

84-8-1-45



**MODELO CONTÍNUO PARA ARMADILHAS TERMOLUMINESCENTES**

**Spero Penha Morato**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 024**

**MAIO/1977**

**MODELO CONTÍNUO PARA ARMADILHAS TERMOLUMINESCENTES**

Spero Penha Morato

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" – Orientador Prof. Dr. Shiguo Watanahe. Apresentada e defendida em 15 de janeiro de 1971, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM AGOSTO/1978

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

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

**PARTICIPANTES**

Regina Elizabeth Azevedo Beretta  
Flávio (p.)

**SUPERINTEP (p. 17)**

Rô. n.º 1 Ibiaro Pleroni

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

---

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

## ÍNDICE

	Página
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE TERMOLUMINESCÊNCIA</b> .....	2
1 – Descrição do Fenômeno .....	2
2 – Generalidades Sobre os Processos Fundamentais Envolvidos .....	3
2.a – Conceito de Armadilha .....	3
2.b – Expressão Termodinâmica para a Probabilidade de Escape do Elétron de sua Armadilha.	4
2.c – Mecanismos Envolvidos no Processo de Luminescência .....	5
<b>CAPÍTULO II – MODELO DE RANDALL E WILKINS</b> .....	6
<b>CAPÍTULO III – MODELOS ENVOLVIDOS</b> .....	11
1 – Modelo com Dois Picos .....	12
2 -- Modelo Contínuo .....	13
<b>CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	16
1 – Medida de Termoluminescência .....	16
2 – Métodos Experimentais .....	16
2.a – Equipamento de Leitura Termoluminescente .....	16
2.b -- Equipamento de Recozimento .....	17
3 – Material Utilizado .....	17
<b>CAPÍTULO V – CÁLCULOS EFETUADOS E RESULTADOS OBTIDOS</b> .....	18
1 – Descrição dos Métodos de Cálculos .....	18
1.a – Modelo com Dois Picos .....	18
1.b – Modelo Contínuo .....	18
2 – Resultados dos Cálculos Efetuados .....	20
2.a – Modelo com Dois Picos .....	20
2.a.1 – Análise do Pico III .....	20
2.a.2 – Análise do Pico II .....	21
2.b – Modelo Contínuo .....	22
2.b.1 – Análise do Pico III .....	22
2.b.2 – Análise do Pico II .....	22

<b>3 - Considerações sobre a Temperatura do Pico .....</b>	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO VI -- DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....</b>	<b>37</b>
<b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....</b>	<b>37</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>38</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>42</b>

# MODELO CONTÍNUO PARA ARMADILHAS TERMOLUMINESCENTES

Spero Penha Morato

## RESUMO

A análise de alguns picos de emissão do Fluoreto de Cálcio natural mostrou que eles não obedecem ao modelo simples de Termoluminescência proposto por Randall e Wilkins, no que se refere ao seu decaimento com pós-recapamento, bem como ao deslocamento dos picos. Inicialmente, foi proposto um modelo, baseado na superposição de dois picos individuais, muito vizinhos, para explicar os comportamentos observados. No entanto, com o decorrer dos cálculos, foi verificado que, embora este modelo se mostrasse razoável para explicar os decaimentos dos picos termoluminescentes observados, ele não foi satisfatório para justificar o deslocamento em temperatura de posição do pico. Foi desenvolvido, então, um segundo modelo, baseado numa distribuição contínua em energias de armadilhas, modificando o modelo de Randall e Wilkins que se baseia numa energia bem definida da armadilha. Este novo modelo, que supõe uma distribuição gaussiana de energias, foi aplicado para explicar o comportamento de dois picos experimentais do Fluoreto de Cálcio natural, tendo-se obtido um ajuste satisfatório para as curvas de emissão, de decaimento do pico e do deslocamento deste. A aplicação de tal modelo possibilitou, também, o cálculo dos parâmetros das armadilhas que, nos casos considerados, ainda não havia sido feito.

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem por principal objetivo dar uma contribuição para a elucidação dos fenômenos relacionados com a Termoluminescência, especialmente, do Fluoreto de Cálcio natural, uma vez que o modelo teórico existente não se mostrou satisfatório quando de sua aplicação na interpretação dos resultados experimentais.

Um segundo objetivo é o cálculo dos parâmetros das armadilhas responsáveis pelos picos de emissão de nºs II e III, segundo a ordem de aparecimento, do Fluoreto de Cálcio natural.

Para tanto, desenvolvemos dois modelos teóricos, em modificação ao já existente, e que foram comparados com os resultados experimentais. Com os ajustes obtidos, pudemos tirar conclusões a respeito de qual modelo se adapta melhor aos resultados experimentais.

Para maior clareza, dividimos o nosso estudo da seguinte forma: o capítulo I trata, em geral, da conceituação de Termoluminescência e dos processos fundamentais envolvidos; no Capítulo II, fazemos um breve histórico sobre os métodos utilizados para calcular os parâmetros das armadilhas e a seguir apresentamos o modelo de Termoluminescência de Randall e Wilkins; no Capítulo III, desenvolvemos dois modelos teóricos que modificam o modelo de Randall e Wilkins; no Capítulo IV fazemos uma breve exposição sobre os métodos experimentais; no Capítulo V, apresentamos os resultados teóricos e experimentais obtidos; e, finalmente, no Capítulo VI, discutimos os resultados obtidos e expomos as conclusões.

## CAPÍTULO I

## CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE TERMOLUMINESCÊNCIA

## 1 – DESCRIÇÃO DO FENÔMENO

Quando aquecemos um sólido podemos, eventualmente, observar emissão de luz antes da incandescência. Isto ocorre, em particular, com os halogenetos alcalinos, embora estruturas semi-ordenadas como os vidros, por exemplo, possam também apresentar tal comportamento.

O fenômeno da emissão de luz, quando do aquecimento de certas fluoritas e pedras calcárias, tem sido observado a séculos. Mas, apenas nas últimas décadas é que modelos teóricos foram propostos numa tentativa de interpretação e elucidação de tal fato.

Ao examinarmos, cuidadosamente, a estrutura de um cristal, veremos que existem imperfeições surgidas quando o cristal foi formado, além de impurezas adicionais que provocam distorções na rede cristalina. Estas imperfeições, como os deslocamentos, estão distribuídas, estatisticamente, no reticulado cristalino, e seu número pode variar, dependendo do tratamento térmico ou mecânico que fazemos com o cristal. Outras irregularidades encontradas são as vacâncias deixadas pela saída de íons originada, por exemplo, devido a uma radiação ionizante.

Estes diferentes tipos de irregularidades podem capturar elétrons que por ventura estejam vagando pelo cristal, ou capturar as lacunas deixadas pelos elétrons. Normalmente chamadas de ARMADILHAS para elétrons ou lacunas, ou simplesmente armadilhas, elas podem ser estudadas antes, ou depois, que o elétron seja capturado. Uma vez capturados, os elétrons permanecerão nessas armadilhas, numa situação metastável, até que recebam energia térmica suficiente para serem libertados. Quando livres, os elétrons podem ser recapturados por armadilhas ou, então, sofrerem uma recombinação com uma lacuna. Nestes dois processos, os elétrons podem emitir fótons.

Para que o elétron seja liberado de sua armadilha, é necessário que lhe forneçamos, pelo menos, uma energia, conhecida como profundidade da armadilha. Esta energia é recebida por interação de fótons provenientes de estimulação térmica quando aquecemos o cristal.

Ao se recombinar com um centro de luminescência, o elétron pode emitir luz. A esta luminescência, estimulada termicamente, damos o nome de TERMOLUMINESCÊNCIA, e o mesmo mecanismo é válido para um buraco caso ele seja capturado por uma armadilha e, posteriormente, liberado pelo aquecimento. Um esquema apropriado mostra, a seguir, este modelo:

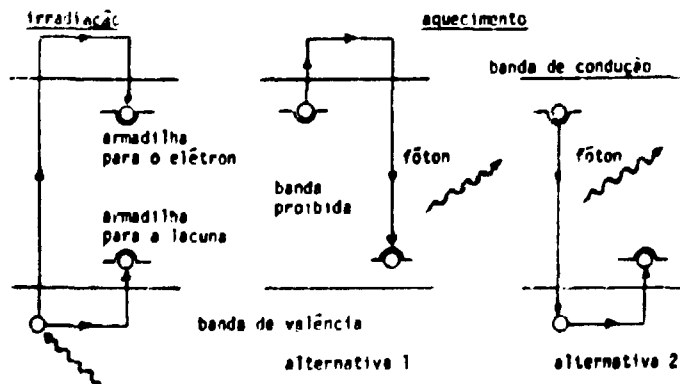


Figura 1.1.

Representando num gráfico a intensidade da luz emitida contra temperatura ou tempo de aquecimento, teremos uma curva de emissão. Esta curva é composta por vários picos de emissão que correspondem às diversas armadilhas presentes no cristal.

Muitas experiências e estudos teóricos têm sido feitos com a finalidade de descobrirmos a natureza dessas armadilhas e centros de luminescência. Mesmo assim, as investigações sobre os mecanismos de captura de elétrons, durante a irradiação, e sua libertação, quando do aquecimento, não proporcionam um conhecimento completo dos fenômenos relacionados com Termoluminescência.

A partir do modelo de Randall e Wilkins, que será discutido mais adiante, muitos outros foram propostos para as características de alguns picos de emissão. Nem todos os picos, entretanto, encontram explicações satisfatórias nesses modelos. Outros, apenas, são explicados precariamente, o que não leva a um entendimento definitivo do comportamento termoluminescente.

A Termoluminescência, quando aplicada independentemente de outras técnicas, apresenta algumas limitações na obtenção quantitativa de informações sobre os parâmetros das armadilhas e imperfeições num cristal, pois problemas, como diferença de reprodutibilidade de amostra para amostra ou comportamentos complicados de determinados picos de emissão, levam a progressos relativos. A incerteza na temperatura da amostra, quando do processo de leitura, é uma outra dificuldade.

Uma vez que os centros estudados em Termoluminescência apresentam outras propriedades físicas, que podem ser investigadas com técnicas diferentes, uma das atitudes em Termoluminescência é relacioná-la com estas técnicas, como absorção óptica, ressonância magnética e corrente iônica e eletrônica induzida termicamente. Da comparação dos resultados obtidos, formulamos hipóteses a respeito dos mecanismos das armadilhas.

Diremos que o estágio atual da Termoluminescência é o de coleta de dados, aliado às tentativas de elucidação dos seus fenômenos com ajuste auto-consistente de modelos fenomenológicos, aplicados aos resultados experimentais.

Por outro lado, a Termoluminescência se revelou uma excelente técnica aplicada à Dosimetria das Radiações, como foi sugerido por Daniels em 1950 e, posteriormente, com os trabalhos desenvolvidos por Cameron a partir de 1960.

## **2 – GENERALIDADES SOBRE OS PROCESSOS FUNDAMENTAIS ENVOLVIDOS NA TERMOLUMINESCÊNCIA DE CRISTAIS IÔNICOS.**

### **a) Conceito de Armadilha**

Num cristal iônico a maioria dos elétrons estão imóveis na banda de valência, isto é, a banda de condução onde estes elétrons seriam livres é quase vazia. Entre estas duas bandas fica uma região onde não são permitidos estados dos elétrons. Esta região é chamada de banda proibida.

Caso haja uma irregularidade no cristal, como, por exemplo, um átomo estranho ou uma vacância, essa irregularidade modifica, localmente, o cristal. Isto leva ao aparecimento de um ou mais níveis de energia discretos na faixa proibida, como mostra a Figura 1.2.



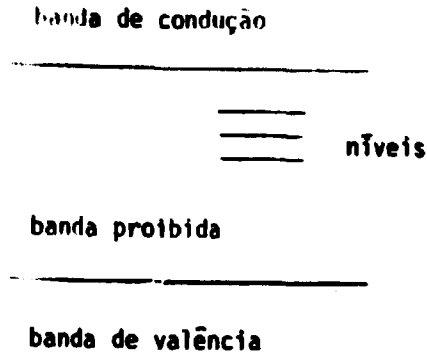


Figura 1.2

Estes níveis de energia são vistos, pelo elétron de condução, como poços de potencial que apresentam uma certa probabilidade de captura para o elétron

O nível de energia descrito, quando desocupado, tem o nome de armadilha para elétron. Algumas armadilhas são estados metastáveis, ou níveis, onde elétrons podem ser capturados e lá permanecerem por tempos razoáveis, pelo menos maiores que os tempos entre transições atômicas, até que ocorra a emissão luminescente

Segundo Curie (1962), desde que o elétron seja levado da banda de valência para a banda de condução, ele pode se recombinar com seu centro original dando-se emissão fluorescente, ou então, ele pode ser capturado por uma armadilha. Caso ocorra o segundo processo, o elétron pode se recombinar com um centro vazio, após um tempo decorrido desde a excitação original. Isto dará a emissão fosforescente

As lacunas, deixadas pelos elétrons ao serem excitados por radiação ionizante, desempenham um papel simétrico ao descrito para os elétrons. Elas vagueiam na banda de valência do cristal e podem ser capturadas por armadilhas para lacunas, situadas na banda proibida, e que também são estados metastáveis, associados com imperfeições da rede cristalina. Quando do aquecimento do cristal, as lacunas recebem suficiente energia para vaguear pelo reticulado cristalino até que sofram uma recombinação com um elétron, quando então um fóton será emitido. Como os dois processos são simétricos, a discussão, daqui para frente, será feita com relação às armadilhas para elétrons.

#### b) Expressão Termodinâmica Para a Probabilidade de Escape do Elétron de sua Armadilha.

Para que um elétron se liberte de sua armadilha, é necessário que se lhe forneça uma energia térmica de ativação  $E$ , também chamada de profundidade da armadilha

Curie (1962) desenvolveu um modelo semi-clássico para o problema da ativação dos elétrons presos às armadilhas. Ele postulou que, por sucessivas absorções de fótons de energia  $h\nu$ , provenientes do aumento de energia vibracional dos íons vizinhos da armadilha, o sistema de armadilhas vai atingindo um estado cada vez mais excitado, até que o elétron tenha energia suficiente para se libertar. O elétron, assim libertado, sofre um processo de excitação, que pode dar origem a uma emissão luminescente, ou transferir sua energia para as vibrações térmicas dos átomos da rede. Nos materiais que não apresentam luminescência, certamente o segundo processo predomina

Uma expressão termodinâmica para a probabilidade de escape do elétron de uma armadilha foi desenvolvida por Williams and Eyring (1947). Eles partiram da expressão de energia livre de um sistema para um volume constante, dada por:

$$F = U - TS \quad (1-1)$$

Se o escape do elétron de sua armadilha depende de uma ativação térmica, o que está relacionado com uma variação da energia livre, de acordo com a distribuição de Maxwell Boltzmann, a probabilidade por unidade de tempo de escape do elétron é dada por:

$$P = C \exp(-\Delta F/kT) = C \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta U/kT) \quad (1-2)$$

onde  $\Delta U$  é chamada de energia de ativação e onde o produto  $C \exp(\Delta S/k)$  é indicado com  $s$ , freqüentemente chamado de freqüência de escape ou fator de freqüência.

### c) Mecanismos Envolvidos no Processo de Luminescência

Para o processo de luminescência, usualmente consideramos dois processos: o que envolve uma cinética de primeira ordem e aquele com uma cinética de segunda ordem.

Para o processo mais simples que é o de primeira ordem, o número  $n$  de elétrons que se libertam de suas armadilhas independe do número de centros e é dada por uma lei probabilística da forma:

$$\frac{dn}{n} = -\alpha dt \quad (1-3)$$

desta forma,

$$n = n_0 \exp(-\alpha t) \quad (1-4)$$

e se a intensidade de luminescência é dada por

$$I = \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad (1-5)$$

segue que:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (1-6)$$

No caso do processo de segunda ordem, a probabilidade de esvaziamento é proporcional ao número de centros, disponíveis assim:

$$\frac{dn}{n} = -\beta n dt \quad (1-7)$$

que dá

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 \beta t} \quad (1-8)$$

Para este caso, a intensidade será dada por:

$$I = \left| \frac{dn}{dt} \right| = \beta n^2 \quad (1-9)$$

que dá

$$I = \frac{I_0}{(1 + \sqrt{I_0 \beta t})^2} \quad (1-10)$$

Pelo que já foi visto, se fazemos a distinção entre fluorescência e fosforescência em termos de tempo decorrido entre o processo de absorção e emissão, o processo de segunda ordem é determinante no mecanismo de fluorescência. Isto porque, neste processo, não pressupomos um estado metastável, no qual o elétron permanecerá por um tempo  $t$ , que, segundo Curie, é pelo menos maior que  $10^{-1}$  seg., só de lá saindo caso receba uma energia  $E$  de ativação, voltando, então, ao estado excitado na banda de condução.

