

EMICO OKUNO

PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES  
DO FLUORETO DE CÁLCIO NATURAL

TESE APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE FÍSICA DA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE "DOUTOR EM CIÊNCIAS"

SÃO PAULO - 1971

We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards, even though the best possible copy was used for preparing the master fiche.

EMICO OKUNO

PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES DO  
FLUORETO DE CÁLCIO NATURAL

Tese apresentada ao Instituto  
de Física da Universidade de  
São Paulo para obtenção do  
título de doutor em ciências.

São Paulo, 1971

Agradecemos ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe pela ampla oportunidade de pesquisa, pelo seu interesse e pela eficiente orientação com que acompanhou nossos trabalhos.

Agradecemos ainda:-

Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, pelo uso dos materiais e equipamentos, bem como pelas facilidades concedidas na elaboração desta tese.

Ao Dr. Michael R. Mayhugh pelas sugestões e proveitosas discussões.

A Prof. Marília T. Cruz pelo incentivo e discusão do manuscrito.

Ao Prof. Spero P. Morato pelo cálculo da profundidade e do fator de frequência das armadilhas do pico I pelos modêlos de dois picos e contínuo.

Ao Sr. Ricardo Gomes Corrêa pela confecção das figuras.

A Srta. Odette Regina Delion pelo serviço de datilografia.

Ao Sr. Geraldo Nunes pelo serviço de fotografia.

Ao Sr. José Florentino dos Santos pela impressão.

Aos colegas e amigos pelo incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

O fluoreto de cálcio natural, proveniente da cidade de Criciúma em Santa Catarina, apresenta uma grande sensibilidade no que concerne à termoluminescência. É, portanto, um material adequado à dosimetria da radiação e consequente aplicação na radioterapia, proteção radiológica, arqueologia, etc.

Um estudo sistemático das propriedades de termoluminescência desse fósforo abre o caminho, portanto, para o seu uso na dosimetria da radiação.

Essa pesquisa foi também realizada, visando obter informações que permitam elucidar uma etapa do processo da termoluminescência, os fenômenos da supralinearidade e da termoluminescência induzida pela radiação ultra violeta.

Inicialmente foram determinadas as características dessa fluorita, como a estabilidade à temperatura ambiente, as energias de ativação térmica e os fatores de frequência das armadilhas. A seguir foram investigados os efeitos das temperaturas e dos tempos de recuo pré e pós-irradiação na fluorita.

As respostas termoluminescentes às exposições - aos raios-X e à radiação gama apresentaram os seguintes resultados. Quan

./.

do a fluorita verde virgem é pré-reconzida a 580°C por 10 minutos e a seguir a 400°C por 2 horas, as respostas dadas pela altura do pico II em função da exposição aos raios-X de 20 KeV efetivo e à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  são supralineares, enquanto que, aquelas dadas pela altura do pico III são sub-lineares. Por sua vez, recozendo-se a amostra virgem a 600°C por tempo maior que 10 minutos, a resposta do pico III torna-se supralinear. As implicações desses resultados são discutidas. As curvas dadas pela altura dos picos II e III em função da exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  foram ajustadas com os modelos de criação e de competição de armadilhas.

As respostas termoluminescentes em função do tempo de exposição à radiação ultra violeta ( $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ ) são lineares no início, depois saturam e finalmente decrescem, indicando que essa radiação pode preencher e esvaziar as armadilhas.

Os vários efeitos relacionados com a radiação ultra violeta foram também estudados tendo em mente a sua utilização como dosímetro dessa radiação. Foi proposta uma formulação matemática para o modelo da termoluminescência induzida pela radiação ultra violeta.

ABSTRACT

Natural calcium fluoride from Criciúma, Santa Catarina has a high thermoluminescence sensitivity. Thus, it is adequate for radiation dosimetry and the consequent applications in radiotherapy, radiological protection, archaeology and so on.

Systematic studies of thermoluminescent properties of this phosphor were made here to open the way for its use in radiation dosimetry.

The research was also designed to elucidate the thermoluminescence process, principally the phenomena of supralinearity and that of thermoluminescence induced by ultraviolet radiation.

The characteristics of this fluoride were determined, dose response, ultraviolet sensitivity, fading at room temperature and activation energies and frequency factors of electron traps. The effects of annealing temperature and time, before and after irradiation, were also investigated.

Thermoluminescent response to X and gamma rays was as follows. After pre-annealing the virgin sample at 580°C for 10 minutes followed by 400°C for 2 hours, the response of peak II (height) as

a function of exposition to X-rays of 20 effective KeV or to gamma radiation of  $^{137}\text{Cs}$ , is supralinear. On the other hand, the response of peak III is not supralinear under the same conditions. But, after pre-annealing the virgin fluoride at 600°C for a time greater than 10 minutes, the response of peak III becomes supralinear. Implications of these results are discussed. Thermoluminescent responses for peak heights II and III as a function of gamma exposure ( $^{137}\text{Cs}$ ), were fitted by the models of creation and competition of traps.

The thermoluminescent response as a function of exposure time to ultraviolet radiation, is first linear, then saturates, and finally decreases, indicating that this radiation, ( $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ ) can both fill and empty the traps in question.

Several other effects related to the ultraviolet radiation were also studied, with utilization as a ultraviolet dosimeter in mind. A mathematical model of the thermoluminescence induced by ultraviolet radiation is also proposed.

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO .....	1
a) - Considerações Gerais .....	1
b) - Modelo Simples de Termoluminescência .....	4
c) - Principais Características da Termoluminescência .....	6
1) - Curva de Emissão .....	6
2) - Estabilidade .....	7
3) - Sensibilidade .....	7
4) - Curva da Resposta Termoluminescente à Exposição .....	8
5) - Dependência com a Energia da Radiação .....	8
d) - Objetivos do Presente Trabalho .....	8
<u>CAPÍTULO II</u>	
MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	10
a) - Fluoreto de Cálcio Natural .....	10
b) - Métodos de Irradiação .....	11
1) - Irradiações com a Fonte de $^{137}\text{Cs}$ .....	11
2) - Irradiações com Raios-X .....	12
3) - Irradiações com a Radiação Ultra Violeta .....	13
c) - Medida da Termoluminescência da Fluorita .....	13
d) - Determinação dos Erros .....	15
<u>CAPÍTULO III</u>	
CARACTERÍSTICAS GERAIS DA FLUORITA VERDE .....	18
a) - Temperatura da Plancheta para os Picos da Curva de Emissão. 18	18
b) - Estabilidade à Temperatura Ambiente .....	21
c) - Determinação da Energia Térmica de Ativação E e do Fator de Frequências das Armadilhas .....	22
1) - Determinação de E e s pelo Modelo de Randall e Wilkins 29	29
2) - Determinação de E e s pelo Modelo de Dois Picos .....	36
3) - Determinação de E e s pelo Modelo Contínuo .....	41

CAPÍTULO IV

PROPRIEDADES DE PRÉ-RECOZIMENTO .....	43
a) - Recozimento Pré-irradiação (pré-recozimento) .....	43
b) - Reprodutibilidade e Reaproveitamento da Fluorita Verde ....	54
c) - Resultados e Discussão .....	58

CAPÍTULO V

CURVAS DA RESPOSTA TERMOLUMINESCENTE ÀS EXPOSIÇÕES AOS RAIOS-X E À RADIÇÃO GAMA ... ..	61
a) - Características Gerais .....	61
1) - Parte Experimental .....	62
b) - Sensibilização da Fluorita Verde .....	72
c) - Cálculos Efetuados .....	83
1) - Modelo da Criação de Armadilhas .....	84
2) - Modelo de Armadilhas de Competição .....	87
d) - Discussão e Conclusão .....	91

CAPÍTULO VI

TERMOLUMINESCÊNCIA INDUZIDA PELA RADIAÇÃO ULTRA VIOLETA NA FLUORI- TA VERDE .....	96
a) - Considerações Gerais .....	96
b) - Curva da Resposta Termoluminescente em Função do Tempo de - Exposição à Radiação Ultra Violeta .....	97
c) - Exposições Sucessivas à Radiação Ultra Violeta .....	101
d) - Efeito do Tempo e da Temperatura de Pré-recozimento na TL Induzida pela Radiação Ultra-Violeta .....	105
e) - Efeito da Exposição Prévia Sobre a TL Induzida pela Radia- ção Ultra-Violeta .....	111
f) - Esvaziamento das Armadilhas Preenchidas pela Radiação Ultra Violeta .....	111
g) - Formulação Matemática para o Modelo da TL Induzida pela Ra- dição Ultra-Violeta .....	115
h) - Discussão e Conclusão .....	120

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES FINAIS .....	123
-------------------------	-----

	<u>Pág.</u>
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	126
APÊNDICE A .....	128
a) - Modelo de Randall e Wilkins .....	128
b) - Modelo de Dois Picos .....	130
c) - Modelo Contínuo .....	132
APÊNDICE B .....	134
a) - Modelo de Criação de Armadilhas .....	13
b) - Modelo de Armadilhas de Competição .....	135
APÊNDICE C .....	138
a) - Modelo Qualitativo da TL Induzida pela Luz .....	138
BIBLIOGRAFIA .....	139

INDICE DE FIGURASPág.

I-1	- Representação esquemática dos processos envolvidos numa emissão termoluminescente .....	5
II-1	- Diagrama de bloco de um sistema leitor de TL .....	14
II-2	- Curvas de aquecimento da plancheta do aparelho leitor - CON-RAD. I = 1,0; 0,9 A, etc., indicam a corrente de aquecimento da plancheta .....	16
III-1a III-1b	- Curvas de emissão da fluorita verde exposta à radiação-gama e de aquecimento da plancheta com I = 0,8 e 1,25 A .....	19
III-1c III-1d	- Curvas de emissão da fluorita verde exposta aos raios-X, à radiação ultra-violeta e de aquecimento da plancheta com I = 0,8 A .....	20
III-2	- Decaimento dos picos II e III à temperatura ambiente ..	23
III-3	- Curva de aquecimento da panelinha de alumínio com amostra durante o recozimento isotérmico .....	25
III-4	- Decaimento da altura do pico I com pós-recozimento isotérmico à $T_a = 18; 26$ e $380^{\circ}\text{C}$ .....	26
III-5	- Decaimento da altura do pico II com pós-recozimento isotérmico à $T_a = 87; 113; 123; 131$ e $1380^{\circ}\text{C}$ .....	27
III-6	- Decaimento da altura do pico III com pós-recozimento isotérmico à $T_a = 177; 200; 214; 224; 233$ e $2400^{\circ}\text{C}$ ....	28
III-7	- Deslocamento do pico I para $T_a = 26$ e $380^{\circ}\text{C}$ .....	30
III-8	- Deslocamento do pico II para $T_a = 1130^{\circ}\text{C}$ .....	31
III-9	- Deslocamento do pico II para $T_a = 123$ e $1310^{\circ}\text{C}$ .....	31
III-10	- Deslocamento do pico III para $T_a = 2000^{\circ}\text{C}$ .....	32
III-11	- Deslocamento do pico III para $T_a = 214$ e $2330^{\circ}\text{C}$ .....	32
III-12	- Vida média do pico I em função de $T_a^{-1}$ .....	33
III-13	- Vida média do pico II em função de $T_a^{-1}$ .....	34
III-14	- Vida média do pico III em função de $T_a^{-1}$ .....	35
III-15	- Decaimento do pico I para $T_a = 26$ e $380^{\circ}\text{C}$ .....	38
III-16	- Decaimento do pico II para $T_a = 1130^{\circ}\text{C}$ .....	39
III-17	- Decaimento do pico II para $T_a = 123$ e $1310^{\circ}\text{C}$ .....	39

./.

Pág.

III-18 - Decaimento do pico III para  $T_a = 200^{\circ}\text{C}$  ..... 40

III-19 - Decaimento do pico III para  $T_a = 214$  e  $233^{\circ}\text{C}$  ..... 40

IV-1 - Curvas de emissão da fluorita verde virgem e de aquecimento da plancheta com  $I = 0,8$  A ..... 44

IV-2 - Decréscimo da sensibilidade do pico II com recozimentos sucessivos a diversas temperaturas ..... 48

IV-3 - Decréscimo da sensibilidade do pico III com recozimentos sucessivos a diversas temperaturas ..... 49

IV-4 - Curvas da razão entre as alturas médias dos picos II e III com recozimentos sucessivos ..... 50

IV-5 - Curvas da altura dos picos II e III em função dos recozimentos sucessivos a  $450^{\circ}\text{C}$  por 5 e 20 minutos ..... 52

IV-6 - Curvas da altura dos picos II e III e da razão entre as suas alturas médias em função dos recozimentos sucessivos a  $400^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos ..... 53

IV-7 - Curvas da altura dos picos II e III e da razão entre as suas alturas médias em função do tempo de pré-recozimento a  $400^{\circ}\text{C}$  para amostras expostas aos raios-X. 56

IV-8 - Curvas da altura dos picos II e III e da razão entre as suas alturas médias em função do tempo de pré-recozimento a  $400^{\circ}\text{C}$  para amostras expostas à radiação  $\alpha$  da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  ..... 57

V-1 - Curvas da altura dos picos II e III da fluorita verde em função da exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  para amostra virgem pré-recozida a  $580^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos e a seguir a  $400^{\circ}\text{C}$  por 2 horas ..... 64

V-2 - Curvas da altura dos picos I, II e III e da área integrada sob a curva de emissão da fluorita verde em função da exposição aos raios-X de 20 KeV efetivo para a amostra virgem pré-recozida a  $580^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos e a seguir a  $400^{\circ}\text{C}$  por 2 horas ..... 65

V-3 - Curvas de TL/R em função da exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  para os picos II e III da fluorita verde ..... 67

V-4a - Curvas de TL/R em função da exposição aos raios-X de 20 KeV efetivo para os picos I, II e III da fluorita verde ..... 68

V-4b - Curva de TL/R em função da exposição aos raios-X de 20 KeV para a área integrada sob a curva de emissão .. 68

V-5a - } Curvas da posição dos picos II e III em função da exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  ..... 70

V-5b - }

Pág.

V-6a -	} Curvas da posição dos picos I, II e III em função da exposição aos raios-X de 20 KeV efetivo .....	71
V-6b -		
V-6c -		
V-7 -	Curvas da altura do pico III da fluorita verde pré-re cozida a 600°C por 10, 30 e 60 minutos em função da exposição à radiação gama da fonte de <sup>137</sup> Cs .	74
V-8 -	Curvas da altura do pico II da fluorita verde pré-re cozida a 600°C por 10, 30 e 60 minutos em função da exposição à radiação gama da fonte de <sup>137</sup> Cs ..	75
V-9 -	Curvas da altura dos picos II e III em função da exposição prévia à radiação gama da fonte de <sup>137</sup> Cs com recozimento intermediário a 400°C por 15 minutos .....	77
V-10a -	} Curvas da posição dos picos II e III em função da exposição prévia à radiação gama da fonte <sup>137</sup> Cs ..	79
V-10b -		
V-11a -	Curvas de emissão com exposição prévia de 100 R ....	80
V-11b -	Curvas de emissão com exposição prévia de 4 x 10 <sup>3</sup> R .	81
V-11c -	Curvas de emissão com exposição prévia de 3,2 x 10 <sup>4</sup> R	82
V-12 -	Ajuste da curva da resposta TL (altura do pico II) em função da exposição à radiação gama com os modelos de armadilhas de competição e de criação ...	85
V-13 -	Ajuste da curva de sensibilidade do pico II com o modelo de criação de armadilhas .....	86
V-14 -	Ajuste da curva da resposta TL (Altura do pico III) em função da exposição à radiação gama com os modelos de armadilhas de competição e de criação..	88
V-15 -	Ajuste da curva de sensibilização do pico II com o modelo de armadilhas de competição .....	90
VI-1 -	Curvas da altura dos picos II e III em função do tempo de exposição à radiação ultra-violeta .....	99
VI-2 -	Curvas da altura dos picos II, III, IV e V em função do tempo de exposição à radiação ultra-violeta .	100
VI-3 -	Efeito da exposição sucessiva à radiação UV por 15 minutos com o recozimento intermediário a 400°C por 15 minutos (curvas a e a'). Após 18 exposições sucessivas a fluorita recebeu a exposição gama de 10 <sup>4</sup> R, recozida a seguir a 400°C por um hora e novamente submetida a exposições sucessivas (curvas b e b') .....	102
		./.

VI-4 - Efeito do recozimento isotérmico, intermediário a 400°C por 15 minutos nas exposições sucessivas à radiação UV .....	104
VI-5a- Influência do intervalo de tempo de cada exposição à radiação UV nas exposições sucessivas (pico II) .....	106
VI-5b- Influência do intervalo de tempo de cada exposição à radiação UV nas exposições sucessivas (pico III) ....	107
VI-6a- Decréscimo da altura dos picos II e III com a temperatura de pré-recozimento por 10 minutos para a fluorita exposta à radiação UV e aos raios-X .....	109
VI-6b- Decréscimo da altura dos picos com a temperatura de pré-recozimento por 30 minutos para a fluorita exposta à radiação UV e aos raios-X .....	110
VI-7 - Curvas da altura dos picos II e III para a fluorita exposta à radiação UV em função da exposição prévia à radiação gama de $^{137}\text{Cs}$ .....	112
VI-8a- ) Curvas da posição dos picos II e III para a fluorita ex- VI-8b- ) posta à radiação UV em função da exposição prévia à radiação gama de $^{137}\text{Cs}$ .....	112
VI-9 - Altura dos picos II e III em função do tempo de exposição à radiação UV (curvas a e a'). Altura dos picos II e III em função do tempo de exposição à radiação UV, tendo sido a amostra previamente exposta à radiação gama (curvas b e b') .....	114

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### a) - Considerações Gerais

Alguns anos após a descoberta dos raios-X, as experiências realizadas revelaram que a radiação ionizante tinha efeitos danosos sobre o corpo humano. Além disso, devido ao seu crescente uso nas pesquisas científicas em campos como a Física, Biologia, Medicina, Oceanografia, suas aplicações na Indústria e Agricultura, no diagnóstico e terapêutica de certas doenças, reconheceu-se a necessidade de medir a quantidade total de radiação a que o organismo é submetido. Esse é o objetivo da dosimetria.

Durante cerca de 40 anos, desde a descoberta dos raios-X, houve pouco progresso na dosimetria. Os únicos instrumentos para a medida da radiação eram as amulsões fotográficas e a câmara de ionização ligada a um eletrômetro. Mas, nos últimos 20 anos, progressos significativos foram alcançados nesse campo, vindo-se a criar unidades radiológicas adequadas e diferentes métodos de medida experimentais.

Atualmente, caracteriza-se globalmente o efeito da radiação sobre um elemento por uma quantidade chamada dose absorvida, ou seja, a energia total absorvida por esse meio. Desde que os efeitos da radiação são cumulativos, a integração no tempo é justificável. A unidade de dose absorvida é o rad definida como a absorção de 100 ergs de energia por grama de material. Outra unidade comumente usada é o roentgen (R), ou seja, a exposição de radiação X ou gama requerida para produzir no ar  $2,58 \times 10^{-4}$  coulombs por Kg de ar. Na área de proteção radiológica, é empregada a unidade rem, que leva em conta tanto os efeitos da composição heterogênea da radiação como os biológicos. (ICRU Report 11 - 1968).

Em geral, qualquer material sólido que apresente pelo menos um parâmetro mensurável, que varie com a dose absorvida, pode ser utilizado como dosímetro de estado sólido. Os parâmetros mensuráveis podem ser:

- 1) - coloração ou descoloração;
- 2) - radiofotoluminescência;
- 3) - degradação da luminescência;
- 4) - ressonância de spin do elétron;
- 5) - termoluminescência;
- 6) - outros (como variação da condutividade, emissão exoeletrônica, etc.)

