 (TLD-100) em função da exposição prévia.

Vê-se na figura IV.2 que o efeito da exposição prévia é sensibilizante sobre a resposta TL à radiação  $\gamma$  para as exposições acima de  $\sim 10^1$  R. Nota-se que a sensibilidade cresce em função da exposição prévia, atingindo um máximo em  $\sim 1,5 \cdot 10^2$  R, onde a resposta TL se apresentou cerca de 6,8 vezes maior do que para  $10^2$  R. Estes resultados estão coerentes com os obtidos por outros autores (32,44).

Na figura 4.3a observa-se o crescimento da resposta TLFE como função da exposição prévia. Esta resposta apresenta-se linear até  $\sim 5 \cdot 10^1$  R, passando em seguida para uma região de supralinearidade, saturando-se em  $\sim 3 \cdot 10^5$  R e finalmente apresentando uma queda. Este resultado concorda com o obtido por Pearson e Cameron (15), sendo que no caso deles a saturação ocorreu por volta de  $10^4$  R e não chegaram a observar a queda.

A figura 4.3c representa novamente a resposta TL à exposição, isto é, a curva é idêntica à da figura 4.1. Comparando-se as curvas a e c da figura 4.3, nota-se que a supralinearidade da resposta TLFE é menor que a da TL.

Pode-se, ainda, observar que os fenômenos da supralinearidade, saturação e queda são comuns tanto à resposta TL como à TLFE em função da exposição.

Foi, ainda, realizada a seguinte experiência: depois de submetidas às exposições prévias de  $10^3$  a  $3 \cdot 10^6$  R, as amostras de TLD-100 foram recozidas durante 15 min a  $330^\circ\text{C}$ , em vez de  $280^\circ\text{C}$ , e depois expostas à luz de 250 nm durante 5 min. Variou-se, dessa forma, o recozimento intermediário que, além de esvaziar as armadilhas rasas, conforme foi descrito no Capítulo I, agora pode ter outro efeito nas armadilhas profundas. O resultado pode ser visto na figura 4.3b. Observa-se, neste caso, que a resposta TLFE se apresenta linear em função da exposição prévia até  $\sim 8 \cdot 10^4$  R, saturando-se a seguir. Isto mostra que o recozimento a  $330^\circ\text{C}$  causou a eliminação da supralinearidade da resposta TLFE. Entretanto, os efeitos de saturação permaneceram.

Considerando-se apenas o modelo simples explicativo da TLFE, descrito no Capítulo I, esta extinção da supralinearidade pode se dar pelo seguinte processo: o recozimento a  $330^\circ\text{C}$  esvazia, além das armadilhas TL rasas, as profundas que se postula serem responsáveis pela supralinearidade (e sensibilização). O crescimento linear da TLFE em função da exposição mostra que as armadilhas profundas responsáveis pela transferência ótica (processo da TLFE) foram parcialmente esvaziadas, mas ainda mantêm uma proporcionalidade entre a população restante e a exposição, pois a resposta TLFE para cada exposição, embora menor, é linear com a exposição; pode-se verificar isto comparando as curvas a e b.

Esta extinção da supralinearidade pode ser interpretada, portanto, considerando que os centros responsáveis pelos fenômenos da supralinearidade e sensibilização não são os mesmos que os responsáveis pela TLFE, já que esta resposta continua existindo mesmo quando a supralinearidade é eliminada.

Por outro lado, não se pode excluir desta experiência definitivamente a possibilidade de que as armadilhas responsáveis pela TLFE causem a supralinearidade, porque uma redução térmica da sua população de centros poderia também causar a extinção da supralinearidade.

## IV.2 – Termoluminescência Fotoestimulada

Fazendo uso do modelo simples explicativo do processo da TLFE descrito no Capítulo I, vários são os comportamentos da TLFE que podem ser entendidos.

### IV.2a – Dependência ao Tempo de Iluminação

Foram feitas duas experiências, que consistiram de medidas da TLFE em função do tempo de iluminação.

1a. – A primeira seguiu as etapas já vistas no Capítulo I, ou seja, irradiação, recozimento e iluminação, a fim de, respectivamente, preencher uma fração das armadilhas tanto rasas como profundas, esvaziar as armadilhas rasas e, finalmente, reinduzir a TL nas armadilhas rasas pela transferência dos elétrons das armadilhas profundas.

O TLD-100 em pó foi, então, irradiado com cerca de 300R (raios-X) e recozido a 280°C durante 15 min. A seguir, foi submetido ao tratamento ótico com luz ultravioleta monocromática de 250 nm durante diferentes intervalos de tempo, induzindo a TLFE. A figura 4.4 mostra a altura do pico 5 em função do tempo de iluminação. Observa-se que a resposta TLFE cresce linearmente até cerca de 6 min, aumentando, a seguir, mais lentamente, e tendendo finalmente a um valor máximo.

A ordenada à direita representa o que foi chamado de resposta TL equivalente a raios-X, isto é, representa a exposição com raios-X que produziria a mesma resposta TL. A resposta TLFE do máximo da curva, como se pode observar na figura, equivale a aproximadamente 76R.

Como foi visto no Capítulo III, figura 3.3, as armadilhas 5 preenchidas com irradiação são esvaziadas parcialmente pela luz. Isto difere do que aconteceu na experiência acima descrita, na qual a luz transfere cargas das armadilhas profundas para as rasas. Na realidade, em qualquer momento os dois efeitos da luz coexistem.

Um estudo semelhante ao da figura 4.4 foi feito por Okuno<sup>(10)</sup> e Cruz<sup>(11)</sup>, utilizando fluoritas verde e violeta, respectivamente, em que se observaram a mesma linearidade inicial e a existência de um valor máximo. Estes estudos e a aplicação de um modelo matemático estão sendo prosseguidos por Las<sup>o</sup>.

Como o comprimento de onda de 250 nm é o característico da banda F no LiF, esta luz, pelo modelo apresentado no Capítulo I e como foi postulado, transfere os portadores de carga dos centros F, ou seja, os elétrons, a armadilhas termoluminescentes.

A explicação da existência de um máximo na curva de resposta TLFE em função do tempo de iluminação, como já foi mencionado, pode ser feita, como sugerido por alguns autores<sup>(13,45)</sup> do modo descrito a seguir. Para tempos de iluminação pequenos, o processo de transferência das cargas das armadilhas profundas para as mais rasas predomina. À medida que esse tempo aumenta, menos cargas são ainda encontradas nas armadilhas profundas, diminuindo assim o preenchimento. Além disso, a luz, agindo sobre um número maior de elétrons capturados nas armadilhas rasas, as esvazia em número maior, como está ilustrado na figura 4.5a. Esse modelo prevê, assim, uma curva de TLFE em função do tempo de iluminação que cresce no início, atinge um máximo e decai em seguida.

Há, ainda, o modelo explicativo da TLFE, que amplia o mecanismo descrito e que está sendo desenvolvido por Las. Prevê que as cargas liberadas pela luz das armadilhas rasas podem ser recapturadas pelas profundas, além das de recombinação (figura 4.5b). Tal fato produz um achatamento na curva de resposta TLFE em função do tempo de iluminação, fazendo aparecer, às vezes, uma região onde a TLFE é constante.

No presente trabalho, o decréscimo da resposta TLFE em função do tempo de iluminação não foi observado, pois o tempo de iluminação somente atingiu 1 h 30 min.

2a. – A segunda experiência consistiu primeiramente de uma irradiação prévia de cerca de 260R (raios-X). Supõe-se que esta exposição preencheu  $n_0$  armadilhas rasas, podendo-se, portanto, escrever  $n_0 = n_0(260R)$  (notação que quer dizer  $n_0$  devido a 260R) e  $N_0$  armadilhas profundas responsáveis pela transferência ótica na TLFE, isto é,  $N_0 = N_0(260R)$ . O recozimento subsequente a 280°C durante 15 min causa o esvaziamento apenas das armadilhas rasas, como já foi mencionado, obtendo-se

<sup>o</sup> Wanda C. Las. Comunicação particular

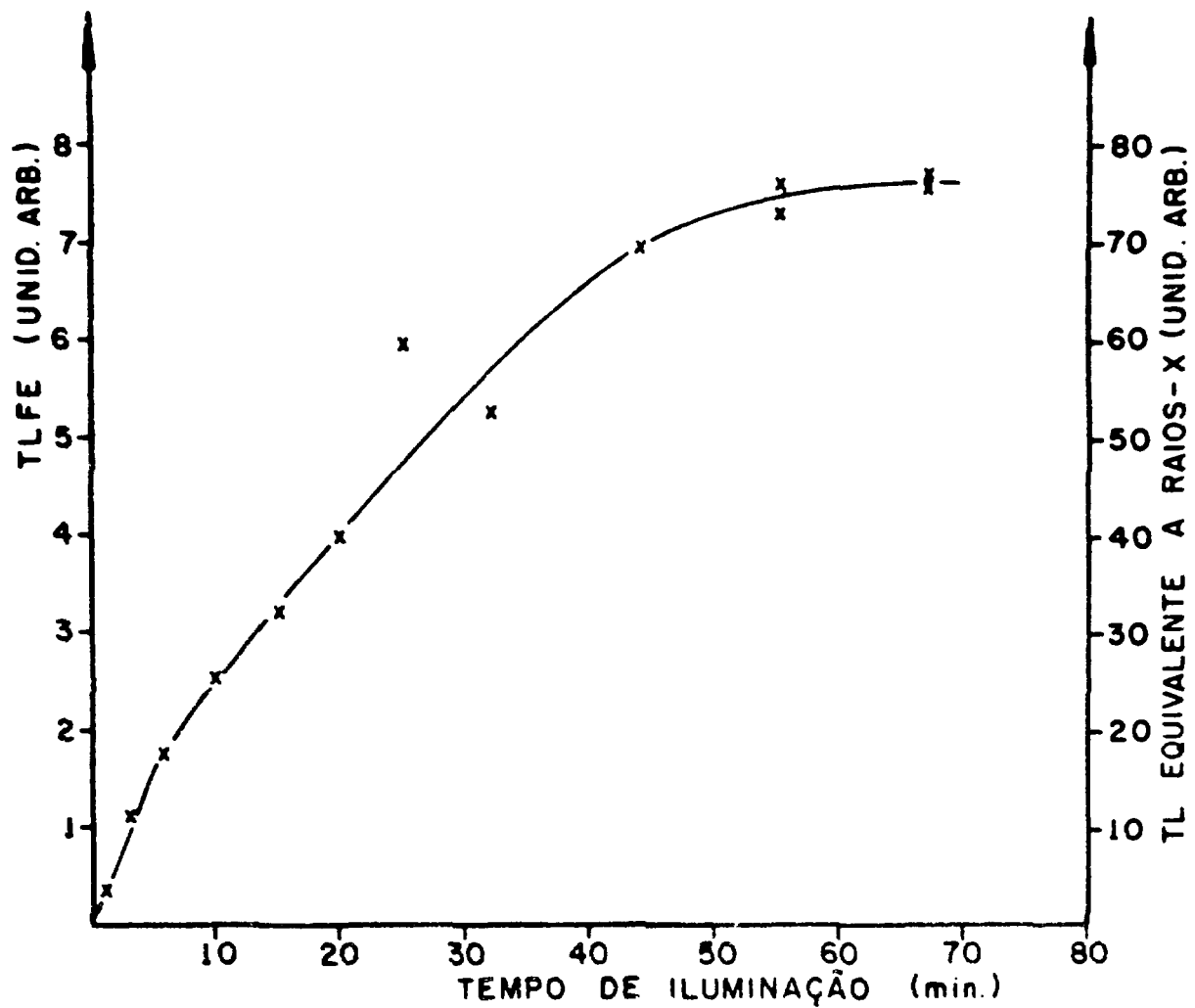


Figura 4.4 - Efeito da iluminação (250 nm) na resposta TLFE do pico 5 do TLD-100, após a irradiação com 300R (raios-X) e recozimento a 280°C durante 15 min.



$n_0 = n_0(0) = 0$  e  $N_0 = N_0(260R)$ . A seguir, o pó, em vez de ser iluminado como na primeira experiência, foi mais uma vez irradiado, desta vez com cerca de 40R (raios-X), totalizando 300R. Como após a segunda irradiação não há recozimento, neste caso, é razoável supor que  $n_0 = n_0(40R)$  e  $N_0 = N_0(260R + 40R) = N_0(300R)$ . Finalmente, o fósforo foi iluminado durante vários intervalos de tempo:

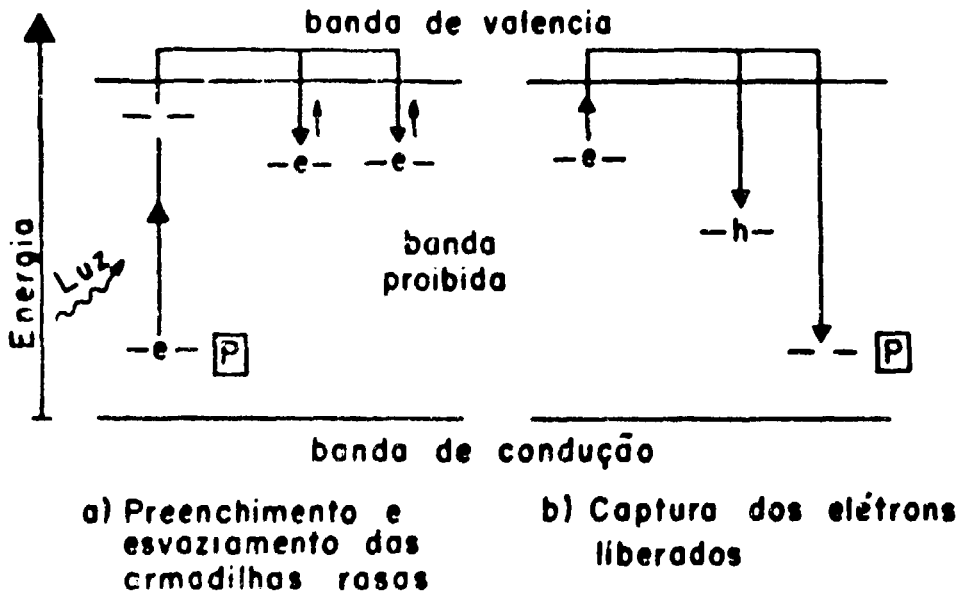


Figura 4.5

Portanto, as condições iniciais para a iluminação nesta experiência ( $n_0 = n_0(40R)$  e  $N_0 = N_0(300R)$ ) são diferentes das da outra ( $n_0 = n_0(0) = 0$  e  $N_0 = N_0(300R)$ ).

A figura 4.8 mostra a resposta TLFE do pico 5 em função do tempo de iluminação. Como na figura 4.4, na ordenada à direita da figura 4.6 têm-se o que foi chamado resposta TL equivalente a raios X. Observa-se no início uma resposta TLFE equivalente a 40R, como era esperado, depois um crescimento mais pronunciado que linear, passando, a seguir, para um valor constante.

Sabe-se, pelo modelo, que o nº de cargas retiradas das armadilhas rasas é proporcional ao número de armadilhas rasas preenchidas, isto é,  $n_0 = n_0(40R)$ . Por outro lado, o nº de armadilhas rasas preenchidas pela luz é proporcional ao número de armadilhas profundas preenchidas, isto é,  $N_0 = N_0(300R)$  nas duas experiências. Espera-se disto que as curvas das figuras 4.4 e 4.8 tenham formas aproximadamente iguais, a partir da resposta TLFE correspondente a 40R, como se verificou. As formas não são exatamente iguais, porque no caso da experiência da figura 4.4, quando ocorre a iluminação que causa a resposta TLFE correspondente a 40R, já algumas armadilhas profundas foram esvaziadas, ou seja, não se tem mais exatamente  $N_0 = N_0(300R)$ , já que esta constitui a condição inicial para a iluminação, na primeira experiência (figura 4.4).

Até o total de uma hora de iluminação, nesta segunda experiência, não se observou queda de resposta TLFE, que deve ocorrer quando o número de armadilhas rasas esvaziadas pela luz superar o de preenchidas.

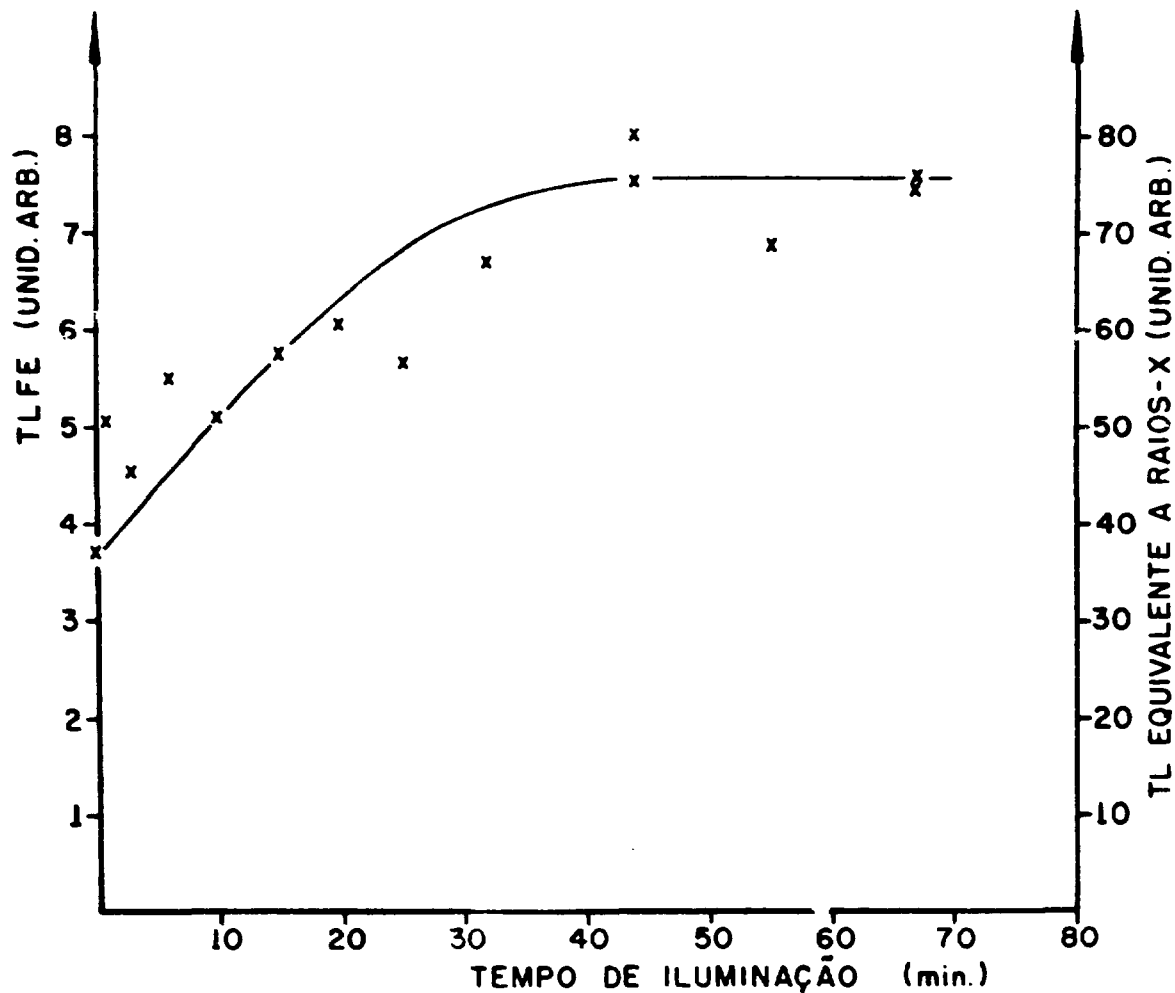


Figura 4.6 – Efeito da iluminação (250 nm) na resposta TLFE do pico 5 do TLD-100, após irradiação com 260R (raios-X), recozimento a 280°C durante 15 min. e irradiação com 40R (raios-X).

#### IV.2b – Influência de Recozimento e Iluminação na Resposta TLFE

Sabe-se que tanto um recozimento como uma iluminação podem causar o esvaziamento das armadilhas profundas<sup>(8)</sup>. Espera-se, portanto, que estes dois tratamentos causem decaimento da resposta TLFE, a não ser que haja recaptura total pelas armadilhas profundas dos elétrons transferidos para as armadilhas rasas pela luz.

##### 1 – Estudo dos Efeitos de Recozimento a 280°C e 334°C

Na experiência com recozimento a 280°C, o TLD-100 em pó foi irradiado com  $6,7 \cdot 10^4$  R, recozido a 280°C durante 15 min e tratado com luz de 250 nm durante 6 min; estes tratamentos, como já foi visto, constituem as etapas da indução da TLFE e foram usados a fim de verificar a sensibilidade inicial à luz. Em seguida, várias porções do fósforo foram recozidas a 280°C durante intervalos de tempo diferentes de 0 a 31 horas, sendo a TLFE depois reinduzida, em cada porção do fósforo, por luz ultravioleta de 250 nm durante 6 min.