Um esquema apropriado ilustra ambos os mecanismos.

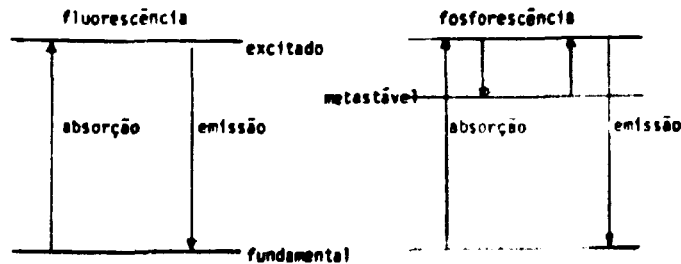


Figura 1-3

## CAPÍTULO II

### MODELO DE RANDALL E WILKINS

A termoluminescência, aliada a outras técnicas, é um importante método de investigação das propriedades dos níveis de armadilhas e centros de recombinação de um cristal. Foi Urbach em 1930 quem primeiramente encontrou um método que dava uma estimativa das energias de ativação das armadilhas. Sua relação empírica:

$$E = \frac{T_m}{500} \quad (11-1)$$

onde  $T_m$  é a temperatura do pico em  $^{\circ}\text{K}$ , dá a ordem de grandeza, em elétrons volts, da energia de ativação para a armadilha.

Mais tarde, em 1945, Randall e Wilkins foram os que primeiro propuseram um tratamento teórico simples para explicar emissão termoluminescente. Esse modelo assume a existência de armadilhas, na banda proibida, que são as responsáveis pela captura de elétrons. Os elétrons presos a essas armadilhas possuem energias térmicas, segundo uma distribuição de Maxwell-Boltzmann de forma que a probabilidade, por unidade de tempo, de escape de um elétron de uma armadilha de energia  $E$ , a uma temperatura  $T$ , é da forma:

$$p = \frac{1}{\tau} = s \exp(-E/kT) \quad (\text{II-2})$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $s$  é, em geral, uma constante.

Uma interpretação, dada por Mott e Gurney (1940) da constante  $s$  é que, se considerarmos a armadilha como um poço quadrado de potencial,  $s$  expressa o produto da frequência dos choques dos elétrons com as paredes do poço pelo coeficiente de refletividade do poço. Desta maneira é razoável supormos que  $s$  seja da mesma ordem de grandeza da frequência de vibração da rede de um cristal ( $\sim 10^{12} \text{ seg}^{-1}$ ).

De acordo com o exposto, a curva de emissão experimental nos fornece uma indicação de como as profundidades das armadilhas estão distribuídas em energia, uma vez que essas armadilhas com suas energias características nos darão, na curva de emissão, uma série de vários picos característicos de temperaturas variadas, respectivos de cada armadilha.

Embora, ainda, não tenhamos um método geral, para calcularmos as energias de ativação, que seja baseado na análise da forma da curva de emissão, vários autores propuseram os mais variados métodos para o cálculo de tais energias e fatores de frequência das armadilhas.

Dentre eles, Garlick e Gibson (1948), apesar de considerarem uma cinética de segunda ordem, postularam que a parte inicial do decaimento podia ser resolvida considerando a relação de Randall e Wilkins. Foram desenvolvidos, também, outros métodos, baseados em medidas da temperatura do pico e das temperaturas na meia altura do pico, para ambos os lados da curva.

Lushchik (1955) e, posteriormente, Halperin e Branner (1960), fazendo uso da curva de emissão no que diz respeito à temperatura do pico e temperaturas na meia altura, propuseram modelos simples com os quais calculamos a energia de ativação das armadilhas, com base nos dados tirados diretamente dos resultados experimentais.

Mais recentemente, Chen (1969) apresentou um método para o cálculo dos parâmetros  $E$  e  $s$ , onde utiliza a temperatura do pico e as meias larguras em ambos os lados do pico de emissão, na região de meia intensidade máxima. Em seu trabalho, ele calcula as energias de ativação e os fatores de frequência, considerando cinéticas de primeira e de segunda ordem. Em seus cálculos, usa a razão de aquecimento fixa. Seu método se apóia numa distribuição discreta de armadilhas.

Sendo, a curva de emissão, um meio de determinarmos as características das armadilhas de um cristal, é necessário relacioná-la com os parâmetros das armadilhas.

Lembrando que, para um processo de primeira ordem, a razão de esvaziamento dessas armadilhas é proporcional ao número de elétrons armazenados, para  $n$  elétrons num dado instante  $t$ , teremos:

$$\frac{dn}{dt} = -np = -ns \exp(-E/kT) \quad (11-3)$$

Para tanto, é necessário supormos que um elétron, assim que liberado, sofra uma recombinação luminescente, isto é, seja capturado por um centro de recombinação (centro de luminescência). Existe a possibilidade de que o elétron, ao sair de sua armadilha, seja recapturado pela mesma, caia em outra armadilha da mesma espécie, ou, então, seja capturado por uma terceira armadilha mais profunda. Entretanto, estas hipóteses não serão aqui consideradas, como já o fizeram os autores deste modelo, num trabalho posterior.

A intensidade de luminescência sendo proporcional à razão de esvaziamento dos elétrons de suas armadilhas, para esta cinética de primeira ordem, será dada por:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = cns \exp(-E/kT) \quad (11-4)$$

onde a constante  $c$  pode, sem perda de generalidade, ser tomada igual à unidade como o fez Chen (1969).

No processo de leitura do cristal, aquecêmo-lo de  $T_0$  a  $T$ , de modo que sua temperatura, agora, varie como o tempo, de acordo com a relação:

$$dT = \beta dt \quad (11-5)$$

onde  $\beta$  é chamado de razão de aquecimento. Fazendo uso, novamente, da relação (11-3), e substituindo  $dt$  por  $\frac{dT}{\beta}$  e integrando com relação à temperatura, teremos:

$$n(E,T) = n(E,0) \exp \left[ - \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp(-E/kT) dT \right] \quad (11-6)$$

Substituindo  $n$  na relação (11-4) por  $n(E,T)$  da relação (11-6), obteremos:

$$I(E,T) = n(E,0) s \exp(-E/kT) \exp \left[ - \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp(-E/kT) dT \right] \quad (11-7)$$

que foi a situação considerada por Randall e Wilkins para o cálculo teórico da curva de emissão produzida por uma armadilha.

Extendendo o modelo de Randall e Wilkins para o caso em que fazemos um recozimento isotérmico do cristal durante um tempo  $t_g$ , após esse recozimento teremos uma população de elétrons nas armadilhas dada pela integração de (11-3) com relação ao tempo:

$$n(E,T,t_g) = n(E,T,0) \exp \left[ -st_g \exp(-E/kT_g) \right] \quad (11-8)$$

onde  $n(E, T, 0)$  é dado pela relação (II-6).

Desta forma, no caso mais geral onde o recozimento é levado em consideração, teremos:

$$n(E, T, t_a) = n(E, 0) \exp[-st_a \exp(-E/kT_a)] \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp(-E/kT) dT\right] \quad (II-9)$$

que dá o número de elétrons que se libertam, quando aquecemos um cristal de  $T_0$  a  $T$ , durante o processo de leitura. Esse cristal já foi, previamente, recozido a uma temperatura  $T_a$  durante um tempo  $t_a$ .

Na relação (II-4), onde agora  $n$  é dado por (II-9), teremos:

$$I(E, T, t_a) = n(E, 0) s \exp(-E/kT) \exp[-st_a \exp(-E/kT_a)] \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp(-E/kT) dT\right] \quad (II-10)$$

Pode-se, imediatamente, notar que a relação (II-7) é um caso particular de (II-10), quando não fazemos recozimento isotérmico, ou seja, para  $t_a = 0$ .

Um dos processos, para determinarmos os parâmetros  $E$  e  $s$  das armadilhas, baseia-se na relação (II-3). Para tanto, é necessário calcularmos o decaimento do pico de emissão com o tempo de recozimento. Neste caso, tomamos vários tempos de recozimento isotérmico e admitimos, como anteriormente já foi feito, que a intensidade de emissão luminosa é proporcional à razão de esvaziamento dos elétrons de suas armadilhas.

Desta forma, devemos integrar a relação (II-3) com relação ao tempo, o que dará:

$$n(E, t_a) = n(E, 0) \exp[-st_a \exp(-E/kT_a)] \quad (II-11)$$

Tomando o logaritmo natural de ambos os membros da relação (II-11), teremos:

$$\log\left(\frac{n(E, t_a)}{n(E, 0)}\right) = -st_a \exp(-E/kT_a) \quad (II-12)$$

Esta relação, num gráfico do logaritmo da altura do pico em função do tempo de recozimento, como mostra a Figura II-1, fornece-nos uma reta cujo coeficiente angular tem a forma:

$$-s \exp(-E/kT_a) \quad (II-13)$$

postulando que a altura do pico é proporcional a  $n(E, t_a)$ .

Assim, fazendo, pelo menos, dois recozimentos isotérmicos a temperaturas diferentes, teremos dois decaimentos distintos ou duas relações da forma de (II-13), com as quais calcularemos os parâmetros  $s$  e  $E$ . Um terceiro recozimento seria necessário para testar o modelo.

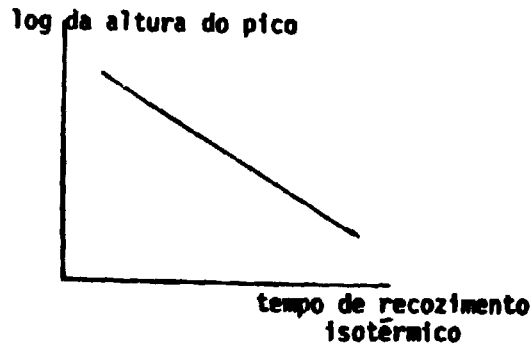


Figura II.1.

Um segundo processo para a determinação de  $s$  e  $E$  vem da condição de máximo de intensidade de emissão luminescente quando ocorre o pico. Para isto:

$$\left( \frac{dl}{dT} \right)_{T_p} = 0 \quad (II-14)$$

$T_p$  = Temperatura do pico.

que da relação (II-7) nos dá:

$$\frac{\beta E}{kT_p^2} = s \exp( E/kT_p ) \quad (II-15)$$

onde  $E$  é uma função implícita de  $T_p$  definida pelo parâmetro  $\beta/s$ . Tendo  $E$  calculado por qualquer outro método, tiramos de (II-15) o valor de  $s$ .

Curie (1962) mostra que, se utilizarmos duas razões de aquecimento diferentes,  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , a necessidade de conhecermos  $s$  pode ser evitada. A mesma armadilha dará duas temperaturas distintas do pico de emissão  $T_p$  e  $T'_p$ . Eliminando  $s$  da equação (II-15), teremos:

$$\frac{E}{k} \left( \frac{1}{T'_p} - \frac{1}{T_p} \right) = \log \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \frac{T_p^2}{T'^2_p} \right) \quad (II-16)$$

de onde tiramos facilmente, o valor de  $E$ . Infelizmente, este método, muito embora conveniente, não é preciso, uma vez que a temperatura do pico varia muito pouco com a razão de aquecimento e  $E$  é calculado com uma incerteza de até 30%.

O gráfico de  $\frac{-\log \left( \frac{n(E,t)}{n(E,0)} \right)}{t}$  em função de  $\frac{1}{T}$ , como mostra a Figura 11.2:

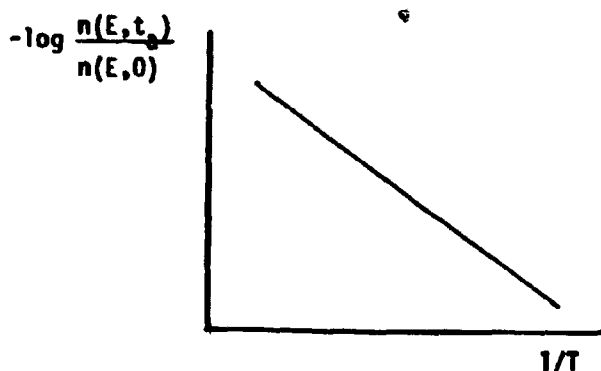


Figura 11.2.

oferece-nos uma terceira possibilidade de calcular E e s; mas, agora, para pelo menos três temperaturas de recozimento isotérmico e para um mesmo valor de tempo, o valor de s está diretamente relacionado com a intersecção da reta obtida com o eixo das ordenadas. E é obtido pelo coeficiente angular dessa reta, dado por E/k.

Este foi o método empregado, por exemplo, por Zimmerman et al (1966) para o cálculo das energias das armadilhas responsáveis pelos picos de emissão de LiF. Em seus estudos sobre os efeitos do pós-recozimento isotérmico, eles empregaram o modelo de Randall e Wilkins nos picos de números IV, V e VI. Esta numeração segue a ordem de aparecimento dos picos quando fazemos a leitura.

Quanto ao pico VI, concluíram que a ele não se aplica o modelo de Randall e Wilkins, tendo o problema ficado em aberto.

### CAPÍTULO III

#### MODELOS DESENVOLVIDOS

Os picos de emissão do fluoreto de cálcio natural, por nós investigados (picos de números II e III, segundo sua ordem de aparecimento) apresentaram um comportamento não previsto pelo modelo de Randall e Wilkins.

Em primeiro lugar, fazendo um estudo do decaimento da altura do pico para diferentes tempos de recozimento isotérmico, posterior à irradiação (pós-recozimento), notamos que este decaimento não obedecia à uma lei exponencial, como a que foi proposta por Randall e Wilkins.

Representando, graficamente, o logaritmo da altura do pico de emissão em função do tempo de pós-recozimento, obtivemos um decaimento que apresentou uma curvatura acentuada na região



inicial do gráfico. Este fato não previsto foi observado em ambos os picos estudados, para várias temperaturas de pós-recozimento e pode ser visto, mais adiante, nas Figuras V-9, V-10 e V-11 para o pico II e nas Figuras V-17, V-18, V-19 e V-20 para o pico III.

Em segundo lugar, notamos que, para diferentes tempos de pós-recozimento, o pico se desloca para posições de temperatura mais alta. Este fato, também não previsto, foi sistematicamente observado em ambos os casos investigados. Estes deslocamentos podem ser vistos nas Figuras V-12, V-13 e V-14 para o pico II e nas Figuras V-21, V-22 e V-23 para o pico III.

Estas duas novas situações nos levaram a supor um mecanismo mais complicado para o comportamento das armadilhas nos casos estudados.

Inicialmente, pensamos que a curva de decaimento observada fôsse composta por duas retas que corresponderiam a dois decaimentos. Estes decaimentos corresponderiam, por sua vez, a duas armadilhas de profundidades  $E_1$  e  $E_2$  bem próximas e com um comportamento individual previsto pelo modelo de Randall e Wilkins. Desta forma, as duas armadilhas dariam dois picos de emissão, de cuja superposição teríamos o pico observado.

Como veremos, mais adiante, embora este modelo tenha, em alguns casos, ajustado razoavelmente o decaimento da altura do pico, ele não se prestou para explicar o deslocamento do pico para temperaturas maiores como foi observado experimentalmente.

O fato de o modelo com dois picos não ser satisfatório para explicar totalmente o comportamento observado, levou-nos a pensar numa outra possibilidade. Esta nova hipótese deveria dar uma justificativa simultânea para a curva de emissão, para a curva de decaimento do pico e para o seu deslocamento a temperaturas mais altas.

Esta segunda hipótese se baseia na suposição de que um pico, na curva de emissão, é devido a um conjunto de armadilhas, distribuídas continuamente em energias. A aplicação deste modelo aos resultados experimentais mostrou, como veremos mais adiante, que ele é realmente o mais indicado para explicar os resultados observados, uma vez que ele ajustou os três resultados citados.

Apresentaremos, a seguir, os desenvolvimentos teóricos dos dois modelos citados.

## 1 – MODELO COM DOIS PICOS

Para desenvolver tal modelo, postulamos que as probabilidades, por unidade de tempo, de ejeção do elétron das suas armadilhas são dadas por:

$$P_1(T) = s \exp(-E_1/kT) \quad \text{e} \quad P_2(T) = s \exp(-E_2/kT) \quad (III-1)$$

admitindo-se, inicialmente, o mesmo fator de frequência para ambas as armadilhas.