A dosimetria termoluminescente (TLD) está se desenvolvendo rapidamente devido a várias vantagens que apresenta sobre outros métodos existentes. Algumas das vantagens são:

- 1) - a TLD cobre um intervalo entre  $10^{-5}$  e  $10^6$  R de exposição;
- 2) - sensibilidade à radiação gama, alfa, beta, prótons e às vezes a nêutrons;
- 3) - facilidade de uso devido a seu tamanho diminuto;
- 4) - rápida leitura da dose;
- 5) - custo relativamente baixo.

O fenômeno da termoluminescência (TL) já havia sido observado em 1663 por Boyle<sup>(1)</sup> em diamantes e em fluoritas, embora seu uso na dosimetria de radiações seja um fato recente.

Em 1956 Houtermans et al.<sup>(1)</sup> utilizaram a TL dos meteoritos para a investigação da radiação no espaço, bem como para o estudo da história térmica desses sólidos.

Por outro lado, Daniels<sup>(2)</sup> publicou um trabalho em 1950 "Thermoluminescence as a Research Tool" em que apresentava pesquisas realizadas com materiais termoluminescentes, visando conseguir - meios práticos para medir radiações, bem como outras aplicações do fenômeno da TL.

Nos últimos anos da década de 50, dois grupos independentes, o do Naval Research Laboratory, liderado por Schulman, e o da Alemanha, chefiado por Schön, apresentaram trabalhos relacionados com o uso do fluoreto de cálcio artificial ativado com manganês em dosimetria

O grupo da Universidade de Wisconsin, liderado por Cameron, tem dado, desde 1960, grandes contribuições para a pesquisa

das propriedades termoluminescentes do LiF : Mg, abordando, sobretudo, efeitos de recozimento térmico prē e pōs irradiação, de sensibilização do LiF e outros. Com base nos resultados experimentais, propuseram modelos na tentativa de explicar alguns aspectos do mecanismo da termoluminescência.

Desde então, o interēsse pelos fenômenos termoluminescentes tem crescido progressivamente em tōda parte.

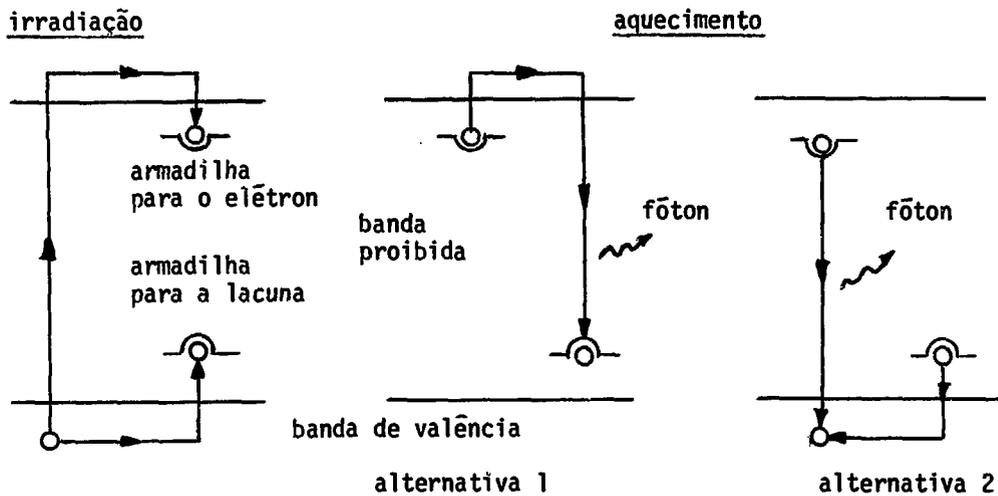
Uma extensa bibliografia sōbre o assunto pode ser encontrada nas referências (1), (2) e (3).

b) - Modelo Simples de Termoluminescência

Expondo-se um cristal iônico a uma radiação ionizante, parte da energia ē armazenada no cristal. Quando o mesmo ē aquecido desde a temperatura da irradiação (neste trabalho a temperatura ambiente), a energia armazenada pode ser liberada sob forma de luz. O sōlido que emite fōtons desta forma recebe o nome de fōsforo termoluminescente, ou simplesmente fōsforo, e o fenômeno ē denominado TERMOLUMINESCÊNCIA.

Embora nō exista ainda uma teoria que explique completamente a termoluminescência, hā um modelo simples, qualitativo, que o faz levando em conta a existēncia de defeitos e impurezas nos cristais iônicos. Uma representação esquemática dos processos envolvidos na emissão termoluminescente pode ser vista na Figura I-1.

Figura I-1



Quando um fósforo termoluminescente é exposto à radiação ionizante, por definição, alguns elétrons são liberados da banda de valência e atingem a de condução, deixando buracos na primeira. Nesse estado, tanto os elétrons como os buracos são livres e vagueiam pelo cristal até se recombinarem ou ser capturados em estados metastáveis, criados por vacâncias ou impurezas. Esses estados metastáveis, chamados **ARMADILHAS**, se localizam na zona normalmente proibida entre as bandas de condução e de valência. Os elétrons capturados permanecem nessas armadilhas, até que recebam energia suficiente para ser libertados. Uma vez livres, os elétrons podem ser recapturados por armadilhas ou, então, sofrer uma recombinação com uma lacuna, quando podem emitir luz. O mesmo mecanismo é válido para uma lacuna, caso ela seja capturada por uma armadilha e, posteriormente liberada.

Para que o elétron seja liberado de sua armadilha é necessário que ele receba, pelo menos, uma energia, conhecida como profundidade de armadilha. Esta energia é recebida por interação de fótons provenientes de estimulação térmica, quando do aquecimento do cristal.

O cristal pode retornar à sua condição inicial, ficando novamente apto a detectar uma nova radiação, após o esvaziamento das armadilhas por aquecimento a temperaturas suficientemente altas.

c) - Principais Características da Termoluminescência

1) - Curva de Emissão (glow curve)

A melhor característica de um fósforo termoluminescente é a sua curva de emissão.

Esta curva obtém-se registrando a intensidade da luz emitida em função da temperatura ou do tempo durante o qual o fósforo é aquecido.

A forma da curva varia de cristal para cristal. Para um dado cristal, a forma depende do aquecimento por unidade de tempo, que em geral varia de aparelho para aparelho e do tratamento térmico prévio. Uma curva de emissão típica apresenta em geral mais de um pico, devido ao esvaziamento de armadilhas de diferentes profundidades. As alturas dos picos indicam as populações relativas dos elétrons capturados nas diversas armadilhas. A área sob a curva é proporcional à luz total

emitida pelo fósforo, que por sua vez está relacionada com a dose de radiação absorvida. Portanto, a área integrada sob a curva de emissão ou a altura dos picos pode ser usada para a medida da TL.

Quando a curva de emissão apresenta picos de temperatura relativamente baixa, e o aquecimento por unidade de tempo é suficientemente reprodutível, é mais vantajoso usar as alturas dos picos de temperatura suficientemente alta como medida da dose absorvida, uma vez que a área estaria afetada pelos picos da temperatura baixa que decaem à temperatura ambiente.

## 2) - Estabilidade

Se um fósforo mostra insignificante perda da TL a temperatura ambiente (ou seja, menor ou igual a 10% por ano), diz-se que ele apresenta uma boa estabilidade. Um dos picos da curva de emissão dos fósforos é em geral de baixa temperatura e, portanto, instável à temperatura ambiente; mas, com o decaimento deste pico, ou a sua remoção por tratamento térmico adequado, a TL restante pode apresentar uma boa estabilidade.

Para fins dosimétricos é desejável o uso dos fósforos em condições estáveis.

## 3) - Sensibilidade

A sensibilidade termoluminescente pode ser definida como sendo a quantidade de luz emitida pelo fósforo por unidade de exposição à radiação a que é exposto.

4) - Curva da Resposta Termoluminescente à Exposição

Se a relação entre a resposta termoluminescente de um fósforo e a exposição for linear, o seu uso como dosímetro torna-se muito simplificado. Caso contrário, é necessário constantemente utilizar-se da curva de calibração, que deve ser obtida com detalhes.

5) - Dependência com a Energia da Radiação

O processo de absorção fotoelétrica é usualmente o predominante para energias de fótons inferiores a 100 KeV. Esta interação envolve os elétrons mais internos do átomo e, portanto, depende de sua carga nuclear. Consequentemente, para detectores de radiação com Z alto, o número de elétrons liberados por efeito fotoelétrico aumenta para fótons de baixa energia. Como foi visto, pelo modelo simples de TL, a absorção de energia da radiação está relacionada com a liberação de elétrons da banda de valência, que também será maior para fótons de baixa energia. Os números atômicos efetivos para o LiF e CaF<sub>2</sub>: natural são, respectivamente, 8,14 e 16,3<sup>(4)</sup>. Portanto, a dependência da resposta termoluminescente com a energia da radiação é pequena para LiF (<25%) e grande para CaF<sub>2</sub>:natural (100%).

d) - Objetivos do Presente Trabalho

O fluoreto de cálcio natural ocorre na natureza como mineral fluorita, e usualmente exibe termoluminescência colossal devido à radiação acumulada no decorrer de milhares de anos. As amostras selecionadas desses fósforos naturais, após um tratamento especial, são adequadas à dosimetria da radiação, e conseqüente aplicação na radioterapia, proteção radiológica, arqueologia, etc. Estão sendo extensivamente usados pelo MBL<sup>\*(5,6)</sup>.

---

(\*) Manufacture Belge de Lampes et Matériel Electronique (Bélgica)

Para o presente trabalho, dispusemos de amostras de fluoreto de cálcio natural, de coloração verde, oriundas de Criciúma, Santa Catarina. Visando a possibilidade de utilização desse fósforo para fins dosimétricos, foram feitos estudos sistemáticos de suas propriedades termoluminescentes.

As investigações sobre os efeitos de recozimento pré e pós-irradiação, foram feitas também, na esperança de elucidar uma etapa do processo de TL.

Foram também obtidas as curvas de resposta termoluminescente às exposições aos raios-X e à radiação gama.

Na tentativa de obter informações sobre o mecanismo da TL induzida pela luz, sendo a fluorita verde muito sensível à luz, várias pesquisas foram feitas nesse sentido.

Outrossim, foi examinada a possibilidade de usar a fluorita verde como dosímetro ultra violeta.

## CAPÍTULO II

### MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### a) - Fluoreto de Cálcio Natural

O fluoreto de cálcio natural de coloração verde (fluorita verde) proveniente da cidade de Criciúma, Santa Catarina, apresenta as seguintes impurezas segundo a análise por ativação com nêutrons, feita pela Divisão de Radioquímica<sup>(\*)</sup> do Instituto de Energia Atômica:

Mn : < 5 ppm

Al :  $0,20 \pm 0,02$  %

Mg : 0,012 % e 0,016 %

A percentagem é com relação ao peso e a precisão é dada em termos de desvio padrão para três medidas.

Nessa análise não foram incluídas as terras raras.

A fluorita foi triturada e peneirada, utilizando-se telas de 80 e 200 tyler (185 e 85 $\mu$ ). Os cristais de dimensão intermediária entre esses valores foram os utilizados no presente trabalho.

(\*) Agradecemos a Sra. Laura T. Atalla pelas medidas efetuadas.

./.

Os tratamentos térmicos foram feitos no forno Thermolyne - Type 1400 e na estufa Fanem, modelo 305/3.

Para a irradiação o fósforo foi colocado em cápsulas de polietileno, como as de CON-RAD Laboratories, de 5 mm de diâmetro, 17 mm de comprimento e 1 mm de espessura da parede.

b) - Métodos de Irradiação

1) - Irradiações com a Fonte de  $^{137}\text{Cs}$

A fonte de  $^{137}\text{Cs}$  é uma fonte de radiação gama com uma série de vantagens: meia vida longa (30 anos), emissão gama de  $E = 0,662$  MeV, propriedades químicas estáveis e possibilidade de se conseguir alta atividade gama específica (isto é, Curies por grama do elemento).

Foi utilizada a fonte<sup>(\*)</sup> de  $^{137}\text{Cs}$  do Departamento de Biologia do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, que já havia sido calibrada pelo nosso laboratório, com o condenser R-meter da Victoreen, modelo 553, cuja precisão foi determinada pelo National Bureau of Standards como estando dentro de 5%. Foi determinado o valor do fluxo a 50 cm da fonte. Seu valor foi de  $(0,68 \pm 0,03)\text{R}/\text{minuto}$  (Set' 68).

---

(\*) Fonte preparada pelo Oak Ridge National Laboratory, que forneceu a sua calibração antes do encapsulamento bem como a tabela de redução da atividade em função do tempo decorrido desde a sua calibração, possibilitando o cálculo exato da exposição em Roentgen a uma distância determinada. Foi doada àquele Instituto pela Fundação Rockefeller. Agradecemos ao Departamento de Biologia a permissão de utilizá-la.

Uma vantagem prática dessa fonte é a possibilidade de irradiar simultaneamente uma grande quantidade de amostra devido à geometria circular de sua construção.

## 2) - Irradiações com Raios-X

O aparelho de Raios-X utilizado foi o modelo F, tipo A da General Electric, com o anodo da válvula de tungstênio. Sua calibração (R/Ampère seg) também já havia sido feita com o condenser R - meter da Victoreen, modelo 553. As irradiações foram feitas na mesma posição da calibração.

A determinação das energias efetivas dos raios-X foi feita, irradiando-se, para cada energia, uma cápsula contendo LiF, TLD-100 da Harshaw Chemical Co., juntamente com outra contendo fluoreto de cálcio natural-80 ppm<sup>(\*)</sup>. A relação entre a TL das duas amostras, comparada às curvas de TL versus energia efetiva<sup>(7)</sup> para TLD-100 e fluorita 80 ppm que apresentam Z's diferentes, permitiu a determinação das energias desejadas.

As três medidas para a energia efetiva foram : 18,5; 19,0 e 20,0 KeV, correspondentes às três tensões na válvula.

---

(\*) A fluorita 80 ppm, também de Criciúma, foi assim denominada por apresentar  $75 \pm 3$  ppm de Mn, resultado este, determinado pela análise por ativação com nêutrons. As outras impurezas desta fluorita excluindo terras raras são: Al:  $0,17 \pm 0,01\%$ , Mg:  $0,12 \pm 0,01\%$ .

Neste aparelho s3o 3 poss3vel irradiar uma amostra de cada vez, o que 3 uma desvantagem com rela33o 3 fonte de  $^{137}\text{Cs}$ .

3) - Irradia33es com a Radia333o Ultra Violeta

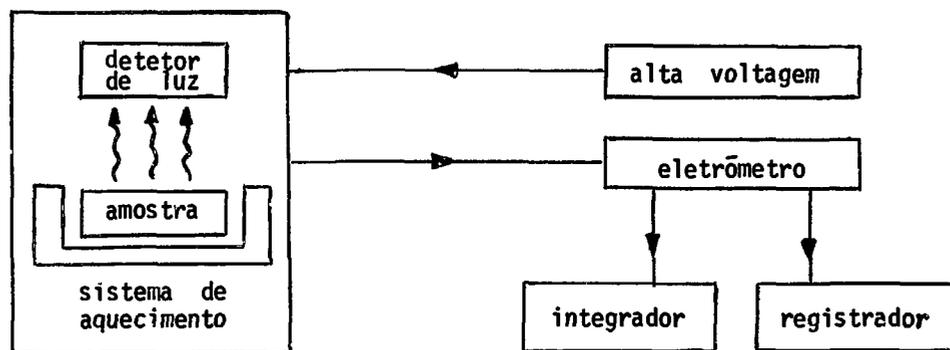
A radia333o Ultra Violeta utilizada foi a raia de comprimento de onda de 3650 A, emitida pelo merc3rio, obtida com a l3mpada de merc3rio HWL - 250W da Osram, e selecionada pelos filtros 7-37 e 0-52 da Corning Glass Works.

c) - Medida da Termoluminesc3ncia da Fluorita

Para se medir a TL s3o necess3rios:

- 1) - um sistema de aquecimento do f3sforo;
- 2) - uma fotomultiplicadora para detetar a luz liberada pelo f3sforo quando aquecido;
- 3) - um integrador capaz de computar a quantidade total de luz emitida;
- 4) - um registrador que tra3a a curva de emiss3o.

A Figura II-1 mostra o diagrama de bloco de um sistema leitor da TL.



A emissão termoluminescente foi medida pelo seguinte sistema: aparelho leitor da CON-RAD, denominado CON-RAD Thermoluminescence Dosimetry System - Model 5100 Readout Instrument que vem munido de um integrador, porém desprovido de um registrador. Um eletrômetro, do tipo micromicroammeter 414 com saída para um registrador 370 da Keithley foi ligado ao aparelho da CON-RAD.

No leitor CON-RAD, a amostra a ser lida, cuja massa pode variar de ~10 a ~50 mg, é colocada numa plancheta de níquel - cromo de resistividade relativamente alta, de 29 x 38 mm<sup>2</sup> de dimensão, para o aquecimento e conseqüente emissão do sinal termoluminescente que é detetado pela fotomultiplicadora tipo EMI 6097S.

A quantidade de amostra utilizada em cada leitura, cuja massa é de ( 13,0 ± 0,6 ) mg é a correspondente ao volume contido em uma pequena concavidade feita na base de um cilindro maciço de lu cite.

As curvas de aquecimento da plancheta CON-RAD foram obtidas, soldando-se um termopar de NiCr-Ni (cada fio com 0,2 mm de

diâmetro) à plancheta com solda ponto, e medindo-se as temperaturas em função do tempo. As curvas foram registradas pelo Speedomax-Type C da Leeds & Northrup Co e podem ser vistas na Figura II-2. Outras curvas de aquecimento da plancheta foram obtidas com o termopar colocado sobre a plancheta da seguinte forma:

- a) - levemente, sem pressão;
- b) - com muita pressão.

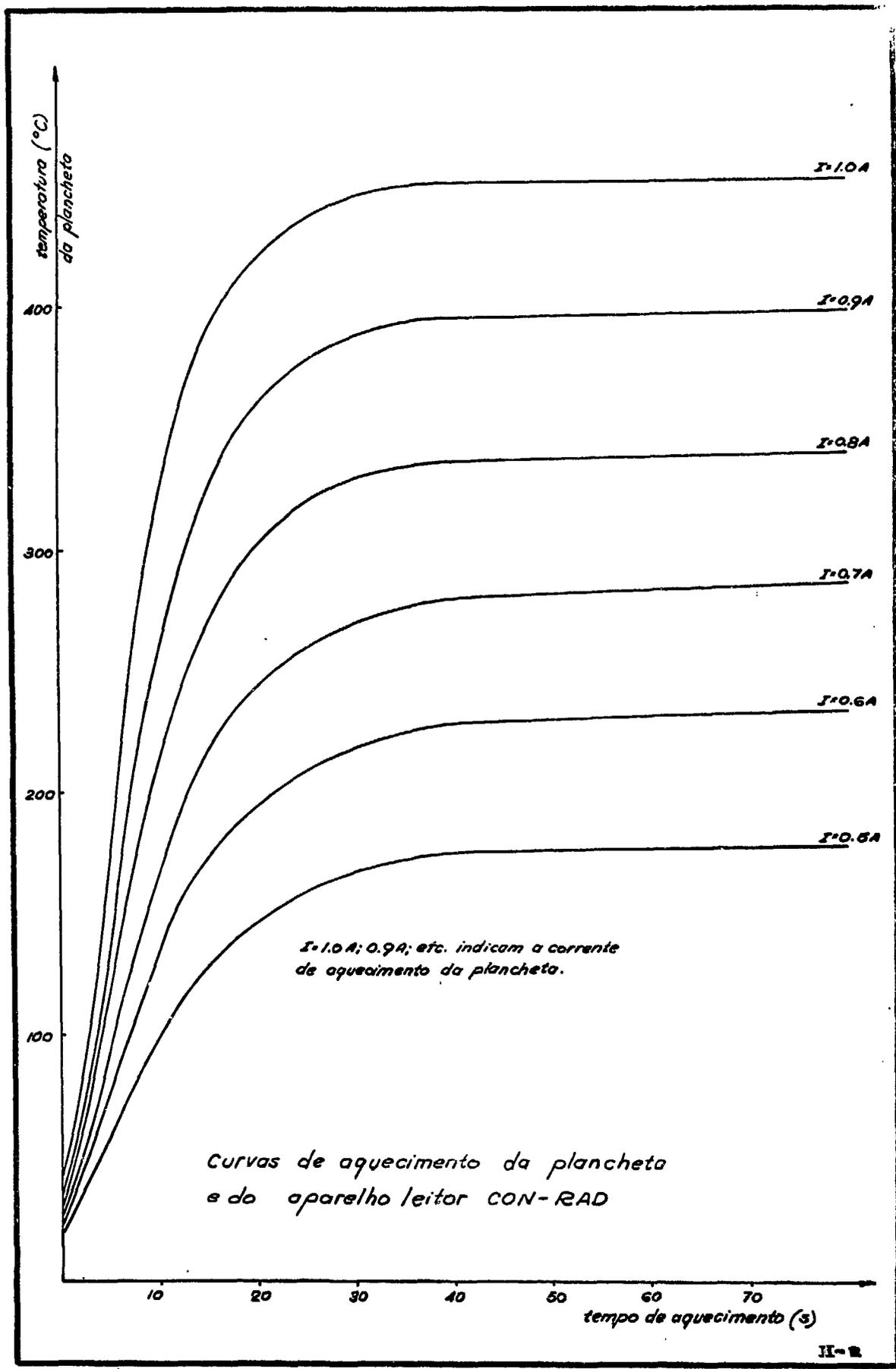
Os resultados dessas experiências mostram uma variação muito grande na temperatura medida pelo termopar, dependendo de seu contato com a plancheta. Para a corrente de aquecimento de 0,8 A, a diferença para a temperatura máxima indicada, conforme o termopar é soldado ou simplesmente encostado à plancheta, é de 80°C. O valor é intermediário se o termopar é colocado com pressão sobre a plancheta.

d) - Determinação dos Erros

Os erros que afetam a medida de uma emissão termoluminescente, isto é, a determinação da altura de um pico são devidos a:

- 1) - erro que afeta a leitura de uma amostra, que resulta de:
  - i) - variação da corrente de aquecimento da plancheta;
  - ii) - erro na quantidade de fósforo a ser lida;
  - iii) - diferenças no espalhamento do fósforo na plancheta.