A resposta TLFE (pico 5) em função do tempo de recozimento a 280°C está representada na figura 4.7a. Observa-se que, no início, a resposta apresentou uma queda até cerca de 7 horas, tornando-se, a seguir, quase constante. O pico 5 caiu a aproximadamente 1/3 do seu valor inicial, mostrando que o recozimento intermediário a 280°C eliminou cerca de 2/3 da resposta TLFE, isto é, apenas uma parte dela.

Nas curvas de emissão TL desta experiência, mais dois picos TL de alta temperatura foram estudados; aparecem a aproximadamente 280°C e 370°C, chamados picos de 280°C e de 370°C. (Estes picos do TLD 100 serão estudados com mais detalhe no Capítulo V, onde serão apresentadas curvas de emissão contendo estes picos).

Sunta et al.<sup>(8)</sup> sugeriram que o pico por eles denominado de 395°C é o correspondente ao centro responsável pela transferência ótica na TLFE. Como se sabe, existe uma dificuldade séria nas comparações de curvas de emissão de trabalhos diferentes; então, o pico de 370°C, detectado nas medidas do presente trabalho, poderia ser o de 395°C. A sugestão de Sunta et al. motivou as medidas dos picos de alta temperatura (280°C e 370°C).

O pico de 370°C não é eliminado da curva de emissão após o recozimento intermediário a 280°C do processo de indução da TLFE, sendo então residual da irradiação e não devido à iluminação subsequente. Por outro lado, o pico de 280°C aqui é induzido pela iluminação, ou seja, não é residual, já que as armadilhas correspondentes a este pico são esvaziadas pelo tratamento térmico intermediário a 280°C, eliminando o pico da curva de emissão. Os decaimentos térmicos a 280°C da resposta TL do pico de 370°C e da resposta TLFE do pico de 280°C podem ser vistos na figura 4.7b e figura 4.7c. Observa-se que a TL do pico de 370°C apresenta um decaimento que não é exponencial, enquanto que a TLFE do pico de 280°C cai no início, para então apresentar uma resposta constante até um total de 31 horas de recozimento. Foi verificada uma mudança na posição do pico de 370°C de  $\sim 35^\circ\text{C}$  no início do tratamento térmico a 280°C, mas após uma hora de recozimento a posição do pico permaneceu constante até o fim da experiência.

A fim de verificar se existe proporcionalidade entre as respostas TLFE (pico 5) e TL do pico de 370°C, o que confirmaria a hipótese do grupo de Sunta de ser o pico de 370°C responsável pela TLFE, as alturas dos dois picos foram representadas graficamente uma em relação à outra, alturas estas que variam com o tempo de recozimento. A curva obtida é a da figura 4.8. Observa-se uma proporcionalidade aproximada entre as respostas dos dois picos, de acordo com o modelo da transferência ótica. Mas o ponto importante a notar na figura 4.8 é que a reta não passa pela origem, mostrando que o pico de 370°C não pode ser a única entidade responsável pela transferência das cargas que causam a resposta TLFE, mas apenas uma delas, necessitando de uma ampliação da sugestão do grupo de Sunta.

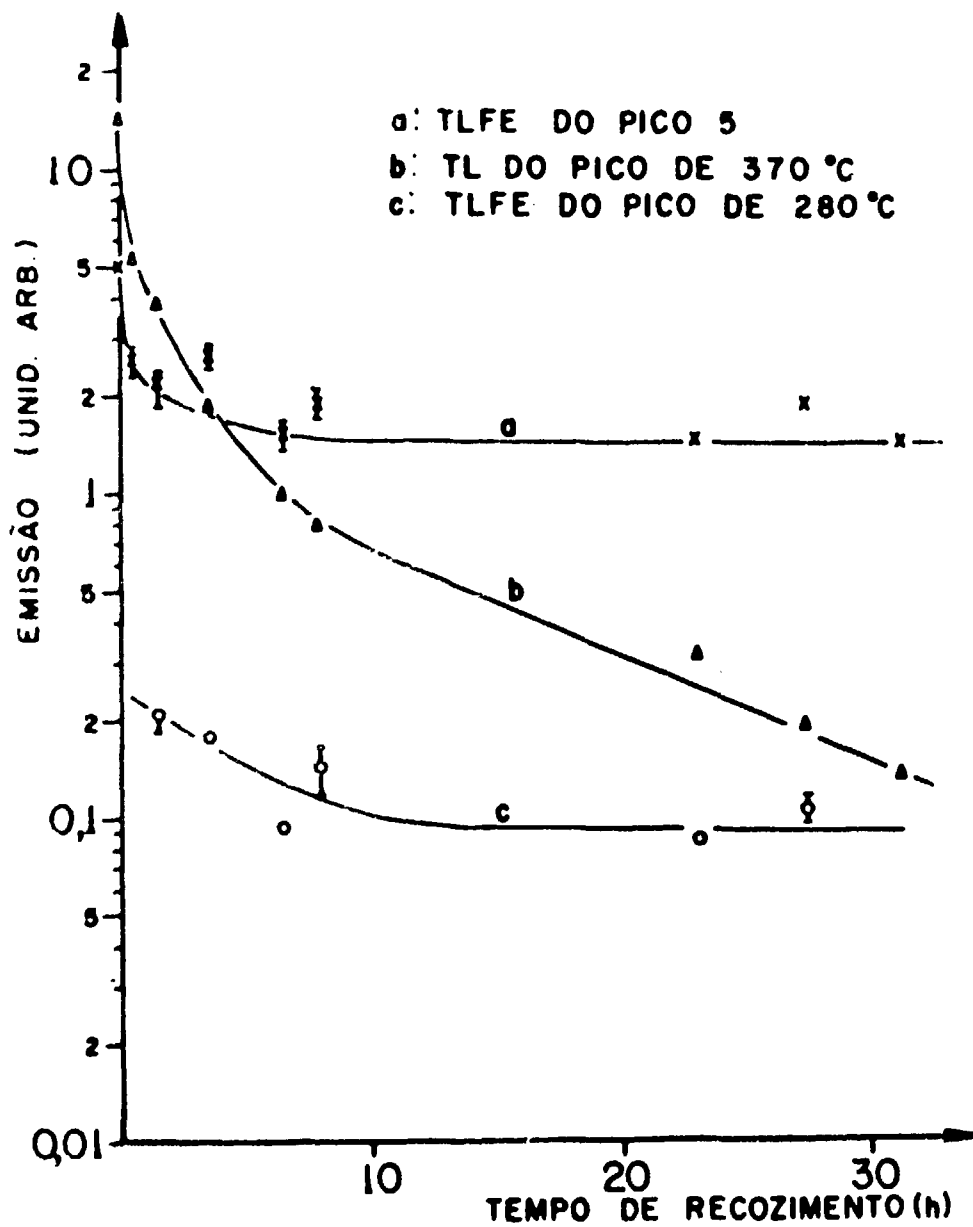


Figura 4.7 - Efeito do recozimento a 280°C nas respostas TL e TLFE, do TLD-100, após os tratamentos de indução de TLFE.

- (a) TLFE do pico 5
- (b) TL do pico de 370°C.
- (c) TLFE do pico de 280°C

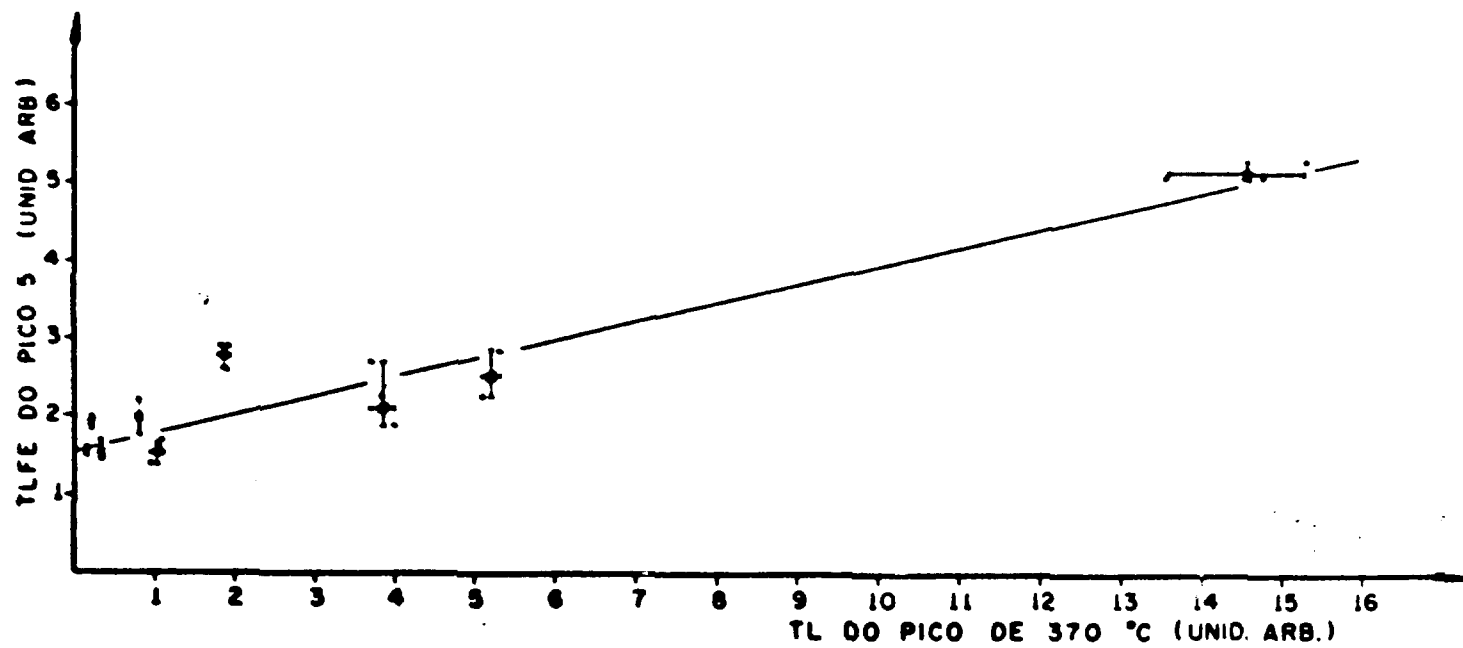


Figura 4.8 - Resposta TLFE do pico 5, do TLD-100, em função da resposta TL do pico de 370°C, para cada intervalo de tempo de recozimento a 280°C.

O ponto fora da reta (1,8 na abscissa) mostra um problema experimental: às vezes ocorrem flutuações da intensidade da lâmpada ou, ainda, as quantidades diferentes de pó influem nas reflexões da luz e, portanto, na resposta TLFE. (Estes estudos de TLFE seriam mais satisfatórios se tivesse sido possível utilizar amostras monocristalinas).

Têm-se detectado picos de emissão TL em temperaturas superiores a  $400^{\circ}\text{C}$ <sup>(46,47)</sup>, embora neste trabalho a temperatura máxima atingida nas leituras TL tenha sido  $400^{\circ}\text{C}$ . Têm-se outras evidências de armadilhas mais profundas do que  $400^{\circ}\text{C}$ , no LiF nominalmente puro. Este fósforo necessita de um recozimento a  $550^{\circ}\text{C}$  durante 15 min<sup>(33)</sup> para que todos os seus centros de cor sejam destruídos. Espera-se que o mesmo aconteça com o LiF dopado, embora este possua outros centros de cor além daqueles encontrados no LiF puro, por causa das impurezas.

Na realidade, o pico observado pelo grupo de Sunta a  $395^{\circ}\text{C}$  pode ou ser o pico de  $370^{\circ}\text{C}$  observado neste trabalho ou um outro de temperatura maior, nas condições deste trabalho, que  $400^{\circ}\text{C}$ , não observado aqui. Enquanto Sunta usou razão de aquecimento durante a leitura TL de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , aqui foi usada razão de  $140^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Sabe-se que as razões de aquecimento lentas tendem a modificar a posição do pico TL nas temperaturas mais baixas; portanto, o pico de  $395^{\circ}\text{C}$  de Sunta et al. deve estar, na realidade, a uma temperatura mais alta, nas medidas deste trabalho. De qualquer forma, mostrou-se que mais do que uma entidade deve ser responsável pela TLFE.

No caso do decaimento a  $334^{\circ}\text{C}$  durante os intervalos de tempo de 0 a 10 horas, a experiência foi análoga a anterior: o TL D-100 foi irradiado com  $6.10^4\text{R}$ , recozido a  $280^{\circ}\text{C}$  durante 15 min e tratado ótico entre  $250\text{nm}$  de luz de  $250\text{nm}$  durante 5 min, induzindo assim a resposta inicial da TLFE. A seguir, foram feitas as recozimentos a  $334^{\circ}\text{C}$ , sendo cada vez a TLFE reinduzida por tratamento ótico em  $250\text{nm}$  durante 5 min.

O comportamento observado na TLFE do pico 5 em função do tempo de recozimento está apresentado na figura 4.9. Observa-se que, no início, a resposta TLFE do pico 5 caiu mais rapidamente do que após uma hora de recozimento, quando o decaimento se apresentou lento. Novamente, nota-se que o pico 5 caiu a aproximadamente 1/3 do seu valor inicial, mostrando que o recozimento a  $334^{\circ}\text{C}$  eliminou cerca de 2/3 da resposta TLFE.

Como no caso de  $280^{\circ}\text{C}$ , a curva da figura 4.9 é indicativa de que o recozimento a  $334^{\circ}\text{C}$  esvazia as armadilhas profundas das quais os portadores de carga são transferidos pela luz ultravioleta para as armadilhas rasas. Tal esvaziamento é, evidentemente, uma função do tempo de recozimento. Uma vez identificada a natureza dessas armadilhas profundas, é possível, em princípio, prever teoricamente a curva da figura 4.9. A experiência para a identificação acima, bem como o cálculo da curva de decaimento desta figura estão sendo programados no nosso laboratório.

Nesta experiência, verificou-se que o pico de  $370^{\circ}\text{C}$  foi eliminado da curva de emissão TL após o tratamento a  $334^{\circ}\text{C}$  durante 15 min, enquanto que, após a reindução da TL pela iluminação subsequente a resposta TLFE (pico 5), como já foi mencionado, só caiu a 1/3 do seu valor inicial. Este fato, de novo, sugere que a TLFE não é somente devida à transferência de cargas provenientes das armadilhas correspondentes ao pico de  $370^{\circ}\text{C}$ . Em particular, parece que cerca de 1/3 da resposta TLFE resulta de outro centro.

Por outro lado, o grupo de Sunta usou  $350^{\circ}\text{C}$  como temperatura do recozimento intermediário, em vez de  $280^{\circ}\text{C}$  deste trabalho. Considerando que o pico de  $370^{\circ}\text{C}$  observado neste trabalho tenha sido eliminado durante o recozimento a  $334^{\circ}\text{C}$ , é possível que realmente o pico de  $395^{\circ}\text{C}$  observado por eles seja o único responsável pela resposta TLFE observada no caso deles.

## 2 - Decaimento Ótico da TLFE

Neste estudo, foi usada luz não-monocromática (branca) de mercúrio, a fim de obter maior aclaramento possível.

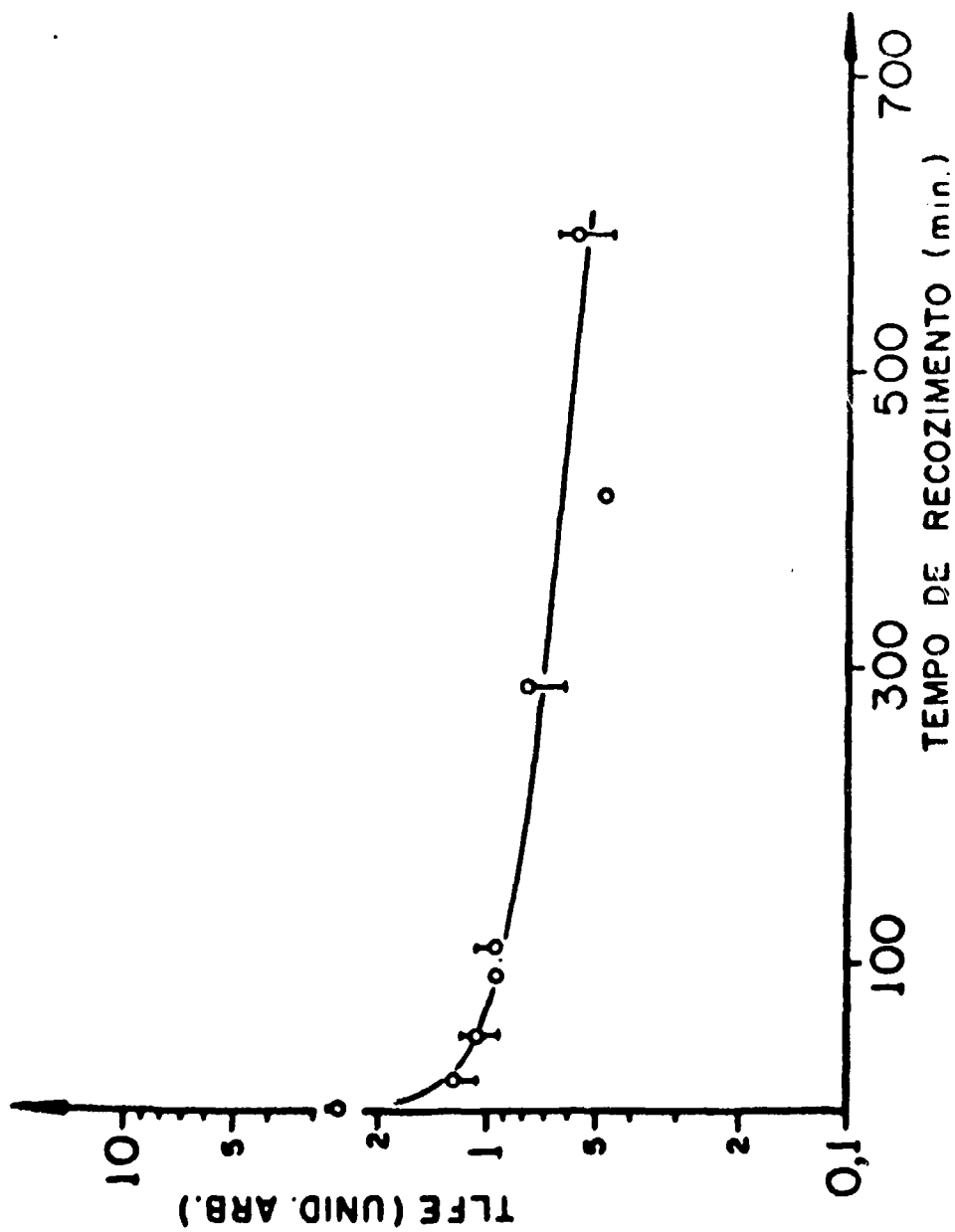


Figura 4.9 - Efeito do recozimento a  $334^{\circ}\text{C}$  na resposta TLFE do pico 5, do TLD-100, após os tratamentos de indução da TLFE.

Uma quantidade suficiente de pó de TLD-100 foi submetida, sucessivamente, às seguintes etapas:

- 1a.) irradiação com raios- $\gamma$  de  $6.10^4$  R de exposição;
- 2a.) recozimento a  $280^\circ\text{C}$  durante 15 min;
- 3a.) tratamento ótico com luz de 250 nm durante 5 min, para medir a sensibilidade inicial à luz;
- 4a.) exposição de porções diferentes de pó à luz branca de mercúrio durante intervalos de tempo diferentes entre 0 e 6 h 45 min;
- 5a.) recozimento a  $280^\circ\text{C}$  durante 15 min de cada porção de pó;
- 6a.) tratamento ótico com luz de 250 nm, durante 5 min, de cada amostra de pó.

Da 1a. à 3a. etapa, têm-se os fens constituintes da indução da resposta TLFE. A 4a. etapa descreve o processo de esvaziamento das armadilhas profundas óticamente. O recozimento subsequente descrito na 5a. etapa tem a finalidade de esvaziar as armadilhas rasas preenchidas por transferência durante a iluminação (4a. etapa), e o tratamento ótico final reinduz a TLFE para as medidas.

Na figura 4.10a, a leitura TLFE do pico 5 após esta série de tratamentos está representada graficamente em função do tempo de iluminação descrito na 4a. etapa. Também nesta figura foram representadas, em função do tempo de iluminação, as alturas dos picos de  $370^\circ\text{C}$  (TL residual) e de  $280^\circ\text{C}$  (TLFE), nas curvas b e c, respectivamente. Como se pode observar, o pico 5 caiu no início para, a seguir, apresentar um decaimento mais lento. Mas, neste caso, o pico 5 caiu a mais do que 1/3 do seu valor inicial, indicando que a iluminação está esvaziando, além das armadilhas correspondentes ao pico de  $370^\circ\text{C}$  (figura 4.10b), as de outra entidade também responsável pela resposta TLFE.

Dependendo do tempo de iluminação, o pico de  $370^\circ\text{C}$  mascara o de  $280^\circ\text{C}$ , ou este mascara o de  $370^\circ\text{C}$ , e é por esta razão que na figura 4.10 as curvas b e c não estão completas.