Procedendo da mesma forma que Randall e Wilkins, sem considerarmos a recaptura dos elétrons pelas armadilhas, as razões de esvaziamento serão dadas por:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 P_1 \quad \text{e} \quad \frac{dn_2}{dt} = -n_2 P_2 \quad (III-2)$$

A intensidade de luminescência é determinada pela soma das razões de esvaziamento dos elétrons de suas respectivas armadilhas. A intensidade do pico resultante será dada pela relação:

$$I(T, t_p) = n_{o1} s \exp(-A_1) + n_{o2} s \exp(-A_2) \quad (III-3)$$

onde

$$A_1 = st_p \exp(-E_1/kT_p) + E_1/kT + s \int_{T_0}^T \frac{\exp(-E_1/kT)}{\beta(T)} dT$$

e

$$A_2 = st_p \exp(-E_2/kT_p) + E_2/kT + s \int_{T_0}^T \frac{\exp(-E_2/kT)}{\beta(T)} dT$$

onde:

$E_1$  e  $E_2$  são as energias das armadilhas;

$s$  é o fator de frequência;

$t_p$  é o tempo de pós-recozimento;

$T_p$  é a temperatura de pós-recozimento;

$k$  é a constante de Boltzmann;

$T_0$  é a temperatura inicial de leitura;

$\beta(T)$  é a razão de aquecimento.

Na relação (III-3), notamos que a razão de aquecimento é função da temperatura, uma vez que, para a região de temperatura do pico em que trabalhamos, o aparelho apresenta uma curva de aquecimento, como podemos ver pela Figura A-1 do apêndice A. Para obtermos, corretamente, a razão de aquecimento no instante em que ocorria o ponto máximo, foi preciso ajustarmos um polinômio para  $\beta(T)$  e que se encontra diretamente embutido nos programas que utilizam a temperatura do pico.  $\beta(T)$  em função de  $T$  está na Figura A-2 do apêndice A.

## 2 – MODELO CONTÍNUO

A hipótese de uma distribuição contínua de energias das armadilhas não é nova e já foi considerada por Saddy e Curie (1949) e Medlin (1961), por exemplo. Os primeiros, trabalhando com ZnS, mostraram que as curvas de decaimento podem ser obtidas por uma soma de decaimentos exponenciais, baseados numa distribuição gaussiana de energias das armadilhas. Medlin, ao verificar que um mecanismo de segunda ordem não deu uma previsão correta dos parâmetros envolvidos, mostrou que as discrepâncias podem ser eliminadas se assumirmos um mecanismo de primeira ordem para uma distribuição contínua de energias das armadilhas, ou seja, que o número de elétrons decai de acordo com a lei probabilística:

$$\frac{dn}{n} = -\alpha dt \quad (III-4)$$

como já foi visto no modelo de Randall e Wilkins.

De acordo com Garlick e Gibson (1949), o mecanismo de segunda ordem se aplica quando a probabilidade de recombinação é igual à probabilidade de recaptura pela armadilha. Lembrando que uma cinética de segunda ordem assume uma taxa de esvaziamento das armadilhas proporcional ao número de outras armadilhas disponíveis, teremos:

$$\frac{dn}{n} = -\alpha n dt \quad (III-5)$$

e isso leva à intensidade de luminescência dada por:

$$I = \frac{I_0 b^m}{(b + t)^m} \quad (III-6)$$

Em seu trabalho, Medlin afirma que, apesar da relação (III-6) não concordar com os parâmetros experimentais, ela dava uma previsão correta da forma do decaimento dos picos de emissão termoluminescente.

A maioria de seus resultados baseou-se numa distribuição gaussiana, embora ele tenha mostrado que outras distribuições podem produzir resultados similares.

O que Medlin se propôs foi verificar se o postulado da distribuição de armadilhas leva a um decaimento da forma de (III-6). E sua escolha de uma distribuição gaussiana foi feita postulando que as imperfeições, como deslocamentos, vacâncias e impurezas, responsáveis pelas armadilhas, estão distribuídas ao acaso dentro do reticulado cristalino. Desta forma, ao aquecermos o cristal, os elétrons, presos em armadilhas mais rasas, se libertam com uma taxa de escape maior do que os elétrons das armadilhas mais profundas, o que implica num deslocamento da posição do pico para temperaturas maiores.

Os picos de emissão, por nós investigados, deram-nos evidências experimentais consistentes com uma distribuição contínua de armadilhas.

O deslocamento do pico para temperaturas maiores quando dos recozimentos a temperaturas diferentes e quando dos recozimentos isotérmicos para tempos diferentes, o que já foi anteriormente tratado (secção III-1), e o decaimento da altura do pico que não obedeceu à uma lei exponencial simples.

Para desenvolvermos um modelo contínuo de distribuição de energias das armadilhas, levamos em conta a cinética de primeira ordem, ou seja, considerando desprezível os efeitos de recaptura do elétron pela armadilha. Vários autores desenvolveram trabalhos onde salientam este argumento. Dentre eles, Keating (1961) não considerou o efeito de recaptura pela armadilha e demonstrou que o erro que cometemos na determinação da energia, quando consideramos esse efeito, é da ordem de 3,5%. Concluiu, então, disso, que é pouco provável que cometamos um erro maior, se ignorarmos o efeito do "retrapping".

Com base no modelo simples de Randall e Wilkins, e supondo uma distribuição gaussiana de armadilhas e tomando um elemento  $dN$  de armadilhas, temos que:

$$n(E, t_g) = \frac{dN}{dE} \quad \text{e} \quad n(E, 0) = \frac{dN_0}{dE} \quad (III-7)$$

a relação (II-3) ficará, então:

$$\frac{d}{dt} (dN) = -dN s \exp(-E/kT) \quad (III-8)$$

Após um recozimento isotérmico durante um tempo  $t_g$  à uma temperatura  $T_g$ , teremos uma distribuição de armadilhas dada pela integração com respeito ao tempo da relação acima. Assim:

$$dN = dN_0 \exp [ -s t_g \exp(-E/kT_g) ] \quad (III-9)$$

Vemos que a relação (III-9) é da mesma forma que (II-8) do modelo de Randall e Wilkins. Se quisermos a distribuição total de armadilhas, basta integrar em energia, o que dará:

$$N(E, t_g) = \int dN = \int n(E, 0) \exp [ -s t_g \exp(-E/kT_g) ] dE \quad (III-10)$$

onde  $n(E, 0)$  postulamos ser uma distribuição gaussiana de energias em torno de um valor médio  $E_0$  e com meia largura  $\sigma$  na altura dos pontos de inflexão, ou seja:

$$n(E, 0) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (III-11)$$

onde  $N_0$  é a densidade inicial de armadilhas.

Substituindo (III-11) em (III-10) temos:

$$N(E, t_g) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{E_1}^{E_2} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2} - s t_g \exp(-E/kT_g)\right] dE \quad (III-12)$$

Procedendo de maneira análoga ao que foi descrito no modelo de Randall e Wilkins, de acordo com o desenvolvimento que deu origem a (II-9), a curva de emissão ficará:

$$I(E, T, t_g) = \frac{N_0 s}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{E_1}^{E_2} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2} - s t_g \exp(-E/kT_g) - \frac{E}{kT} - s \int_{T_0}^T \frac{\exp(-E/kT) dT}{\beta(T)}\right] dE \quad (III-13)$$

Para o nosso caso o cálculo da expressão acima envolveu limites de integração  $E_1$  e  $E_2$  dados pelos limites de tolerância em função de  $E_0$ , ou seja, limites tais que a probabilidade de que  $E$  se desvie de  $E_0$ , caindo fora do intervalo de integração, é da ordem de 5% (Arley and Buck, 1966).

## CAPÍTULO IV

### MATERIAIS E MÉTODOS\*

#### 1 – MEDIDA DA TERMOLUMINESCÊNCIA

O estudo do comportamento das armadilhas é feito com um equipamento de leitura e registro, de modo que alguns parâmetros observáveis em Termoluminescência são:

Temperatura de recozimento das amostras;

Tempo de recozimento;

Taxa de aquecimento para leitura das amostras;

Forma de curva de emissão relacionada com a resolução dos picos de emissão em temperatura;

Altura dos picos de emissão e

Área sob a curva de emissão.

Para tanto, a amostra é colocada sobre uma plancheta especial, que é percorrida por uma corrente elétrica. Essa corrente provoca um aquecimento do sistema, plancheta-amostra, a uma taxa controlável e reprodutível. Mede-se a curva de aquecimento da plancheta cuidando a ela um termo-par.

Com o aquecimento gradativo da amostra, aumenta a probabilidade de escape do elétron da armadilha até que a energia térmica fornecida seja suficiente para liberar a maioria dos elétrons de uma determinada armadilha quando tem-se um máximo na curva de emissão, ou seja, o pico de emissão termoluminescente.

Diretamente sobre o sistema plancheta-cristal, está colocada uma fotomultiplicadora que detecta a luz emitida. Esta emissão provoca um sinal em corrente elétrica que é integrada e registrada em função do tempo de aquecimento; obtém-se, assim, todo o comportamento da luz emitida durante o aquecimento.

Pode-se, de imediato, após uma leitura, observar os parâmetros acima descritos e relacioná-los entre si e a outros dados relativos às amostras. Com base nestes resultados, formulam-se hipóteses relativas ao mecanismo da termoluminescência.

#### 2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

##### 2.a. Equipamento de Leitura Termoluminescente:

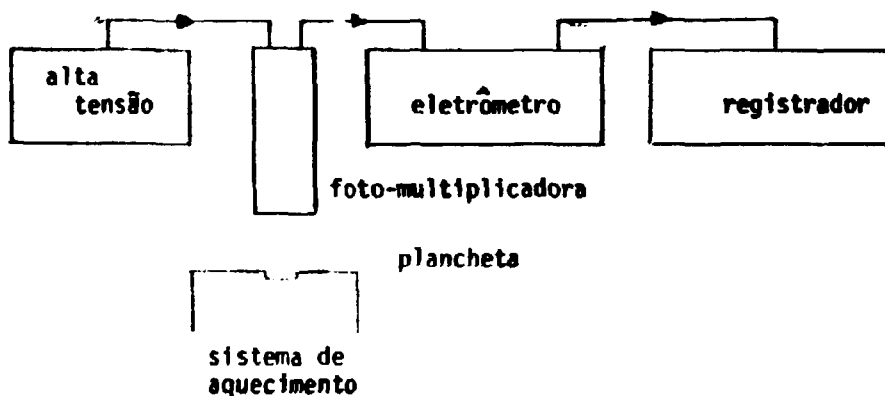
O equipamento de leitura termoluminescente pode ser dividido em três partes a saber:

---

(\*) Os dados utilizados neste trabalho foram tomados por E. Okuno que desenvolveu, em nosso laboratório, um estudo sistemático e detalhado do comportamento da fluorita natural, no que diz respeito à maioria dos aspectos relacionados com a emissão termoluminescente (comunicação particular).

1. um sistema de aquecimento da amostra;
2. um detector de luz (no caso, uma fotomultiplicadora);
3. um conjunto eletrômetro-registrador.

E, diagrama de bloco, teremos:



## 2.b. Equipamento de Recozimento

Para o recozimento das amostras foram utilizados fornos com temperaturas controláveis. As amostras foram colocadas numa "panelinha" de alumínio com um termo-par acoplado a ela. O termo-par estando ligado a um milivoltímetro registrador, possibilita fazer o acoplamento cronológico da temperatura da amostra durante o recozimento. Desta forma, obtém-se, também, as curvas de aquecimento e resfriamento da amostra.

## 3 - MATERIAL UTILIZADO

O material utilizado foi o Fluoreto de Cálcio Natural de Criciúma, Estado de Santa Catarina, que está sendo intensivamente estudado, em nosso laboratório, com a finalidade principal de empregá-lo em larga escala para fins de dosimetria termoluminescente das radiações.

As amostras foram, inicialmente, submetidas a um tratamento térmico para eliminar a termoluminescência espúria que por ventura viesse a existir. Depois, foram expostas à radiação  $\gamma$ , proveniente de uma bomba de  $^{137}\text{Cs}$ . Assim tratadas e irradiadas, as amostras foram submetidas a pós-recozimentos em diferentes temperaturas e para diferentes valores de tempo. Posteriormente, procedeu-se a leitura.

## CAPÍTULO V

## CÁLCULOS EFETUADOS E RESULTADOS OBTIDOS

## 1 – DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS DE CÁLCULOS

O ajuste dos resultados experimentais foi feito com o auxílio de computador, para o qual desenvolvemos programas em linguagem FORTRAN IV e que se encontram no apêndice B.

## 1.a. Modelo com Dois Picos

Lembramos que, para este modelo, utilizamos a teoria de Randall e Wilkins que foi aplicada, individualmente, a dois picos que, superpostos, dão a curva de emissão observada. Utilizaremos a relação (III-3) para o cálculo das curvas de emissão teóricas e nela substituímos conjuntos de valores  $E_0$ ,  $s$  e  $\tau$ .

Por conveniência de cálculo, assumimos o mesmo valor de  $s$  para cada conjunto  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$  substituídos em (III-3) e para cada valor de temperatura de pós-recozimento ( $T_p$ ), obtivemos cinco curvas de emissão, uma para cada valor de tempo de pós-recozimento ( $t_p$ ). De posse dessas curvas de emissão, tiramos as alturas máximas e representamos num gráfico estas alturas em função de  $t_p$ . Obtivemos dessa forma, curvas teóricas de decaimento que podiam, imediatamente, ser comparadas com os decaimentos experimentais

O critério inicial de escolha de parâmetros  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$  baseou-se num cálculo aproximado, feito com um ajuste grosseiro, do decaimento do pico utilizando o modelo de Randall e Wilkins. Isto nos deu uma idéia dos valores de  $E$  e  $s$  envolvidos. Desta forma, fixamos valores para  $E_1$  e  $E_2$  e fizemos  $s$  variar. Os valores  $E_1$  e  $E_2$  foram tomados próximos de maneira a que as curvas de emissão apresentassem um pico bem característico. Efetuamos alguns testes para o pico II com valores de  $E_1$  e  $E_2$  separados de 0,1 ev., e verificamos que as curvas de emissão, obtidas para os diferentes tempos de recozimento, mostraram uma tendência para resolver em temperatura os picos componentes. Isto, de certa forma, forneceu-nos um critério para limitar a distância entre  $E_1$  e  $E_2$ .

A seguir, fixamos novo par de valores  $E_1$  e  $E_2$ , e repetimos a variação anterior de  $s$ . Assim procedemos sucessivamente, até obtermos um bom número de conjuntos testados. Nesta primeira fase de cálculos, os passos das variações desses parâmetros eram grandes para que pudéssemos delimitar uma região de valores que seria considerada razoável. O critério de escolha do conjunto  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$  mais satisfatório foi o seguinte: escolhemos um conjunto que, substituído na relação (III-3), deu curvas de emissão, cujo decaimento do pico escolhido mais se aproximou do decaimento experimental.

A partir do primeiro conjunto de valores obtidos, fizemos novos testes repetindo o processo anterior, ou seja, fixando valores para  $E_1$  e  $E_2$ , fazendo  $s$  variar. Nesta segunda fase do cálculo, os passos das variações dos parâmetros já eram menores, uma vez que a análise, feita na primeira fase, deu-nos uma idéia dos valores de  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$  envolvidos.

Este processo foi repetido, tantas vezes quantas foram necessárias, até que tivéssemos um conjunto considerado razoável para ajustar o decaimento escolhido.

A seguir, testamos o conjunto obtido em outros decaimentos para verificarmos auto-consistência. Evidentemente, para cada pico, o mesmo conjunto que ajustasse um caso de decaimento, deveria ajustar os demais casos. Se, por acaso, isso não acontecesse, repetíamos o processo até obtermos um ajuste para todos os casos.