./.



2) - erro devido à irradiação:

- i) - erro na distância entre a fonte e a amostra na bomba de  $^{137}\text{Cs}$ ;
- ii) - variação da corrente de filamento da válvula do aparelho de raios-X.

Para a determinação desses erros, foram irradiadas 10 cápsulas contendo fluorita verde, uma de cada vez, na fonte de  $^{137}\text{Cs}$  com 100 R e outras 10 com 10 R no aparelho de raios-X. Em cada cápsula cabem 130 mg. de fósforo, que fornecem aproximadamente 10 leituras nas condições deste trabalho. No presente trabalho, portanto, cada ponto em geral corresponde a uma média de 10 leituras.

O erro máximo devido à leitura foi de ~3%, podendo reduzir-se a menos de 2% (erro médio quadrático da média das medidas de cada cápsula), e a reprodutibilidade na irradiação, tanto na fonte de  $^{137}\text{Cs}$  como no aparelho de raios-X, foi de ~5% (desvio padrão das medidas de 10 cápsulas).

### CAPÍTULO III

#### CARACTERÍSTICAS GERAIS DA FLUORITA VERDE

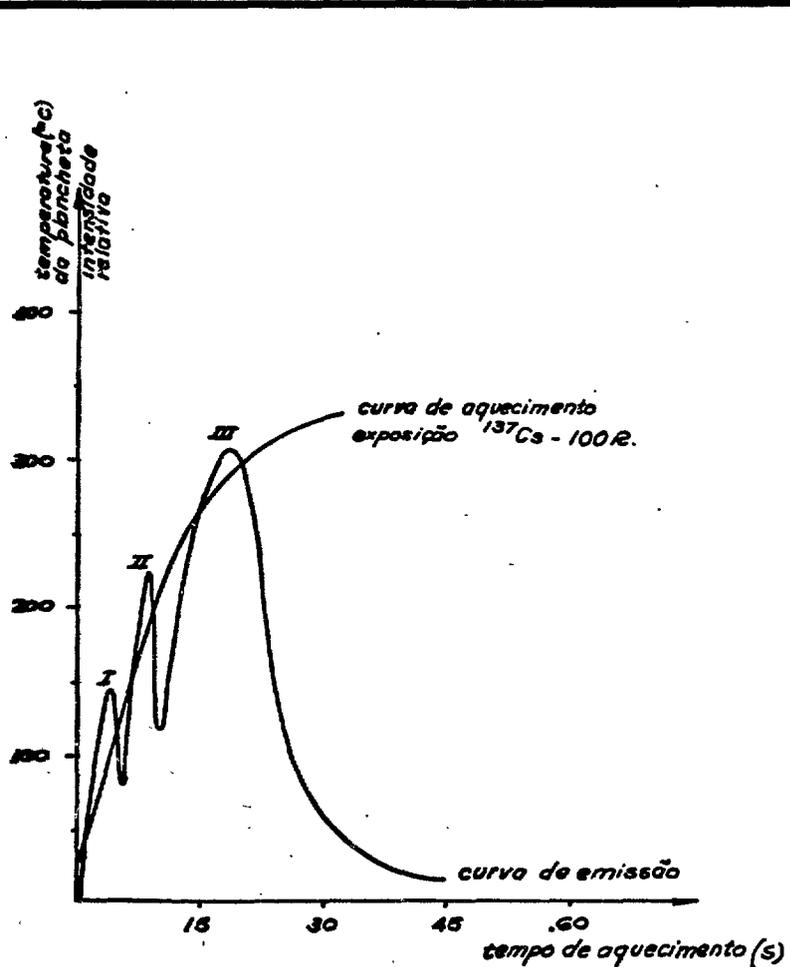
a) - Temperatura da Plancheta para os Picos da Curva de Emissão.

As amostras de fluorita verde virgem, isto é , as que sã foram trituradas e peneiradas no laborat3rio, receberam tratamentos t3rmicos adequados (5809C por 10 minutos; 4009C por 2 horas- veja capitulo IV) , e foram expostas a:

- i) - radia33o gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  com as exposi33es de 100 e  $10^4$  R;
- ii) - raios-X com a exposi33o de 10 R;
- iii) - radia33o ultra violeta a uma dist3ncia de -25 cm da l3mpada de merc3rio por 6 minutos.

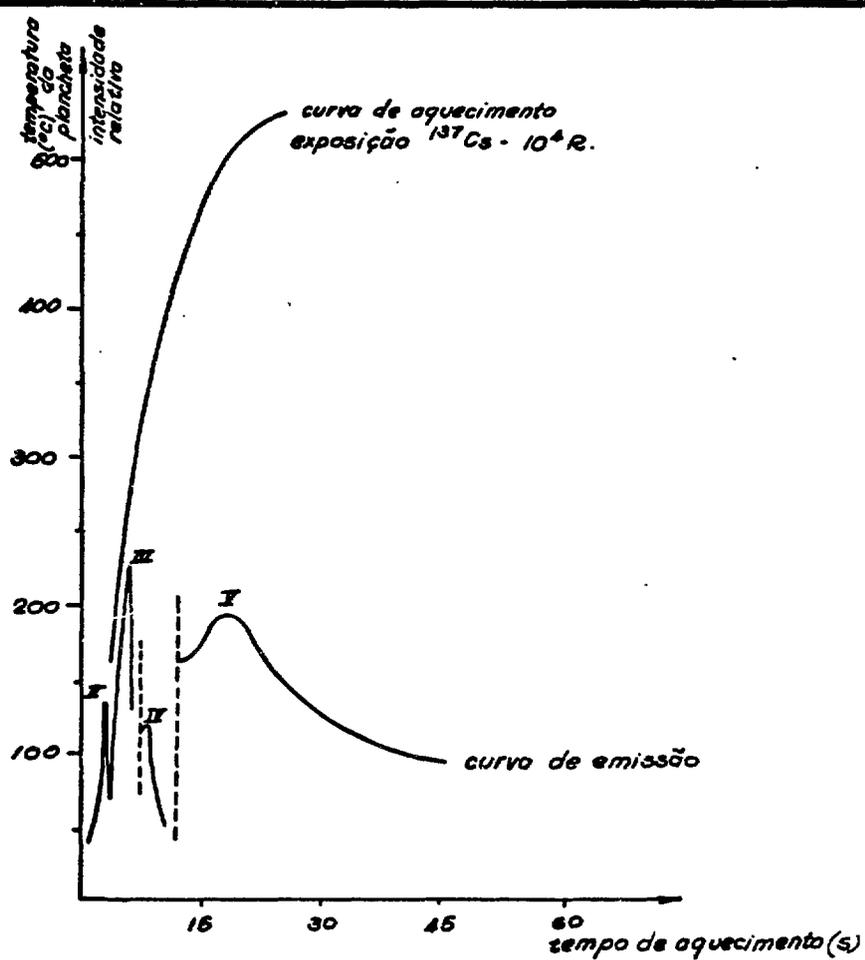
As curvas de emiss3o obtidas podem ser vistas - nas Figuras III-1a, b, c e d. A corrente de aquecimento da plancheta do aparelho leitor CON-RAD para a obten33o das referidas curvas foi de 0,8A, exceto para o caso da exposi33o gama de  $10^4$  R que foi de 1,25 A, para a dete33o dos picos de temperatura mais alta. A alta tens3o na fotomulti - plicadora foi fixada em 860V, e a quantidade de amostra utilizada em ca-

./.

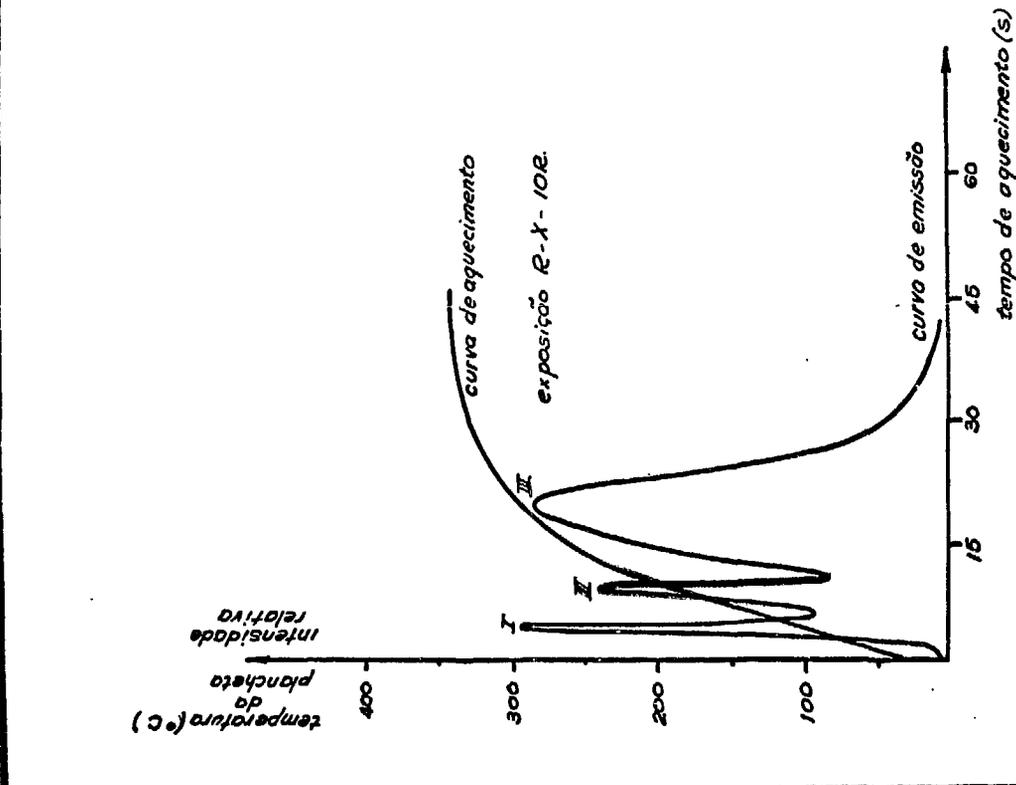


II-1a

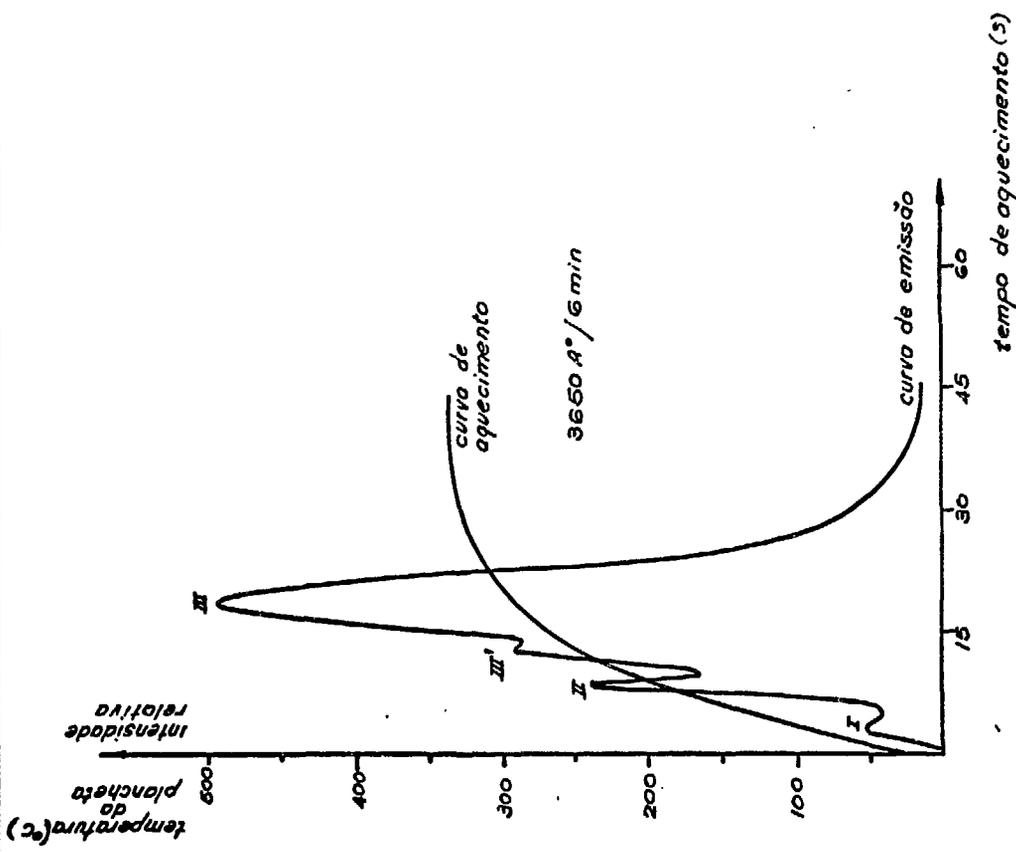
Curvas de emissão da fluorita verde exposta à radiação gama e de aquecimento da plancheta com  $I=0.8$  e  $1.25\text{A}$ .



III-1b



III-1c



III-1d

Curvas de emissão do fluorito verde exposto aos raios X, a radiação UV e de aquecimento da plancheta com I=0,8A.

da leitura foi de ~13 mg.

Note-se que o tipo de radiação não influi praticamente na temperatura dos picos, mas na altura relativa deles. No caso da fluorita verde exposta à radiação ultra violeta, verifica-se a existência de um pico extra, o III'.

A Tabela III-1 apresenta a temperatura média da plancheta quando aparecem os picos. Cada valor é uma média de 20 leituras. Esses valores foram obtidos das curvas de emissão com todos os picos, isto é, sem a correção dos picos vizinhos. As posições dos picos foram medidas com uma régua e transformadas em unidades de tempo. Com esses dados e com o auxílio das curvas da figura II 2, determinaram-se as temperaturas desejadas.

TABELA III-1

Pico(°C) Radiação	I	II	III'	III	IV	V
X	90 ± 8	180 ± 6		292 ± 3		
gamã	94 ± 8	180 ± 6		290 ± 3	410 ± 5	>515
ultra violeta	90 ± 8	183 ± 6	242 ± 4	296 ± 3		

b) - Estabilidade à temperatura Ambiente

Como já foi mencionado, a estabilidade de um pico, frequentemente medida em termos de meia vida, está relacionada com a temperatura do pico e, portanto, com a profundidade das armadilhas correspondentes.

./.

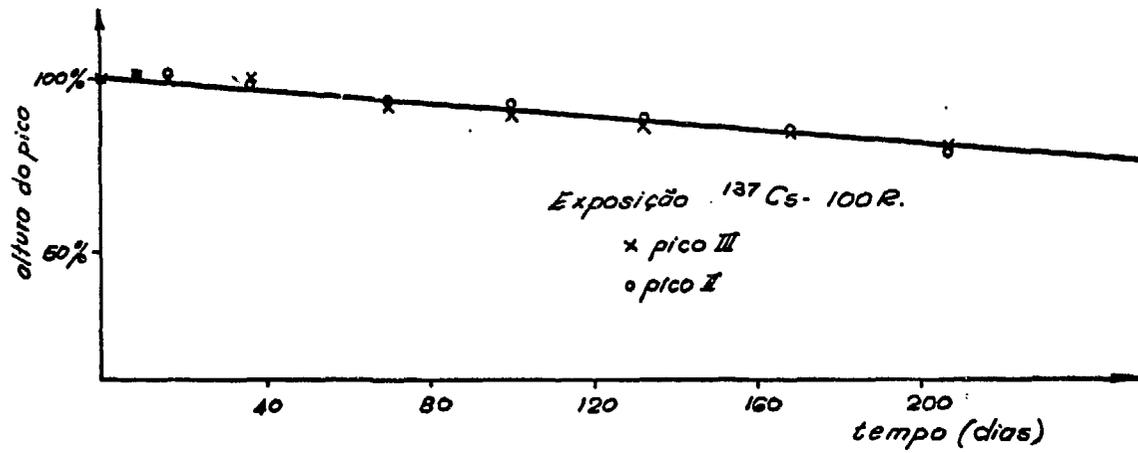
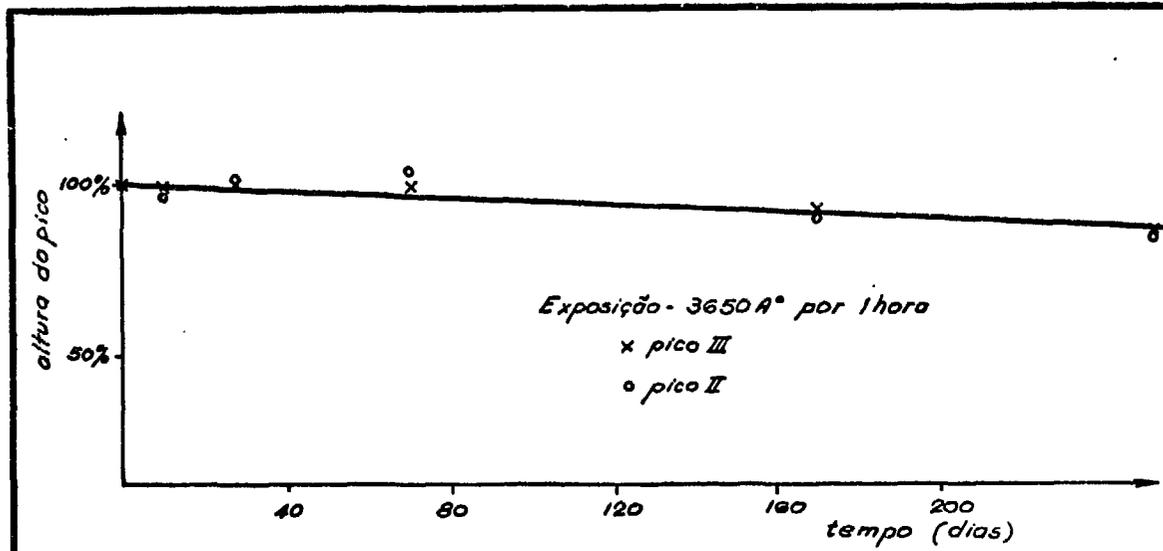
Visando a utilização da fluorita verde na dosimetria, foram estudadas somente as estabilidades dos picos II e III, pois o pico I decai em algumas horas à temperatura ambiente. Os picos IV e V são difíceis de ser detetados sem que se afetem as características dos fósforos, pois para isso é necessário aquecê-los além de 500°C.