A fim de verificar se há proporcionalidade entre as respostas do pico 5 (TLFE) e de  $370^\circ\text{C}$  (TL), também neste estudo foram representadas graficamente as alturas de um pico em relação ao outro, para cada tempo de tratamento ótico descrito na 4a. etapa da experiência. A figura 4.11 mostra este resultado: observa-se proporcionalidade entre as duas respostas, embora novamente a reta não passe pela origem, confirmando a hipótese anterior de que o pico de  $370^\circ\text{C}$  não é o único responsável pelo fenômeno da TLFE, em contraste com a sugestão de Sunta et al.<sup>(8)</sup>.

A experiência descrita apresenta uma complicação na interpretação dos resultados, pois, pelo fato de cada amostra ter sido recozida duas vezes a  $280^\circ\text{C}$  (sendo a primeira na indução da TLFE e a segunda, entre o tratamento ótico com luz branca e a reindução da TLFE pela luz), o decaimento apresentado na figura 4.10 não representa somente decaimento devido à luz branca, mas também devido ao segundo recozimento a  $280^\circ\text{C}$ . Torna-se difícil uma normalização para o efeito térmico, porque não se sabe qual parte da curva da figura 4.7b seria apropriada usar após o tratamento ótico. Mesmo assim, as conclusões tiradas da figura 4.11 são válidas, embora as variações na altura do pico de  $370^\circ\text{C}$  sejam devidas à combinação de tratamento térmico e ótico. A outra entidade (talvez um pico de temperatura maior) parece ser só alterada pela luz nesta experiência.

### IV.3 – Aplicação da TLFE na Dosimetria de Altas Exposições

Nesta parte foi investigada a possibilidade de se medirem altas exposições (acima de  $10^4$  R), usando a TLFE, para os fósforos: TLD-100, LiF puro e  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ .



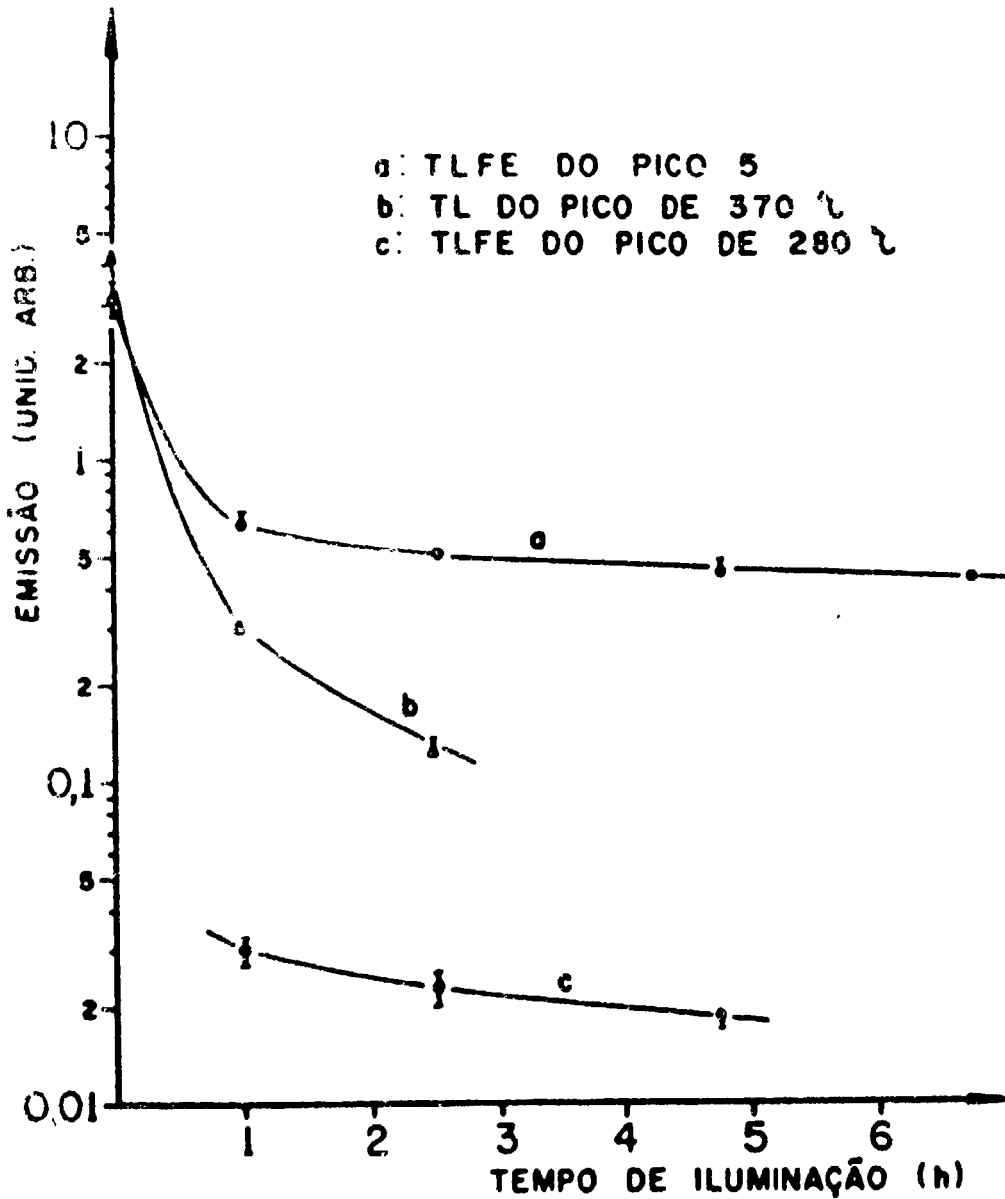


Figura 4.10 - Efeito da iluminação (luz não-monocromática) na resposta TL e TLFE, do TLD-100, após os tratamentos de indução de TLFE.

(a) TLFE do pico 5.

(b) TL do pico de 370°C.

(c) TLFE do pico de 280°C.

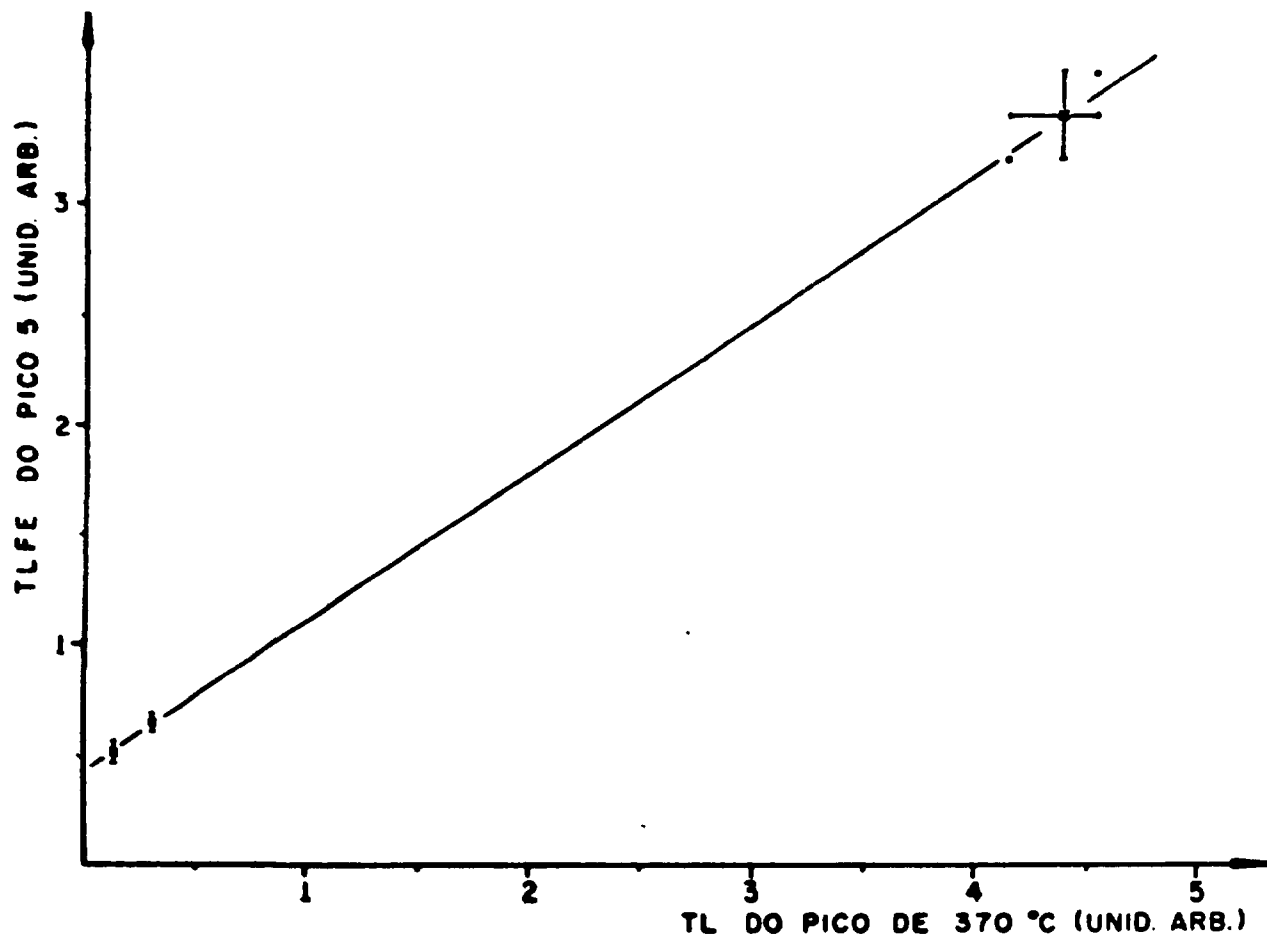


Figura 4.11 - Resposta TLFE do pico 5, do TLD-100, em função da resposta TL do pico de 370°C, para cada intervalo de tempo de iluminação (luz não-monocromática).

### IV.3a – TLD-100

Na seção IV.1 viu-se que este fósforo apresenta uma resposta TLFE em função da exposição prévia (figura 4.3a) que mostrou nas altas exposições uma saturação a cerca de  $3 \cdot 10^5$  R; portanto, o TLD-100 não serve para a dosimetria de altas exposições, usando esta técnica.

### IV.3b – LiF Puro

Sabe-se que as bandas de absorção F, M, R e N são devidas a centros intrínsecos, isto é, não dependem de impurezas e que, no LiF sem dopagem, crescem em função da exposição. Estas bandas já têm sido usadas na dosimetria de altas exposições, medindo-se as alturas primeiro da banda M, depois R e N, evitando-se, assim, problemas de saturação<sup>(33)</sup>.

Se a armadilha profunda na TLFE for um centro intrínseco, espera-se que a TLFE também cresça em função da exposição, enquanto as cargas transferidas não preencherem todas as armadilhas rasas. Foi, então, medida a TLFE do LiF puro, esperando-se evitar a saturação.

Constatou-se que o crescimento da altura da banda F em função da exposição segue uma lei de potência do tipo  $\alpha_F \sim aR^{2/3}$ , até pelo menos  $3 \cdot 10^7$  R para os raios-X utilizados, como se pode observar na figura 4.12.

A fim de medir a TLFE, várias amostras de LiF puro em pó foram irradiadas no intervalo de  $3 \cdot 10^7$  a  $10^7$  R e recozidas a  $160^\circ\text{C}$  durante 20 min para esvaziar as armadilhas TL rasas, já que o pico de emissão TL principal ocorre neste caso a cerca de  $120^\circ\text{C}$ . As amostras foram, em seguida, expostas à luz monocromática de 250 nm durante 5 min, esperando que ocorresse transferência dos centros F na TLFE. A figura 4.13a mostra a resposta TLFE em função da exposição prévia. Pode-se verificar que, exceto para as exposições inferiores a  $10^3$  R, a resposta não cresce em função da exposição com a potência 2/3, isto é, não segue o crescimento da banda F, vindo a saturar a cerca de  $3 \cdot 10^3$  R.

Se o número de centros F pudesse ser reduzido de uma maneira controlada, a fim de diminuir a AO, sem perder a proporcionalidade com a exposição prévia, a TLFE ainda poderia ser útil nas medidas de altas exposições, desde que a saturação pudesse ser do tipo ótico. (No fim deste Capítulo, serão vistas algumas considerações sobre a saturação da resposta TLFE).

A figura 4.13b mostra o efeito de um recozimento intermediário a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas ao invés de  $160^\circ\text{C}$  durante 20 min. Neste caso, observa-se que a resposta TLFE segue a potência 2/3, como no caso do crescimento da banda F, até exposições da ordem de  $3,5 \cdot 10^3$  R. Entretanto, ainda os efeitos de saturação permaneceram ( $\sim 3 \cdot 10^4$  R). Portanto, este fósforo também não serve para a dosimetria de altas exposições, usando a técnica da TLFE. Esta experiência também indica que a transferência ótica ou não se dá dos centros F para as armadilhas rasas, ou a saturação se deve à falta de uma configuração espacial conveniente das armadilhas envolvidas no processo da TLFE (fim deste Capítulo).

### IV.3c – $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

Finalmente, também foi estudada a utilidade do  $\text{CaSO}_4$ , dopado com Dy, usando-se a técnica da TLFE nas altas exposições.

As amostras deste material foram irradiadas com exposições entre  $10^3$  e  $1,3 \cdot 10^7$  R, recozidas a  $280^\circ\text{C}$  durante 15 min e tratadas com luz de 250 nm durante 5 min.

A figura 4.14a mostra a resposta TL em função da exposição, observando-se linearidade até cerca de  $10^4$  R onde a resposta se torna ligeiramente supralinear e satura-se e seguir. A figura 4.14b representa a resposta TLFE em função da exposição prévia: neste caso, observa-se sublinearidade sem ocorrência de saturação até  $1,3 \cdot 10^7$  R.

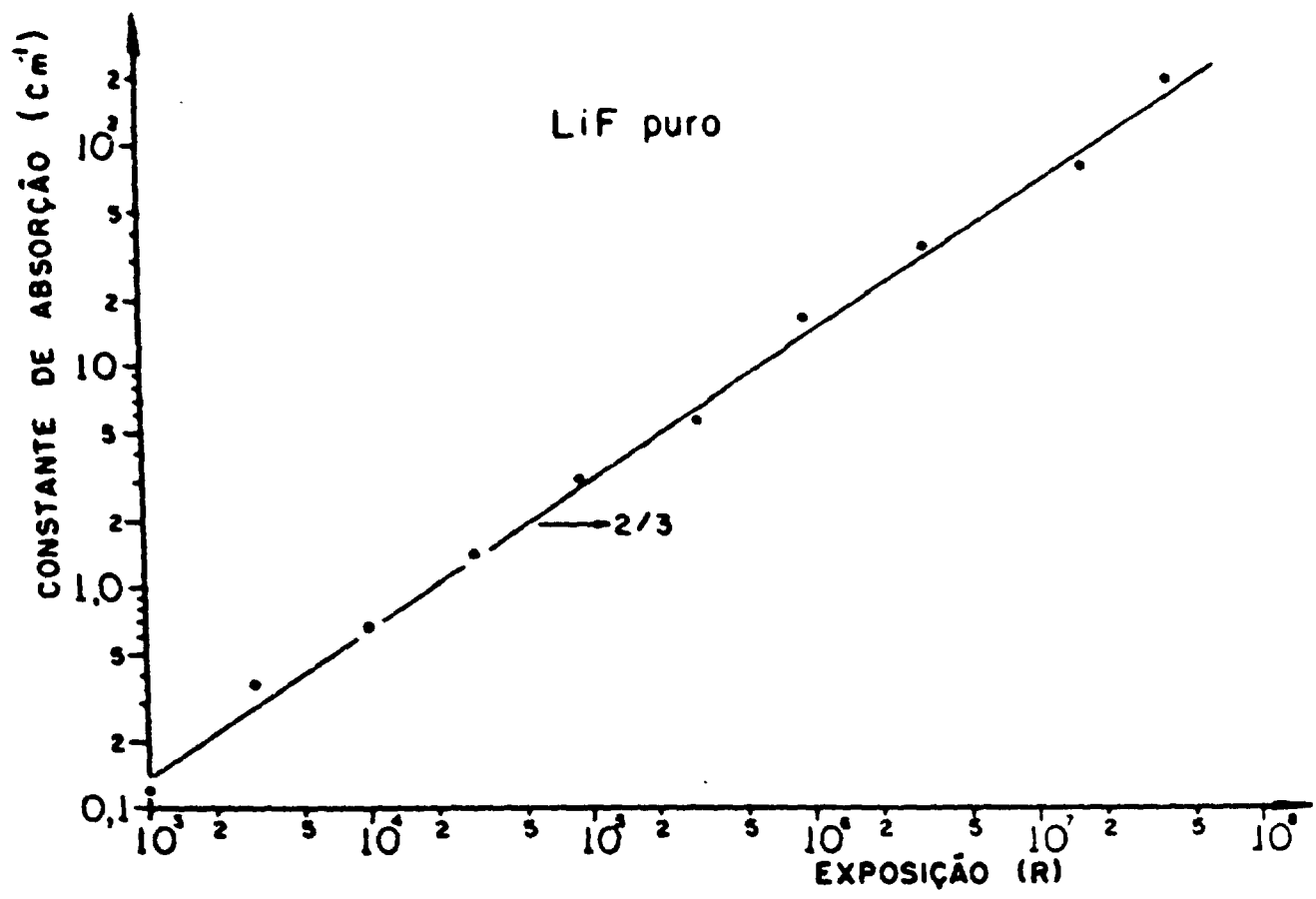


Figura 4.12 - Crescimento da banda F, do LiF puro, em função da exposição à radiação-X.

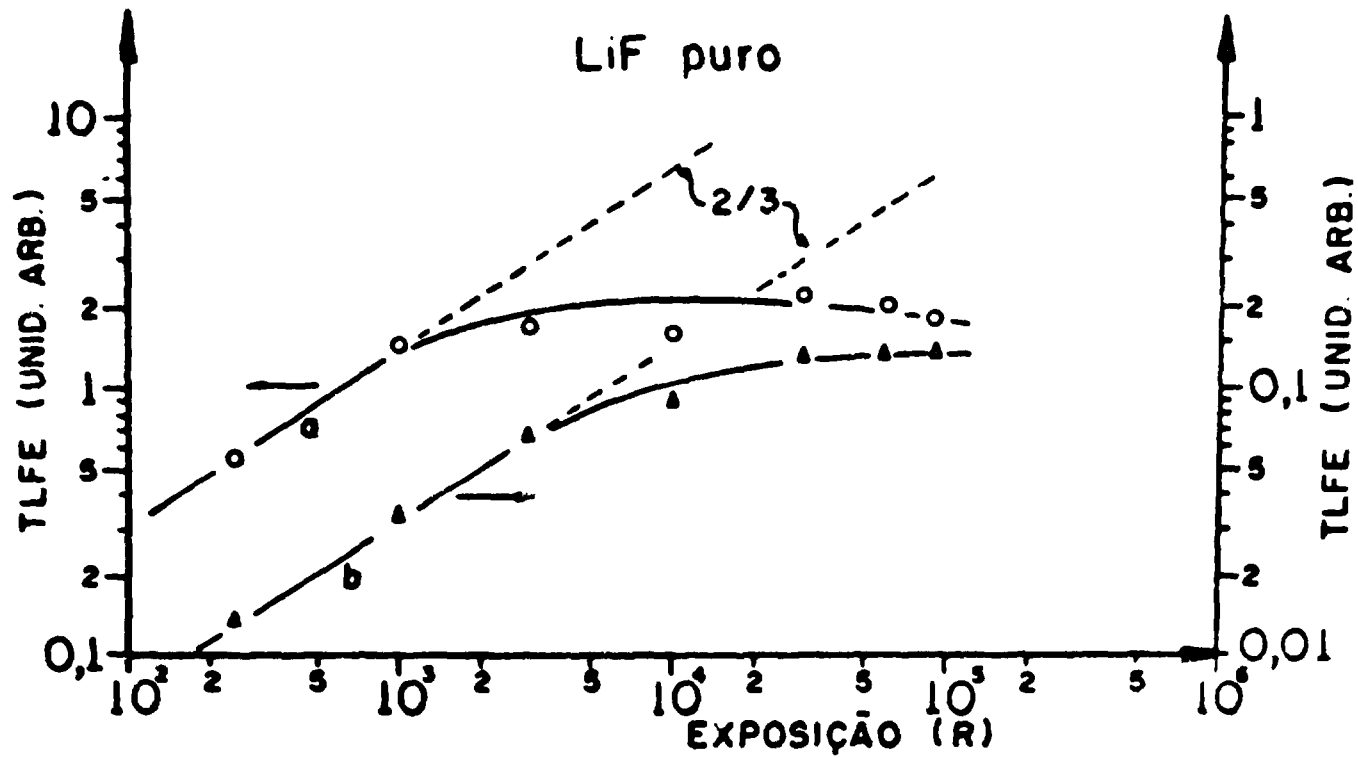


Figura 4.13 - Resposta TLFE do pico principal, do LiF puro, em função da exposição à radiação-X.  
 (a) recozimento intermediário a 160°C durante 20 minutos.  
 (b) recozimento intermediário a 400°C durante 2 horas.