Como um exemplo do método utilizado e do critério de escolha do conjunto  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$ , vamos referir-nos às Figuras V-2 e V-3. Na Figura V-2, podemos ver os decaimentos teóricos (linhas cheias) comparados com pontos experimentais, para o caso particular da altura do pico II em função do tempo de recozimento a  $123^\circ\text{C}$  e seus efeitos nesse pico. Esta figura nos mostra que, para valores fixos de  $E_1$  e  $E_2$ , o melhor valor de  $s$  pode ser estimado dentro de um fator de 2. O próximo passo, a partir do melhor  $s$  encontrado, foi variar  $E_1$  e  $E_2$ , mantendo  $s$  fixo.  $E_1$  e  $E_2$  foram então variados, mantendo  $\bar{E} = \frac{E_1 + E_2}{2}$  constante. Os efeitos desse procedimento podem ser vistos na Figura V-3, onde novamente comparamos pontos experimentais de decaimento da altura do pico com curvas de decaimento teóricas, ainda para uma temperatura de pós-recozimento de  $123^\circ\text{C}$ . Vemos, nessa figura, que o melhor valor de  $\bar{E}$  pode ser determinado dentro de 1%.

Este mesmo procedimento foi empregado para as outras temperaturas de pós-recozimento do pico II, posteriormente, para o estudo do pico III.

### 1.b. Modelo Contínuo

O procedimento para a aplicação do Modelo Contínuo foi mais ou menos o mesmo que o utilizado com o Modelo com Dois Picos. Nosso primeiro objetivo foi encontrar um conjunto de parâmetros  $E_0$ ,  $s$  e  $\sigma$  que ajustasse um caso de decaimento experimental. Posteriormente, empregáramos esse mesmo conjunto obtido para ajustar, consistentemente, outros casos experimentais de decaimento. Deveríamos verificar, também, se, simultaneamente, as curvas de emissão obtidas apresentavam um deslocamento em temperatura da posição do pico.

Para a aplicação deste modelo, utilizamos a modificação do modelo de Randall e Wilkins, desenvolvida no Capítulo III. Neste cálculo, empregamos valores de  $E_0$ ,  $s$  e  $\sigma$  substituídos na relação (III-13). Para cada valor de  $T_p$  experimental, obtivemos cinco curvas de emissão, uma para cada valor de  $t_p$ , como no caso do modelo anterior. Tiramos, diretamente dessas curvas, as alturas máximas e as representamos graficamente em função de  $t_p$ , o que dá uma curva de decaimento do pico que pode ser comparada, diretamente, com os pontos experimentais.

Fixamos, inicialmente, valores para  $E_0$  e  $\sigma$ , aos quais combinamos um conjunto de valores de  $s$ . Os valores de  $E_0$  e  $s$  são escolhidos, inicialmente, a partir de valores obtidos com a aplicação do modelo de Randall e Wilkins nos decaimentos do pico, como já foi descrito para o caso do modelo anterior. A seguir, para um novo valor de  $E_0$ , mas mantendo  $\sigma$  constante, repetimos o conjunto anterior de valores de  $s$ . E assim por diante até testarmos um número razoável de conjuntos  $E_0$ ,  $s$  e  $\sigma$ , de maneira que pudéssemos selecionar um deles. Este conjunto selecionado deveria dar curvas de emissão, para valores diferentes de  $t_p$  cujo decaimento do pico mais se aproximou de um decaimento experimental, tomado como referência.

A partir desse conjunto, fizemos novas combinações de  $E_0$ ,  $s$  e  $\sigma$ , mantendo ainda  $\sigma$  fixo. Nesta fase, analogamente aos cálculos efetuados com o modelo anterior, os passos referentes à variação de  $E_0$  e  $s$  foram menores, uma vez que já tínhamos uma idéia dos valores desses parâmetros que proporcionaram um ajuste mais próximo do caso experimental.

De posse desse ajuste, fizemos novas combinações de valores de  $E_0$ ,  $s$  e  $\sigma$ , seguindo o procedimento acima descrito, mas agora com a finalidade de refinarmos esses valores. Assim, obtivemos um conjunto considerado satisfatório para ajustar os demais decaimentos, bem como ajustar as curvas de emissão e os deslocamentos dos picos, sempre procurando uma certa consistência entre os ajustes.

Como procedimento final, para um conjunto  $E_0$  e  $s$  escolhidos, fizemos  $\sigma$  variar, para observar sua influência na curva de decaimento do pico.

Como exemplo de todo esse procedimento, vamos referir-nos às Figuras V-4, V-5 e V-6. Nessas figuras, podemos ver os decaimentos teóricos comparados com os pontos experimentais, também para o caso particular do recozimento a  $123^\circ\text{C}$  e seus efeitos no pico II.



Na Figura V-4, observamos o efeito da variação de  $s$  no decaimento do pico, para  $E_0$  e  $\sigma$  fixos. Podemos ver que o melhor valor de  $s$  pode ser estimado, também, dentro de um fator de 2. Podemos, de passagem, observar que agora a curva de decaimento se aproxima bem mais dos pontos experimentais, apresentando uma curvatura na parte inicial do decaimento. Isto não foi observado com a aplicação do Modelo com Dois Picos, como podemos, por exemplo, ver na Figura V-2.

Na Figura V-5, observamos o efeito da variação de  $\sigma$  na curva de decaimento. Podemos ver que, por um lado, uma variação de um fator de 1/5 faz com que a curva de decaimento se afaste totalmente dos pontos experimentais; e por outro lado,  $\sigma$ , aumentado por um fator de 2, dá um decaimento bem próximo do melhor ajuste encontrado. Acontece, porém, que, neste caso, o deslocamento da posição do pico, que também está sendo simultaneamente considerado, não foi ajustado com os dados experimentais. Isto permitiu, finalmente, decidir-nos sobre que  $\sigma$  escolher para  $E_0$  e  $s$  já fixados.

Na Figura V-6, vemos o efeito da variação de  $E_0$  no decaimento da altura do pico. Esta figura nos mostra que  $E_0$  pode ser determinado dentro de uma incerteza de 2%.

Analogamente ao procedimento com o modelo anterior, este método foi empregado para outras temperaturas, como veremos, a seguir, nos Resultados.

## 2 – RESULTADOS DOS CÁLCULOS EFETUADOS

A fluorita em pó, já descrita anteriormente, foi submetida a uma dose de  $\sim 100$  R. Transcorridas pelo menos 24 horas após a irradiação, procedemos a leitura, inicialmente sem pós-recozimento isotérmico. Uma curva de emissão experimental pode ser vista na Figura V-1, onde notamos, claramente, a existência dos dois picos característicos denominados de II e III. O pico de número I, tendo uma meia vida curta, à temperatura ambiente, decai rapidamente, não sendo mais visível.

Em ambos os modelos, e para cada pico considerado, realizamos, em média, uma centena de testes de conjunto de parâmetros até que, segundo os procedimentos descritos na seção 5.1, encontramos um conjunto de parâmetros que proporcionasse um decaimento, o mais próximo dos pontos experimentais. A ordem das Figuras não seguiu, exatamente, a ordem dos cálculos; embora tivéssemos iniciado o cálculo com o pico III, os resultados gráficos são apresentados, inicialmente, para o pico II e, a seguir, para o pico III.

### 2.a. Modelo com Dois Picos

#### 2.a.1. Análise do Pico III

Iniciamos o trabalho analisando o pico III com o Modelo com Dois Picos. Para um pós-recozimento a  $200^\circ\text{C}$ ,  $E_1$  e  $E_2$  foram, inicialmente, variados entre 1,3 e 1,5 ev., ora mantendo fixo  $E_1$ , ora variando a separação entre  $E_1$  e  $E_2$  de 0,05 ev. a 0,2 ev. Para  $s$ , demos valores que variaram de  $10^{11}$  seg $^{-1}$  até  $10^{14}$  seg $^{-1}$ . A seguir, variamos os valores de  $E_1$  e  $E_2$  entre 1,5 e 1,8 ev. e repetimos o conjunto anterior de  $s$ , com o mesmo procedimento anterior. Para o conjunto 1,53 e 1,71 ev escolhemos critérios exemplificados na seção 1.1., o seguinte conjunto de valores para o pico III com o emprêgo do Modelo com Dois Picos:

$$E_1 = 1,53 \text{ ev}$$

$$E_2 = 1,71 \text{ ev}$$

$$s = 5 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$$

Neste caso, notamos que o conjunto obtido apresenta uma separação relativamente grande em energia (0,18 ev). No entanto, não pudemos notar, na curva de emissão, alguma tendência de resolução dos picos individuais, como discutiremos mais adiante. Isto porque o pico apareceu em aproximadamente 315°C, e nosso limite superior de integração foi até 320°C. Esse limite foi estabelecido em função da curva de aquecimento do aparelho leitor termoluminescente (ver no Apêndice A-1). Esta curva apresenta um ligeiro patamar nesta região de temperaturas, e, aproximadamente em 320°C, a razão de aquecimento  $\beta(T) = dT/dt$  se anula (ver Figura A-2 do Apêndice), o que causa uma divergência nos cálculos das curvas de emissão. Com o emprêgo do conjunto  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$  escolhido, obtivemos as curvas de emissão teóricas para mais três casos de pós-recozimento, a temperaturas de 213°C, 233°C e 240°C.

Como exemplo de uma curva de emissão obtida, vamos referir-nos à Figura V-15. Este foi o caso inicial de pós-recozimento a 200°C considerado. Desta figura, onde representamos cinco curvas de emissão para cinco tempos de pós-recozimento, tiramos o decaimento que pode ser visto, a seguir, na Figura V-17, representado por uma linha tracejada. Nas Figuras V-18, V-19 e V-20, vemos os decaimentos relativos aos demais pós-recozimentos. Não foi possível, a partir desta figura, determinarmos um deslocamento sensível. Com uma análise mais cuidadosa, verificamos que o deslocamento foi da ordem de 1°C entre os dois casos extremos de tempos de pós-recozimentos (para  $t_p = 0$  e  $t_p = 8$  horas) considerados; isto não é razoável quando comparado com o caso experimental, que apresentou, para um  $t_p \cong 6$  horas, um deslocamento de  $(7 \pm 1)^\circ\text{C}$ , como pode ser visto na Figura V-21.

Para os outros casos de pós-recozimento isotérmico, também não detetamos deslocamento sensível da posição do máximo. Para esses casos, os decaimentos podem ser vistos nas Figuras V-18, V-19 e V-20, representados por uma linha tracejada.

## 2.a.2 Análise do Pico II

A seguir, estudamos o Pico II, com o Modelo com Dois Picos, para um pós-recozimento a 123°C. Em linhas gerais, o procedimento foi o mesmo que para o pico III, sendo que, agora os valores de  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$  são relativamente menores.

Tomamos, inicialmente, valores de  $E_1$  e  $E_2$  entre 0,8 ev e 1,2 ev e valores de  $s$  entre  $10^9 \text{ seg}^{-1}$  e  $10^{11} \text{ seg}^{-1}$ . Neste caso, como já foi citado anteriormente, o pico apareceu à uma temperatura menor (da ordem de 265°C). Foi possível constataremos que, para uma distância entre  $E_1$  e  $E_2$  da ordem de 0,1 ev, as curvas de emissão mostraram, em algumas situações, uma pequena resolução dos picos componentes. Verificamos ser  $E_2 - E_1 = 0,02 \text{ ev}$  o valor mais razoável para o estudo do decaimento. Com sucessivos testes de conjuntos  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$  na relação (III-3) obtivemos, para este caso:

$$E_1 = 0,94 \text{ ev}$$

$$E_2 = 0,96 \text{ ev}$$

$$s = 2 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$$

Com esse conjunto, obtivemos curvas de emissão teóricas para outros dois casos de pós-recozimento a 113°C e a 131°C.

A Figura V-7 serve como exemplo de curvas de emissão obtidas com a aplicação desse conjunto. O decaimento respectivo está na Figura V-10. Nas Figuras V-9 e V-11, vemos os outros decaimentos relativos aos pós-recozimentos a 113°C e a 131°C.

No caso do pico II, também não foi observado deslocamento sensível do pico, como podemos ver pela Figura V-7.

## 2.b. Modelo Contínuo

### 2.b.1. Análise do Pico III

Iniciamos o cálculo para o caso de  $T_g = 200^\circ\text{C}$ . Fizemos  $E_0$  variar entre 1,50 ev e 1,60 ev, com um passo inicial de 0,02 ev. Para cada um desses valores,  $s$  variou de  $10^{11} \text{ seg}^{-1}$  a  $10^{12} \text{ seg}^{-1}$ , com o passo de  $2 \times 10^{11}$  e  $\sigma = 0,1$  ev fixo.

Verificamos que, para  $t_0 = 1,58$  e  $s = 5 \times 10^{11}$ , o ajuste aproximou-se bem do caso experimental. Variando  $\sigma$  em torno de 0,1, anteriormente fixado, obtivemos o melhor ajuste com  $\sigma = 0,09$  ev. Assim, o conjunto que ajustou satisfatoriamente o caso de  $T_g = 200^\circ\text{C}$  foi:

$$E_0 = 1,58 \text{ ev}$$

$$s = 5 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$$

$$\sigma = 0,09 \text{ ev}$$

Como exemplo, as curvas de emissão para  $T_g = 200^\circ\text{C}$ , obtidas com esse conjunto, podem ser vistas na Figura V-16. Estas curvas são interrompidas para  $T \sim 320^\circ\text{C}$ , pelo mesmo motivo já descrito em 2.1.a. O decaimento relativo a este cálculo encontra-se na Figura V-17, representado por uma linha cheia.

Este conjunto, aplicado a mais três casos de pós-recozimento a 213°C, 233°C e 240°C, deu-nos novos conjuntos de curvas de emissão teóricas. A partir dessas curvas, tiramos os decaimentos dos picos de emissão, que podem ser vistos nas Figuras V-18, V-19 e V-20, representados, também, por uma linha cheia.

Vemos, imediatamente, nesses gráficos, que o ajuste, obtido com o emprêgo do Modelo Contínuo, é bem mais próximo dos casos experimentais do que o ajuste obtido pelo Modelo com Dois Picos. Além disso, como podemos ver pela Figura V-16, o Modelo Contínuo proporcionou um deslocamento nítido da posição do Pico para temperaturas maiores. Esse deslocamento é representado na Figura V-21, onde é comparado com os pontos experimentais. Nas Figuras V-22 e V-23, representamos os deslocamentos do pico para mais dois casos de pós-recozimento a 213°C e 233°C.

### 2.b.2. Análise do Pico II

Para este caso, consideramos, inicialmente,  $T_g = 123^\circ\text{C}$ . Fizemos  $E_0$  variar de 0,8 ev a 1,2 ev, com um passo inicial de 0,1 ev e  $\sigma$  fixo em 0,02 ev.

Para cada valor de  $E_0$ , fizemos  $s$  variar de  $10^8 \text{ seg}^{-1}$  a  $10^9 \text{ seg}^{-1}$ , com um passo de  $2 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$  e  $\sigma$  fixo. Verificamos, após vários testes, segundo os procedimentos descritos anteriormente, que, para  $E_0 = 0,98$  ev e  $s = 2 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$ , o decaimento obtido se aproximou dos resultados experimentais. A seguir, variamos  $\sigma$  e verificamos que o conjunto que ajustou satisfatoriamente o caso de  $T_g = 123^\circ\text{C}$  foi:

$$E_0 = 0,96 \text{ ev}$$

$$s = 2 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$$

$$\sigma = 0,05 \text{ ev}$$

As curvas de emissão, obtidas neste caso, podem ser vistas na Figura V-8. Nessa figura, também notamos, nitidamente, o deslocamento da posição do pico para temperaturas maiores.

Outros dois casos de decaimento para  $T_0 = 113^\circ\text{C}$  e  $T_0 = 131^\circ\text{C}$  podem ser vistos nas Figuras V-9 e V-11. Os respectivos casos de deslocamento do pico podem ser vistos nas figuras V-12 e V-14.

### 3 – CONSIDERAÇÕES SOBRE A TEMPERATURA DO PICO

Devemos notar que, embora ambos os modelos aplicados proporcionassem ajustes em geral distintos, os valores encontrados para a temperatura do pico, para  $t_0 = 0$ , foram, aproximadamente, os mesmos em cada caso considerado.

Para o pico II, esse valor foi, aproximadamente, igual  $265^\circ\text{C}$  e para o pico III, igual a  $312^\circ\text{C}$ . Este fato, de certa forma, confirma, teoricamente, o valor da temperatura do pico, que não pode ser encontrado experimentalmente, devido à incerteza na medida da temperatura da amostra.