Os decaimentos das alturas dos picos II e III, para as amostras irradiadas com a radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  e com a radiação ultra violeta à temperatura ambiente, podem ser vistos na Figura III-2. Após 200 dias, os decaimentos das alturas dos picos II e III foram de 12% para o caso da radiação ultra violeta, e 20% para a radiação-gama à temperatura ambiente. Entretanto, para o uso da fluorita verde como dosímetro na monitoração de pessoal no serviço de proteção radiológica em que as leituras são feitas no máximo dentro de 3 meses, o decréscimo constatado na altura dos picos II e III é desprezível.

c) - Determinação da Energia Térmica de Ativação E e do Fator de Frequências das Armadilhas

Para determinar as energias térmicas de ativação e os fatores de frequência das armadilhas correspondentes aos picos I, II e III da fluorita verde, e conseqüentemente testar a aplicabilidade dos modelos descritos no Apêndice A, as amostras virgens desse fósforo receberam o seguinte tratamento:

- 1) - pré-recozimento a 580°C por 10 minutos, seguido de 400°C por 2 horas;
- 2) - exposição de 100 R à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ ;
- 3) - pós-recozimentos isotérmicos.



Decaimento dos picos II e III a temperatura ambiente.

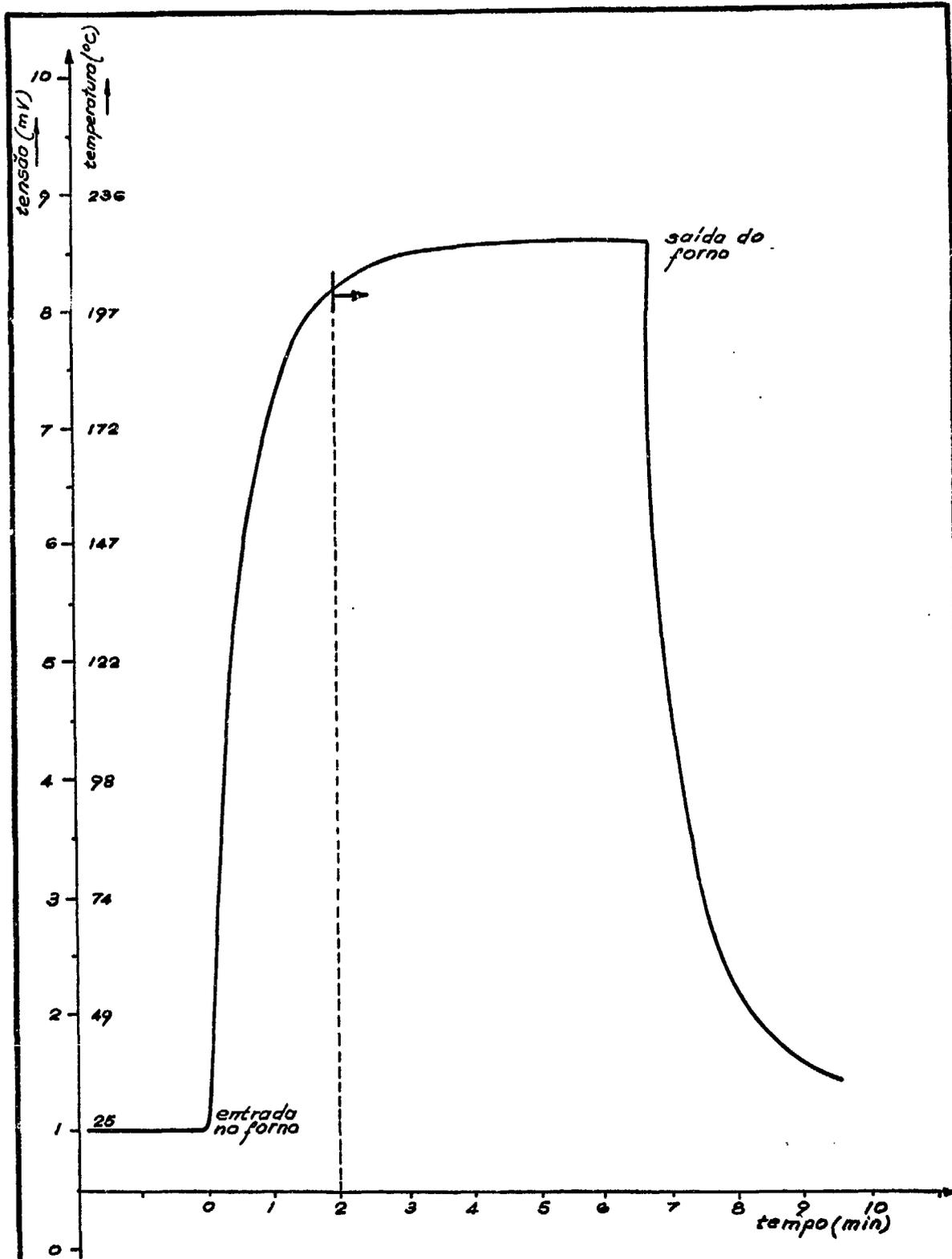
Os pós-recozimentos foram feitos no forno Thermolyne Type 1400 pré-aquecido à temperatura desejada. As amostras foram colocadas no forno em recipientes (panelinhas de alumínio) com um termopar de NiCr-Ni que possibilitou levantar as curvas de aquecimento. Uma delas, que foi registrada pelo aparelho Speed-omax Type C da Leeds & Northrup Co., pode ser vista na Figura III-3. O tempo efetivo de pós-recozimento foi considerado como sendo o intervalo de tempo desde a entrada da amostra no forno até a saída menos ~2 minutos, que é o tempo gasto pela panelinha para atingir 96% da temperatura desejada. Este erro torna-se desprezível para tempos de pós-recozimento maiores que 20 minutos, e a maior parte dos tratamentos térmicos realmente o foram. Os erros nas temperaturas de pós-recozimentos foram de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

As temperaturas dos pós-recozimentos isotérmicos efetuados para a determinação de E e s das armadilhas responsáveis pelos picos I, II e III podem ser vistos na Tabela III-2.

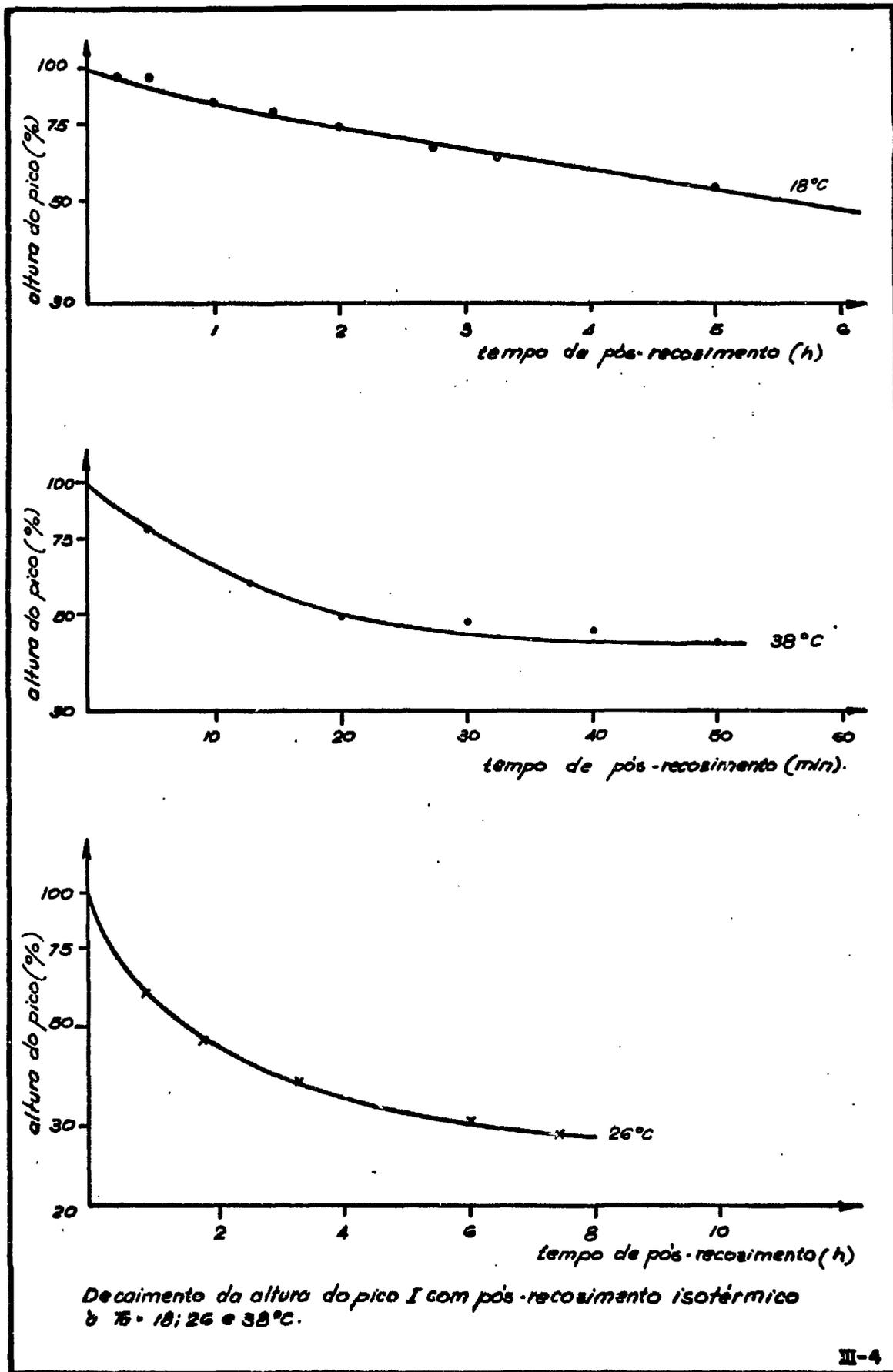
TABELA III-2

Pico	Temperatura de pós-recozimento $T_a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )				
I	18	26	38		
II	87	113	123	131	138
III	177	200	214	233	240

Os resultados experimentais são apresentados nas Figuras III-4, 5 e 6, onde os logaritmos das alturas dos picos são vistos em função dos tempos e das temperaturas de pós-recozimento, sendo essas últimas tomadas como parâmetros. As alturas dos picos foram normalizadas ./.



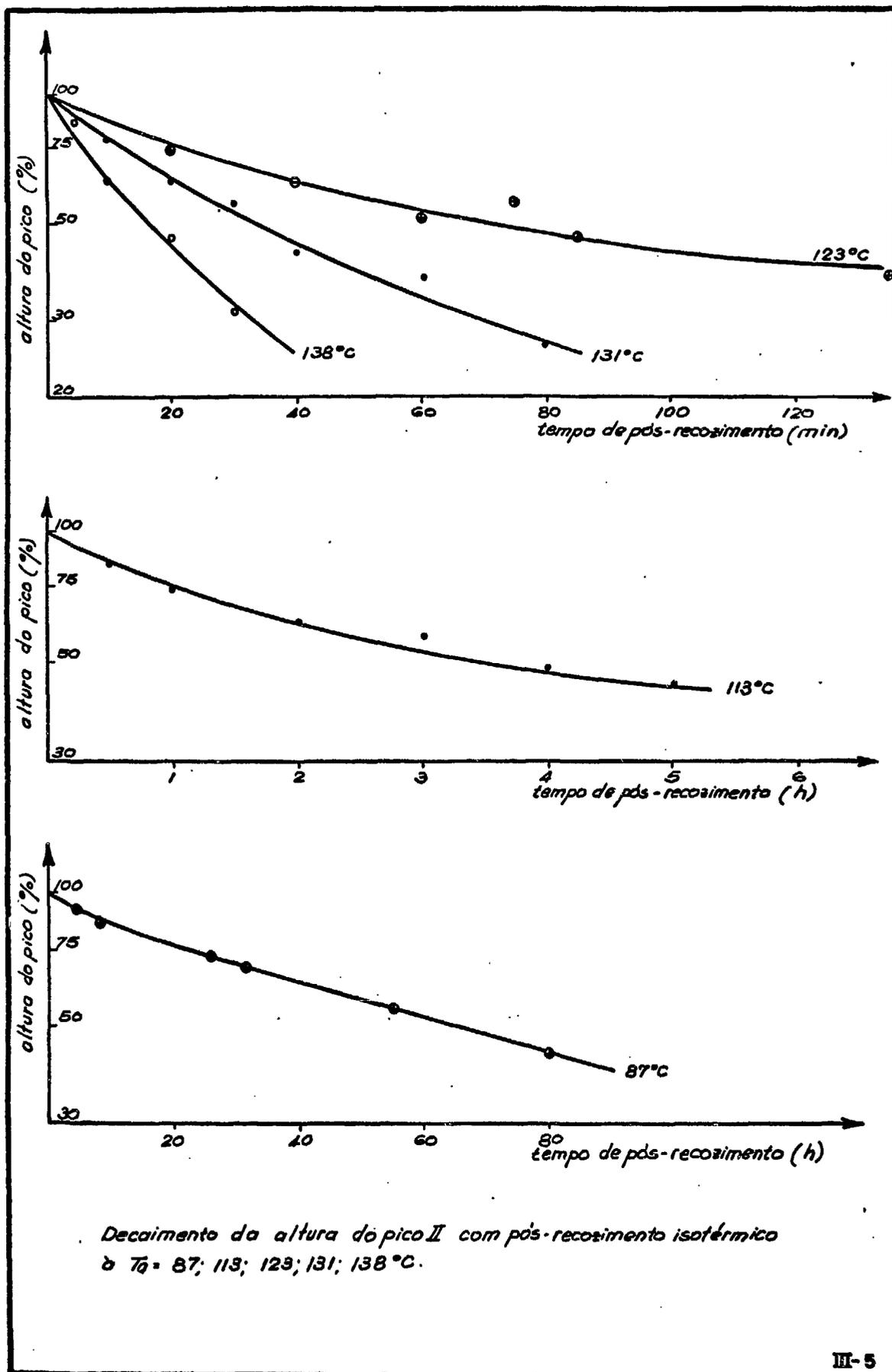
Curva de aquecimento da panelinha de alumínio com amostra durante o recozimento isotérmico.

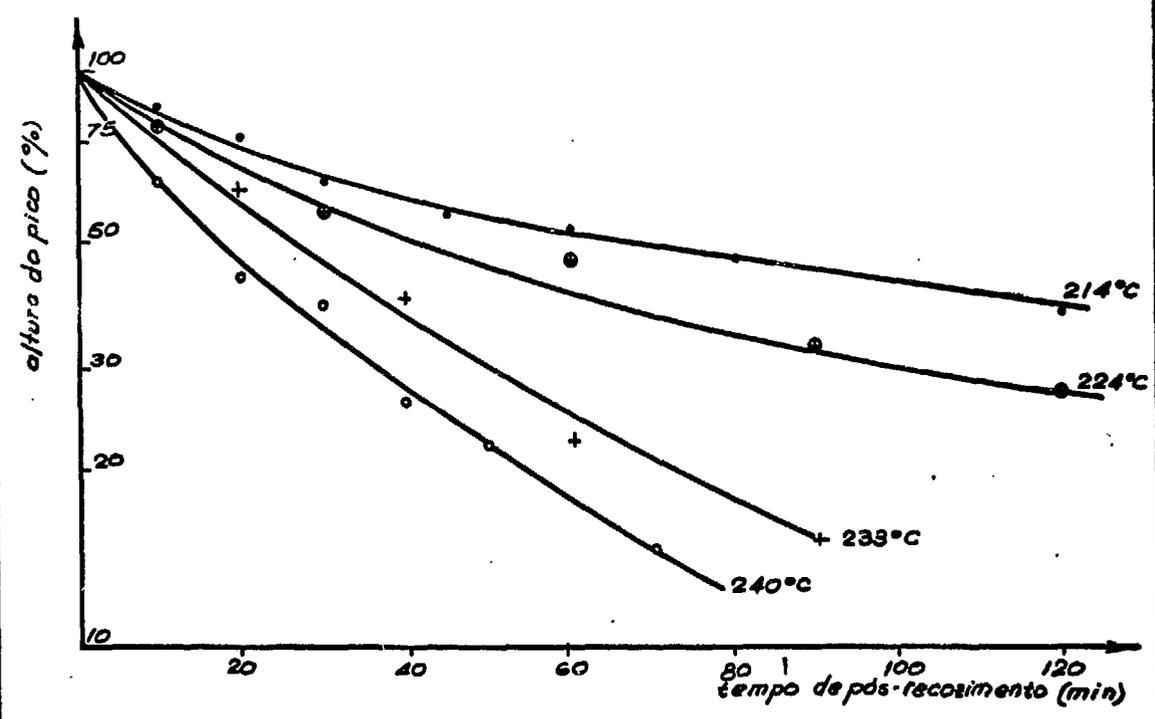
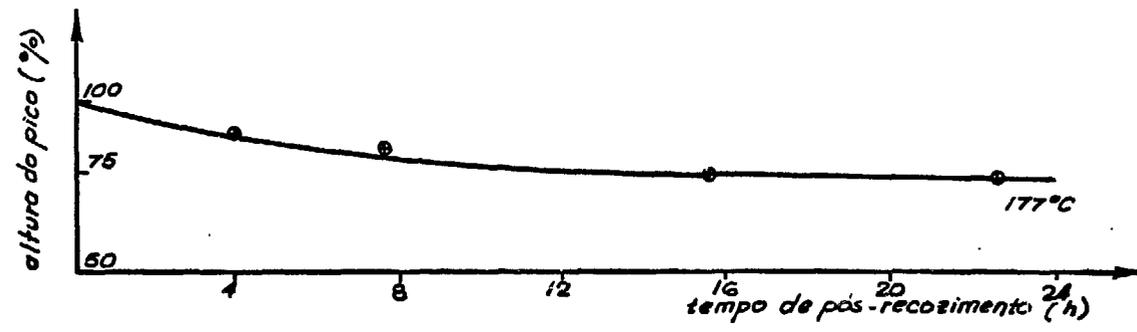
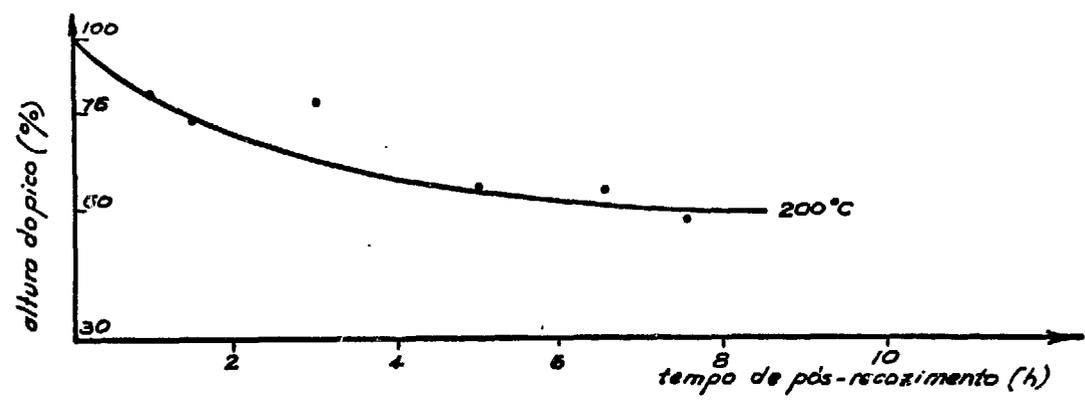


altura do pico (%)

altura do pico (%)

altura do pico (%)





Decaimento da altura do pico III com pós-recozimento isotérmico,  $t_a = 177; 200; 214; 224; 233; 240^\circ\text{C}$ .

para tempo de pós-recozimento igual a zero.