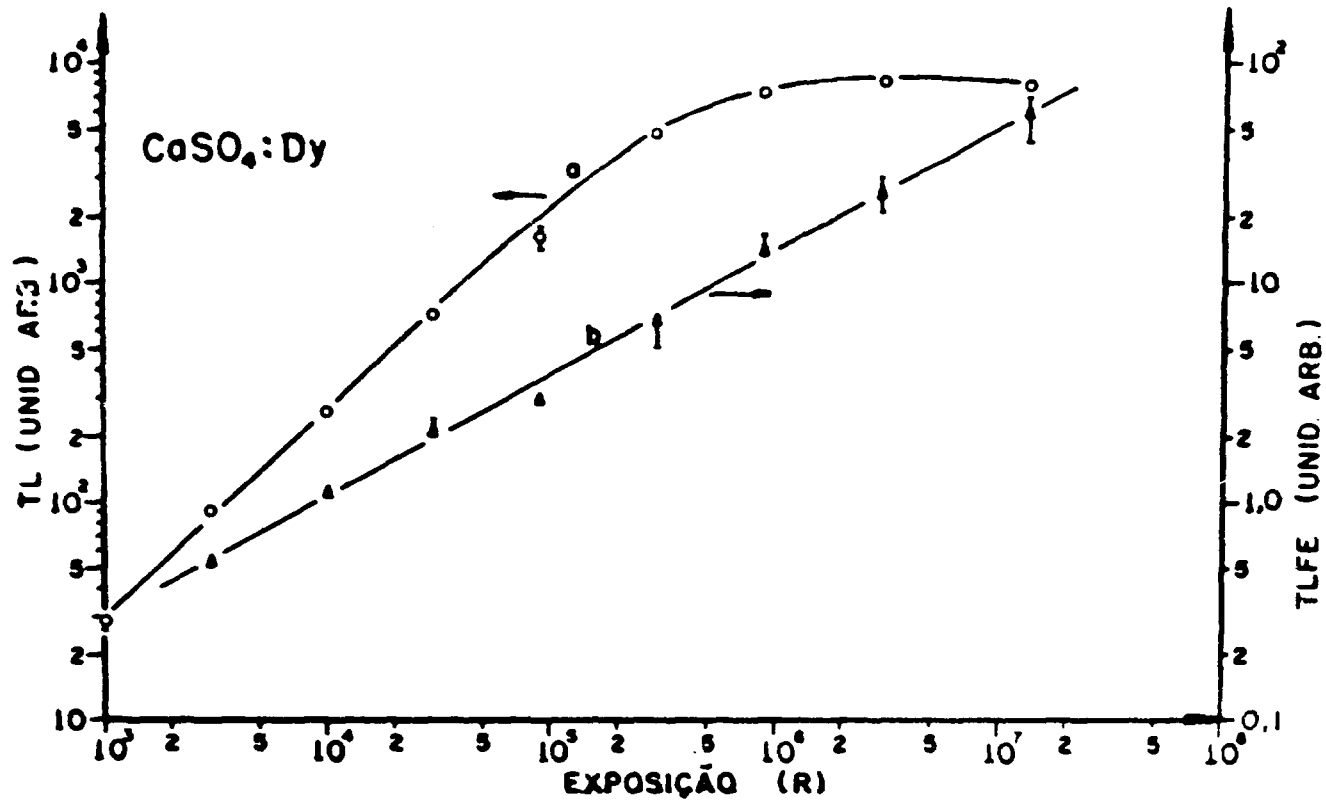


Figura 4.14 - Respostas TL radio e fotoestimuladas do pico principal, do CaSO<sub>4</sub>:Dy, em função da exposição prévia à radiação-X.  
 (a) TL  
 (b) TLFE

O mesmo tipo de estudo foi também feito por Mami e Higashimura<sup>(48)</sup>, mas o crescimento da TLFE do  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Tm}$  no caso deles apresentou comportamento diferente do presente trabalho: o crescimento foi bem mais lento. O fato de ter sido usado neste caso um recozimento intermediário a  $350^\circ\text{C}$ , em vez de  $280^\circ\text{C}$  usado aqui, pode explicar esta diferença no crescimento da resposta TLFE da seguinte maneira: quanto mais alta a temperatura do recozimento, maior número de armadilhas profundas responsáveis pela TLFE será esvaziado, menor número de elétrons será transferido pela luz às armadilhas rasas e, portanto, menor será a resposta TLFE.

Em conclusão, dos três fósforos aqui estudados o  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$  foi o mais indicado para a dosimetria de altas exposições, usando a técnica da TLFE.

Tendo ocorrido saturação na resposta TLFE, tanto no caso do TLD 100 como no do LiF puro, em função da exposição prévia, como já mencionado, três hipóteses simples foram levantadas, visando a explicar tal fato:

1) Poderia ocorrer a saturação das armadilhas rasas.

Isto significaria que, quando o fósforo TLD 100 foi exposto a  $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ R}$ , recozido a  $280^\circ\text{C}$  ou  $330^\circ\text{C}$  durante 15 min e exposto à luz, as armadilhas rasas ficariam todas preenchidas, de modo que, aumentando a exposição, não se teria uma resposta TLFE maior que antes. Tal possibilidade foi eliminada pelo resultado de uma experiência onde o aclarecimento total utilizado foi 10 vezes menor do que o usual, no caso do recozimento a  $330^\circ\text{C}$ . Neste caso, esperava-se que um número 10 vezes menor de armadilhas rasas fossem preenchidas pela luz, e assim eliminaria-se a saturação. A resposta TLFE, todavia, apresentou o mesmo comportamento, ou seja, saturou, apenas, seu valor numérico foi aproximadamente 10 vezes mais baixo.

2) Poderia ocorrer uma saturação das armadilhas profundas.

Na ocasião da exposição de  $2 \cdot 10^5 \text{ R}$  no TLD 100, as armadilhas profundas, estando todas preenchidas, já não capturam mais elétrons, quando se aumenta a exposição. Desta forma, o mesmo número de elétrons é transferido para as armadilhas rasas, nas exposições acima de  $10^5 \text{ R}$ , assim ocorrendo a saturação da resposta TLFE. Entretanto, esta hipótese foi eliminada, porque, como se verá no Capítulo V, V.2b, o pico em  $370^\circ\text{C}$  (cujos centros correspondentes foram considerados parcialmente responsáveis pela TLFE) não satura em  $2 \cdot 10^5 \text{ R}$ , como a resposta TLFE.

3) Poderia ocorrer uma saturação do tipo ótico.

Sabe-se, como foi mostrado por Smakula<sup>(22)</sup>, que a concentração de centros de cor é proporcional à constante de absorção ótica ( $\alpha$ ), como foi visto no Capítulo I. Por outro lado, o modelo explicativo da TLFE, descrito no Capítulo I, postula que a TLFE é proporcional ao número de centros de cor excitados, que é, por sua vez, igual ao número de fótons absorvidos.

O número de fótons transmitidos, que é proporcional à intensidade da luz transmitida, pode ser expresso, a menos de uma constante, por:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \text{ onde } x \text{ é o caminho percorrido pela luz dentro do cristal.}$$

O número de fótons absorvidos será então dado por

$$A = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\alpha x})$$

Expandindo em série de potências para valores pequenos de  $\alpha x$ , tem-se

$$A = I_0 (\alpha x - \frac{(\alpha x)^2}{2} + \dots)$$

$$TLFE = BI_0 (\alpha x - \frac{(\alpha x)^2}{2} + \dots)$$

Portanto, a resposta TLFE será linear, em função da constante de absorção ótica  $\alpha$ , somente quando  $\alpha x \ll 1$ . Por exemplo, a expressão retida é linear dentro de 5%, para  $\alpha x \approx 0,1$ , ou seja, densidade ótica da ordem de 0,04 (considera-se, neste caso, o diâmetro médio dos grãos como caminho ótico da luz dentro do cristal). Nesse caso, a TLFE será proporcional à concentração de centros semente enquanto  $\alpha x$  for menor ou da ordem de 0,04.

O mesmo fato pode ser explicado de outra forma, suponha-se que 100 fótons incidem sobre o fósforo. Enquanto a exposição prévia for baixa, poucos centros de cor, profundos, serão preenchidos e, assim,  $\alpha$  será pequeno. Dessa forma, haverá proporcionalidade entre o número de fótons absorvidos e a exposição prévia. Se para uma dada exposição houver um fóton absorvido, dobrando-se a exposição, haverá dois fótons absorvidos. Em uma exposição prévia elevada, por outro lado, o valor de  $\alpha$  torna-se grande. Considera-se que de 100 fótons incidentes 99 serão absorvidos. Aumentando-se mais a exposição, apenas mais um fóton poderá ser absorvido. Daí em diante, o fósforo torna-se opaco para qualquer aumento de exposição e, portanto, de número de centros de cor preenchidos, todos os fótons incidentes serão absorvidos. Como consequência, não haverá aumento na resposta TLFE, explicando-se, dessa forma, a saturação da curva da resposta TLFE, em função da exposição prévia.

Tentou-se, em seguida, ajustar a curva de resposta TLFE do TLD 100 em função da exposição prévia, utilizando-se a relação já vista:

$$TLFE = BI_0 (1 - e^{-\alpha x})$$

Considerou-se  $x$  como o tamanho médio de um grão (0,325  $\mu$ m) e que  $\alpha$  cresce linearmente com a exposição (27,49),  $\alpha = kR$ . Calculou-se, assim, a curva da resposta TLFE em função da exposição prévia, a menos de uma constante, como pode ser visto na figura 4.15.

Esta curva, comparada com a obtida experimentalmente (figura 4.3b), apresentou a mesma forma, com exceção do ponto correspondente a  $9 \cdot 10^4$  R, da figura experimental. Todavia, não se ajustou quanto à abscissa; a curva teórica apresenta saturação em  $\approx 1,5 \cdot 10^5$  R, enquanto que na figura experimental a saturação ocorre por volta de  $2 \cdot 10^5$  R. Tal fato mostra que uma saturação ótica ocorre para exposições maiores do que a observada.

A resposta TLFE do LiF puro em função da exposição prévia, estudada na parte de dosimetria de altas exposições, também apresentou saturação. Nesse caso, foi também determinada teoricamente a resposta TLFE em função da exposição prévia, considerando-se agora que  $\alpha$  cresce em função da referida exposição com potência 2/3, como se verificou experimentalmente para a banda F. A figura 4.16 mostra o resultado obtido.

Esta curva novamente se ajustou quanto à forma, à curva experimental do LiF puro (figura 4.14b), mas não concordou quanto à coordenada da exposição. Enquanto que na figura experimental a saturação ocorre a cerca de  $3 \cdot 10^4$  R, na teórica aparece em  $3 \cdot 10^3$  R.



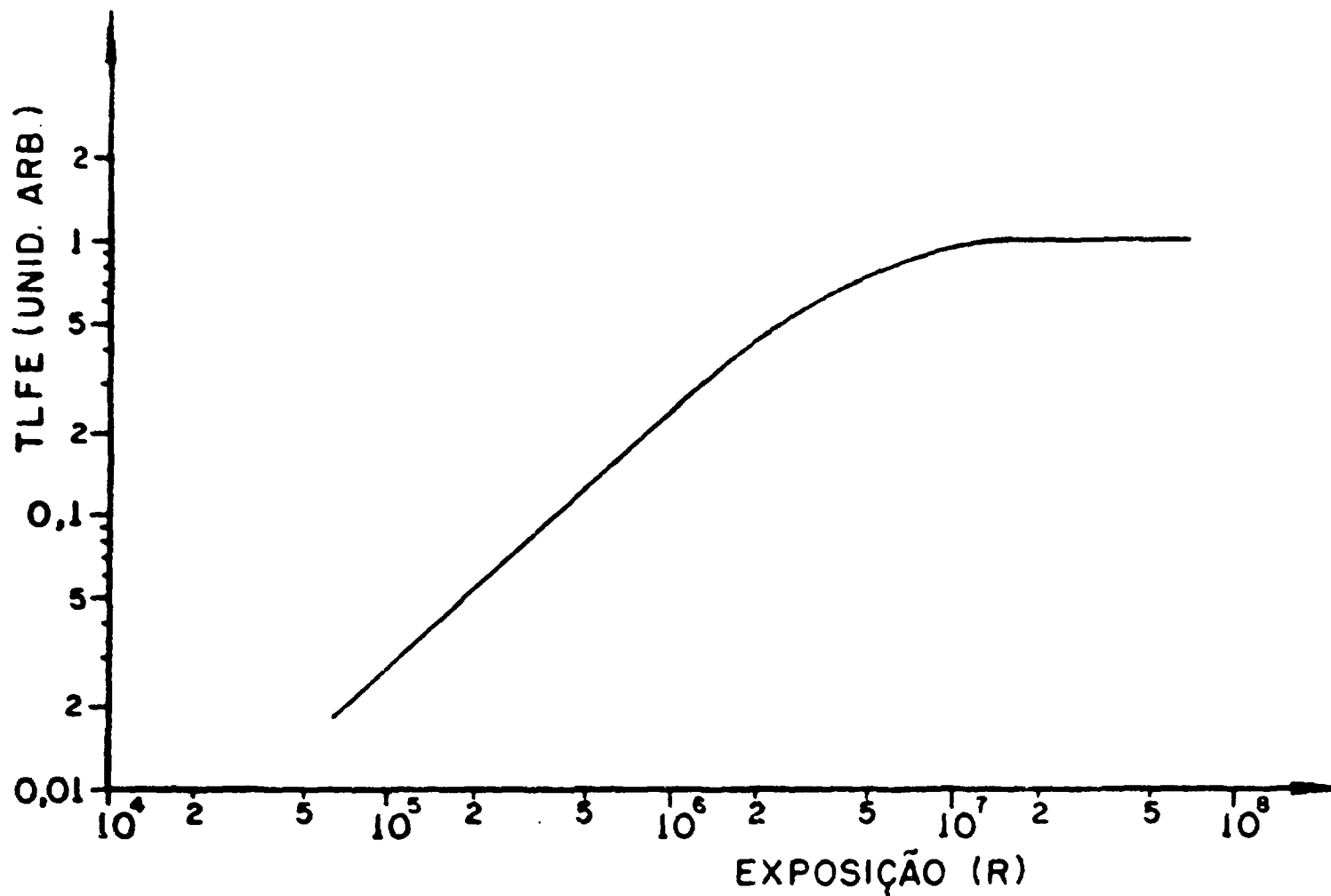


Figura 4.15 - Curva teórica da resposta TLFE em função da exposição prévia, do TLD-100, determinada a partir da expressão:  $TLFE = B(1 - e^{-\alpha x})$ , onde  $\alpha$  é uma função linear da exposição.

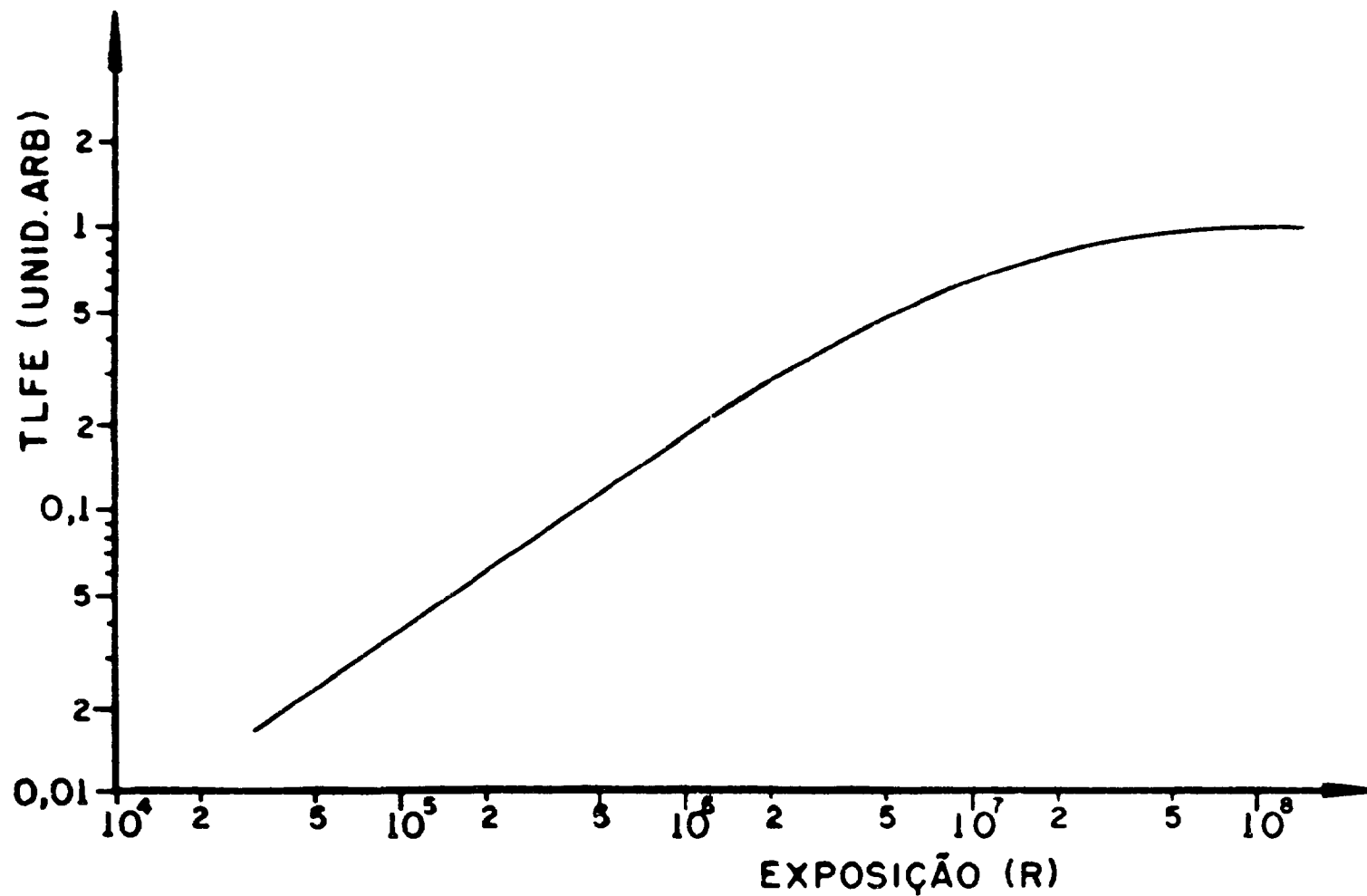


Figura 4.16 - Curva teórica da resposta TLFE em função da exposição prévia, do LiF puro, determinada a partir da expressão:  $TLFE = B(1 - e^{-\alpha R})$ , onde  $\alpha = a R^{2/3}$ , isto é,  $\alpha$  cresce com potência 2/3 em função da exposição.

Portanto, dificilmente a saturação pode ser explicada por esta terceira possibilidade (saturação ótica).

Conclui-se, então, que nenhuma das três hipóteses simples explica a saturação observada. Assim como a supralinearidade, também esta saturação pode ser devida a um fenômeno dependente do processo da luminescência. Poderia ocorrer falta de uma configuração espacial conveniente das armadilhas envolvidas no processo da TLFE, ou seja, as profundas, as rasas e os centros luminescentes. Isto significa que se as armadilhas profundas estiverem localizadas espacialmente distantes das rasas, os processos de transferência ótica têm menor probabilidade de ocorrer do que quando estiverem próximas. Esta hipótese é razoável, já que a luz emitida na TL<sup>(13)</sup> é supostamente devida à recombinação de elétrons com centros luminescentes localizados de preferência próximos às armadilhas rasas preenchidas, que são esvaziadas durante a leitura.

## V – SENSIBILIZAÇÃO E SUPRALINEARIDADE DO TLD-100

Neste Capítulo, descreve-se, inicialmente, a experiência realizada visando a verificar uma possível ocorrência de sensibilização na absorção ótica do TLD-100. O decréscimo da sensibilidade dos picos de emissão TL de 280°C, 370°C e da banda Z<sub>1</sub>, devido a recozimentos isotérmicos e iluminações, foi medido tentando-se correlacioná-lo com a sensibilização TL do fósforo. Além disso, mostra-se a influência do recozimento de 15 min a 280°C no processo de sensibilização do TLD-100.

### V.1 – Teste dos Modelos de Sensibilização

Os modelos explicativos dos fenômenos de sensibilização e supralinearidade, como já foi visto no Capítulo I, podem ser agrupados em<sup>(13)</sup>:

- 1) os que prevêem que o aumento da sensibilidade se deve a um acréscimo no número de cargas capturadas nas armadilhas em consideração, usualmente rasas;
- 2) os que prevêem que o aumento da sensibilidade se origina de um acréscimo na eficiência da luminescência, isto é, os elétrons têm maior probabilidade de produzir fótons quando liberados durante uma leitura TL.

O primeiro grupo de mecanismos supõe que o processo do acréscimo no número de centros ocorre por ocasião da irradiação, podendo assim este aumento ser detectado por absorção ótica. No segundo caso, tal não seria possível, pois não haveria maior número de cargas capturadas nas armadilhas.

O grupo de modelos que prevê, no TLD-100, um aumento no número de elétrons capturados pelas armadilhas rasas, neste caso, 5, pressupõe também uma sensibilização na absorção ótica da banda de 310 nm, que é a banda relacionada com os centros 5 neste fósforo, como já foi mencionado anteriormente.