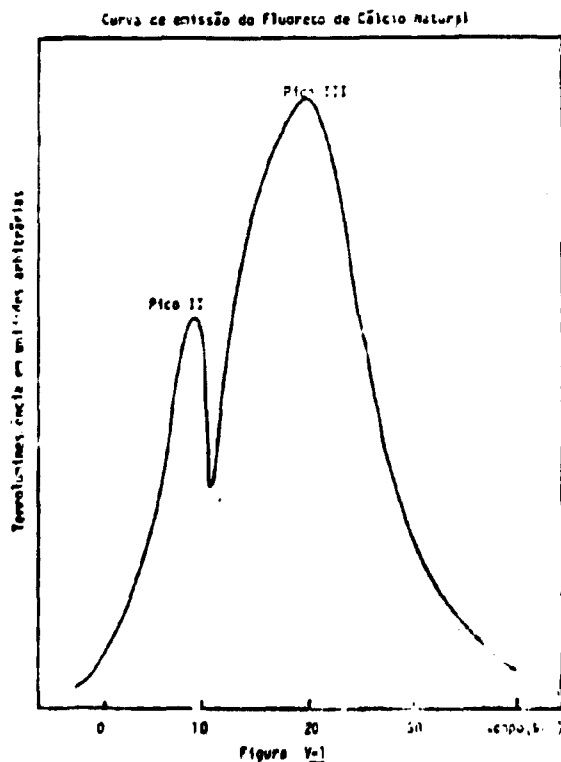


Figura V-1 – Curva de Emissão do Fluoreto de Cálcio Natural

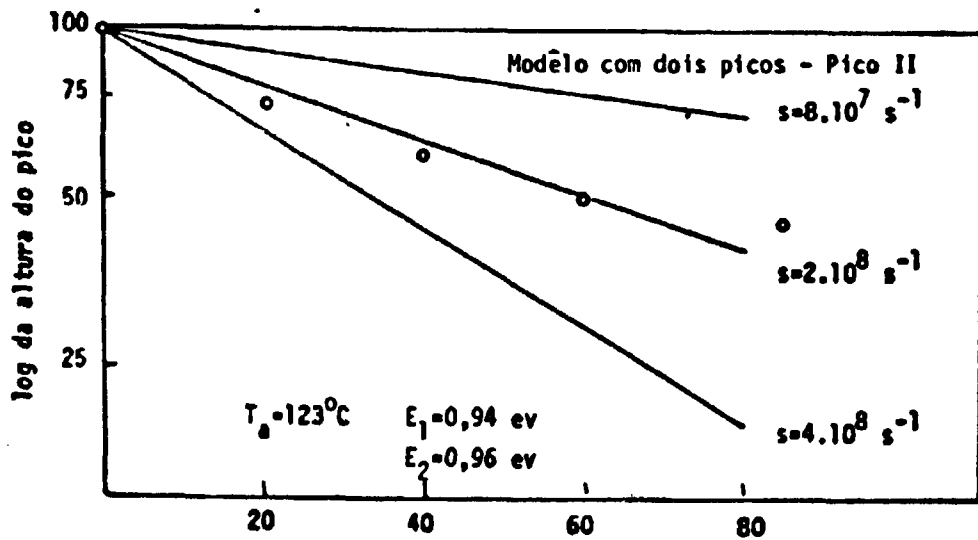


Figura V-2 - Influência da Variação de  $s$  no Decaimento do Pico

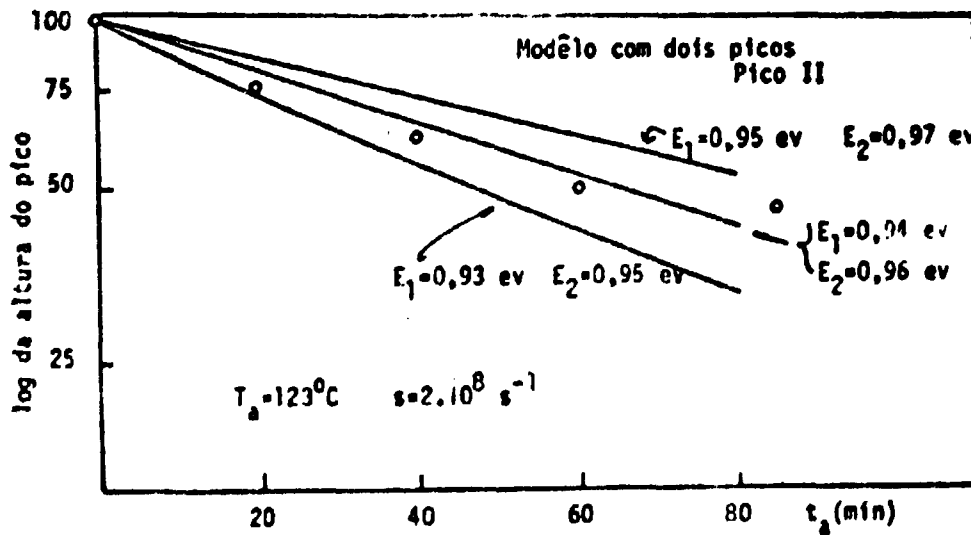


Figura V-3 - Influência da Variação de  $E_1$  e  $E_2$  no Decaimento do pico

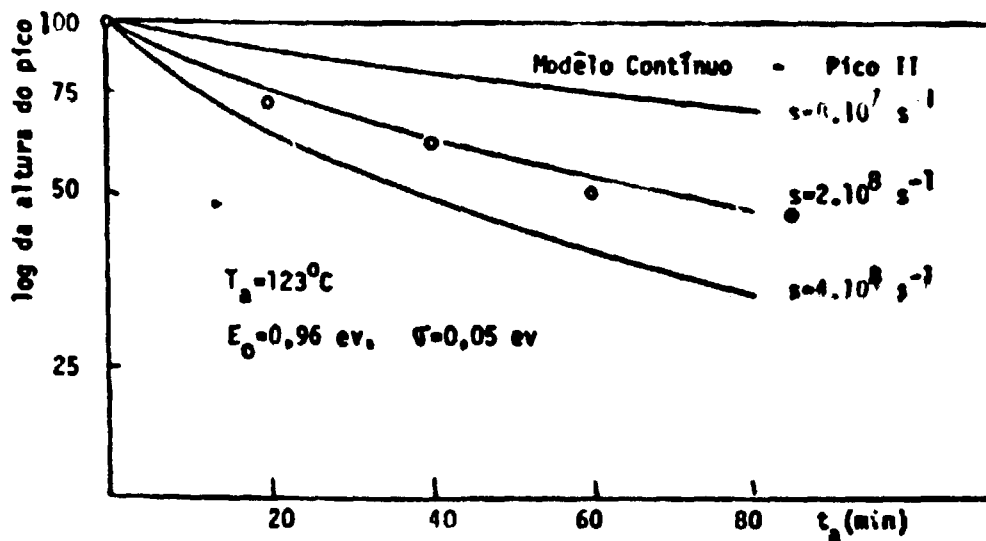


Figura V-4 - Influência da Variação de  $s$  no Decaimento do Pico

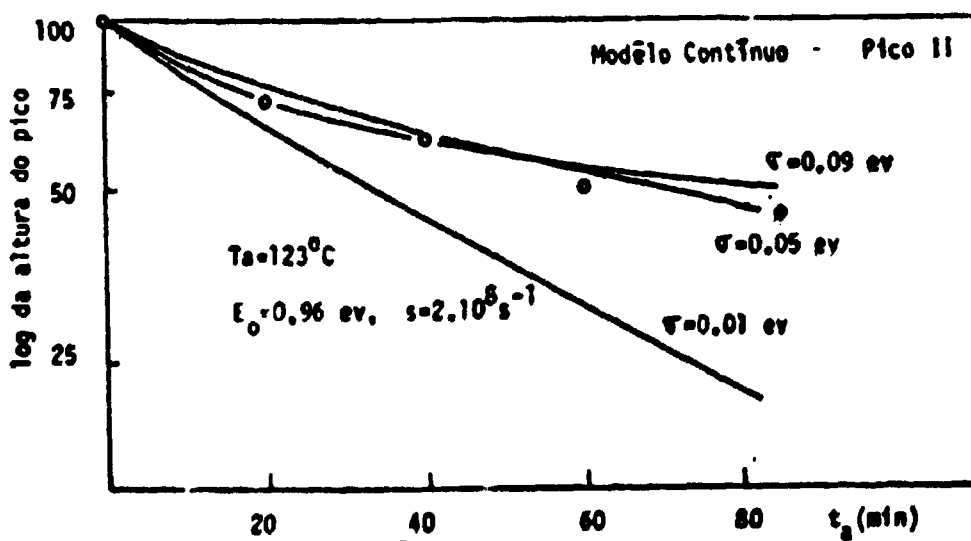


Figura V-5 - Influência da Variação de  $\sigma$  no Decaimento do Pico

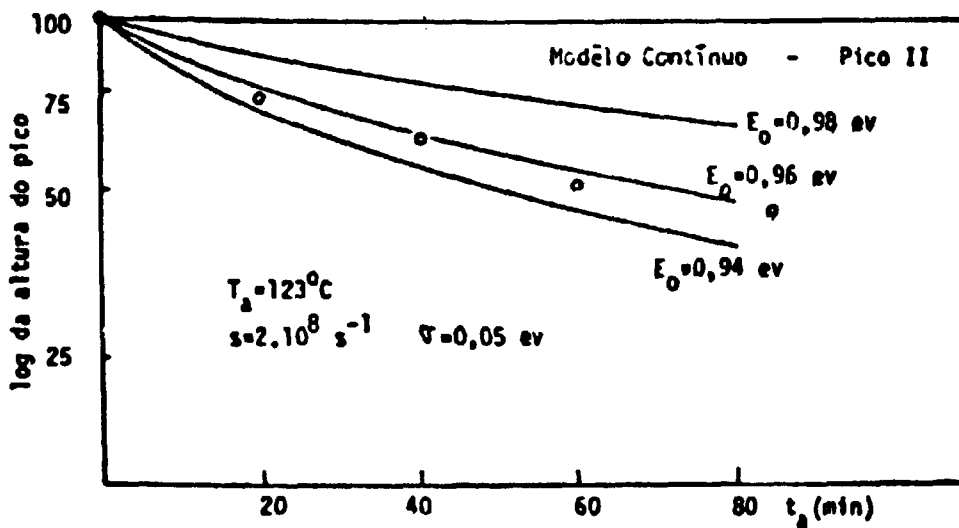


Figura V-6 - Influência da Variação de  $E_0$  no Decaimento do Pico

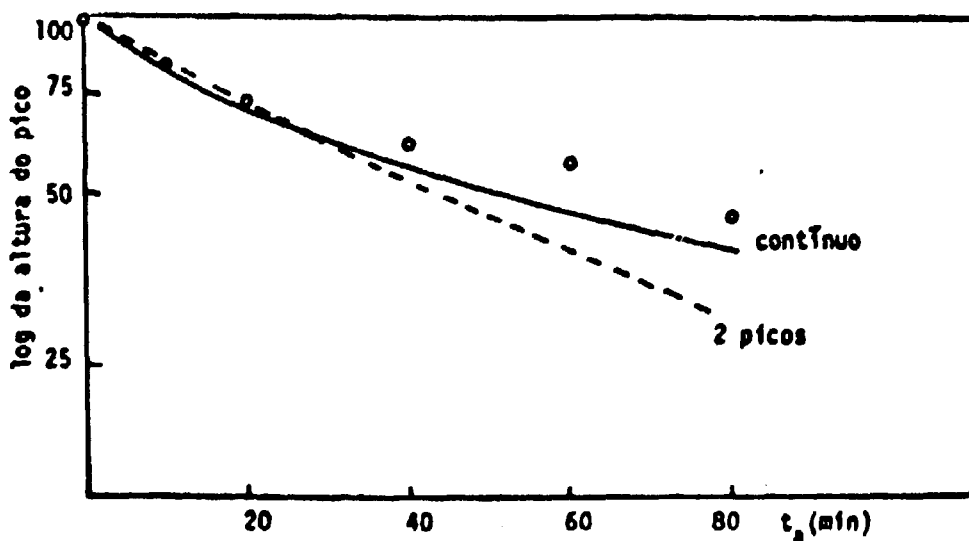


Figura V-7 - Decaimento do Pico II para  $T_d = 113^\circ\text{C}$

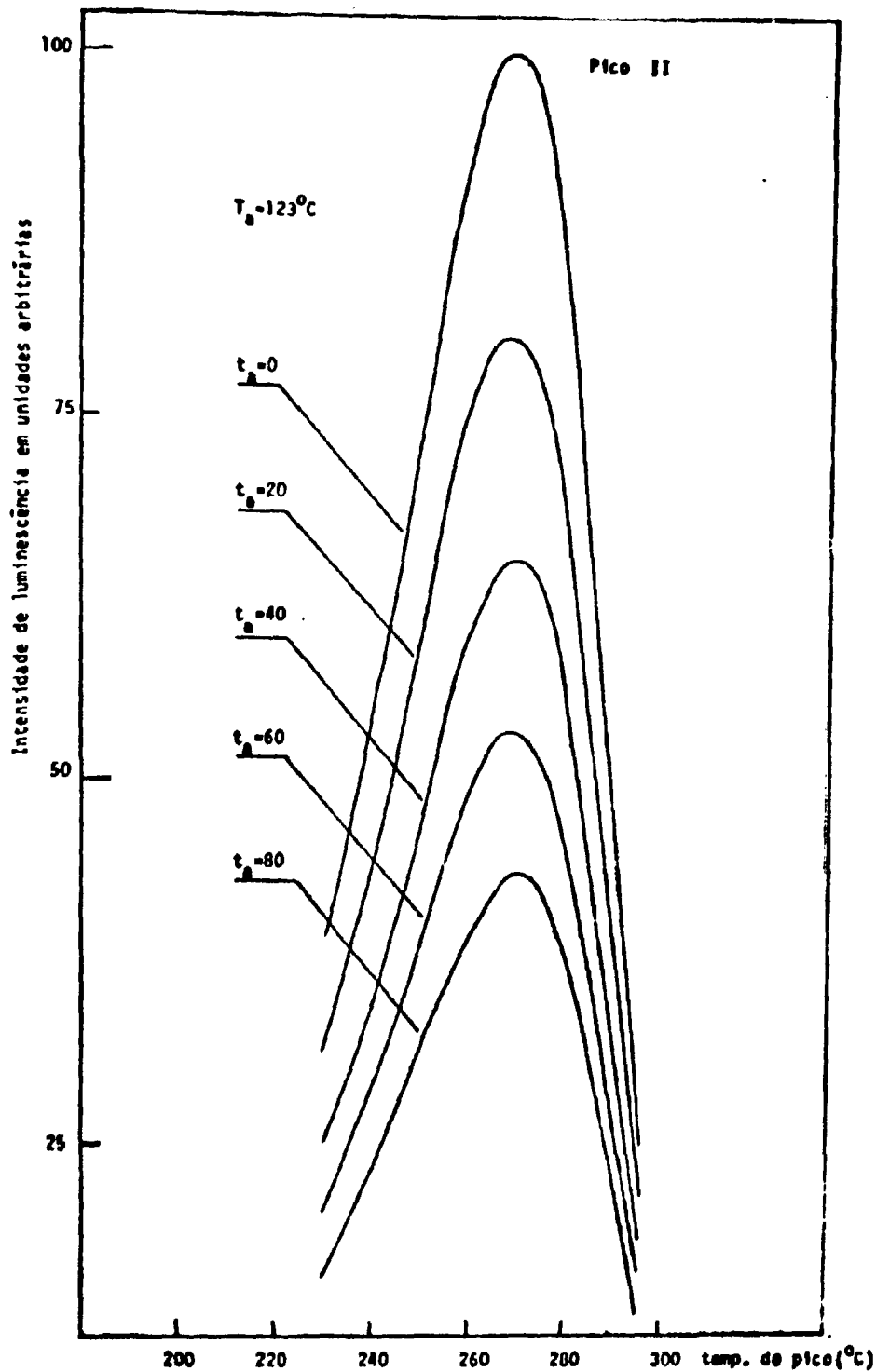


Figura V-7 - Curvas de Emissão Teóricas Segundo o Modelo com Dois Picos



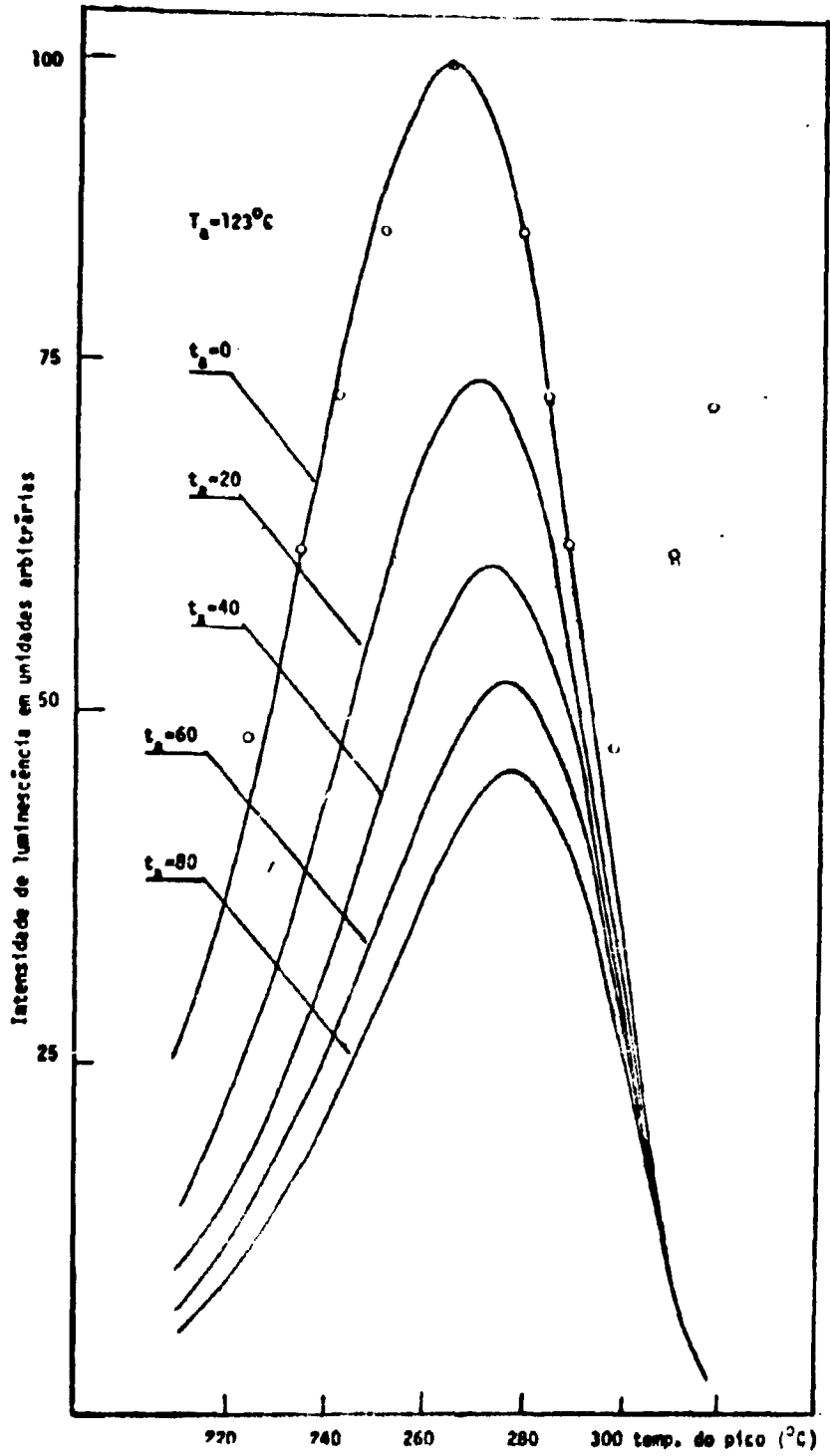


Figura V-8 - Curvas de Emissão Teóricas Segundo o Modelo Contínuo - Pico II

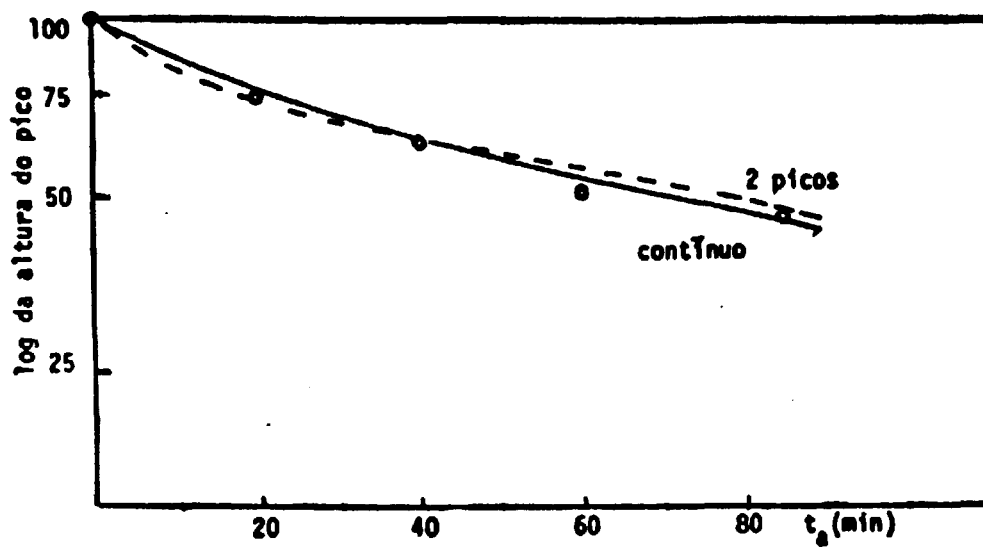


Figura V-10 — Decaimento do Pico para  $T_g = 123^\circ\text{C}$

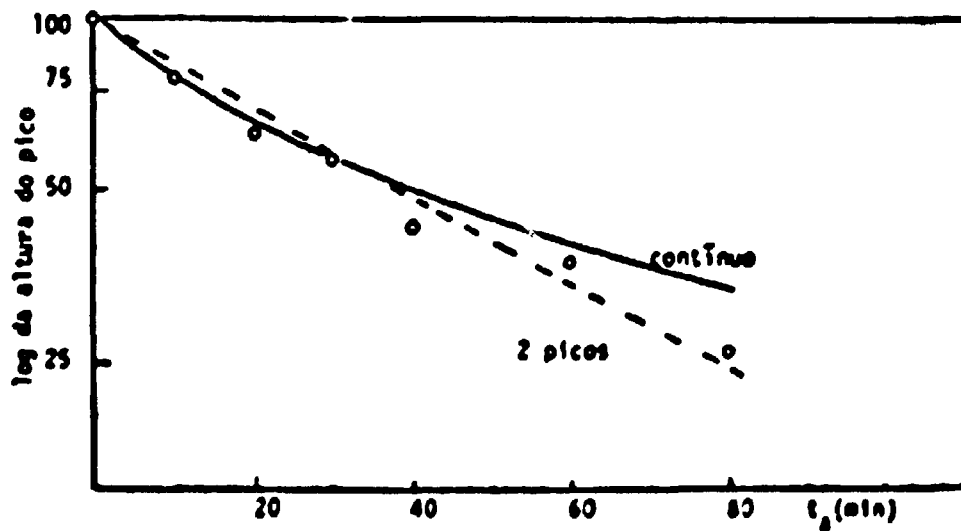


Figura V-11 — Decaimento do Pico II para  $T_g = 131^\circ\text{C}$

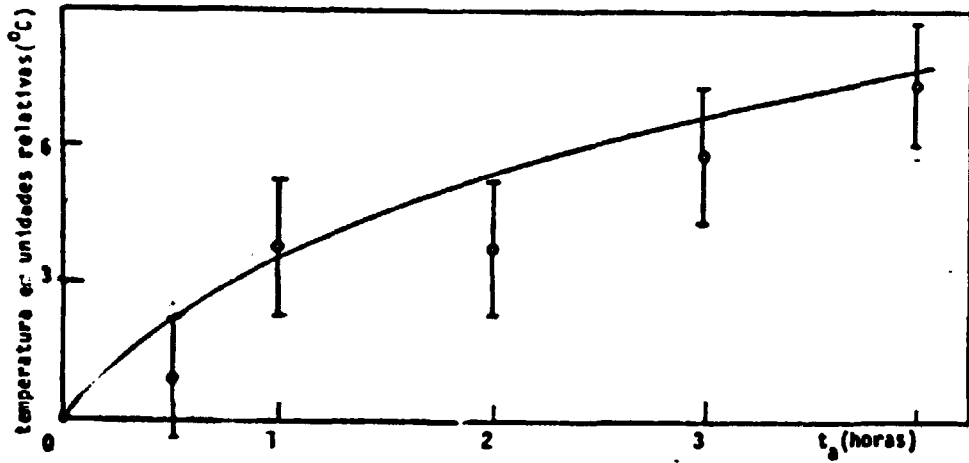


Figura V-12 - Deslocamento do Pico I: para  $T_a = 113^\circ\text{C}$

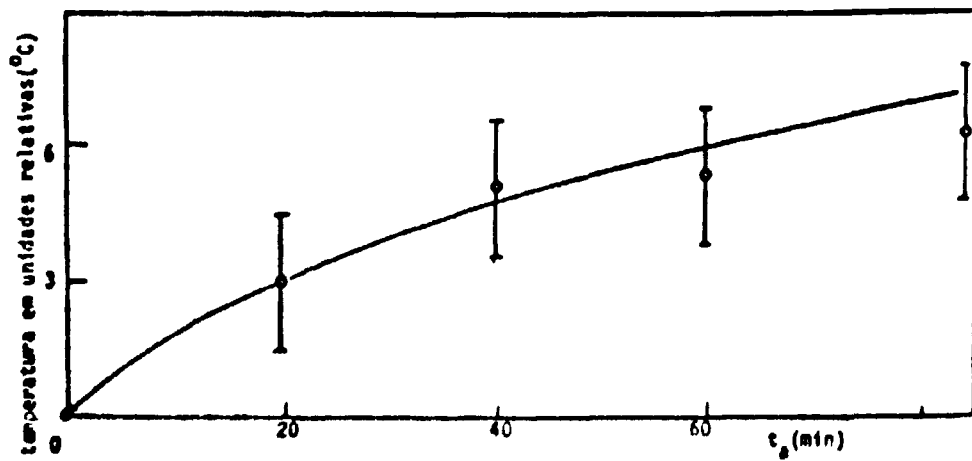


Figura V-13 - Deslocamento do Pico II para  $T_a = 123^\circ\text{C}$

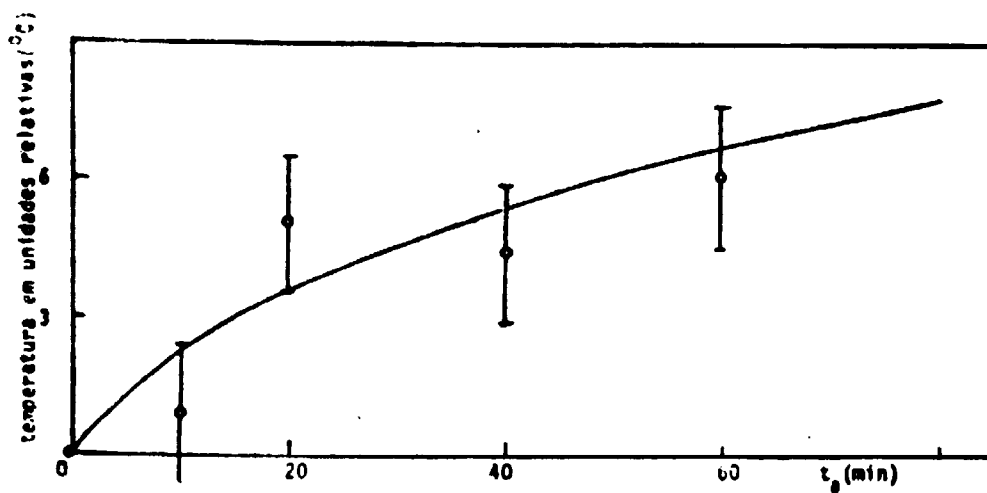


Figura V-14 - Deslocamento do Pico II para  $T_g = 131^\circ\text{C}$

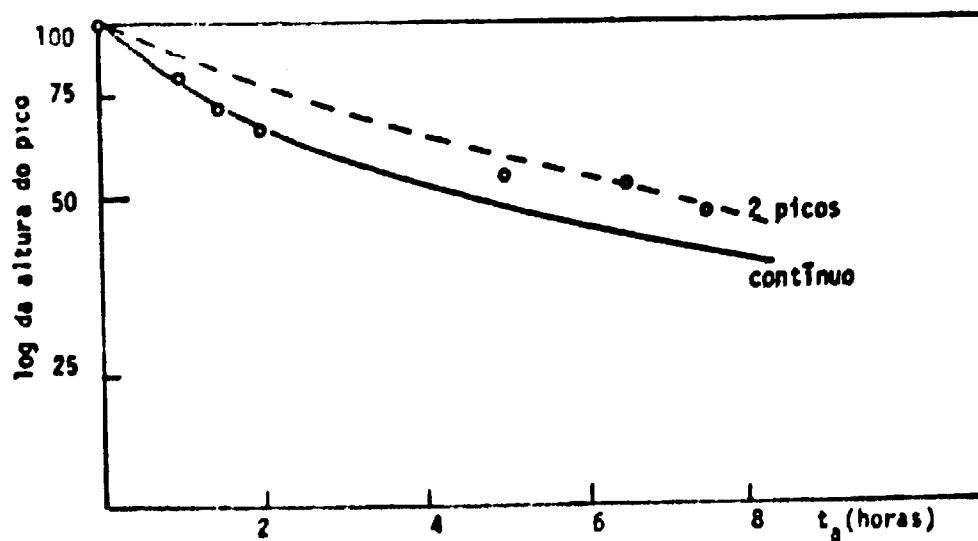