Para uma dada temperatura de pós-recozimento foi observado o deslocamento dos picos para temperaturas mais altas, com o aumento do tempo de pós-recozimento, como pode ser visto nas Figuras - III-7, 8, 9, 10, 11. Nas ordenadas foram colocadas as mudanças da posição dos picos em  $^{\circ}\text{C}$ , e nas abcissas os tempos de pós recozimento.

1) - Determinação de E e s pelo Modelo de Randall e Wilkins

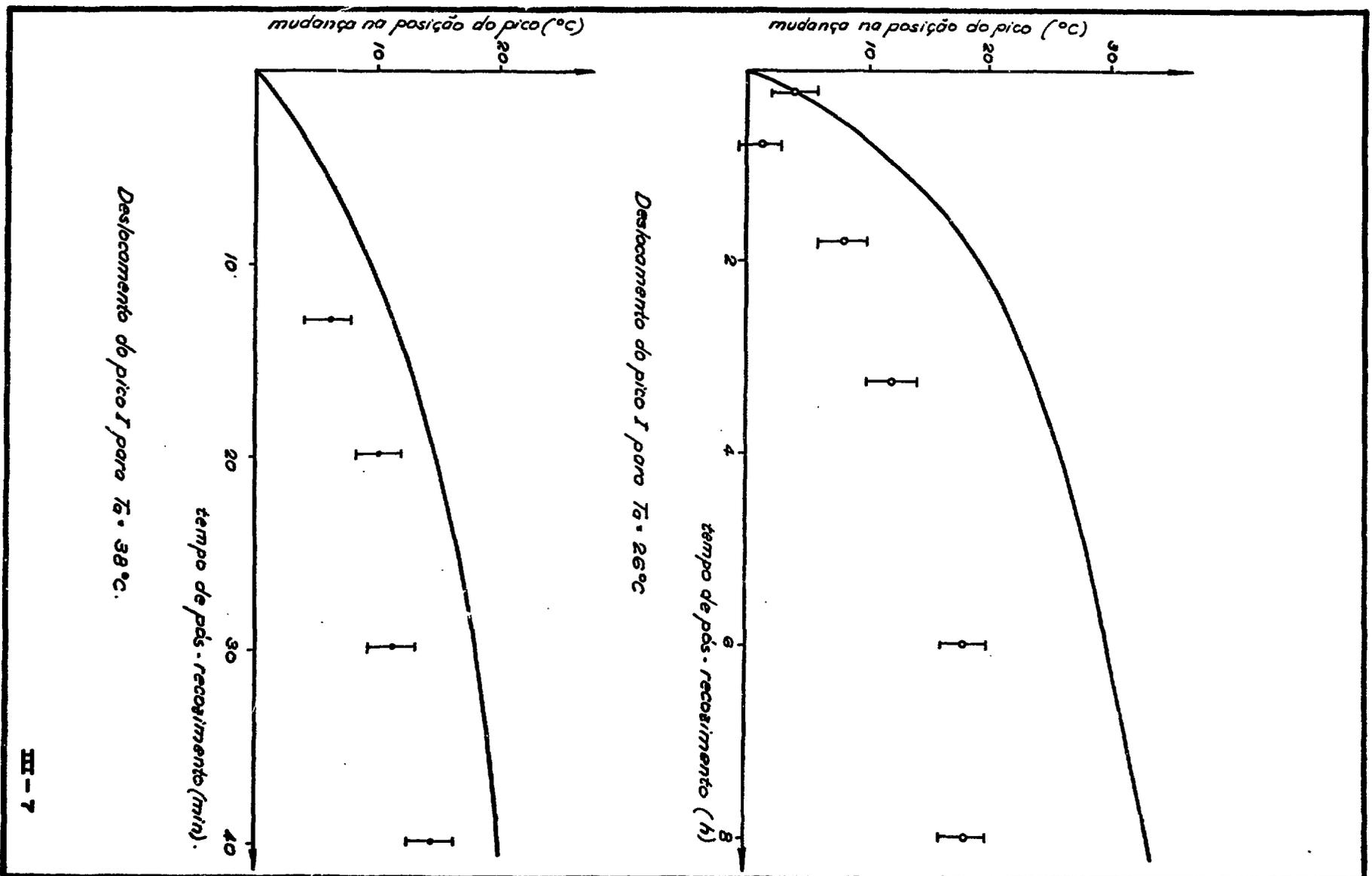
De acôrdo com a teoria de Randall e Wilkins, apresentada no Apêndice A (equação (A-4) ), o decaimento da altura de pico para diferentes tempos de pós-recozimento isotérmico, isto é, recozimento posterior à irradiação, deve obedecer a uma lei exponencial. Os resultados experimentais apresentaram fatos não previstos por esta teoria. Os gráficos dos logaritmos das alturas (normalizadas para  $t_a$  igual a zero) dos picos, em função dos tempos de pós-recozimentos apresentaram curvaturas acentuadas na região inicial como podem ser vistos pelas Figuras III-4, 5 e 6.

A determinação de E e s por este método foi feita, portanto, traçando-se retas pela parte menos inclinada da curva desprezando os pontos iniciais. Os coeficientes angulares destas retas foram colocados em função de  $1/T_a$ , em que  $T_a$  é a temperatura de pós-recozimento, nos gráficos apresentados pelas Figuras III-12, 13 e 14 correspondendo respectivamente aos picos I, II e III. Dos coeficientes angulares das novas retas obtidas foram calculados E e s, que estão na Tabela III-3

./.

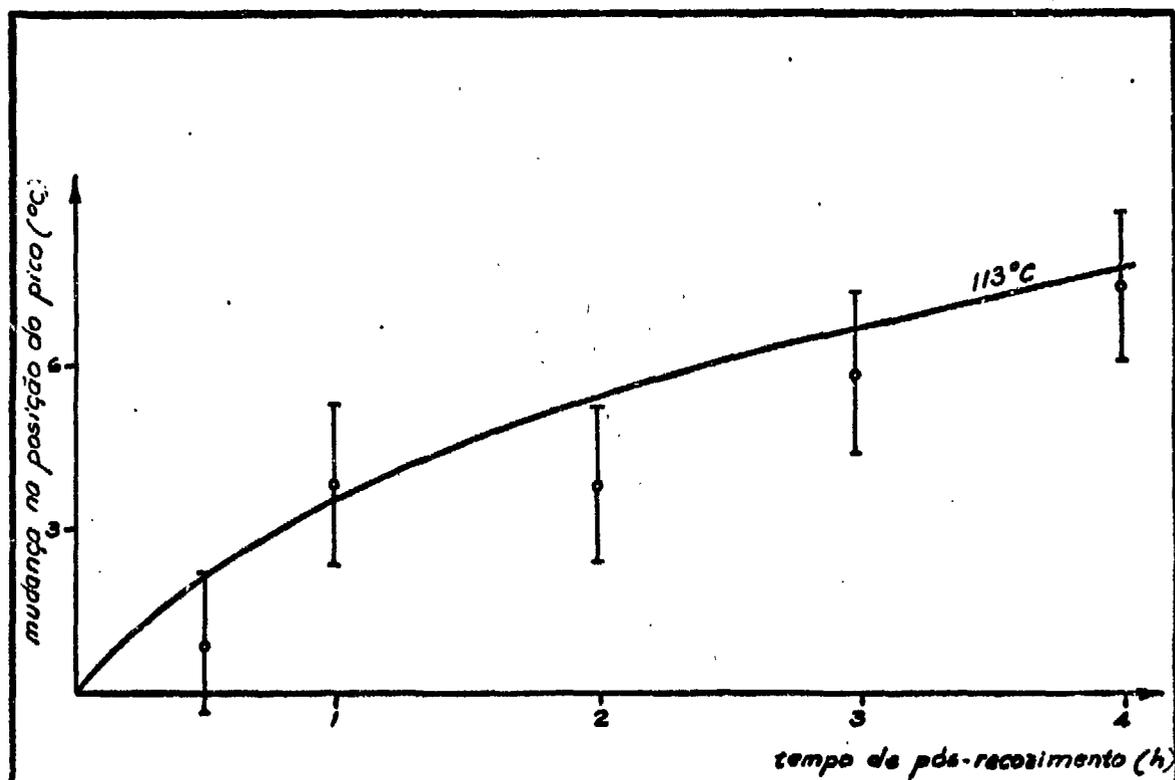
mudança na posição do pico ( $^{\circ}\text{C}$ )

( $\log$ ) da altura do pico ou da altura



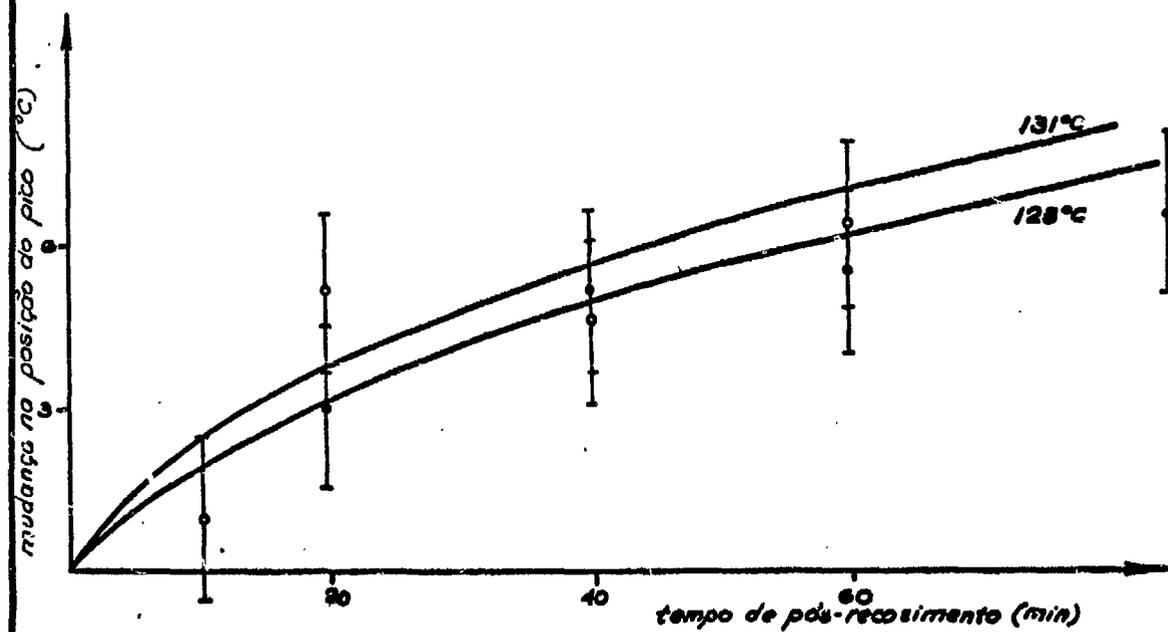
III - 7





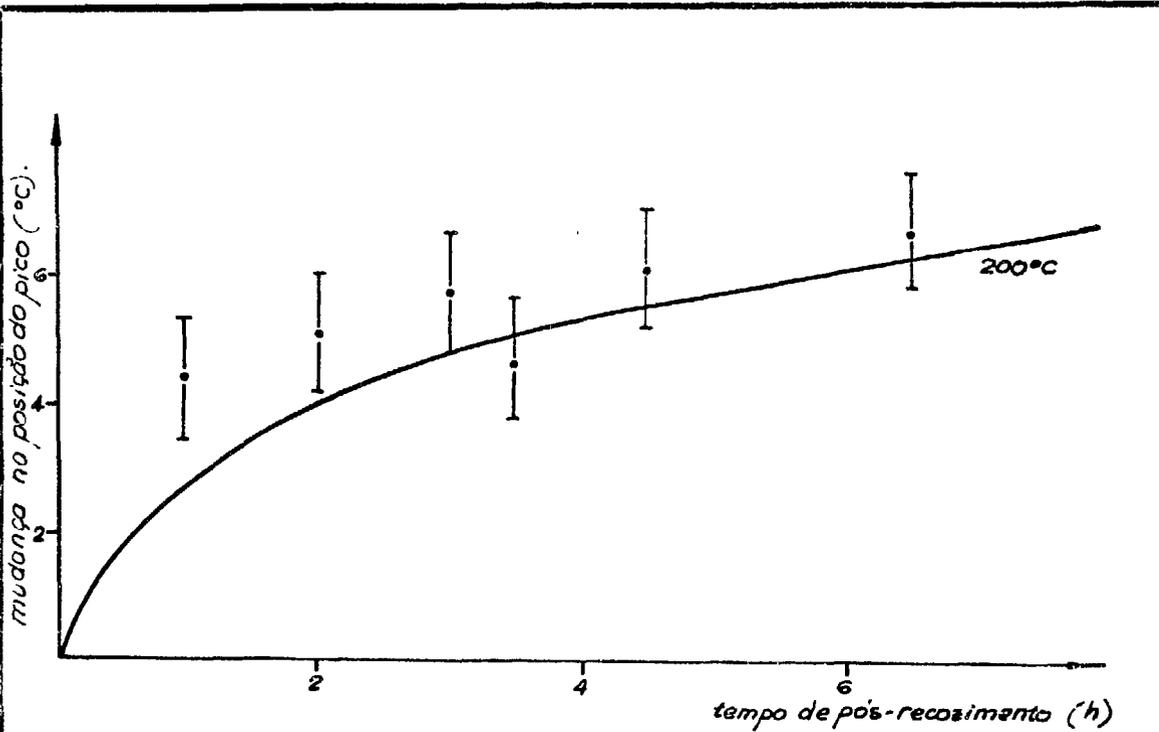
Deslocamento do pico II para  $T_a = 113^\circ\text{C}$

III - e



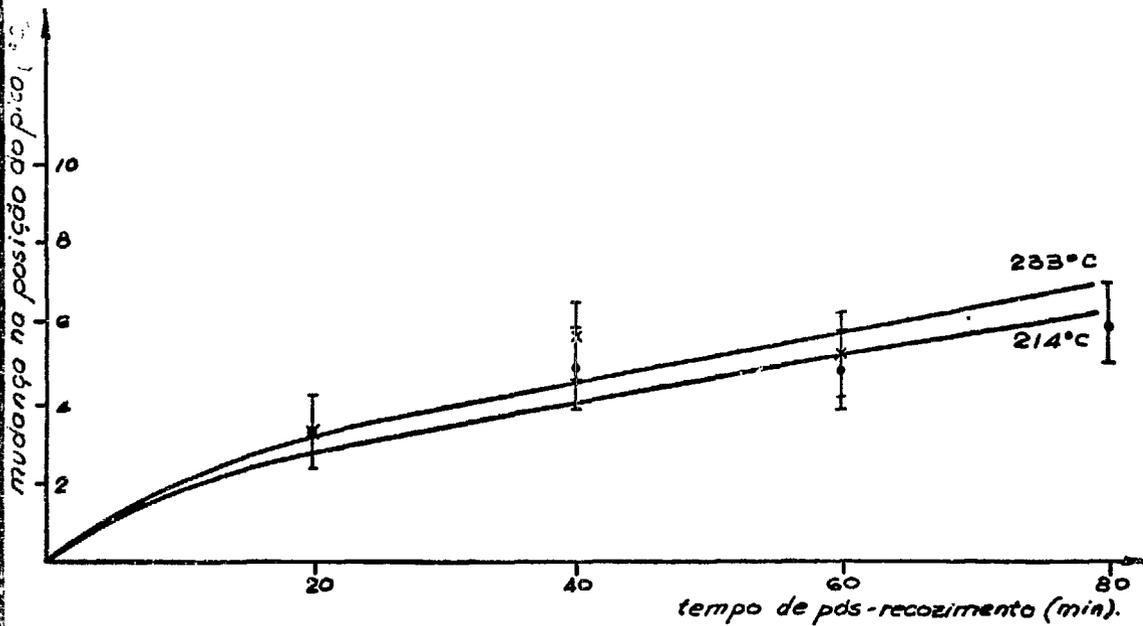
Deslocamento do pico I para  $T_a = 123$  e  $131^\circ\text{C}$