O segundo grupo, prevendo uma mudança na eficiência luminescente, pressupõe que, após o tratamento sensibilizante, não deve ocorrer variação na AO da banda de 310 nm em relação à AO da mesma banda de uma amostra não sensibilizada, pois não foi preenchido um número maior de armadilhas 5 por unidade de exposição (R). Cada centro tem maior probabilidade de produzir fótons, sendo este fato apenas detectado na TL e não na AO.

Com o objetivo de esclarecer a possível ocorrência de sensibilização na AO, isto é, aumento no número de elétrons armadilhados, a seguinte experiência foi realizada, para comparar as alturas da banda de 310 nm antes e depois de um tratamento sensibilizante.

A experiência seguinte, após o recozimento, consistiu a 300 °C durante uma hora, as etapas:

- 1a) irradiação do TL D 100 com  $3 \cdot 10^4$  R (raios  $\gamma$ ) seguida de recozimento a 100 °C durante 30 min, sendo então feita a medida da AO;
- 2a) irradiação com  $3 \cdot 10^4$  R (raios  $\gamma$ ) seguida de recozimento a 280 °C durante 15 min, o que constituirá o tratamento sensibilizante;
- 3a) irradiação com  $3 \cdot 10^4$  R (raios  $\gamma$ ) seguida de recozimento a 100 °C durante 30 min, sendo então feita novamente a medida da AO.

O recozimento a 100 °C tanto da 1a como da 3a etapa, como visto no Capítulo III, afim de causar um aumento na banda de 310 nm, alinha do espectro de AO a banda de 380 nm, cuja presença influi na medida da altura da banda de 310 nm.

A comparação entre as medidas de TL da 1a e da 3a etapas, sendo uma antes e a outra depois do tratamento, permitiu verificar a influência da banda de 310 nm, dentro dos erros experimentais. De fato, foram observados em ambos os casos erros devidos aos ruidos do espectrofotômetro, e considerando-se os valores máximos possíveis, pode-se observar-se um aumento da altura da banda de 310 nm de um fator de 10, isto é, de 10% do total. Por outro lado, o aumento da sensibilidade detectado na TL quando se passa de um tratamento a 280 °C de pelo menos um fator 5<sup>(32)</sup>, mostrando assim a grande influência exercida na AO e TL.

Como se vê, não tem-se aqui o grupo de máximos não explica totalmente o fenômeno da sensibilização (decentramento da distribuição) do TL D 100. Isto mostra que o aumento da sensibilidade se dá pela mudança da distribuição da fluorescência e não no número de armadilhas TL preenchidas.

11 - *Contribuição da sensibilidade a 280 °C para a sensibilidade a 100 °C*

## V.2 - Armadilhas Profundas

Como se sabe, nesta parte dos estudos tem-se e ótimos de algumas armadilhas profundas, a fim de verificar a possibilidade de se tratar delas a responsável pelos fenômenos de sensibilização e supraluminescência em TL. Estudando-se os centros responsáveis pela TLFE, os picos de emissão TL de alta temperatura são TL<sub>1</sub>, TL<sub>2</sub> e a TL<sub>3</sub> (2).

### V.2a - Centros Profundos Responsáveis pela TLFE

Para verificar a possível influência de uma iluminação na sensibilização do TL D 100, foi realizada uma experiência que consistiu das seguintes etapas:

- 1a) irradiação do TL D 100 em pó com o  $4 \cdot 10^4$  R (raios  $\gamma$ ) e recozimento a 280 °C durante 15 min (tratamento sensibilizante);
- 2a) tratamento ótico com luz não monocromática de mercúrio durante intervalos de tempo de 0 a 6 (1, 4) min;
- 3a) recozimento a 280 °C durante 15 min, seguida da irradiação com  $117$  R (raios  $\gamma$ ).

A porção da história não iluminada, ou seja a correspondente a tempo zero de iluminação da 2a etapa, foi submetida em todas as experiências de sensibilização, com exceção do segundo recozimento a 280 °C durante 15 min. Lembra-se que a taxa de TL sensibilizada no TL D 100, mostra, em geral, de uma sensibilidade elevada, seguida por recozimento a 280 °C.

a 280°C durante 15 min. Lembre-se que o tratamento sensibilizante no TLD-100 consta, em geral, de uma exposição elevada, seguida por recozimento a 280°C durante 15 min. O fator de sensibilização<sup>8</sup> observado para tal amostra, quando exposta a 117R da radiação- $\gamma$ , foi  $\sim 4,8$ .

Na figura 5.1 estão representadas graficamente as respostas TL a 117R das amostras submetidas aos tratamentos descritos, em função do tempo de exposição à luz de mercúrio (2a. etapa). Observa-se uma resposta praticamente constante, indicando que a iluminação não afetou a sensibilização da amostra. Pode-se, assim, sugerir que as entidades (ou configuração) responsáveis pela sensibilização não destruídas opticamente.

O resultado dessa experiência vem também demonstrar que os centros profundos responsáveis pela TLFE não são os que competem com os centros de luminescência, durante a leitura TL, neste caso, ou seja, os responsáveis pela sensibilização do TLD-100.

De fato, a exposição inicial de  $6 \cdot 10^4$ R a que o fósforo foi submetido preencheu parcialmente suas armadilhas rasas e profundas. O recozimento a 280°C durante 15 min esvaziou as armadilhas rasas. Assim, a iluminação subsequente transferiu as cargas das armadilhas profundas para as rasas (assim como para os centros de luminescência), deixando as profundas mais vazias. O segundo recozimento a 280°C novamente esvaziou as armadilhas rasas, que foram a seguir preenchidas pela exposição teste de 117R. Durante a leitura TL, os elétrons, liberados das armadilhas rasas, encontram então maior número de armadilhas profundas vazias. Se estas competissem com os centros de luminescência, a resposta TL decresceria como função do tempo de iluminação, fato que não foi observado experimentalmente.

Cumpra lembrar que a resposta TLFE decresceu com o aumento do tempo de exposição à luz monocromática (Capítulo IV, figura 4.10), comportamento diverso do observado para a resposta TL sensibilizada.

Numa tentativa preliminar de influenciar a sensibilização opticamente, a experiência acima descrita foi realizada, utilizando-se diferentes exposições sensibilizantes (de  $10^3$  a  $3 \cdot 10^4$ R), exposição à luz de 250 nm durante 9 horas, como iluminação intermediária, e exposições testes de 117R. Observou-se também, neste caso, que a iluminação não influenciou na sensibilidade TL do fósforo.

## V.2b - Picos de Emissão TL de Alta Temperatura

Foram estudados, no presente trabalho, os picos de emissão TL que ocorrem às temperaturas de 280°C e 370°C, quando se utiliza, durante a leitura TL, uma razão de aquecimento igual a 140°C/min. Os picos de emissão TL do TLD-100 que ocorrem entre 250 e 400°C têm sido estudados por vários autores (B.43-49;50,51).

Nota-se que, para exposições superiores a 300R, o pico de 280°C mascara o pico de 370°C de tal modo que, após a irradiação, só é possível distinguir o pico de 280°C, além dos picos normais do fósforo. Tal fato está ilustrado na figura 5.2, após o fósforo ter recebido 500R da radiação-X.

Para se observar, então, o pico de 370°C isolado, após uma irradiação, basta recozer-se o fósforo a 280°C durante 15 min após a exposição. Este tratamento elimina da curva de emissão TL os picos 1, 2, 3, 4, 5 e o de 280°C.

<sup>8</sup> Por fator de sensibilização entende-se a razão das sensibilidades TL de um fósforo, medidas antes e depois do tratamento sensibilizante.

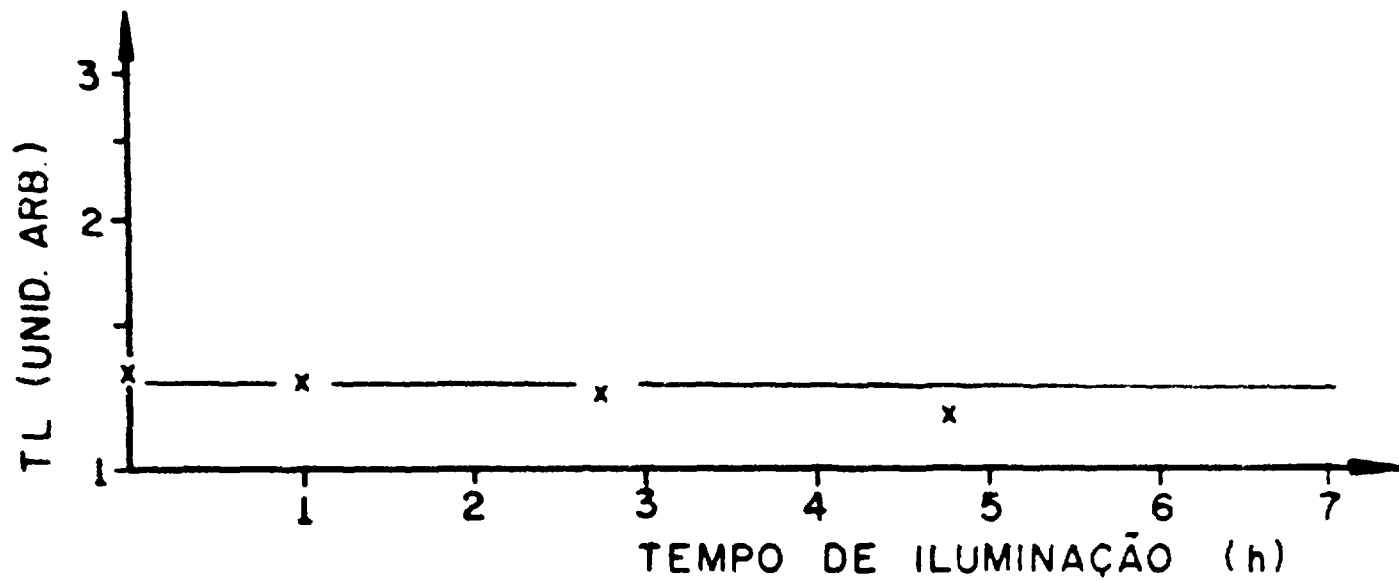


Figura 5.1 - Influência da iluminação (luz não-monocromática) na sensibilização do pico 5 do TLD-100: resposta TL em função do tempo de iluminação

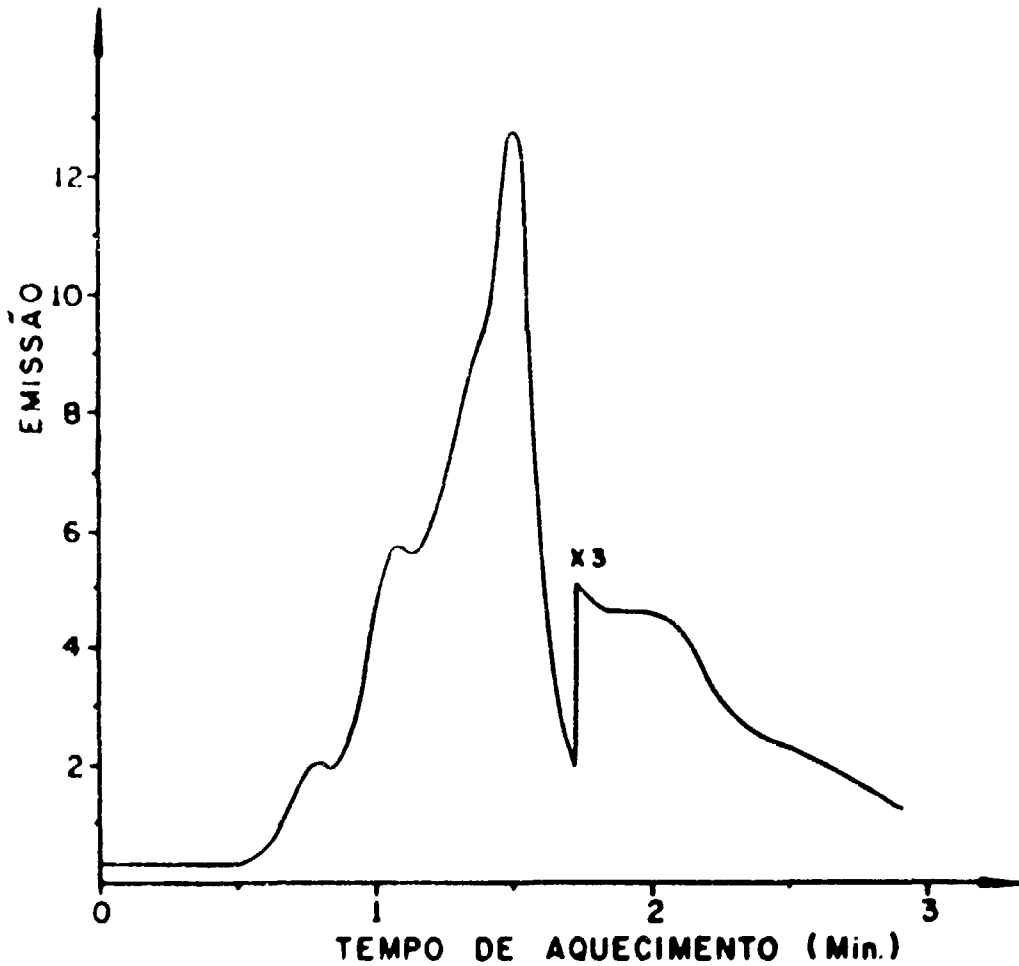


Figura 6.2 - Curva de emissão, do TLD-100, após a irradiação com 500R (raios-X), tendo a leitura TL sido feita até cerca de 400°C.  
Razão de aquecimento: 140°C/min.

A figura 5.3 mostra o efeito, na curva de emissão, do recozimento a 286°C durante 15 min, após uma irradiação com 10<sup>4</sup> R (raios X) do fósforo. A leitura TL feita após estes tratamentos mostra apenas o pico de 370°C.

De forma análoga, para melhor evidenciar o pico de 280°C, foi suficiente submeter a amostra irradiada a um recozimento a 175°C durante 30 min. A figura 5.4 mostra a curva de emissão do TLD 100, previamente exposto a 10<sup>4</sup> R (raios X).

Usando-se as técnicas acima descritas, foram medidas as respostas TL dos picos 5, de 280°C e de 370°C à exposição à radiação X, o resultado encontra-se representado graficamente na figura 5.5.

Observa-se que, inicialmente, a altura do pico de 280°C (observado após o recozimento a 175°C) é menor do que a do pico 5. Para exposições da ordem de 10<sup>4</sup> R, nota-se que o pico de 280°C se aproxima, em altura, do pico 5. O pico de 370°C (medido após o recozimento a 286°C) também continua crescendo após o pico 5 haver saturado.

O crescimento do pico de 280°C (bem como do pico 5), em função da exposição, concorda com os resultados de outros autores<sup>(8,49,51)</sup>. Cumpre lembrar que a resposta e a supralinearidade do pico de 280°C variam com o LET da irradiação. (LET é a energia absorvida, por unidade de distância, num certo material "Linear energy transfer")

Foram estudados, a seguir, os decréscimos dos picos de 280°C e de 370°C do fósforo devidos aos recozimentos a 117, 200, 230, 250 e 280°C.

Após uma exposição de 4.10<sup>4</sup> R da radiação  $\gamma$ , o TLD-100 em pó foi submetido a recozimentos de diversos tempos e temperaturas acima referidos. A resposta TL, medida após esses tratamentos, pode ser vista na figura 5.6.

Observa-se que o pico de 280°C é destruído lentamente pelos recozimentos a 177, 200 e 230°C (curvas a, b, c). O recozimento a 250°C elimina esse pico da curva de emissão, revelando, então, o de 370°C. O decréscimo da altura deste último, em função do tempo de recozimento a 250°C, pode ser visto na figura 5.6d. A curva e mostra o decaimento, ainda deste pico, devido aos recozimentos a 280°C. Verifica-se que esse pico é relativamente inável naquelas temperaturas.

Comparando-se o decréscimo da sensibilidade, devido a recozimentos a 280°C, observado por Wilson et al.<sup>(52)</sup>, com o do pico de 370°C, medido neste trabalho, nota-se que são diferentes; o pico de 370°C decai mais rapidamente do que a sensibilização quando o fósforo é recozido a 280°C durante vários intervalos de tempo.

Cumpre lembrar, como foi descrito no Capítulo IV, que o pico de 370°C apresentou resposta TL decrescente em função do tempo de iluminação (figura 4.10b), e que a sensibilidade, entretanto, não foi destruída por tal iluminação (figura 5.1).

Esses fatos vêm mostrar que, dificilmente, a sensibilização e o pico de emissão TL de 370°C se correlacionam.

Por outro lado, viu-se que a resposta TLFE depende de, pelo menos, duas entidades (centros profundos), sendo os centros correspondentes ao pico de 370°C uma delas. A segunda entidade, ou seja, um tipo de centro mais profundo que aquele do pico de 370°C, poderia ser responsável pela supralinearidade e sensibilização. De fato, Sonta et al.<sup>(8)</sup> têm atribuído esses fenômenos aos centros correspondentes a um pico que aparece a 395°C, quando a leitura TL é feita com razão de aquecimento 20°C/min. Tal pico, por eles observado, não é eliminado da curva de emissão de uma amostra pré-recozida a 350°C durante uma hora. Mas, se a segunda entidade responsável pela TLFE, do presente trabalho, for este tipo de centro, há evidências de que ele não é responsável pela sensibilização e supralinearidade, devido às seguintes razões. Este tipo de centro é estável a 280°C e 334°C (figuras 4.7 e



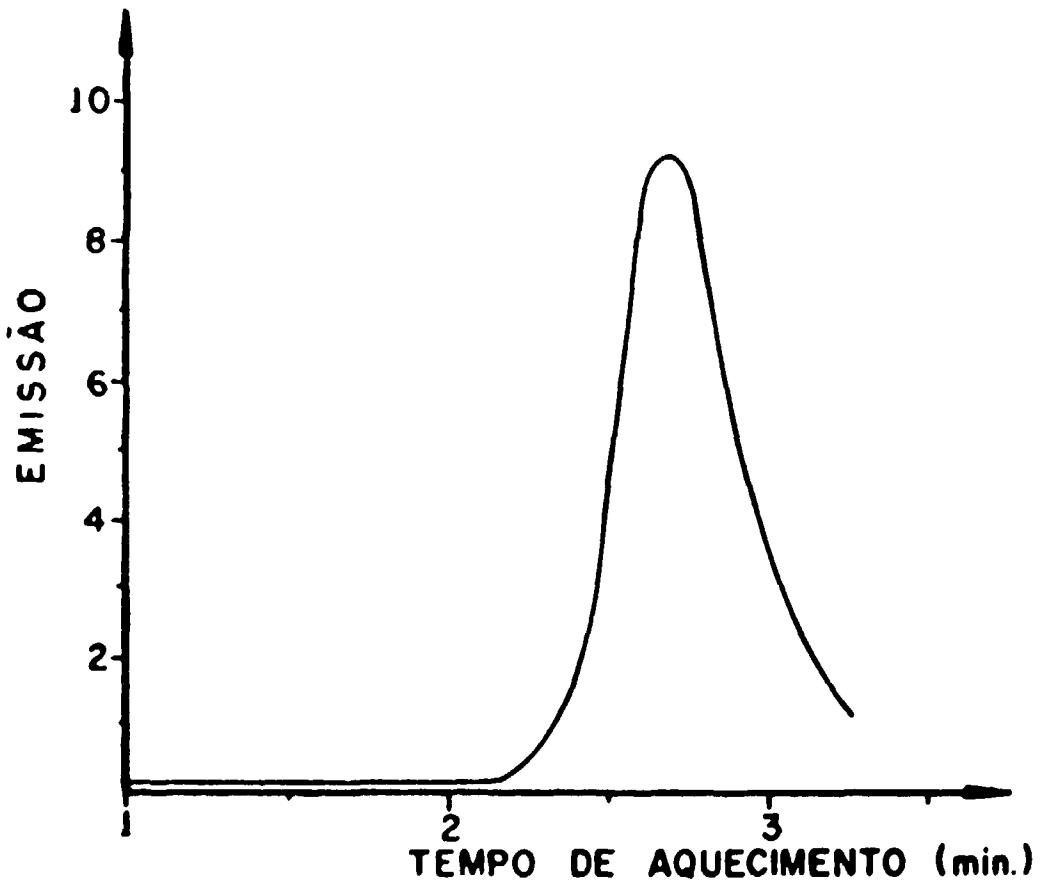


Figura 5.3 - Efeito do recozimento a 286°C durante 15 min., após a irradiação com 10<sup>5</sup>R (raios-X), na curva de emissão do TLD-100, mostrando o pico de 370°C isolado.  
Razão de aquecimento: 140°C/min.