Figura V-17 - Decaimento do Pico III para  $T_g = 200^\circ\text{C}$

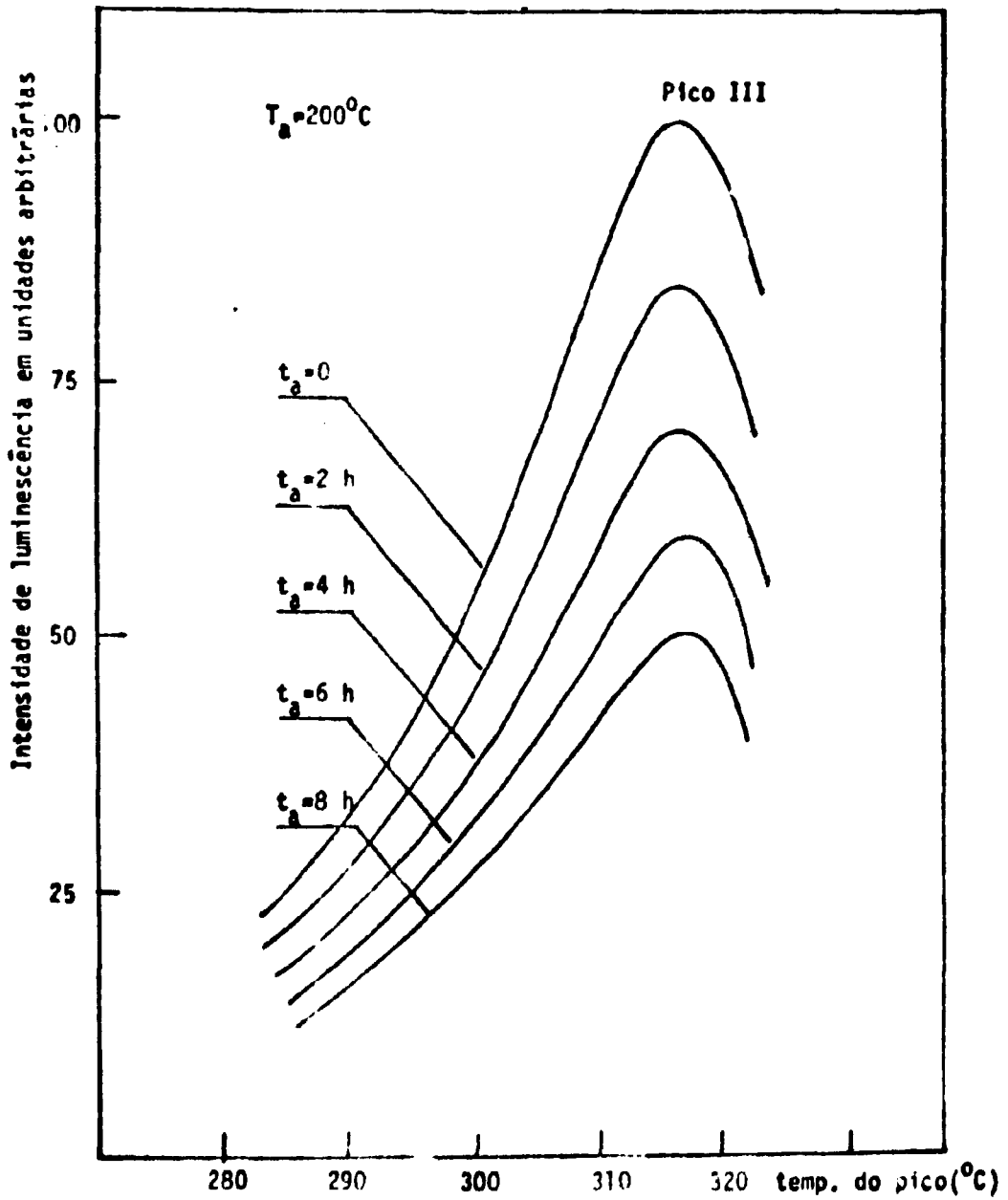


Figura V-15 — Curvas de Emissão Teóricas Segundo o Modelo com Dois Picos

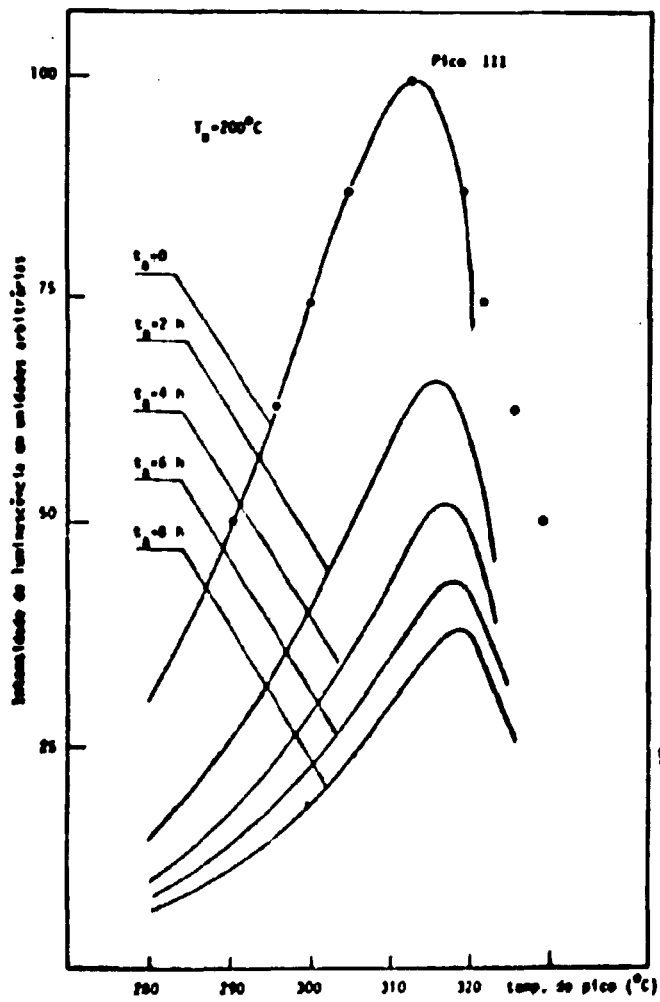


Figura V-16 - Curvas de Emissão Teóricas Segundo o Modelo Contínuo

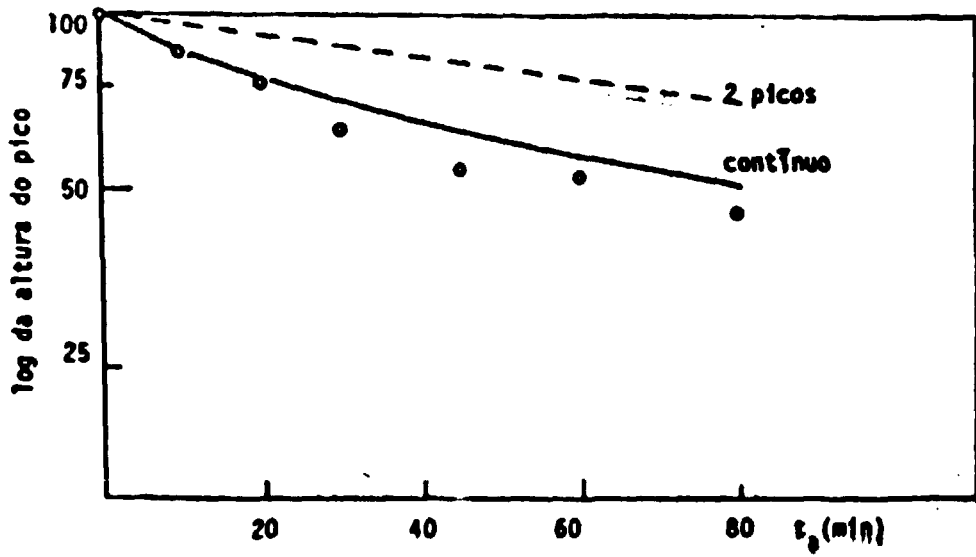


Figura V-18 -- Decaimento do Pico III para  $T_g = 213^\circ\text{C}$

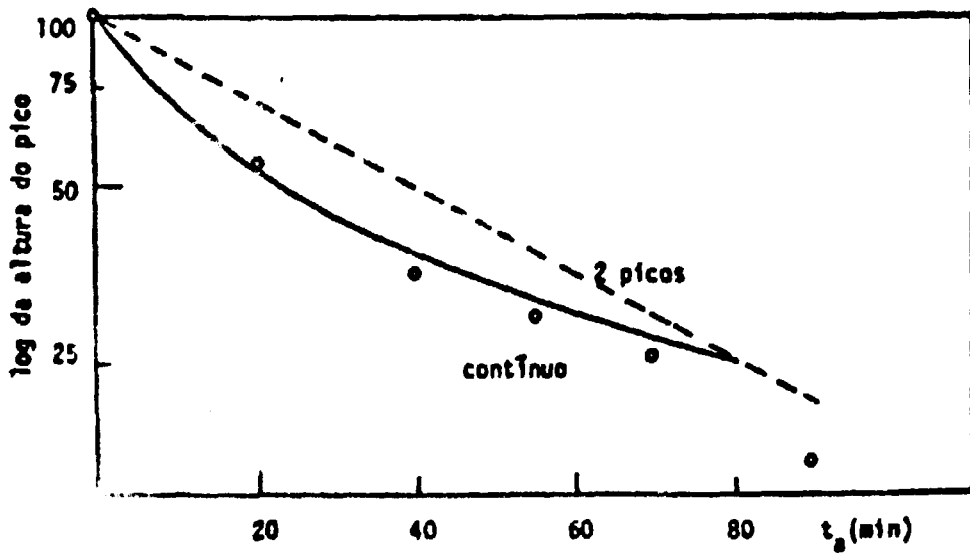


Figura V-19 -- Decaimento do Pico III para  $T_g = 233^\circ\text{C}$

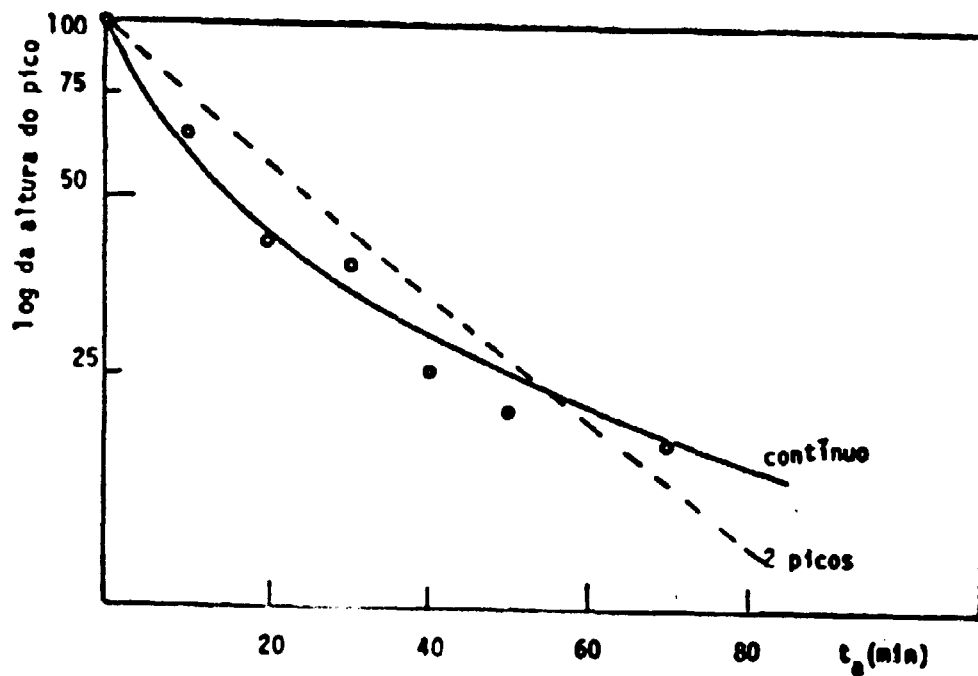


Figura V-20 – Decaimento do Pico III para  $T_g = 240^\circ\text{C}$

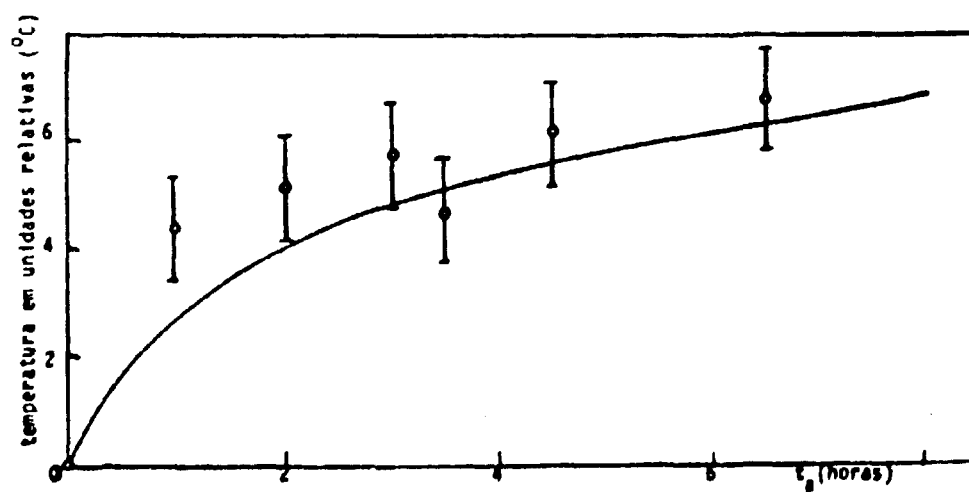
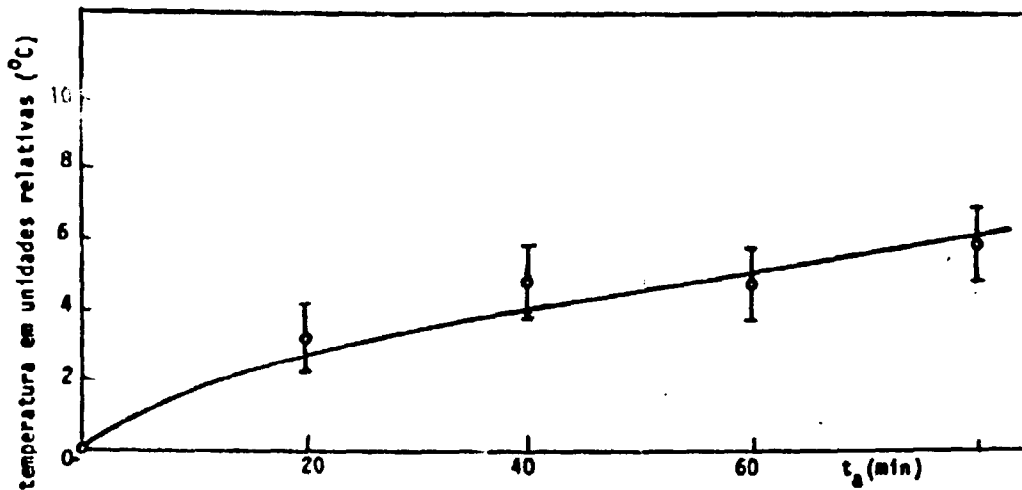
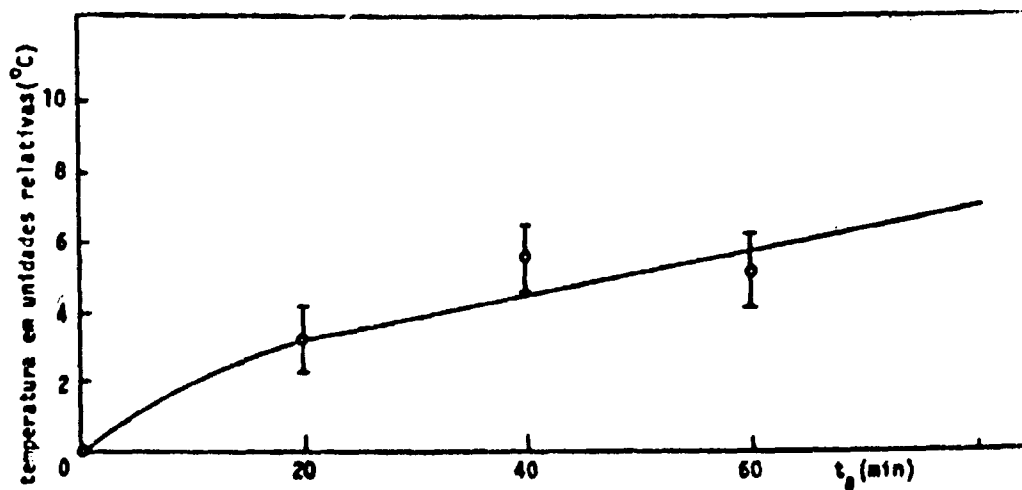


Figura V-21 – Deslocamento do Pico III para  $T_g = 200^\circ\text{C}$



Figura 22 - Deslocamento do Pico III para  $T_a = 213^\circ\text{C}$ Figura V-23 - Deslocamento do Pico III para  $T_a = 233^\circ\text{C}$

## CAPÍTULO VI

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Pelos resultados que acabamos de descrever, o modelo com dois picos, embora, em certos casos, apresente um ajuste razoável para as curvas de decaimento, (Figuras V-9, V-10, V-11, V-17, V-18, V-19 e V-20), não foi satisfatório para explicar o deslocamento da posição do pico para temperaturas mais altas. As curvas de emissão teóricas, obtidas com este modelo, não apresentam mudança sensível na posição do máximo e isto podemos ver claramente, nas Figuras V-7 e V-15, tomadas como exemplo.