III - e



Deslocamento do pico III para  $T_a = 200^\circ\text{C}$

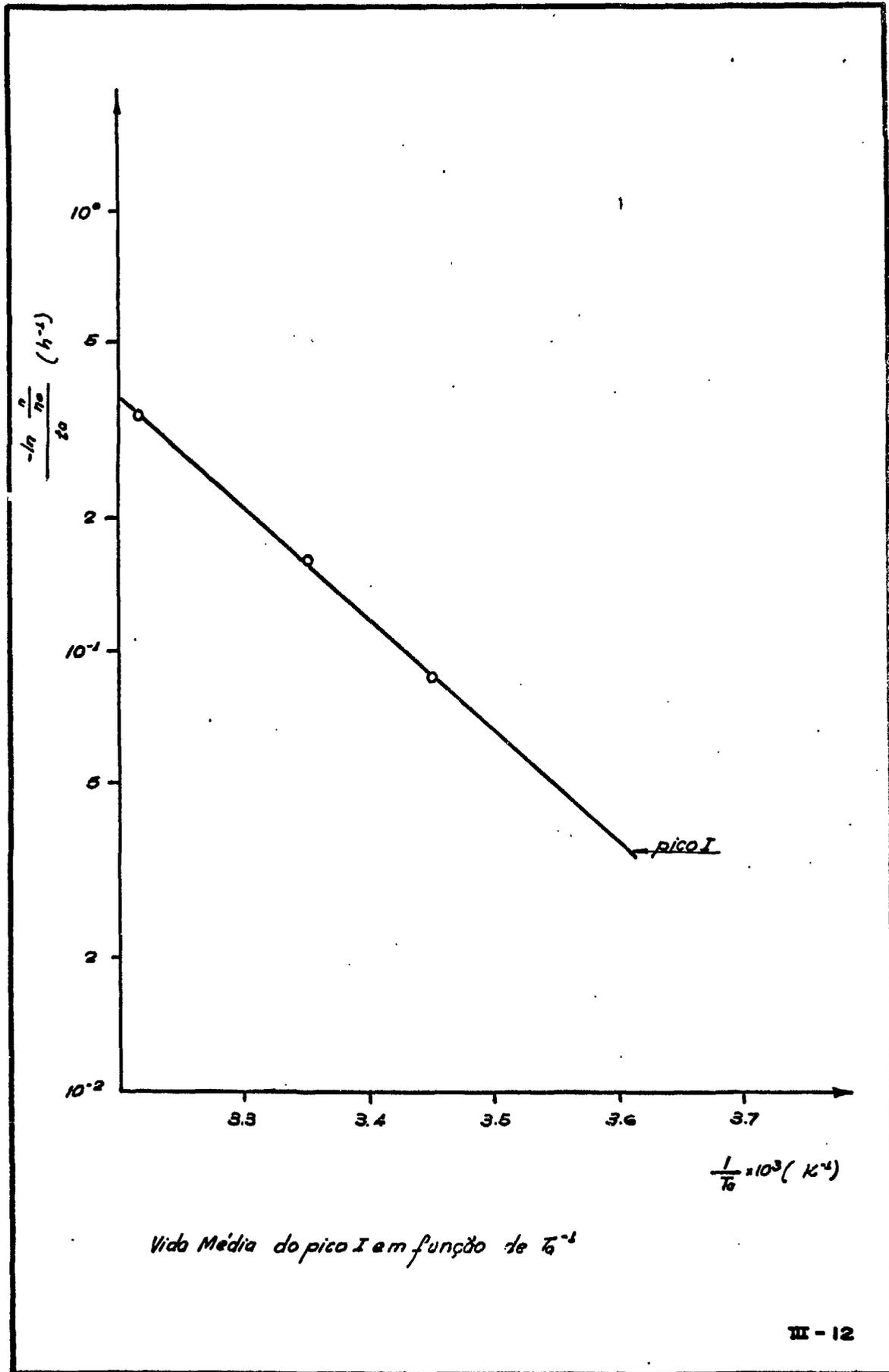
III-10

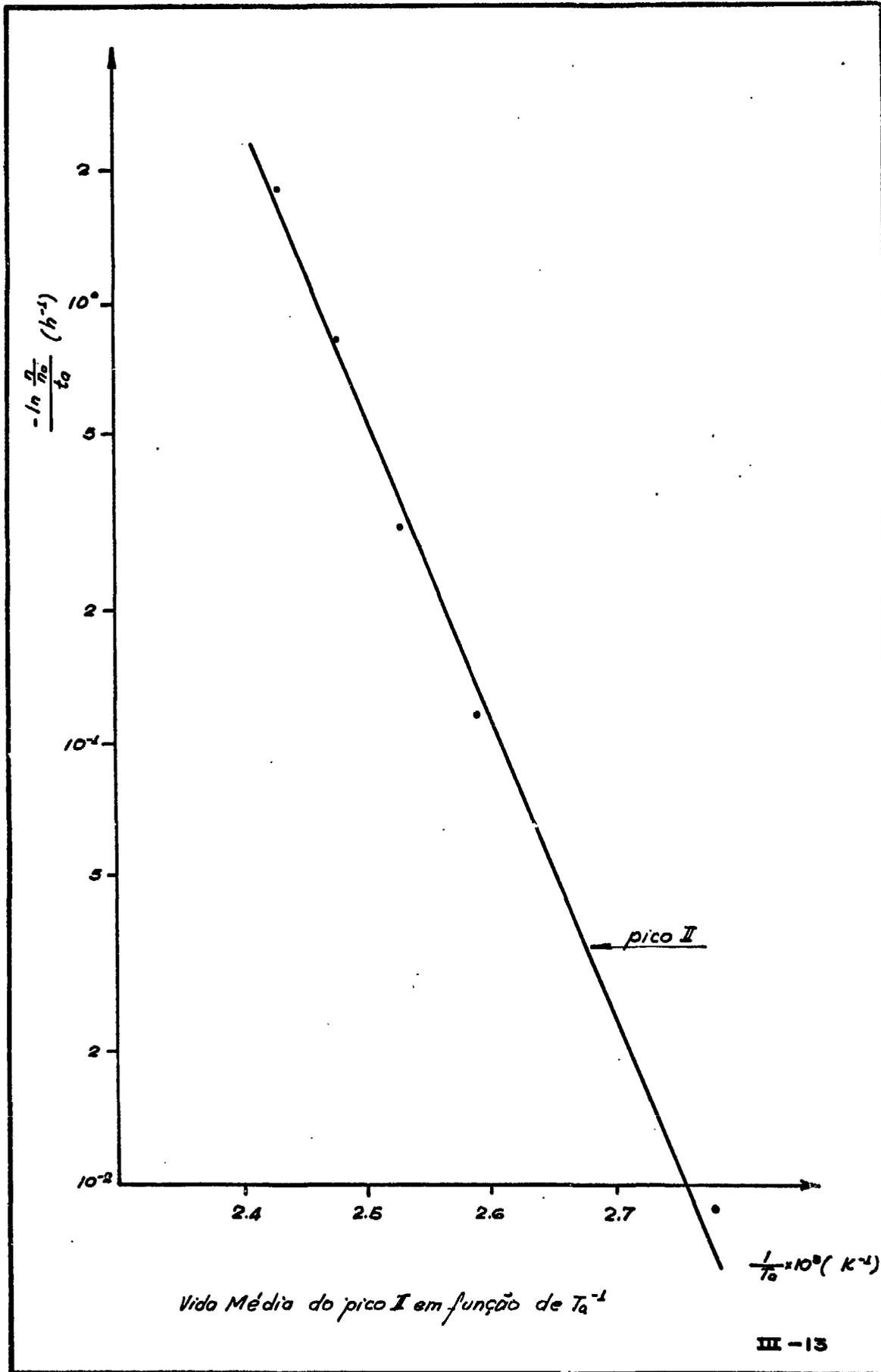


Deslocamento do pico III para  $T_a = 214$  e  $233^\circ\text{C}$ .

III-11

$$-\ln \frac{n}{n_0} \quad (h^{-1})$$





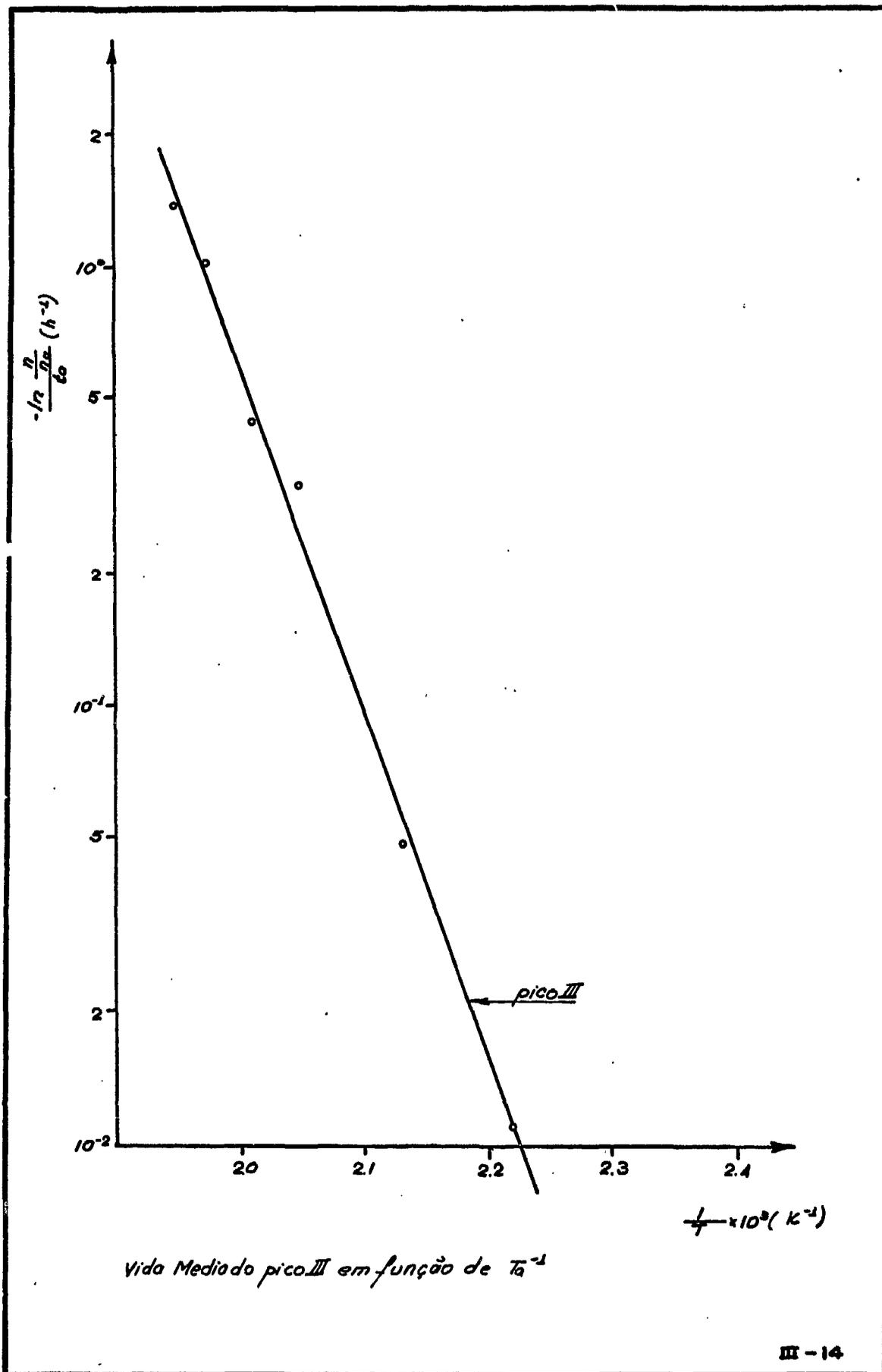


TABELA III-3

Pico	E (eV)	s (seg <sup>-1</sup> )
I	0,5	1,2 x 10 <sup>4</sup>
II	1,3	3,5 x 10 <sup>12</sup>
III	1,6	2,0 x 10 <sup>12</sup>

Os valores obtidos estão afetados por erros razoavelmente grandes como não podia deixar de ser, devido ao ajuste grosseiro que foi efetuado nas Figuras III-4, 5 e 6 já discutido anteriormente.

Outro fato a se notar é que o modelo de Randall e Wilkins também não explica o deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas com o tempo de pós-recozimento isotérmico.

2) - Determinação de E e s pelo Modelo de Dois Picos<sup>(8)</sup>

O modelo de dois picos propõe a existência de duas armadilhas de profundidades  $E_1$  e  $E_2$  bem próximas, com um comportamento individual previsto pelo modelo de Randall e Wilkins. Dessa forma, as duas armadilhas dariam dois picos de emissão de cuja superposição resulta o pico observado. Admite-se o mesmo fator de frequência para ambas as armadilhas (Veja Apêndice A.b).

O ajuste dos resultados experimentais foi feito, escolhendo-se s,  $E_1$  e  $E_2$  das ordens de grandeza do s e do E calculados pelo modelo de Randall e Wilkins.  $E_1$  e  $E_2$  foram tomados próximos, de maneira que as curvas de emissão apresentem só pico bem característico.

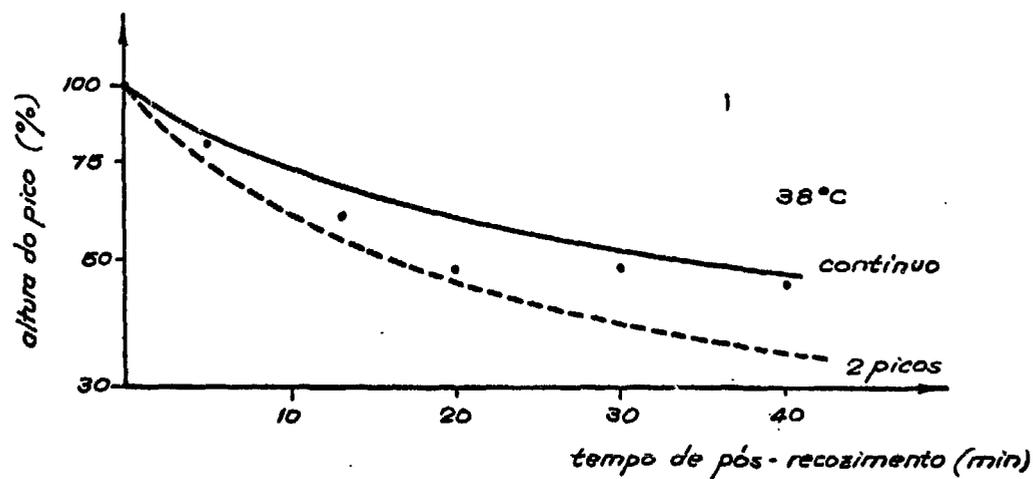
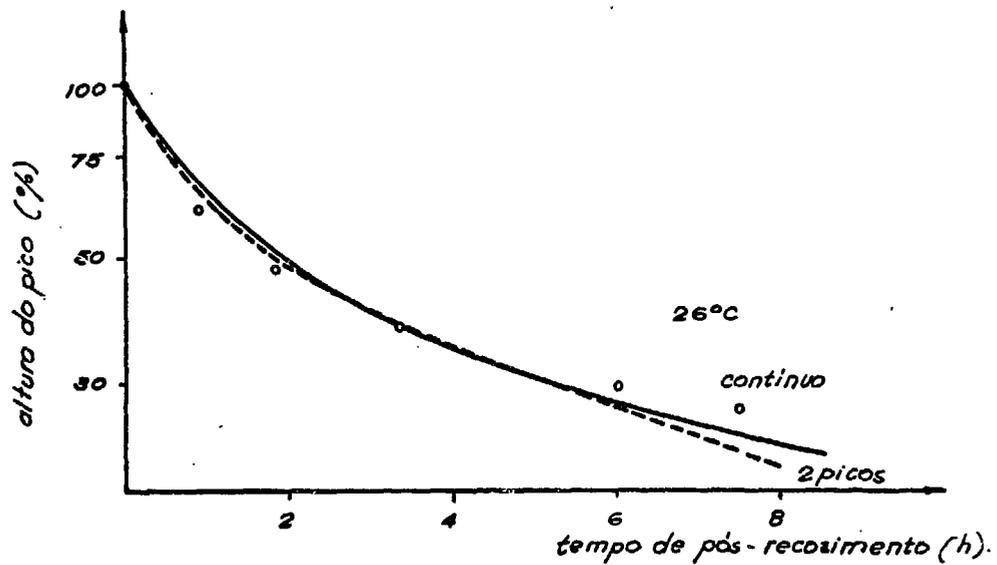
Para cada conjunto de valores  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$ , fixando-se a temperatura de pós-recozimento  $T_a$  em 260°C para o pico I, foram calculadas cinco curvas de emissão da equação (A-10), uma para cada valor do tempo de pós-recozimento  $t_a$ . Os logaritmos das alturas dos picos das curvas de emissão assim calculadas, representados em função de  $t_a$  forneceram curvas de decaimento, que puderam ser comparadas com as obtidas experimentalmente. Dessa forma, para cada par de valores de  $E_1$  e  $E_2$  foram calculadas curvas de emissão para diferentes valores de  $s$ . O procedimento adotado para os picos II e III foi o mesmo, tendo os valores das temperaturas de pós-recozimento sido fixados em 123 e 200°C respectivamente

Uma vez escolhidos  $E_1$ ,  $E_2$  e  $s$ , outras curvas de emissão foram calculadas com esses valores para diferentes temperaturas de pós-recozimento: 380°C para o pico I, 113 e 131°C para o pico II e 214, 233, e 240°C para o pico III. Os decaimentos das alturas dos picos então obtidos em função do tempo  $t_a$  de pós-recozimento que melhor ajustaram os resultados experimentais podem ser vistos nas Figuras III-15, 16, 17, 18 e 19 em linha tracejada. Os valores numéricos estão na Tabela III-4.

TABELA III-4

Pico	$E_1$ (eV)	$E_2$ (eV)	$s$ (seg <sup>-1</sup> )
I	0,75	0,80	$8 \times 10^8$
II	0,94	0,96	$2 \times 10^8$
III	1,53	1,71	$2 \times 10^{11}$

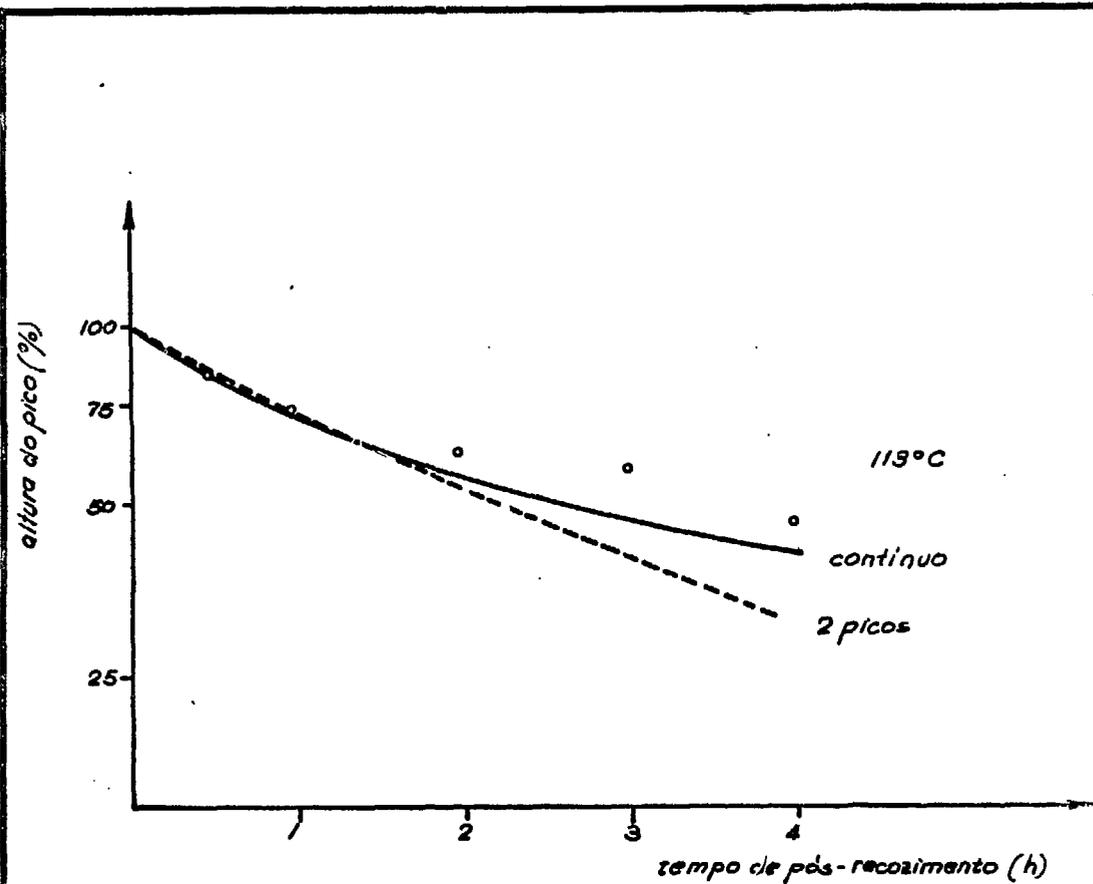
Esse modelo também não explica os deslocamentos dos picos para temperaturas mais altas com os tempos de pós-recozimento, conforme as Figuras III-7, 8, 9, 10 e 11.



Decaimento do pico I para  $T_0 = 26; 38^\circ\text{C}$ .