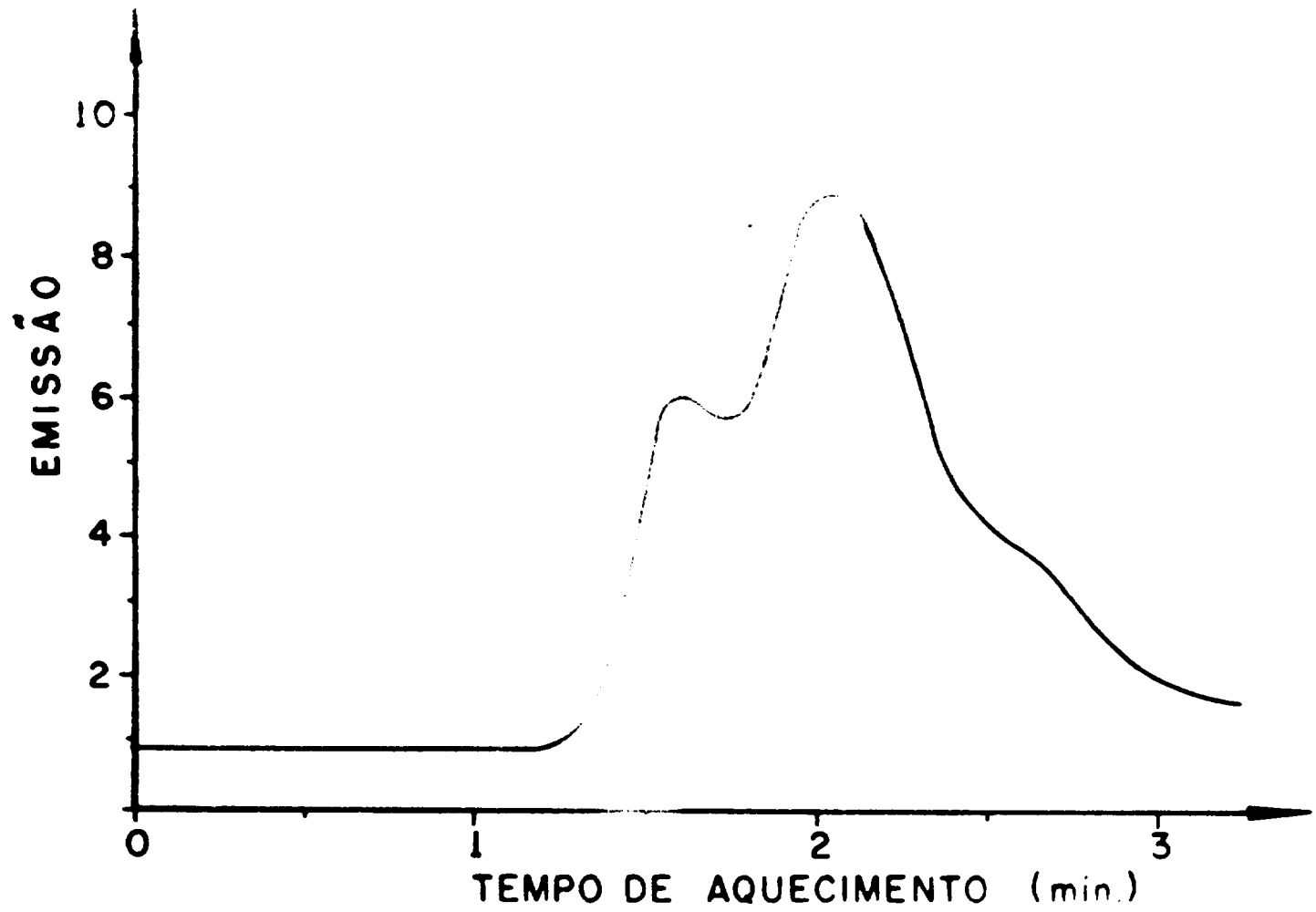


Figura 5.4 - Efeito do recozimento a 175°C durante 30 min., após a irradiação com  $10^3$  R (raios-X), na curva de emissão do TLD-100, evidenciando o pico de 280°C.  
Razão de aquecimento: 140°C/min.

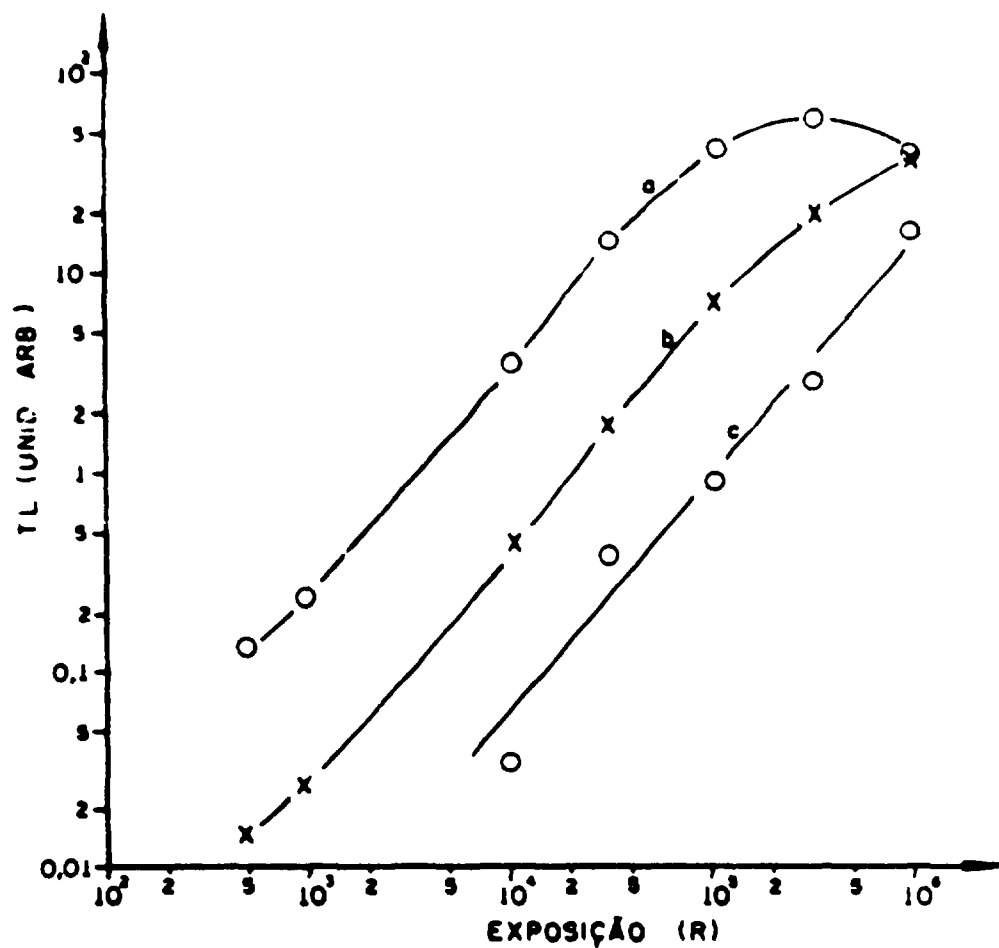


Figura 5.5 - Resposta TL, do TLD-100, em função da exposição à radiação-X.

(a) pico 5, sem pós-recozimento.

(b) pico de 280°C, após o recozimento a 175°C durante 30 minutos.

(c) pico de 370°C, após o recozimento a 286°C durante 15 minutos.

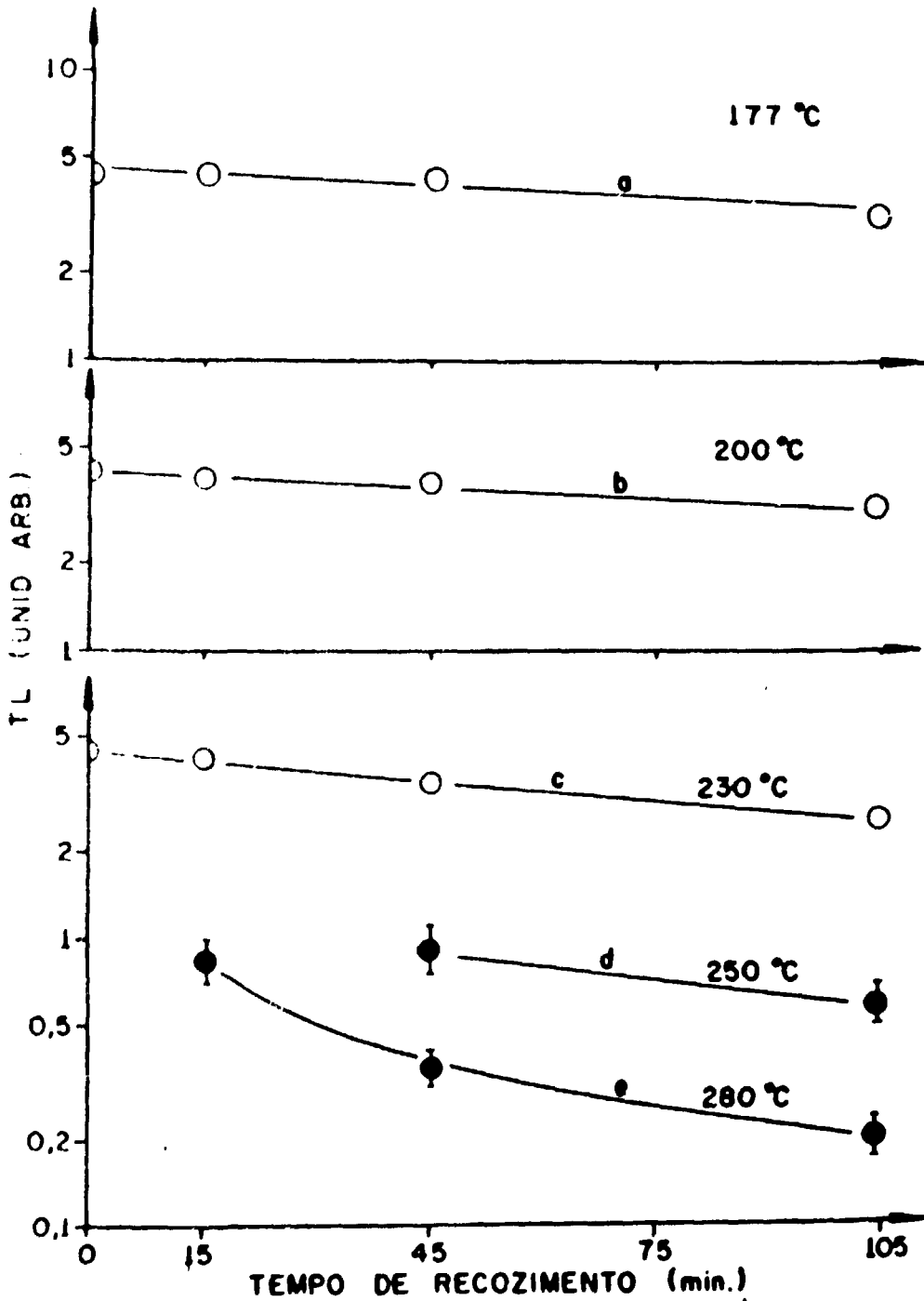


Figura 5.6 Efeito da recozimento (T), após irradiação com  $4 \cdot 10^4$  R (raios- $\gamma$ ), na resposta TL do TLD-100.

(a) pico de 280 °C, T = 177 °C.

(b) pico de 280 °C, T = 200 °C.

(c) pico de 280 °C, T = 230 °C.

(d) pico de 370 °C, T = 250 °C.

(e) pico de 370 °C, T = 280 °C.

4.9), pois, após recozer o fósforo a tais temperaturas, a resposta TLFE não foi reduzida além de 1/3 do seu valor inicial. Como se observou no Capítulo IV, essa terça parte foi suposta devida a um tipo de centro mais profundo que aquele do pico de 370°C.

Entretanto, na experiência em que foi feita uma iluminação, após a indução da resposta TLFE (figura 4.10), viu-se que a TLFE decaiu para menos do que 1/3 do seu valor inicial, indicando provavelmente que os dois tipos de centros profundos estão sendo destruídos óticamente. Espera-se, realmente, que haja um esvaziamento ótico dos centros profundos, já que devem ocorrer processos de transferência ótica na indução da TLFE.

Estes fatos indicam, portanto, que não há correlação entre estes centros profundos e a sensibilização, pois, como foi verificado em 5.2a, enquanto esta não é afetada pela luz, aqueles o são.

Esta conclusão contrasta com a sugestão de Santa *et al.*, mencionada anteriormente, já que eles também observaram, através da TLFE, que o pico de 395°C decaiu óticamente.

Esta tentativa provisória de conclusão poderia ser testada, medindo-se os decaimentos isotérmicos e ótico do pico de 370°C diretamente, ao invés de indiretamente através da TLFE. Espera-se que este pico apresente comportamento diferente daquele da sensibilização.

O pico de 280°C, obviamente, também não se correlaciona com a sensibilização, já que o recozimento usado no tratamento sensibilizante (280°C) esvazia as armadilhas correspondentes a este pico.

## V.2c - Banda Z<sub>1</sub>

O espectro de absorção ótica do TLD-100 apresenta, como foi visto no Capítulo III, várias bandas de absorção ótica. Quando o fósforo é irradiado com exposição elevada (da ordem de  $3 \cdot 10^4$  R) e, em seguida, recozido a 280°C durante 15 min, nota-se o aparecimento de uma banda de absorção ótica, centrada em cerca de  $225 \text{ nm}^{-1}$ , associada com Z<sub>1</sub> (54).

Tal tratamento, ou seja, uma exposição elevada, seguida de recozimento a 280°C, é, como se descreveu anteriormente, justamente o tratamento que causa a sensibilização da resposta TL à radiação- $\gamma$ , surgindo, assim, a idéia de uma possível correlação entre os dois fenômenos.

A figura 5.7 mostra o espectro de absorção ótica de um cristal de TLD-100, após ter sido irradiado com  $3,4 \cdot 10^4$  R da radiação  $\gamma$  (curva a) e, em seguida, recozido a 280°C durante 15 min (curva b).

Na curva a observam-se as bandas de 380, 310 e 250 nm (F), como já foi visto no Capítulo III. O recozimento a 280°C durante 15 min causa o desaparecimento das bandas de 380 e 310 nm, a redução da banda F e a criação da banda Z<sub>1</sub>. (Este fato constitui uma outra semelhança do TLD-100 com o LiF (54)).

Fora, a seguir, medido o crescimento da banda Z<sub>1</sub>, em função da exposição. Cinco monocristais de TLD-100 foram submetidos aos seguintes tratamentos:

- 1) exposição à radiação X de  $\sim 10^3$  até  $\sim 10^6$  R;
- 2) recozimento a 280°C durante 15 min que cria as bandas Z<sub>1</sub>;
- 3) medição do espectro de AO.

Os resultados são apresentados na figura 5.8. Observa-se que o crescimento da banda Z<sub>1</sub> é aproximadamente linear, em função da exposição, até  $\sim 9 \cdot 10^5$  R. Vê-se que a banda Z<sub>1</sub> não satura para exposições superiores a  $10^6$  R, como os picos normais de emissão TL, podendo, assim, tornar-se útil na dosimetria de altas exposições.

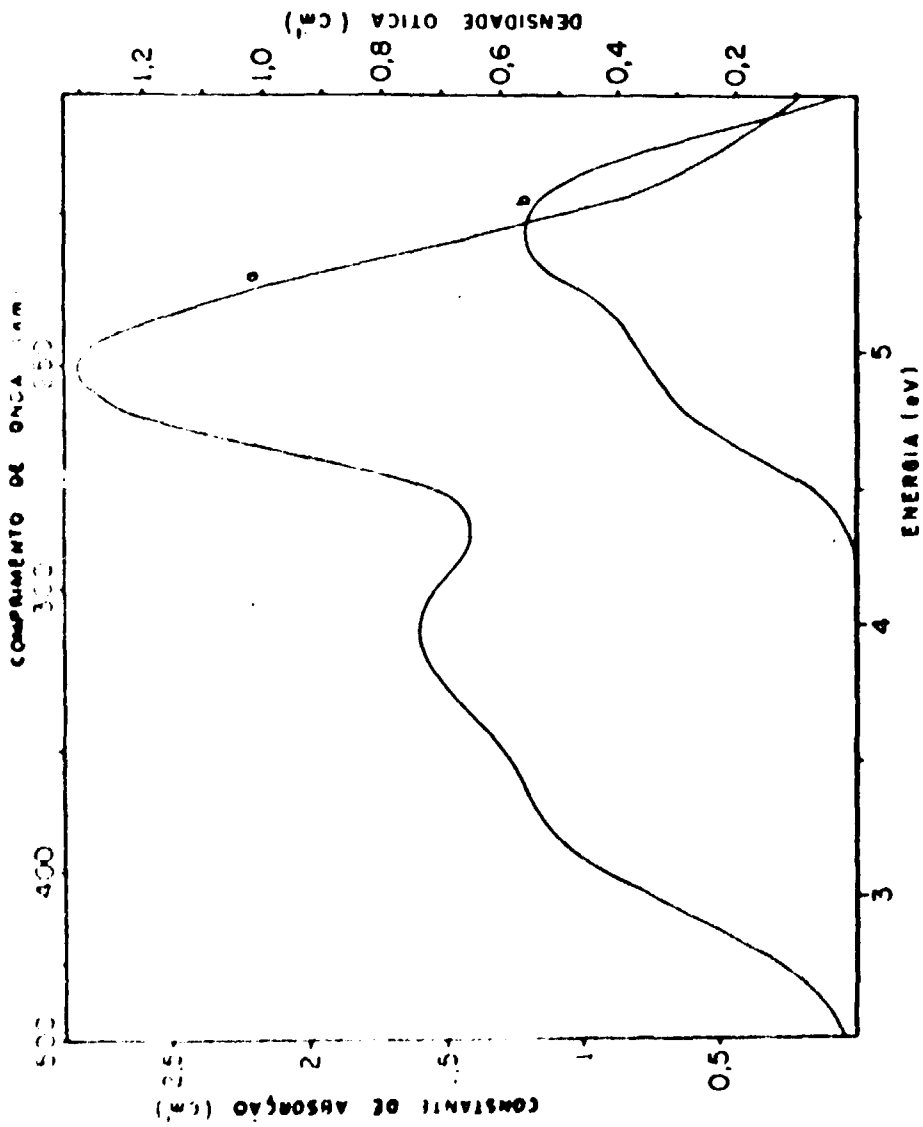


Figura 5.7 - Criação da banda  $Z_3$  do TLD-100.  
 (a) exposição a  $3,4 \cdot 10^4$  R (raios- $\gamma$ ).  
 (b)  $3,4 \cdot 10^4$  R e recozimento a  $280^\circ\text{C}$  durante 15 minutos.

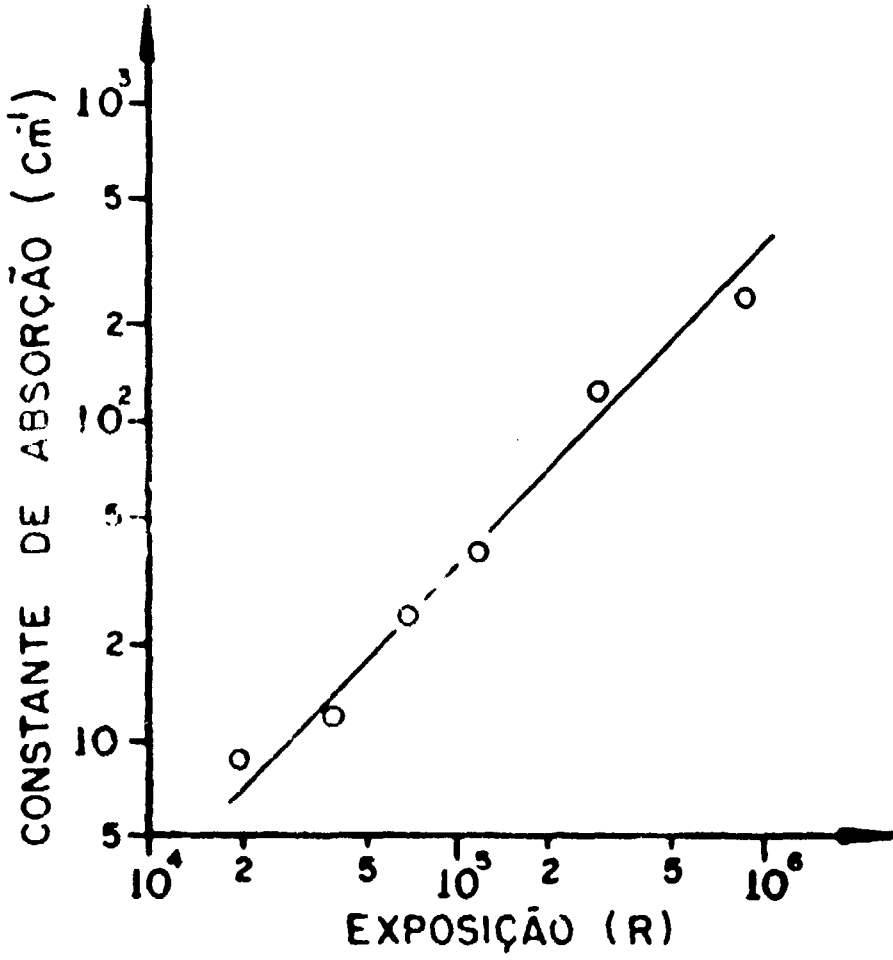


Figura 5.8 - Crescimento da banda Z<sub>1</sub>, do TLD 100, em função da exposição prévia.

Passou-se, então, a estudar a estabilidade térmica da banda  $Z_3$  a fim de compará-la com o decréscimo da sensibilidade, causado por recozimentos isotérmicos.