As curvas de emissão teóricas, obtidas com a utilização do modelo contínuo, mostram, esse deslocamento que pode ser visto nas Figuras V-8 e V-16 para os dois casos considerados. Tanto o decaimento do pico como o seu deslocamento são obtidos da análise das curvas de emissão teóricas, calculadas com os parâmetros  $E_0$ ,  $s$  e  $\sigma$ . Com o emprego do modelo contínuo, é possível fazermos um ajuste simultâneo das curvas de emissão, de decaimento do pico e do seu deslocamento.

Devemos ressaltar, ainda, o fato de que, para cada pico considerado, o mesmo conjunto de parâmetros, que proporciona um ajuste satisfatório para um caso de pós-recozimento, ajusta, também, satisfatoriamente, os demais casos de pós-recozimento observados.

Como podemos observar pelas Figuras V-4, V-5 e V-6, os ajustes obtidos são críticos para pequenas variações dos parâmetros envolvidos, como já foi citado na seção 1.b. do capítulo V. Podemos, em vista deste fato, concluir que o modelo contínuo explica satisfatoriamente cada pico de emissão experimental com um único conjunto de parâmetros característico.

Outro fato importante, sob o ponto de vista de termoluminescência é que o modelo contínuo proporciona a determinação da temperatura do pico de emissão, independentemente da curva de temperatura do aparelho que faz a leitura da amostra. Esta curva de temperatura, dependendo do acoplamento feito do termo-par com a plancheta pode, proporcionar resultados diferentes. A aplicação do modelo contínuo resolve, então, o problema da incerteza na determinação da temperatura do pico de emissão, uma vez que a medida da temperatura da plancheta não é satisfatória para dar-nos a temperatura da amostra.