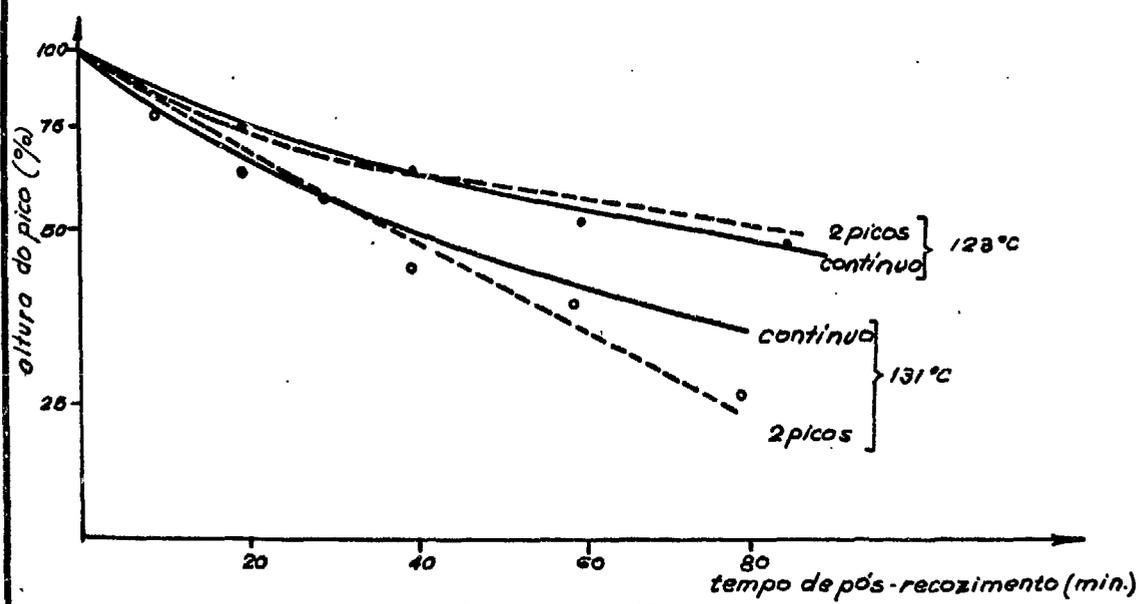
altura do pico (%)

altura do pico (%)



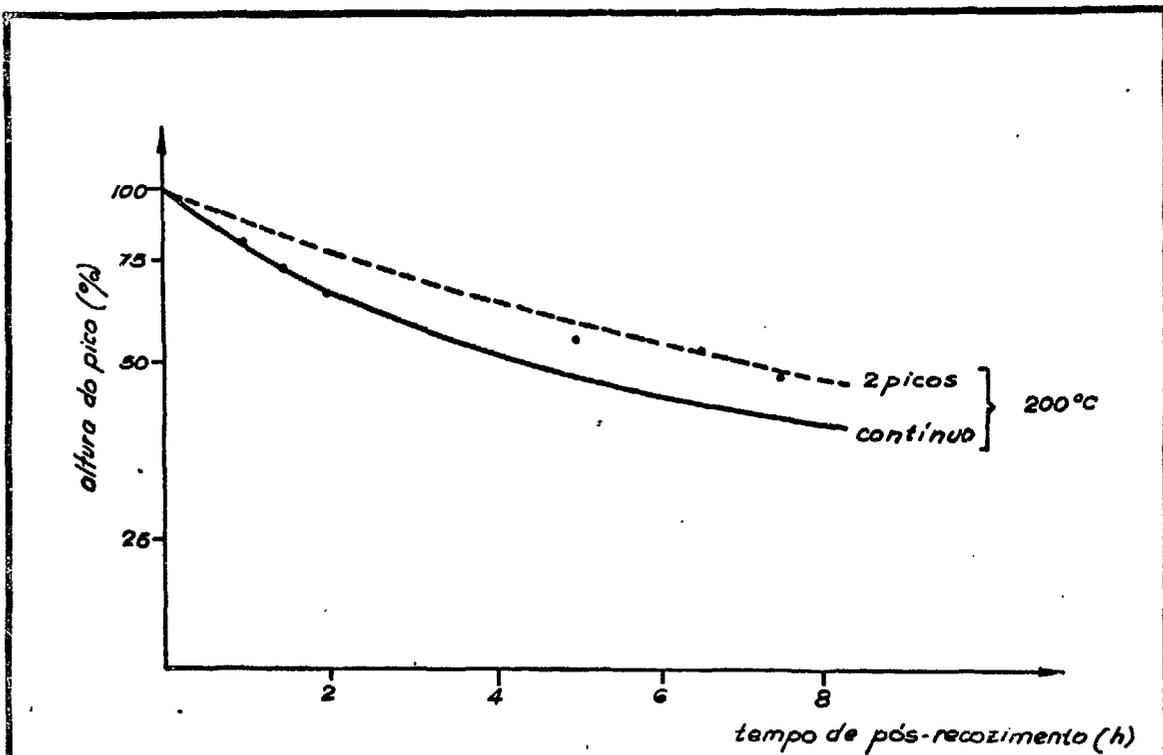
Decaimento da altura do pico II para  $T_a = 113^\circ\text{C}$ .

III-16



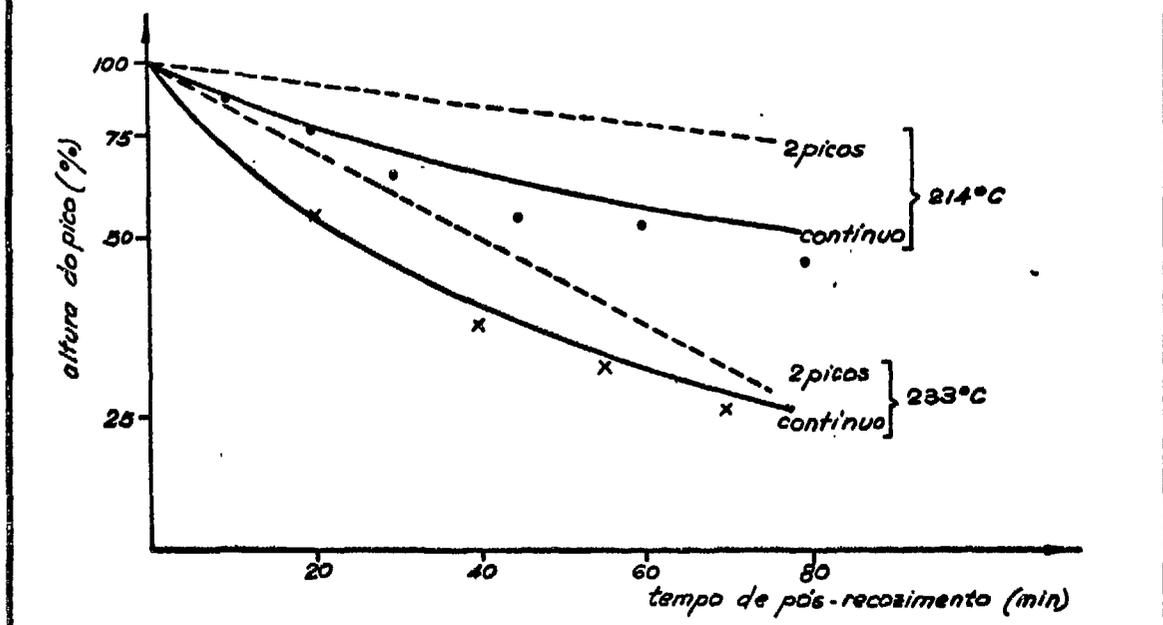
Decaimento da altura do pico II para  $T_a = 123$  e  $131^\circ\text{C}$

III-17



Decaimento da altura do pico III para  $T_0 = 200^\circ\text{C}$

III - 18



Decaimento da altura do pico III para  $T_0 = 214$  e  $233^\circ\text{C}$

III - 19

### 3) - Determinação de E e s pelo Modelo Contínuo<sup>(8)</sup>

O modelo contínuo supõe que as armadilhas correspondentes a um determinado pico distribuem continuamente em energia. Foi feita a hipótese de que a distribuição é gaussiana em energia com um valor médio  $E_0$  e meia largura  $\sigma$  na altura dos pontos de inflexão. (veja Apêndice A-c).

O procedimento para a aplicação do modelo contínuo foi mais ou menos o mesmo que o utilizado para o modelo de dois picos. Os valores de  $E_0$  e  $s$  foram inicialmente escolhidos, a partir dos calculados pela aplicação do modelo de Randall e Wilkins. Para cada conjunto de valores  $E_0$ ,  $s$  e  $\sigma$ , fixando-se o valor da temperatura de pós-recozimento  $T_a$  (260°C para o pico I), foram calculadas cinco curvas de emissão da equação (A-17), uma para cada valor de  $t_a$ , como no caso do modelo anterior. As alturas máximas das curvas de emissão assim obtidas foram representadas num gráfico em função de  $t_a$ , fornecendo a curva de decaimento, que pôde ser comparada diretamente com os resultados experimentais. Para os picos II e III, o procedimento adotado foi análogo e as temperaturas de pós-recozimento fixadas em 123 e 200°C, respectivamente.

Inicialmente, as curvas de emissão foram calculadas, substituindo-se na equação (A-17) os valores fixos de  $E_0$  e  $\sigma$  e variando-se  $s$ . A seguir, para um novo valor de  $E_0$  mas mantendo  $\sigma$  constante, novas curvas de emissão foram calculadas para a mesma variação de  $s$ . Assim por diante. Finalmente, para o par  $E_0$  e  $s$  escolhidos, fez-se variar  $\sigma$ .

Uma vez escolhidos os valores de  $E_0$ ,  $s$  e  $\sigma$ , outras curvas de emissão foram calculadas para diferentes temperaturas de

pós-recozimento, que forneceram os decaimentos das alturas dos picos com os tempos de pós-recozimento. Os ajustes dos decaimentos para  $T_a$  iguais a 389°C para o pico I, 113 e 1319°C para o pico II e 214, 233 e 2409°C para o pico III podem ser vistos nas Figuras III-15, 16, 17, 18 e 19 em linha cheia. Os valores numéricos obtidos estão na Tabela III-5.

TABELA III-5

Pico	$E_0$ (eV)	$\sigma$ (eV)	$s$ (seg <sup>-1</sup> )
I	0,76	0,05	$8 \times 10^8$
II	0,96	0,05	$2 \times 10^8$
III	1,58	0,09	$2 \times 10^{11}$

Verifica-se que esse modelo explica o deslocamento dos picos para temperaturas mais altas com o tempo de pós-recozimento isotérmico. As curvas teóricas obtidas podem ser vistas em linhas cheias juntamente com os pontos experimentais nas Figuras III-7, 8, 9, 10 e 11.

O valor do fator de frequência calculado pelo modelo de Randall e Wilkins para o pico I ( $1,2 \times 10^{+4}$  seg<sup>-1</sup>) está completamente fora do valor esperado, isto é, entre  $10^8$  e  $10^{13}$  seg<sup>-1</sup>. Todavia, os valores obtidos pelos modelos de dois picos ( $8 \times 10^8$  seg<sup>-1</sup>) e contínuo ( $8 \times 10^8$  seg<sup>-1</sup>) foram razoáveis.

Pode-se concluir que, com o modelo contínuo, foi possível ajustar simultaneamente as curvas de decaimento dos picos e de seus deslocamentos a menos do deslocamento do pico I, talvez devido às dificuldades experimentais, por ser um pico que decai à temperatura ambiente.

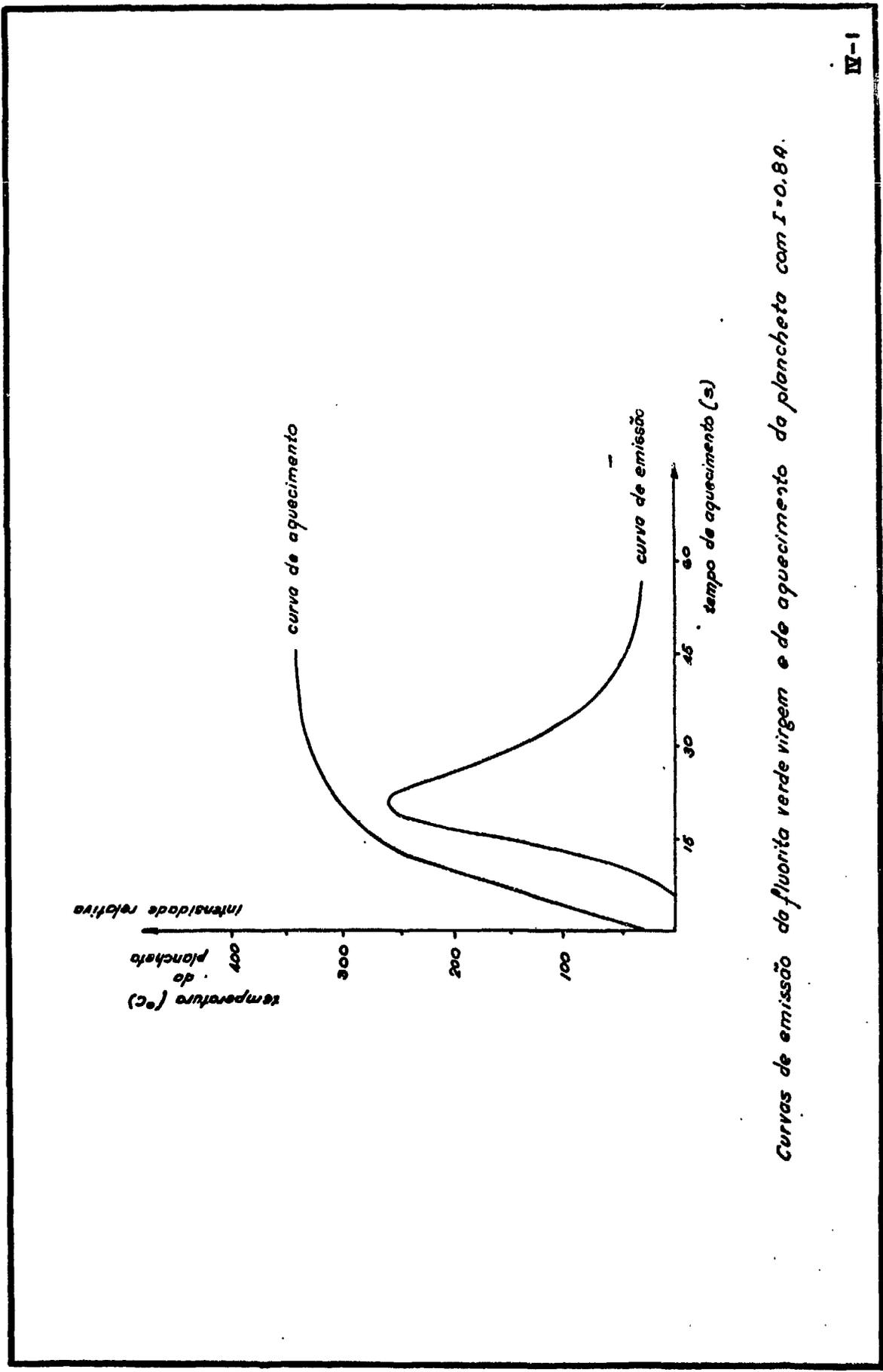
## CAPÍTULO IV

### PROPRIEDADES DE PRÉ-RECOZIMENTO

#### a) - Recozimentos Prê-Irradiação (Prê-Recozimento)

A fluorita verde virgem, isto é, a que só foi triturada e peneirada no laboratório, apresenta uma curva de emissão que pode ser vista na Figura IV-1, devido à exposição acumulada durante a sua vida em seu meio natural (TL natural). Como se pode notar, os picos I e II que são de temperaturas mais baixas que o III não aparecem, pois já decaíram. A TL natural foi determinada pela altura do pico III e é equivalente a uma exposição à radiação gama de  $10^4$  R dada no laboratório, conforme a curva da resposta termoluminescente versus exposição apresentada na Figura V-1. É, portanto, necessário submeter a fluorita verde virgem a tratamentos térmicos para eliminar a TL natural e colocá-la nas condições mais favoráveis para o uso.

Para o reaproveitamento da fluorita foi lembrado que, numa leitura termoluminescente, no aparelho leitor CON-RAD com a corrente de aquecimento de  $I=0,8$  A, a plancheta atinge a temperatura de  $340^{\circ}\text{C}$  em um minuto, conforme pode ser visto na Figura II-2. Como o aquecimento é muito rápido, é possível que sobre as armadilhas alguns elétrons.



Curvas de emissão da fluorita verde virgem e de aquecimento da plancheta com I=0.89.

IV-1

trons que certamente influirão nas leituras seguintes. As amostras devem, então, ser submetidas a recozimentos intermediários entre uma leitura e outra, a temperaturas maiores que as atingidas pela plancheta do aparelho leitor, por tempos superiores a um minuto. Portanto, é necessário verificar os efeitos do tempo e da temperatura destes recozimentos a fim de se encontrarem as condições favoráveis, que possam reproduzir a leitura da resposta termoluminescente e, conseqüentemente, reaproveitá-la.

Foi, então, feito um estudo sistemático de tratamentos térmicos a várias temperaturas por diferentes tempos. Em primeiro lugar, foi feito um recozimento a 580°C por 10 minutos num becker de pirex para eliminar a TL natural induzida durante os anos geológicos. A escolha da temperatura e do tempo desse primeiro recozimento foi feita, tendo-se em vista os seguintes fatos:

- i) - a curva de emissão da fluorita verde apresenta picos de emissão, cujas temperaturas são semelhantes às aquelas do fluoreto de cálcio natural da MBLE, isto é, picos de temperatura menor ou igual a 600°C;
- ii) - a sensibilidade do fluoreto de cálcio natural, segundo Schayès et al<sup>(5)</sup>, diminui rapidamente com o tempo de pré-recozimento a temperatura maior ou igual a 600°C;
- iii) - a leitura da amostra será feita aquecendo-se o cristal à temperatura menor que 515°C, isto é, a temperatura máxima atingida pela plancheta do aparelho leitor CON-RAD.

A seguir, a amostra foi dividida em várias porções, cada uma recebendo um tratamento térmico diferente. Cada porção seguiu o seguinte roteiro:

./.

- i) - irradiação da amostra com os raios-X com a exposição de 10 R;
- ii) - leitura da amostra no CON-RAD para a obtenção da curva de emissão;
- iii) - recozimento isotérmico a uma determinada temperatura (de 400 a 600°C) por um certo tempo (de 5 a 30 minutos).

Estes processos, que foram denominados recozimentos sucessivos, foram repetidos diversas vezes para temperaturas e tempos de recozimentos fixos. Os tratamentos térmicos efetuados na fluorita verde podem ser vistos na Tabela IV-1.

TABELA IV-1

Temperatura do forno (°C)	Tempo de cada recozimento (min.)	Número de recozimentos sucessivos	Ref. (Fig.)
400	30	19	IV-6
450	5	22	IV-2,3 e 5
450	20	22	IV-5
500	5	22	IV-2 e 3
550	5	25	IV-2 e 3
600	5	18	IV-2 e 3

As alturas dos picos para os cinco primeiros recozimentos sucessivos, em cada experiência, apresentaram flutuações muito grandes. Isto pode ser explicado por ter a fluorita verde, após o recozimento a 580°C por 10 minutos, sido guardada em vidro transparente, e consequentemente adquirido a termoluminescência induzida pela luz ambiente, fato desconhecido na ocasião. É possível, também, que o tratamento -  
./.

térmico a 580°C não tenha conseguido eliminar totalmente a TL natural.

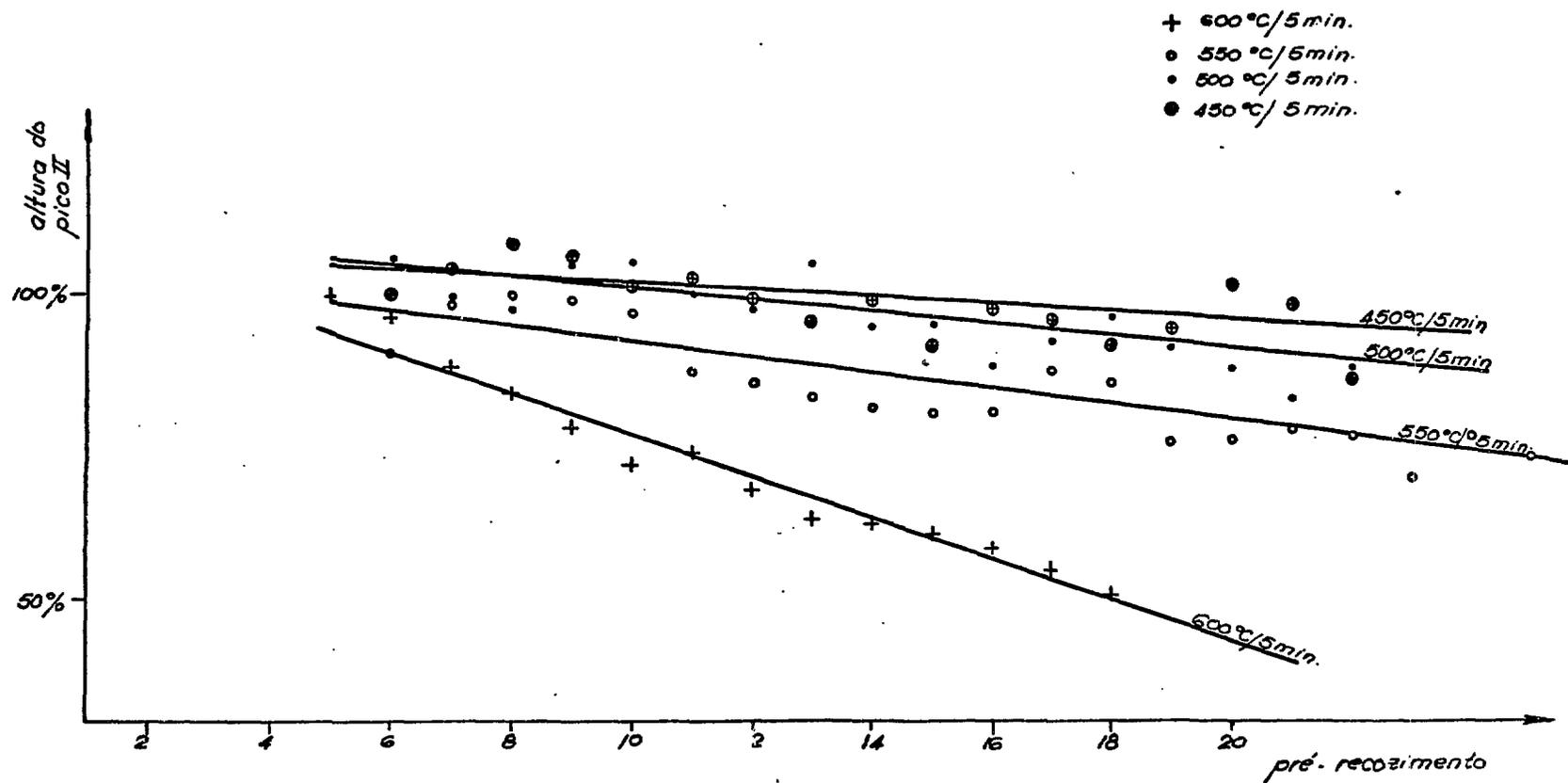
As Figuras IV-2 e 3 mostram os efeitos dos recozimentos sucessivos a 450, 500, 550 e 600°C por 5 minutos na altura dos picos II e III, respectivamente. Por causa das flutuações nos cinco primeiros pontos, as alturas dos picos foram normalizadas a partir do 5º recozimento sucessivo. Valores maiores que 100% são devidos à normalização. As retas foram traçadas pelo método dos mínimos quadrados. Nota-se que a sensibilidade da fluorita diminui com o aumento da temperatura de pré-recozimento. Os coeficientes  $\alpha$  de decréscimo da altura do pico por recozimento, calculados a partir das retas estão na Tabela IV-2.