Amostras de TLD 100 foram, assim, irradiadas com exposições entre  $5 \cdot 10^4$  e  $6 \cdot 10^4$  R, recozidas 15 min a  $280^\circ\text{C}$  (criando a banda  $Z_3$ ) e, a seguir, recozidas a 280, 310, 334 ou  $364^\circ\text{C}$  durante vários intervalos de tempo. Essas temperaturas foram escolhidas a partir do trabalho de Wilson et al.<sup>(52)</sup>, que estudou os efeitos dos recozimentos isotérmicos a essas temperaturas, na sensibilização da TL.

A figura 5.9a mostra o decréscimo da altura da banda  $Z_3$  (medindo-se a constante de absorção ótica) em função do tempo de recozimento a  $280^\circ\text{C}$ . Observa-se que a banda cai rapidamente devido a recozimentos até 10 horas, diminuindo, então, mais lentamente quando se aumenta o tempo de recozimento. Nota-se uma redução de  $\sim 22\%$ , da altura inicial, após o recozimento de 10 horas. A sensibilidade TL do fósforo é reduzida em 18% do valor inicial, por um recozimento de 10 horas a  $280^\circ\text{C}$ <sup>(52)</sup>. Observa-se, ainda, que o decréscimo da sensibilidade segue uma lei exponencial do tempo de recozimento, contrariamente ao observado para a banda  $Z_3$ , onde o decréscimo só obedeceu a uma lei exponencial quando o tempo de recozimento foi superior a 10 horas. Depois de 10 horas, a banda  $Z_3$  decai mais lentamente que a sensibilidade.

O decréscimo da banda  $Z_3$  em função do tempo de recozimento a  $310^\circ\text{C}$  é similar ao obtido para os recozimentos a  $280^\circ\text{C}$ . Nesse caso, a altura da banda diminui cerca de 13% do seu valor inicial, devido ao recozimento de 10 horas, e a parte final da curva apresenta-se mais inclinada, como mostra a figura 5.9b. Novamente, estes resultados diferem dos obtidos para a redução da sensibilidade. O recozimento de 10 horas a  $310^\circ\text{C}$  causou uma redução de  $\sim 30\%$  na sensibilidade TL da amostra<sup>(52)</sup> (neste caso a forma da curva também é exponencial).

Os decaimentos da banda  $Z_3$  a  $334^\circ\text{C}$  e a  $364^\circ\text{C}$  podem ser vistos na figura 5.10. Após duas horas de recozimento, estes decaimentos também apresentaram comportamento exponencial.

Observando-se, então, as várias curvas de redução da altura da banda  $Z_3$ , pode-se concluir que o decaimento segue uma lei exponencial do tempo de recozimento, quando este é superior a  $\sim 2$  ou 10 horas, dependendo do caso, como mencionado anteriormente. Considerando-se essa parte da curva, pode-se determinar a energia de ativação para o esvaziamento do centro  $Z_3$ .

Para uma cinética de 1ª ordem<sup>(55)</sup>, tem-se:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} \quad \text{e} \quad n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

onde:

$n$  = concentração de centros  $Z_3$  no tempo  $t$

$n_0$  = concentração de centros  $Z_3$  no tempo  $t_0$

$\tau$  = vida média dos centros  $Z_3$ .

Sabe-se também que

$$1 = \exp\left(-\frac{F}{k_1}\right)$$

Portanto, para decaimentos isotérmicos, tem-se



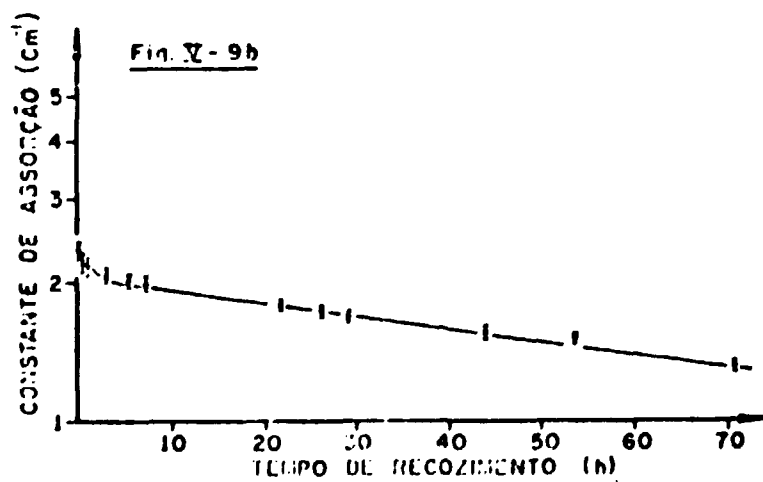
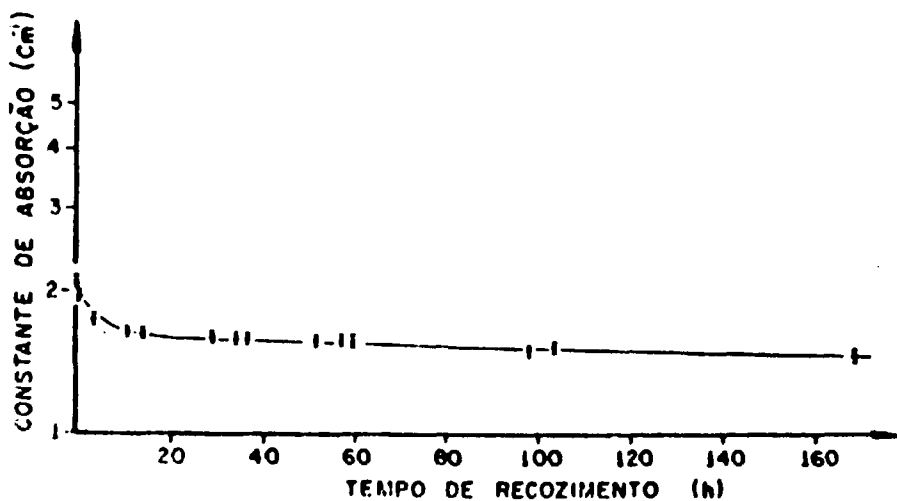


Figura 8.9 - Efeito do recozimento (T), após a irradiação com  $\sim 5 \cdot 10^4$  R (raios- $\gamma$ ) e recozimento a 280°C durante 15 min., na altura da banda Z<sub>2</sub> do TLD-100.  
 (a) T = 280°C.  
 (b) T = 310°C.

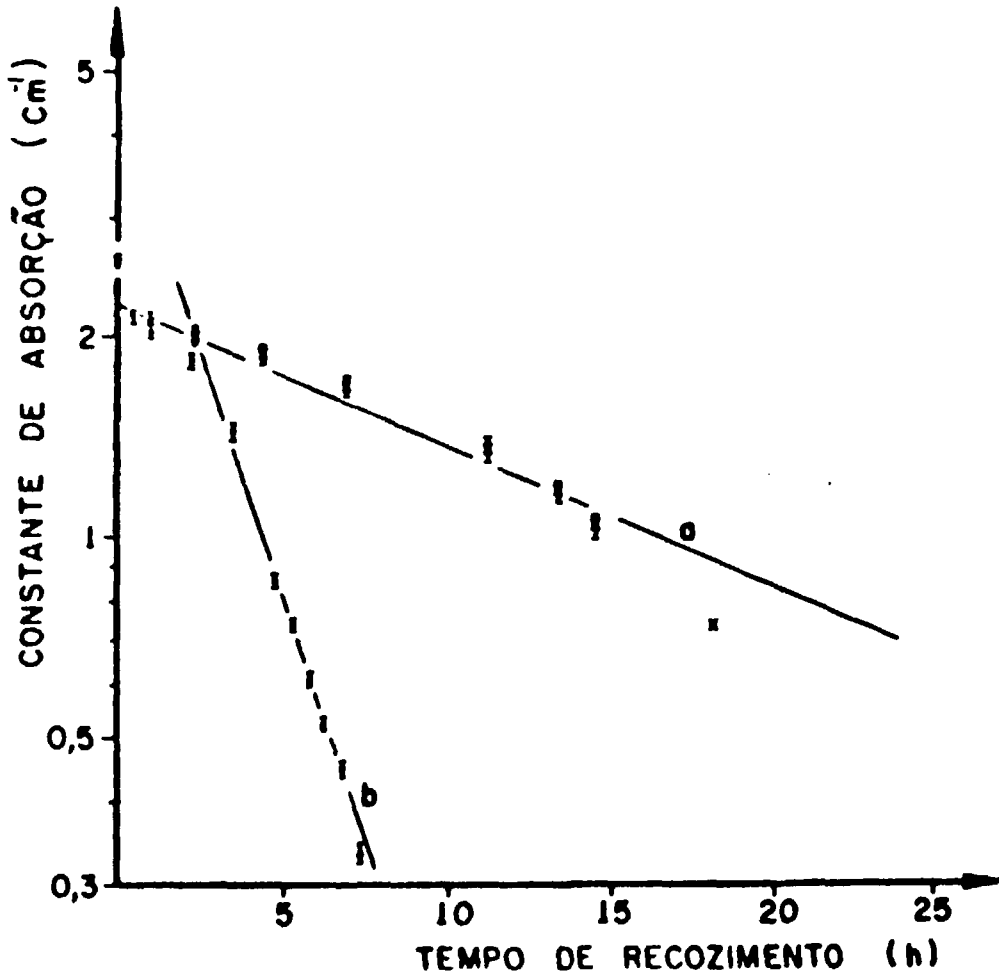


Figura 5.10 - Efeito do recozimento (T), após a irradiação com  $6,10^4$  R (raios- $\gamma$ ) e recozimento a  $280^\circ\text{C}$  durante 15 min., na altura da banda Z, do TLD-100.  
 (a)  $T = 334^\circ\text{C}$ .  
 (b)  $T = 364^\circ\text{C}$ .

$$n = n_0 \exp \left[ -s t \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \right]$$

Tomando-se  $\log_e$  dos dois membros da expressão de  $\frac{1}{\tau}$ , tem-se:

$$\log_e \frac{1}{\tau} = \log_e s - \frac{E}{kT}$$

de onde se pode determinar os valores de E e s.

Representando graficamente  $\log_e \tau$  em função de  $T^{-1}$ , obteve-se a figura 5.11, que forneceu para E, energia de ativação, o valor de  $(2,35 \pm 0,3)$  eV.

É possível, também a partir desta figura (figura 5.11), determinar o fator de frequência s. O valor obtido foi  $3,66 \cdot 10^{14} \text{ seg}^{-1}$ .

Ficaram, assim, estabelecidos os parâmetros que caracterizam a estabilidade térmica da banda  $Z_1$ . A energia de inativação da sensibilização da TL, que é a medida da razão de decréscimo da sensibilidade, foi determinada por Wilson et al.<sup>(52)</sup>, obtendo-se  $E = (2,1 \pm 0,35)$  eV e  $s = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ seg}^{-1}$ . Reanalisando os dados deles, estes valores foram aqui determinados, obtendo-se  $E = 1,6$  eV e  $s = 1,36 \cdot 10^9 \text{ seg}^{-1}$ .

Como se pode verificar, é difícil relacionar a banda  $Z_1$  com a sensibilização, já que suas estabilidades térmicas, resumidas pelos parâmetros E, s, são diferentes. (Cumpra lembrar aqui que foi considerada a parte mais lenta dos decaimentos da banda  $Z_1$  e não a queda inicial).

Usando-se uma expressão obtida por Randall e Wilkins<sup>(55)</sup>, é possível calcular a temperatura aproximada de um possível pico de emissão TL correspondente ao centro  $Z_1$ , embora este pico não tenha sido detectado neste trabalho:

$$\frac{\beta E}{kT_p^2} = s \exp \left( -\frac{E}{kT_p} \right)$$

onde

$T_p$  = temperatura do pico a ser determinada

$\beta$  = razão de aquecimento: 2,3 K/seg

E = 2,35 eV

s =  $3,66 \cdot 10^{14} \text{ seg}^{-1}$

$T_p$  foi calculada, obtendo-se cerca de 490°C. Esse valor da temperatura é razoável, pois a banda  $Z_1$  em amostras de TLD-100 muitas vezes irradiadas com exposições altas, não é totalmente eliminada do espectro de AO pelo recozimento a 400°C durante uma hora. Tal recozimento, como foi visto no Capítulo II, parte II 2b, recupera o TLD 100 para as próximas irradiações, sendo assim, mais uma evidência da não correlação entre a sensibilização e a presença da banda  $Z_1$ .

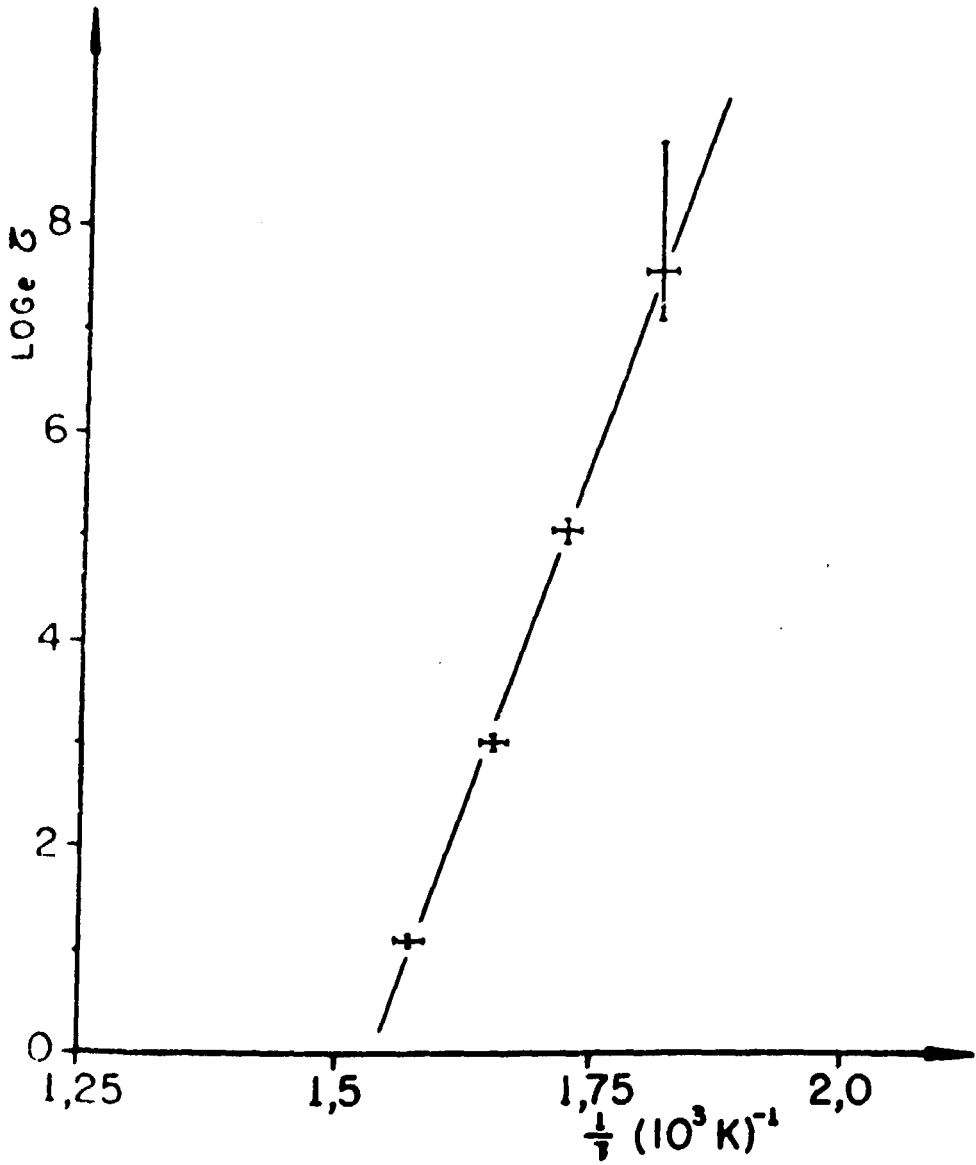


Figura 5.11 - Decaimento térmico da banda  $Z_2$  (225 nm) do TLD-100.  $\text{Log}_e$  da vida média da banda  $Z_2$  em função do recíproco da temperatura.

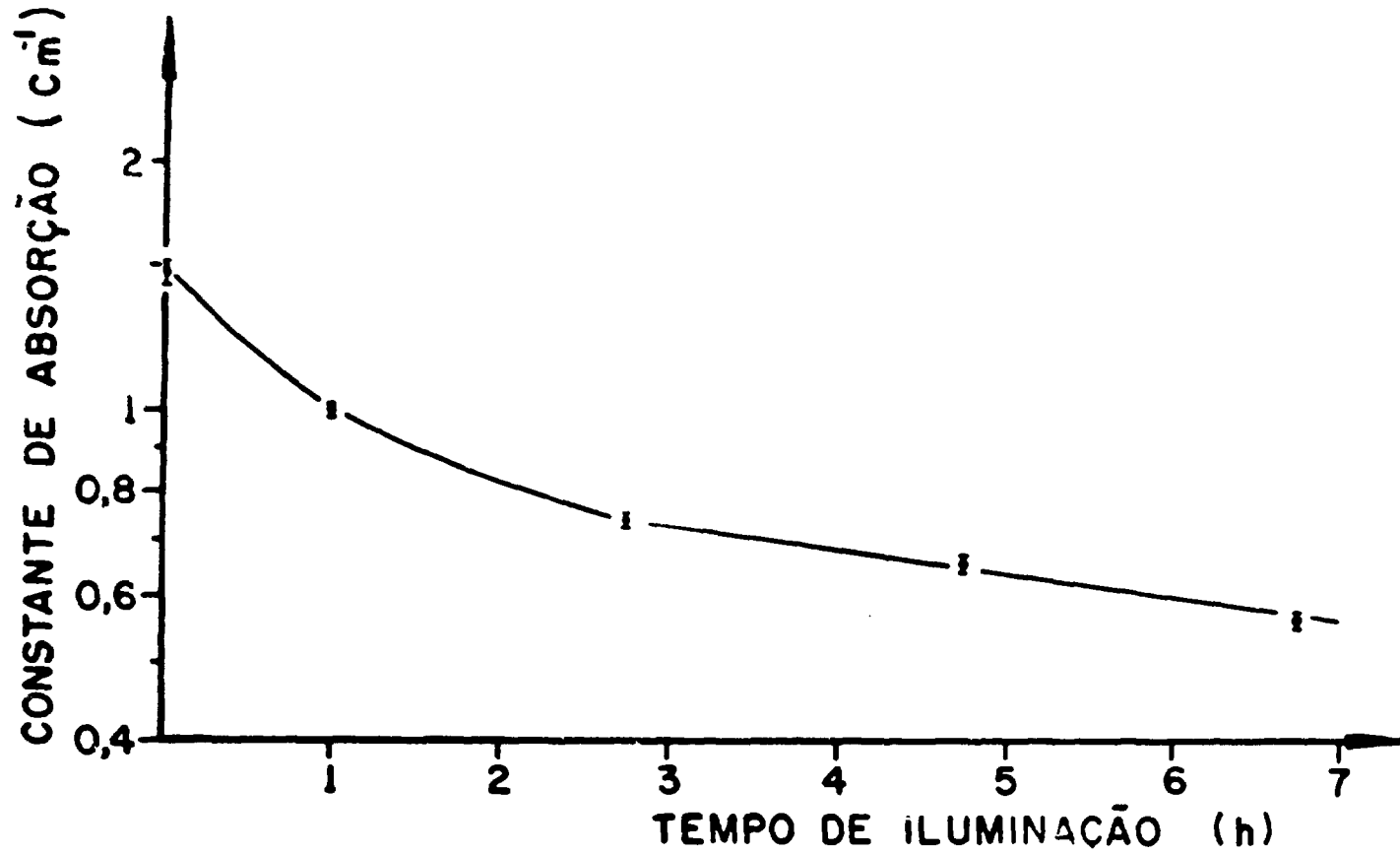


Figura 5.12 - Efeito da iluminação (luz não-monocromática), após a irradiação com  $3,4 \cdot 10^4$  R (raios- $\gamma$ ) e recozimento a  $280^\circ\text{C}$  durante 15 min., na altura da banda Z<sub>1</sub> do TLD-100.

Mais uma experiência realizada vem confirmar os resultados até agora encontrados.

Uma amostra de TLD-100 foi irradiada com  $3,4 \cdot 10^4$  R, recozida 15 min a  $280^\circ\text{C}$  e exposta à luz não monocromática de mercúrio durante vários intervalos de tempo. O decréscimo da banda  $Z_1$  devido à iluminação pode ser visto na figura 5.12. Cumpre lembrar, entretanto, que tal tratamento ótico não reduziu a sensibilidade TL do fósforo (Seção V.2a).

Verificouse, assim, que nem a banda  $Z_1$ , nem o pico de  $370^\circ\text{C}$  se correlacionam com a sensibilização. Entretanto, poderia haver uma relação entre a banda  $Z_1$  e o pico de  $370^\circ\text{C}$ , já que ambos continuam existindo após um recozimento a  $280^\circ\text{C}$ . Esta comparação é difícil de ser feita, porque num caso foram usadas amostras monocristalinas e, no outro, pulverizadas. Contudo, tanto os decaimentos térmicos como óticos destes dois centros profundos se apresentaram diferentes, mostrando que dificilmente se correlacionam.