Finalmente, o presente trabalho possibilitou o cálculo da energia  $E_0$  e do fator de freqüências para os picos de emissão de números II e III do Fluoreto de Cálcio Natural, uma vez que os ajustes feitos utilizaram um conjunto de  $E_0$ ,  $s$  e  $\sigma$  considerado satisfatório depois de selecionado entre vários outros conjuntos analisados. Até o presente momento, não havia sido possível calcularmos esses parâmetros, com o modelo existente. O modelo de Randall e Wilkins, também, não possibilitou uma previsão para o deslocamento observado do pico. Assim, a hipótese, de que as armadilhas estão confinadas a níveis discretos de energia, não é satisfatória pois não é aplicável na interpretação dos resultados experimentais.

### SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- 1 – Entre outros casos que apresentaram um comportamento ao qual não se aplicou a teoria de Randall e Wilkins, está o pico de emissão que aparece na região de 280°C denominado de pico número seis do Fluoreto de Lítio. Alguns estudos do decaimento deste pico já foram feitos, e pretendemos aplicar o modelo, desenvolvido no presente trabalho, para o cálculo dos parâmetros das armadilhas responsáveis pelo aparecimento deste pico.
- 2 – O presente modelo pode, também, ser aplicado para todos aqueles fósforos que apresentam picos de emissão, com o mesmo tipo de comportamento observado nos picos II e III da fluorita natural.

3 - O fato, de que o modelo contínuo tenha se mostrado satisfatório para o ajuste dos resultados experimentais, não elimina a possibilidade de que um outro modelo que indicando um mecanismo diferente, venha a ser desenvolvido, possibilitando um ajuste ainda melhor do que aquele que obtivemos.

No sentido de atingirmos tal objetivo, estamos fazendo estudos preliminares para desenvolver tal modelo.

#### ABSTRACT

Analysis of glow curves in  $\text{CaF}_2$ : natural demonstrated that some glow peaks in this material do not obey the simple model of thermoluminescence proposed by Randall and Wilkins. In particular these peaks do not decay exponentially during isothermal treatment; and, moreover, the peak positions change during such treatment. A model on the superposition of two peaks was first proposed, wherein two closely spaced, unresolved peaks were assumed to add to give the observed behavior. The calculations revealed that this model can satisfactorily explain the isothermal decay curves, but not the isothermal change in peak position. As a result, a second model was developed based on a narrow, continuous distribution of trap depths, thus modifying the model of Randall and Wilkins which is based on only one distinct trap depth. This new model, which supposes a gaussian distribution for the trap depths, was used to explain the behaviour of two glow peaks in  $\text{CaF}_2$ : natural, giving satisfactory fits for the glow curve, for the isothermal decay, and for the isothermal change in the peak position. The application of this model also enables calculation of the trap parameters, which had not been previously accomplished.

#### APÊNDICE A

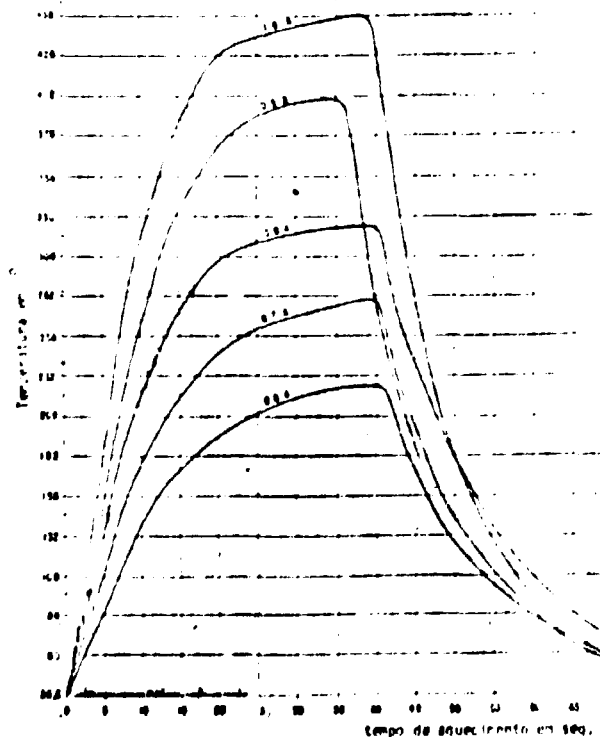


Figura A-1 - Curvas de Aquecimento do Aparelho Leitor. Corrente Utilizada  $i = 0,8 \text{ A}$

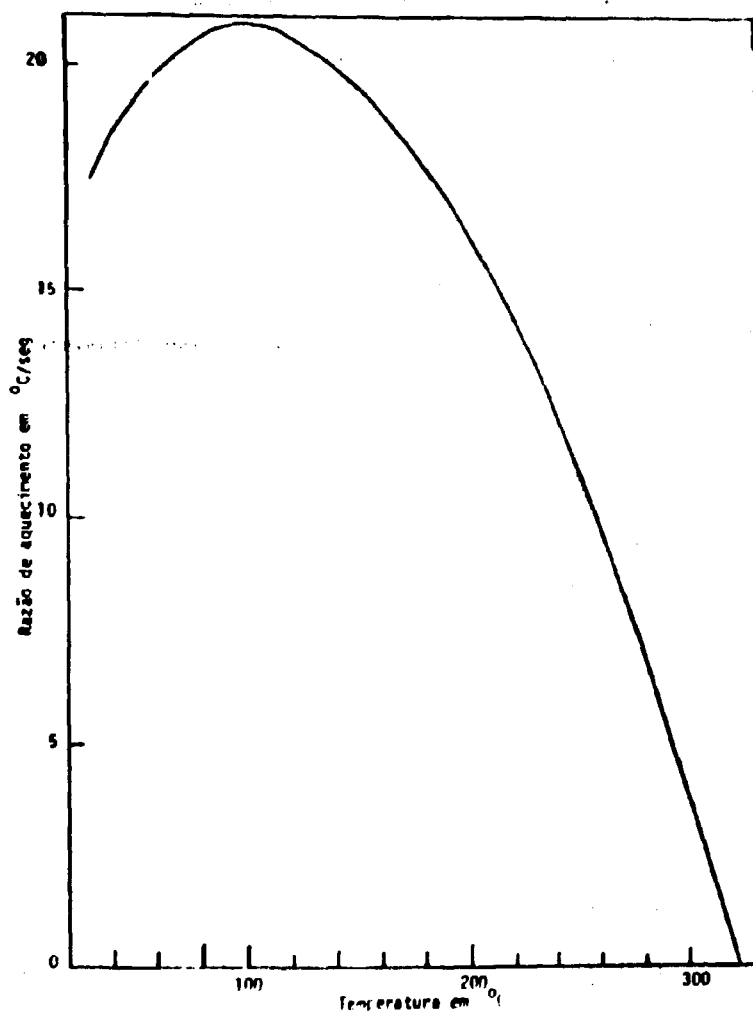


Figura A-2 - Razão de Aquecimento

## APÊNDICE B

```

C          PROGRAMA M21-3-14
C CURVA DE EMISSÃO SEGUNDO O MODELO COM DOIS PICOS
C
C CALCULO DE INTEGRAIS FEITO PELA REGRA DO TRAPEZIO
C
C B0,B2,B3,B4= COEFICIENTES DE UMA SÉRIE QUE AJUSTA A
C RAZÃO DE AMACIAMENTO EXPERIMENTAL
C E1, E2= ENERGIAS DAS ARMADILHAS COMPONENTES
C S= FATOR DE FREQUENCIA
C AK= CONSTANTE DE BOLZMANN
C T1, TF= LÍMITES DE INTEGRAÇÃO EM TEMPERATURA
C DTM= ACRESCIMO EM TEMPO
C DT= ACRESCIMO EM TEMPERATURA
C TA= TEMPERATURA DE POS-RECOZIMENTO
C TAU= TEMPO DE POS-RECOZIMENTO
C T= TEMPERATURA
C GC= CURVA DE EMISSÃO
C
      AK=.067E-04
      B0=.209022E+02
      B2=-.5942465E-03
      B3=.145737E-05
      B4=-.304465E-08
      Z READ (5,10) E1,E2,S
      READ (5,10) T1,TF,TA,DTM
      WRITE (6,20) E1,E2,S
      10 FORMAT(5E14,8)
      20 FORMAT(2X,5H E1=E14.8,5H E2=E14.8,6H S=E14.8/)
      TAK=AK*TA
      DELT=(TF-T1)/60.
      DT=DELT/5.
      EX1=EXP(-E1/TAK)
      EX2=EXP(-E2/TAK)
      TAU=DTM
      DO 100 L=1,5
      TAU=TAU+DTM
      WRITE (6,35) TAU
      35 FORMAT(10H TAU=E14.8/)
      STAU=S*TAU
      TT=502.
      AFA1=0.
      AFA2=0.
      AUX1=0.
      AUX2=0.
      T=T1
      11 XU=T-372.2
      XD2=XD*XD
      BET=B0+B2*XD2+B3*XD2*XD+B4*XD2*XD2
      T<=AK*T
      E=E1
      FAT=EXP(-E/T<)/BET
      IF(AUX1,FO,1.160) TO 12
      AUX1=1.
      GO TO 13
      12 AREA1=DT*(FANT+FAT)*.5+AREA1
      13 FANT=FAT
      E=E2
      FET=EXP(-E/T<)/BET
      IF(AUX2,FO,1.160) TO 14
      AUX2=1.
      GO TO 15
      14 AREA2=DT*(FENT+FET)*.5+AREA2
      15 FENT=FET
      T=T+DT
      IF(T.LE,TFIGH) TO 11
      T=T+DT
      GC=(EXP(-STAU*EX1-E1/T<-5*AREA1)+EXP(-STAU*EX2-E2/T<-
      *S*AREA2))*.5
      WRITE (6,300) T,GC
      T=T+DT
      TT=TT+DELT
      IF(TT.LE,TF) GO TO 11
100 CONTINUE
300 FORMAT(2X,5H T=E14.8,6H GC=E14.8/)
      GO TO 2
      END

```

```

C          PROGRAM MC-15
C CURVA DE EMISSAO SEGUNDO O MODELO CONTINUO COM UMA
C DISTRIBUICAO GAUSSIANA DAS ENERGIAS DAS ANADILMAS
C
C CALCULO DE INTEGRAIS FEITO PELA REGRA DO TRAPEZIO
C
C H0,H2,H3,H4 COEFICIENTES DE UMA SERIE QUE AJUSTA A
C RAZAO DE RECOCIMENTO EXPERIMENTAL
C ED=ENERGIA MEDIA
C SF=FACTOR DE FREQUENCIA
C GAMMA=ALTURA DA CURVA EM ALTURA DOS PONTOS DE INFLEXAO
C K=CONSTANTE DE BOLTZMANN
C DT=ACRESCIMO EM TEMPO
C DT=TEMPERATURA DE PUS-RECOCIMENTO
C TAU=TEMPO DE PUS-RECOCIMENTO
C E1, E2 LIMITES DE INTEGRACAO EM ENERGIA
C T=TEMPERATURA
C C=CURVA DE EMISSAO
C
      DIFERENCIANDO) ,VINIS(,250),A3(50,150)
      ZK= (R03)-04
      H0= 2200,21402
      H2= 504,7465E-04
      H3= 145734E-05
      H4= 304605E-08
      READ(5,10)F0,F001,EC,SG,
      DT=
      R=AD(15,10) TA=DT
      Q=TE(14,01) F=SG,GM,TA,DT
      T=TEMP(13,14,4)
30  F0PA(1,5H) F0=E14,8,5H S=F14,F14H GA0=F14,8,5H
      A=E14,8,5H DT=E14,8,7)
      TARK=TA
      T=F0-1,962GA
      F=F001,968GA
      GA=T-1,712*GA*GA
      DT(1)=1,11250
      END
C TABELA DE AJUSTE
      DO 100 J=1,50
      Q(J)=Q*ELF
      F=DT*J
      AT=0,
      AUX=0,
      T=20,
      GO 100 J=1,150
      T=40T
      X=1-ATZ
      DT=TA
      ARG=1/(AK*T)
C TESTE DO ARGUMENTO DA EXPONENCIAL
      IF (ARG.GE.150) GO TO 22
      PAT=0,
      GO TO 44
      22 PAT=EXP(-2000)/F10*H2*XD2+B3*F02*XD+E4*XD2*XD
      44 IF (PAT.GE.1) GO TO 40
      M=2-1,
      GO TO 31
      40 VIR(1,1,1)=DT*(FANT*PAT)*5*LN
      ATN=VIR(1,1,1)
      31 FANT=PAT
      A=J*F,1)=E/(AK*T)
      100 CONTINUE
C CALCULO DA CURVA DE EMISSAO
      T=
      DO 400 I=1,5
      TAU=TAU*DT
      WRITE (A,40) TAU
      60 F0PA(1,10H) TAU=E14,8,7)
      DO 200 IT=140,150
      GA=0,
      AUX=0,
      DO 200 II=1,50
      F=0,1)
      DE=1,0
      ARG=(0,001,AK,4) K(1)=/TAK*TAU+AS(1,1,1)*VIR(1,1,1)
      200
C TESTE DO ARGUMENTO DA EXPONENCIAL
      IF (ARG.GE.150) GO TO 55
      PAT=0,
      GO TO 60
      55 PAT=EXP(-2000)/F10*H2*XD2+B3*F02*XD+E4*XD2*XD
      62 IF (PAT.GE.1) GO TO 45
      M=2-1,
      GO TO 60
      45 GO 554 555 556 557 558 559
      46 FANT=PAT
      200 CONTINUE
      T=
      WRITE (A,60) TAU
      300 CONTINUE
      400 CONTINUE
      500 F0PA(1,5H) TAU=E14,8,5H S=F14,F14H GA0=F14,8,5H
      GO TO 3
      600 END
      END

```

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARLEY, N. & BUCH, K.R. *Introduction to the theory of probability and statistics*. New York, Wiley, 1966.
2. CAMERON, J.R. et alii. *Thermoluminescent dosimetry*. Madison, Univ. Wisconsin Press, 1968.
3. CHEN, R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves. *J. appl. Phys.*, Lancaster, Pa., 40:570-85, 1969.
4. CURIE, D. *Luminescence in crystals*. London, Methuen, 1963.
5. DANIELS, F. et alii. Thermoluminescence as a research tool. *Science*, New York, 117:343-9, 1953.
6. GARLICK, G.F.J. & GIBSON, A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proc. phys. Soc.*, London, 60:574-90, 1948.
7. HALPERING, A. & BRANER, A.A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Phys. Rev.*, Ithaca, N.Y., 117:408-15, 1960.
8. KEATING, P.N. Thermally stimulated emission and conductivity peaks in the case of temperature dependent trapping cross sections. *Proc. phys. Soc.*, London, 78:1408-15, 1961.
9. LUSHCHIK, C.B. Thermoluminescence theory. *Dokl. (Proc.) Acad. Sci. U.S.S.R.*, New York, 101(4):641-4, 1955.
10. MEDLIN, W.L. Decay of phosphorescence in  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , and  $\text{CaSO}_4$ . *Phys. Rev.*, Ithaca, N.Y., 122:837-42, 1961.
11. \_\_\_\_\_. Decay of phosphorescence from a distribution of trapping levels. *Phys. Rev.*, Ithaca, N.Y., 123:502-9, 1961.
12. MORATO, S.P. & WATANABE, S. Estudo teórico da distribuição contínua de armadilhas nos fósforos termoluminescentes (Resumo). [Trabalho apresentado à XXII reunião anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 5 a 11 de julho de 1970, em Salvador, Bahia. Seção B-42].
13. MOTT, N.F. & GURNEY, R.W. *Electronic processes in ionic crystals*. 2.ed. New York, Dover, 1964.
14. RANDALL, J.J. & WILKINS, M.H.F. Phosphorescence and electron traps. 1. The study of the trap distributions. *Proc. R. Soc. London*, 184:366-89, 1945.
15. \_\_\_\_\_. 2. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proc. R. Soc. London*, 184:390-407, 1945.
16. WATANABE, S. *Propriedades de termoluminescência do LiF:Mg*. São Paulo, 1969. [Tese de livre-docência].
17. WILLIAMS, F.E. & EYRING, H.N. The mechanism of the luminescence of solids. *J. chem. Phys.*, Lancaster, Pa., 15:289-304, 1947.
18. ZIMMERMAN, D.W. et alii. Thermal annealing effects on the Thermoluminescence of LiF. *High Phys.*, New York, 12:525-31, 1966.