A resposta TLFE do pico 5 (Capítulo IV), sendo devida à transferência das cargas das armadilhas profundas, poderia também ser relacionada, em parte, com a banda  $Z_1$ . Entretanto, os decaimentos do pico 5 e da banda  $Z_1$ , devidos aos tratamentos térmicos a  $280^\circ\text{C}$  e ótico, também se revelaram diferentes. Desta forma, não deve haver correlação entre eles.

Como já foi mencionado no Capítulo IV (IV.2), a TLFE parece ser devida a, pelo menos, duas entidades diferentes, sendo que as armadilhas correspondentes ao pico de  $370^\circ\text{C}$  seriam uma delas. O centro  $Z_1$  poderia ser a segunda entidade, a temperatura do pico TL calculada a partir dos parâmetros de estabilidade térmica da banda  $Z_1$  é compatível com esta idéia.

### V.3 – Tratamento Sensibilizante da TL

Para verificar se o papel do recozimento a  $280^\circ\text{C}$  durante 15 min é somente esvaziar as armadilhas TL rasas do fósforo, como tem sido suposto por vários autores, a seguinte experiência foi realizada.

Amostras pulverizadas de TLD-100 foram irradiadas com  $6,4 \cdot 10^4$  R da radiação- $\gamma$  e, em seguida, expostas à luz não monocromática de mercúrio durante duas horas. Essa iluminação eliminou o pico 5 da curva de emissão TL, restando o pico 4 praticamente isolado. Um recozimento subsequente a  $115^\circ\text{C}$  durante uma hora reduziu a altura do pico 4 a cerca de 50% do valor medido após a iluminação. A seguir, as amostras receberam a exposição teste de 800R e foram lidas.

Na figura 5.13, a curva a representa a emissão TL de TLD-100 irradiado com raios- $\gamma$  de  $6,4 \cdot 10^4$  R, iluminado conforme descrito e submetido ao recozimento de  $115^\circ\text{C}$  durante uma hora; a curva b representa a emissão TL do fósforo que recebeu 800R (raios- $\gamma$ ) além do tratamento correspondente ao da curva a; e a curva c é a curva de emissão do TLD-100 que apenas recebeu a exposição de 800R.

Da análise destas curvas, pode-se verificar que houve sensibilização da TL do pico 4. Tomando-se a diferença entre as alturas do pico das curvas a e b, tem-se o valor da TL induzida pela exposição teste de 800R, após os tratamentos referidos. Comparando-se este resultado com o da curva c, devido somente à exposição de 800R, determinou-se um fator de sensibilização igual a 4,4 para o pico 4.

Este fato indica que a amostra ficou sensibilizada após os tratamentos a que foi submetida, não sendo, portanto, necessário o recozimento a  $280^\circ\text{C}$  durante 15 min. Vê-se, assim, que tal recozimento não é essencial no processo da sensibilização da TL.

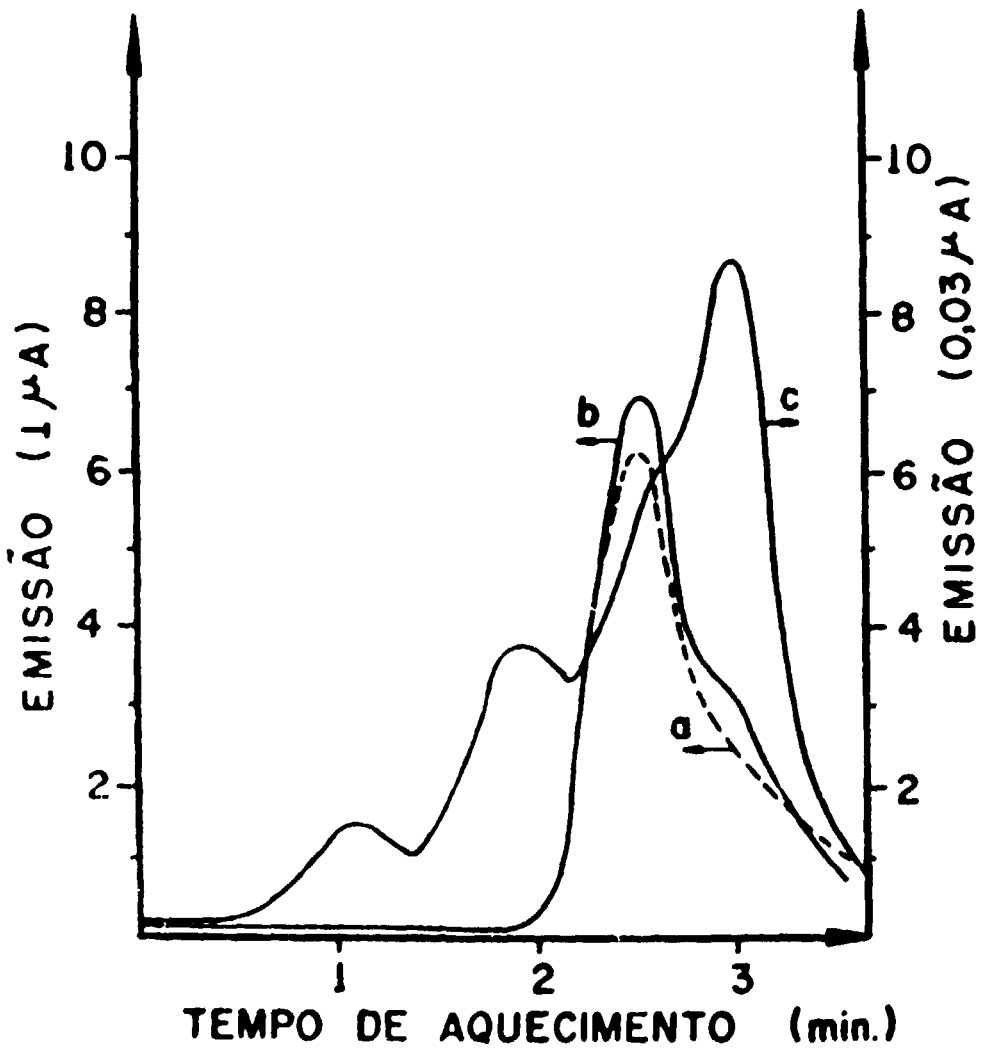


Fig. 5.11 - Efeito da iluminação após a irradiação nas curvas de emissão do TLD-100.  
 (a)  $6,4 \cdot 10^4 \text{ R}$  (raios- $\gamma$ ), luz não monocromática e  $115^\circ\text{C}$  durante 1 hora.  
 (b)  $6,4 \cdot 10^4 \text{ R}$ , luz,  $115^\circ\text{C}$  e 800R (raios- $\gamma$ ).  
 (c) 800R (raios- $\gamma$ ), sem outros tratamentos.  
 Razão de aquecimento:  $60^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## CONCLUSÕES FINAIS

### I – Comparação entre LiF(54) e TLD-100

Verificou-se que os efeitos de tratamentos térmicos (a 100°C) e óticos (com luz monocromática de 310 e 380 nm) na TL e na AO dos fósforos LiF(54) e TLD-100 são semelhantes. Pode-se, portanto, aplicar as conclusões qualitativas tiradas dos estudos do LiF(54) ao TLD-100, tais como as da região de ultravioleta a vácuo.

### II – Termoluminescência Radio e Fotoestimulada do TLD-100

- 1) Tanto a supralinearidade como a saturação são fenômenos comuns às respostas termoluminescentes radio e fotoestimuladas (TL e TLFE), em função da exposição prévia.
- 2) Verificou-se que um recozimento intermediário a 330°C, ao invés de 280°C, durante 15 min, nos tratamentos de indução da TLFE, eliminou a supralinearidade da resposta TLFE em função da exposição prévia.
- 3) O modelo simples explicativo do processo da TLFE, proposto por Okuno e Watanabe<sup>(45)</sup>, foi testado qualitativamente por meio de uma experiência em que se variou o número de armadilhas rasas e profundas preenchidas por meio de irradiações, recozimentos e luminescências. As curvas obtidas são compatíveis com este modelo.
- 4) O efeito dos efeitos dos recozimentos a 280°C e 334°C, e do tratamento ótico com luz não monocromática, levou à conclusão de que a TLFE se deve, nas condições utilizadas, a picos presentes em entidades (centros profundos), sendo os centros correspondentes ao pico de 370°C uma delas.
- 5) A técnica da TLFE pode ser aplicada à dosimetria de altas exposições, revelando-se o  $\text{CaSO}_4$  dopado com Dy como o fósforo mais indicado para tal fim. Verificou-se, ainda, que, no processo da TLFE, a transferência das cargas ou não se dá do centro F para as armadilhas rasas, no caso do LiF puro, ou a saturação se deve à falta de uma configuração espacial conveniente das armadilhas envolvidas no processo da TLFE.

### Sensibilização e Supralinearidade do TLD-100

- 1) A comparação entre as medidas de AO da banda de 310 nm de uma amostra de LiF (TLD-100) sensibilizada, quanto à TL, por uma exposição elevada e recozimento a 280°C, com as da mesma amostra não sensibilizada revelou que o aumento da sensibilidade termoluminescente do fósforo não é devido a um acréscimo no número de cargas capturadas nas armadilhas, mas sim a um aumento na eficiência de luminescência.
- 2) Os efeitos de vários tratamentos térmicos e óticos sobre alguns centros profundos do LiF (TLD-100) foram diferentes daqueles já observados na dessensibilização termoluminescente do fósforo. Verificou-se, assim, que nem os centros responsáveis pela TLFE, nem os correspondentes aos picos de alta temperatura (280°C e 370°C) e nem os que causam a banda Z<sub>1</sub> se correlacionam com a sensibilização da TL.
- 3) Notou-se, finalmente, a ocorrência de sensibilização do pico TL 4, do LiF (TLD-100), quando a amostra foi tratada óticamente com luz não monocromática e termicamente a 115°C, em vez de recozida a 280°C, após a irradiação elevada. Este fato mostrou que o tratamento térmico usual a 280°C não é essencial no processo de sensibilização termoluminescente deste fósforo.



## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- 1) Medir a resposta termoluminescente fotoestimulada (TLFE), em função do tempo de iluminação, para intervalos de tempo mais longos que uma hora, a fim de verificar a possível ocorrência de queda da resposta, o que, juntamente com uma análise quantitativa, confirmaria a validade do modelo explicativo da TLFE mencionado no Capítulo I. Tal estudo pode ser expandido, variando-se a proporção de armadilhas rasas e profundas preenchidas.
- 2) Ampliar o estudo da TLFE, com  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ , em função de exposições acima de  $10^7 \text{ R}$ , com a finalidade de verificar se ocorre saturação da resposta TLFE. Estudar, ainda, a dependência da TLFE com a energia da radiação prévia incidente.
- 3) Examinar, pela absorção ótica, os efeitos dos recozimentos a  $175^\circ\text{C}$  antes da irradiação, a fim de tentar fortalecer as correlações entre AO e TL, em particular, entre as bandas de absorção ótica da região de 380 a 310 nm e os picos de emissão TL até cerca de  $200^\circ\text{C}$ .
- 4) Estudar o crescimento da banda de AO de 310 nm do LiF (TLD-100), em função das exposições à radiação  $\gamma$  ou X, antes e depois de um tratamento sensibilizante. Se as duas curvas de crescimento apresentarem comportamentos lineares com respostas iguais, confirmar-se-á a conclusão de que o aumento da sensibilidade na TL se deve a um aumento na eficiência da luminescência e não no número de cargas capturadas nos centros TL.
- 5) Tentar detectar o pico TL de  $395^\circ\text{C}$ , observado por Sunta et al.<sup>(8)</sup> no LiF (TLD-100), com uma razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , e estudar os efeitos de tratamentos térmicos e óticos, diretamente ao invés de indiretamente através da TLFE. A finalidade deste estudo seria a de relacionar este pico com a segunda entidade responsável pela TLFE e, se este for o resultado, ficará confirmada a conclusão de que os centros correspondentes a este pico não são os responsáveis pela supralinearidade e sensibilidade do LiF.

## ABSTRACT

Thermoluminescent properties related to supralinearity, sensitivity, radio and photostimulated thermoluminescence (TL and PSTL) have been studied in LiF.

Thermoluminescence and optical absorption (OA) were measured in a comparative study of LiF(54) and LiF(TLD-100) which revealed the qualitative similarities of the two, so that properties observed in LiF(54) can be extended to LiF (TLD-100).

In LiF (TLD-100) both the TL and PSTL are noted to be supralinear and to saturate as a function of previous exposure, although supralinearity in the PSTL is eliminated if the 15 min intermediate anneal is at  $330^\circ\text{C}$  instead of  $290^\circ\text{C}$ .

By studying the effects of optical and thermal treatments on the PSTL in LiF (TLD-100), this phenomenon is shown to be related to at least two entities (deep centers), one being the centers causing the  $370^\circ\text{C}$  glow peak.

The PSTL technique has been applied to high exposure dosimetry using  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ , because unlike LiF, this PSTL does not saturate up to  $10^7 \text{ R}$ .

Optical absorption was measured in normal and TL-sensitized (high exposure,  $280^\circ\text{C}$  anneal) LiF (TLD-100), demonstrating that TL-sensitization is due to an increase in luminescence efficiency and not to an increase in the number of TL-centers.

Some deep centers were studied in LiF (TLD-100) in a search for correlations with the sensitization of this material. These centers include those responsible for: a) the PSTL; b) the high temperature peaks ( $280^\circ\text{C}$  and  $370^\circ\text{C}$ ) and c) the  $Z_2$  optical absorption band (225 nm).

No correlation was found since during thermal and optical treatments none of these behaved like the sensitization.

Finally, glow peak 4 in LiF (TLD-100) was successfully sensitized by a high exposure, optical bleach, and 115°C anneal instead of the usual high exposure and 280°C anneal.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LIN, F. M. and CAMERON, J. R., *Health Physics*, **14**, 495 (1968).
2. SCHAYES, R., BROOKE, C., KOZLOWITZ, I. and LHEUREUX, M. *Luminescence Dosimetry – Proc. Int. Conf. Stanford*, 138 (1965).
3. WILSON, C. R., LIN, F. M. and CAMERON, J. R. – (TID-24640) 47383 Annual Progress Report on TL Dosimetry, July 15, 1967. COO-1105-136.
4. SUNTA, C. M., *Phys. Stat. Sol.* **37**, K81 (1970).
5. MASON, E. W., *Phys. Med. Biol.* **16**, 303 (1971).
6. MAYHUGH, M. R. – Tese de Doutorado – Dartmouth College (1970).
7. CAMERON, J. R., ZIMMERMAN, D. W. and BLAND, R. W. – *Luminescence Dosimetry – Proc. Int. Conf. Stanford*, 47 (1965).
8. SUNTA, C. M., PAFKIS, V. N. and KATHURIA, S. P. – *Luminescence Dosimetry – Proc. Int. Conf. Rio*, 146 (1971).
9. MARRONE, M. J. and ATTIX, F. H., *Health Phys.* **10**, 431 (1964) et in CAMERON, J. R., SUNTHARALINGAM, N. and ZIMMERMAN, D. W. – “*Thermoluminescent Dosimetry*” – The Univ. of Wisconsin Press (1968), p. 51.
10. OKUNO, E. – Tese de Doutorado – Univ. de São Paulo (1970).
11. CRUZ, M. T. – Tese de Doutorado – Univ. de São Paulo (1972).
12. BJÄRNGÅRD, B. E., 1964, *Rept. 2 E – 1967*, Aktiebolaget Atomenergy, Stockholm et in CAMERON et al. (ref. 9) p. 57.
13. ZIMMERMAN, J., *J. Phys. C*, **4**, 2277 (1971).
14. CAMERON, J. R., SUNTHARALINGAM, N., WILSON, C. R. and WATANABE, S. – *Luminescence Dosimetry – Proc. Int. Conf. Gatlinburg*, 332 (1969).
15. PEARSON, D. W. and CAMERON, J. R. – Annual Progress Report of Wisconsin, July 15, 1970. COO 1105-158.
16. IYAJIMA, T., *Health Phys.*, **16**, 509 (1969).
17. MAYHUGH, M. R., CHRISTY, R. W. and JOHNSON, N. M. – *Luminescence Dosimetry – Proc. Int. Conf. Gatlinburg*, 294 (1968).
18. CAMERON, J. R. and ZIMMERMAN, D. – Annual Progress Report on AEC Contract AT(40-1)1105 July 15, 1968. COO 1105-113.

19. CLAFFY, E. W., KLICK, C. C. and ATTIX, F. H. – Luminescence Dosimetry – Proc. Int. Conf. Gatlinburg, 302 (1968).
20. DOBSON, P. N., JR. and MIDKIFF, A. A., Health Phys. 18, 571 (1970).
21. SCHULMAN, J. H. and COMPTON, W. D. – “Color Centers in Solids” – Pergamon Press Inc. (1963).
22. SMAKULA, A., Zeits. f. Physik 59, 603 (1930) et in Schulman and Compton (ref. 21) p. 56.
23. DEXTER, D. L., Phys. Rev. 101, 48 (1956) et in SCHULMAN and COMPTON (ref. 21), p. 56.
24. CLAFFY, E. W. – Luminescence Dosimetry – Proc. Int. Conf. Stanford, 74 (1965).
25. MAYHUGH, M. R., CHRISTY, R. W. and JOHNSON, N. M., J. Appl. Phys. 41, 2968 (1970).
26. JACKSON, J. H. and HARRIS, A. M., Brit. J. Phys. C: Solid State Phys. 3, 1967 (1970).
27. CHRISTY, R. W., JOHNSON, N. M. and WILBARG, R. R., J. Appl. Phys., 38, 2099 (1967).
28. KLICK, C. C., CLAFFY, E. W., GORBICS, S. G., ATTIX, F. H., SCHULMAN, J. H. and ALLARD, J. G., J. Appl. Phys., 38, 3867 (1967).
29. BLOCK, P. – Luminescence Dosimetry – Proc. Int. Conf. Gatlinburg, 317 (1968).
30. DANIELS, F. and RIEMAN, W. P., 1954. Final Rept., Proj. 4-12-80-001, Chemical Procurement Agency, et in Cameron et al. (ref. 9), p. 131.
31. CAMERON, J. R. and others, Health Phys. 10, 25 (1964).
32. DOPPKE, K. P. and CAMERON, J. R., 1966. Rept. COO-1105-119, USAEC, et in Cameron et al. (ref. 9), p. 151.
33. VAUGHAN, W. J. and MILLER, L. O., Health Phys. 18, 578 (1970).
34. YAMASHITA, T., NADAI, N., ONISHI, H. and KITAMURA, S. – Luminescence Dosimetry – Proc. Int. Conf. Gatlinburg, 4 (1968).
35. McCALL, R. C. and FIX, R. C., Health Phys. 10, 605 (1964).
36. MAYHUGH, M. R., J. Appl. Phys. 41, 4778 (1970).
37. CLAFFY, E. W., Phys. Stat. Sol., 22, 71 (1967).
38. ZIMMERMAN, D. W. and JONES, D. E., Appl. Phys. Lett., 10, 82 (1967).
39. ROSSITER, M. J., RESS-EVANS, D. B., ELLIS, S. C. and GRIFFITHS, J. M., J. Phys. D: Appl. Phys. 4, 1245 (1971).
40. BOOTH, L. F., JOHNSON, T. L. and ATTIX, F. H. – Naval Research Laboratory (USA) Report: 7278 (1971).
41. MAYHUGH, M. R. – Tese de Mestrado – Dartmouth College (1967).
42. WAGNER, J. and CAMERON, J. R., 1966. Rept. COO 1105-117 USAEC, et in CAMERON et al. (ref. 9), p. 117.

43. WATANABE, S. - Tese de Livre-Docência - Univ. de São Paulo (1969).
44. SUNTHARALINGAM, N. and CAMERON, J. R., *Phys. Med. Biol.* 14, 397 (1969).
45. OKUNO, E. and WATANABE, S. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Riso, 864 (1971).
46. GOLDSTEIN, N., TOCHILIN, E. and MILLER, W. G., *Health Phys.* 14, 159 (1968).
47. HWANG, F. S. W., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 4, 598 (1971).
48. NAMBI, K. S. V. and HIGASHIMURA, T. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Riso, 1107 (1971).
49. CLAFFY, E. W. and KLICK, C. C. - Report of Naval Research Laboratory (USA) Progress (May 1968), NRL Problem nº: P03-07 Project nº: RR 008-03-48-5676.
50. AITKEN, M. J., TITE, M. J. and FLEMING, S. J. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Stanford, 490 (1967).
51. MASON, E. W. and LINSLEY, G. S. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Riso, 164 (1971).
52. WILSON, C. H., DEWERD, L. A. and CAMERON, J. R., 1966. - Rept. COO-1105-116 USAEC, et in CAMERON et al. (ref. 9), p. 154.
53. MORT, J., *Solid St. Communications* 3, 263 (1965).
54. MORT, J. and ZIMMERMAN, D. W., *Phys. Lett.* 3, 273 (1966).
55. RANDALL, J. T. and WILKINS, M. H. F., *Proc. Roy. Soc. (A)* 184, 386 (1945) et in CAMERON et al. (ref. 9), p. 154.