TABELA IV-2

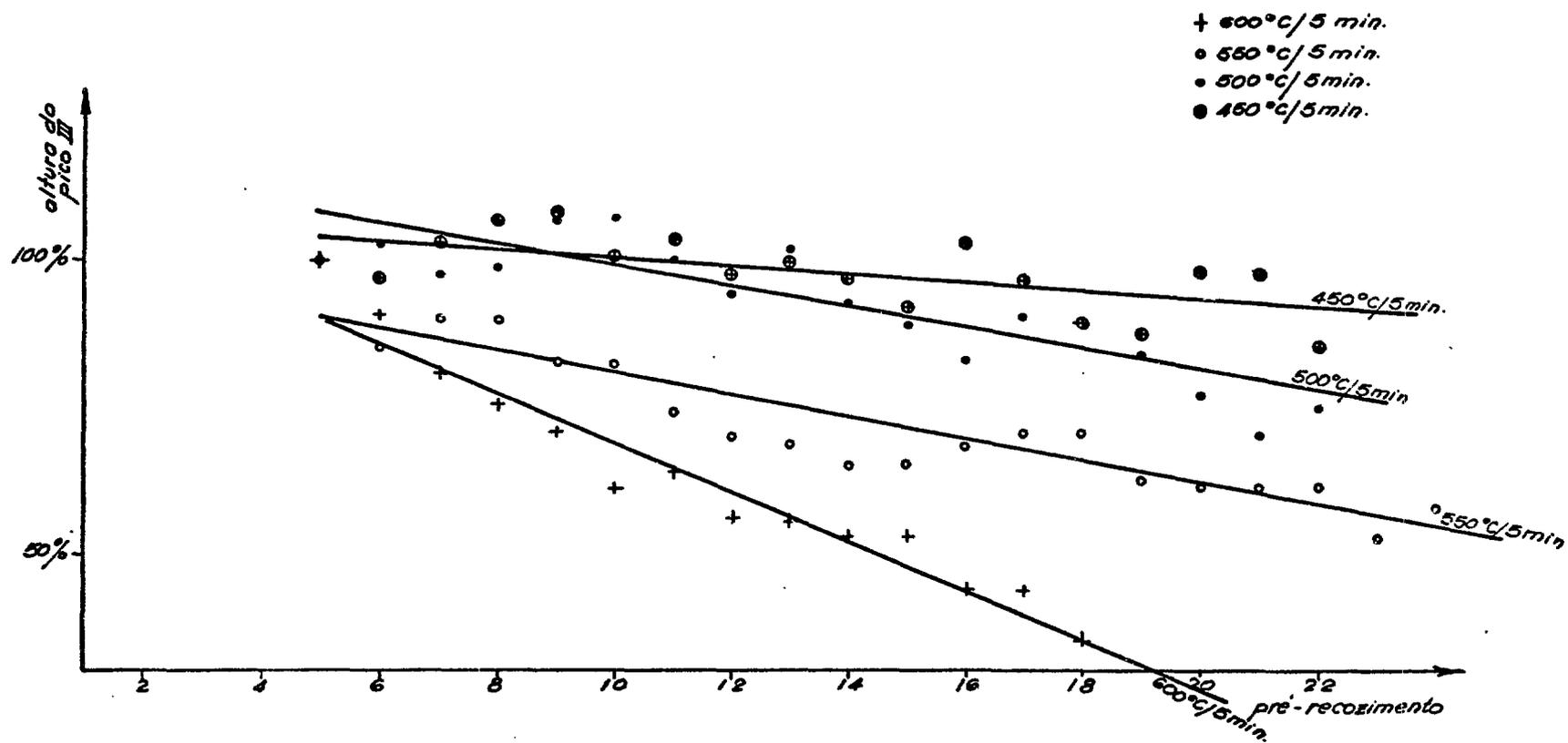
Temperatura (°C) de recoz. isot.	Tempo (min) de recoz. isot.	$\alpha$ (%/recoz.) pico II	$\alpha$ (%/recoz.) pico III
450	5	0,65	0,70
500	5	1,00	1,75
550	5	1,25	1,90
600	5	3,40	4,27

Como se pode ver na tabela acima  $\alpha_{\text{pico III}}$  é sempre maior que  $\alpha_{\text{pico II}}$ .

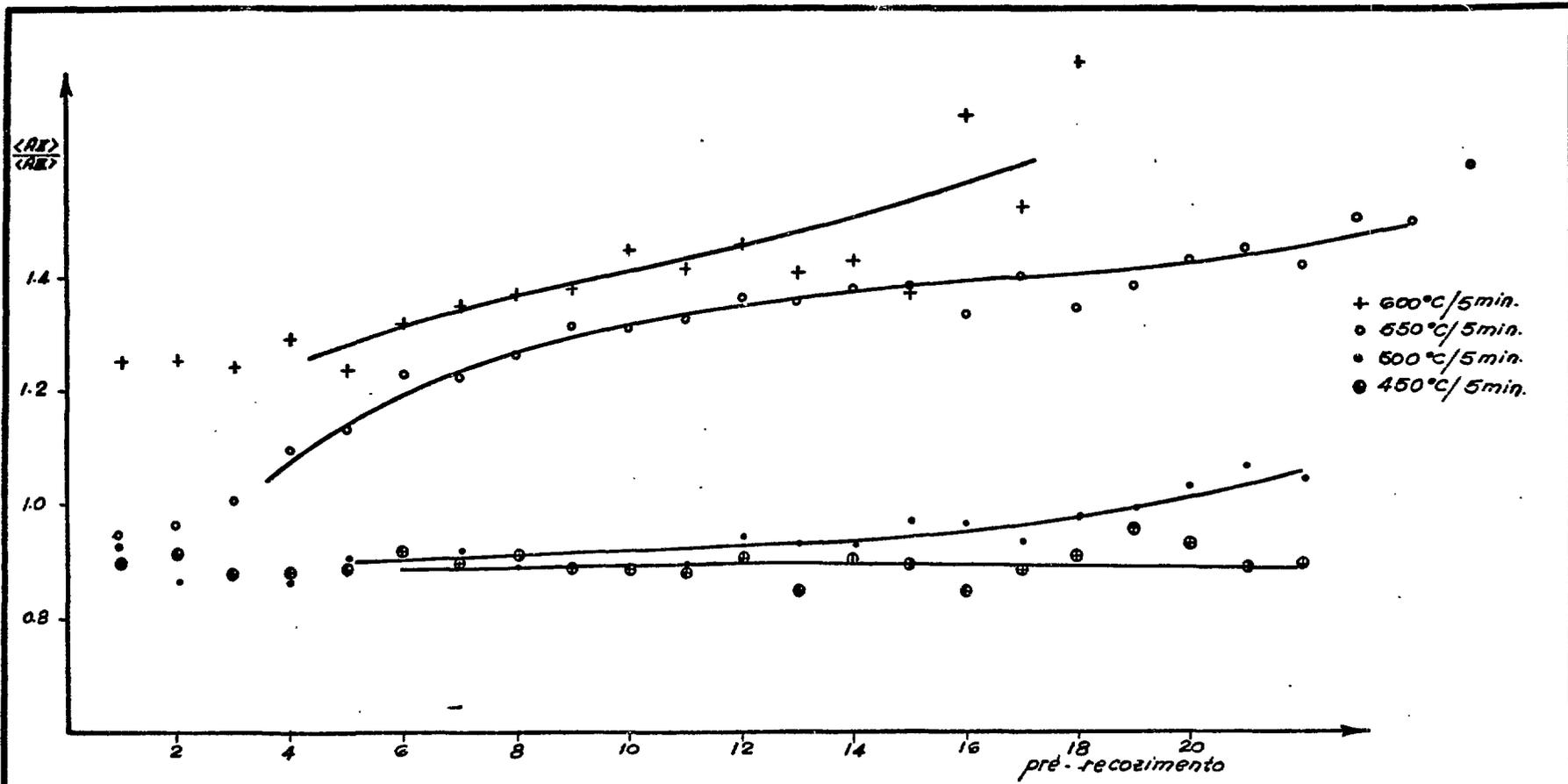
A figura IV-4 mostra a razão  $\langle A_{II} \rangle / \langle A_{III} \rangle$  entre os valores médios das alturas (média aritmética de ~10 leituras) do pico II e do III para diversas temperaturas de recozimento. Esta razão permanece aproximadamente constante e é melhor do que 1 para recozi  
./.



*Decréscimo da sensibilidade do pico II com  
 recozimentos sucessivos à diversas temperaturas.*



*Decréscimo da sensibilidade do pico III com recozimentos sucessivos a diversas temperaturas.*



Curvas da razão entre as alturas médias dos picos II e III  
 com recozimentos sucessivos

mentos a 450°C por 5 minutos, mas ela aumenta sempre e cada vez mais , para temperaturas de recozimentos maiores, tornando-se maior do que I. Isto é, o pico III é mais alto que o pico II, se os recozimentos forem a temperaturas no entorno de 450°C. Aumentando-se a temperatura de recozimento, as alturas dos picos chegam a se igualar e até se inverter, isto é, o pico II fica mais alto que o III, já a 550°C.

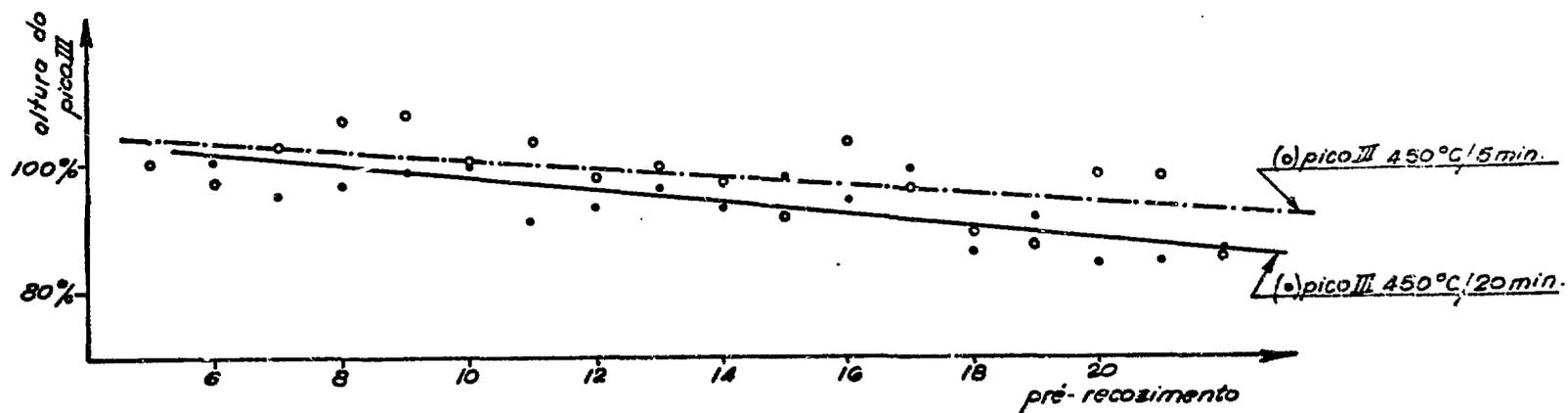
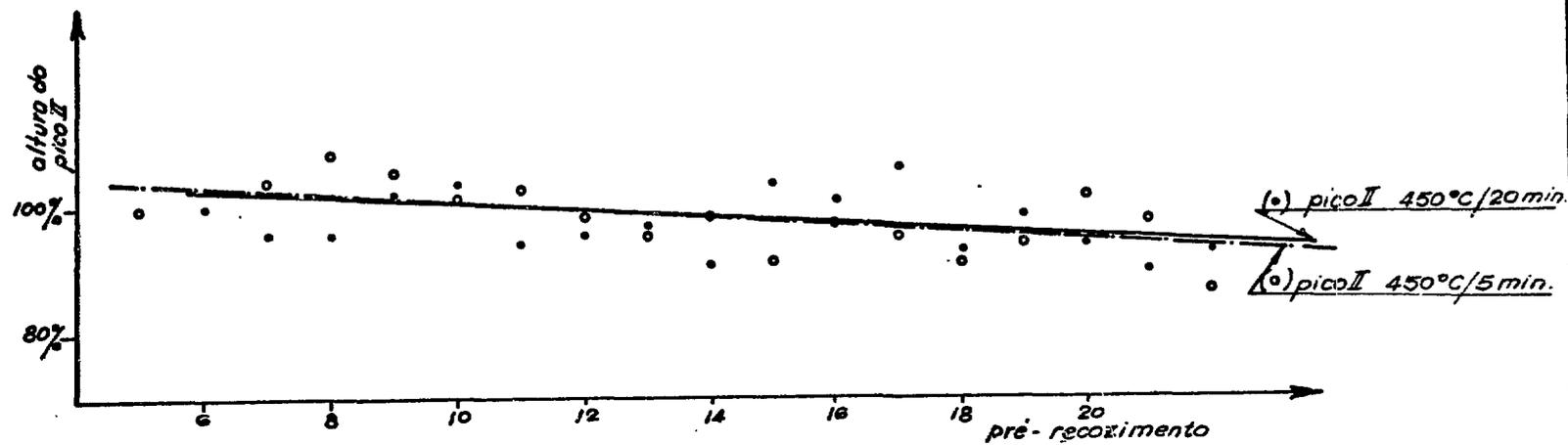
Desses resultados pode-se notar que o pico III é mais sensível a efeitos de temperaturas que o II.

Foi verificado, também, o efeito do tempo no recozimento sucessivo. Para isto, foram fixados em 450°C a temperatura e em 5 e 20 minutos os tempos de recozimento. Os resultados podem ser vistos na Figura IV-5. Dentro dos erros experimentais, não se nota diferença entre recozimento sucessivo a 450°C por 5 ou 20 minutos para o pico II. O mesmo parece não acontecer com o pico III, pois o seu decréscimo é maior para recozimentos por 20 do que por 5 minutos. O efeito do tempo no pré-recozimento foi também verificado por outras experiências que serão apresentadas no capítulo VI.

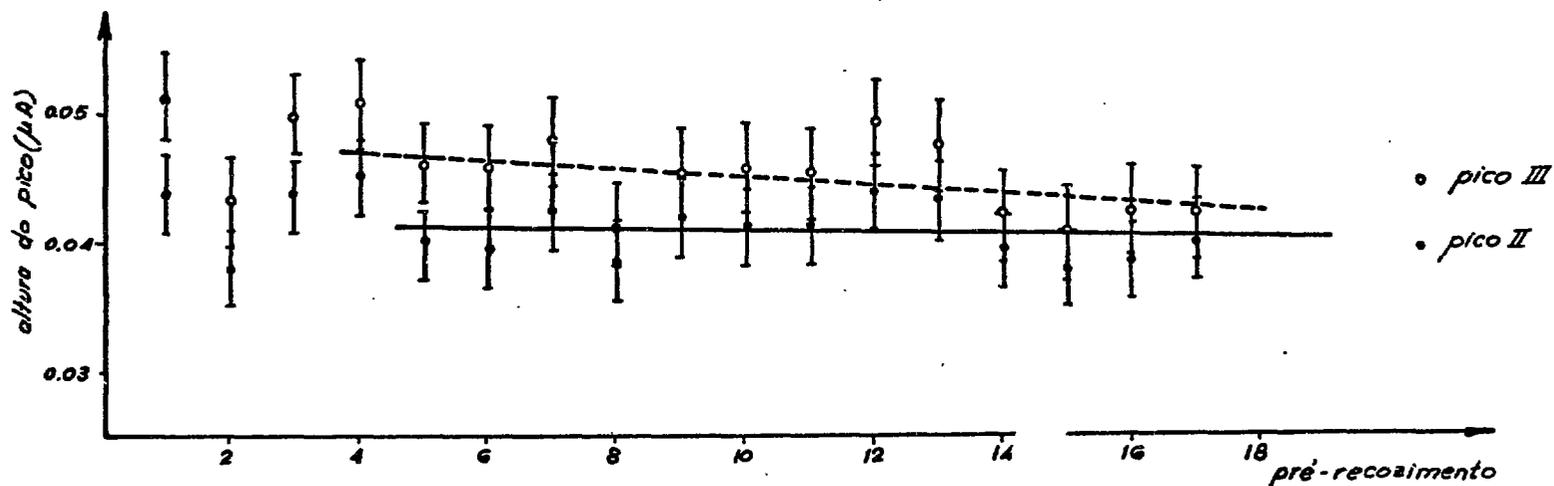
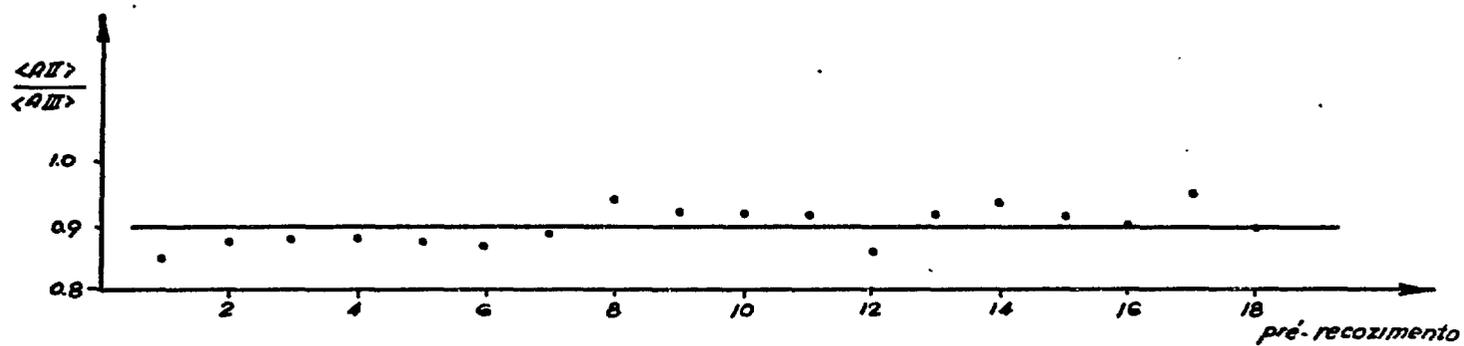
Abaixando agora para 400°C a temperatura de recozimento, foi realizada outra série de recozimentos sucessivos por 30 minutos. A Figura IV-6 apresenta os resultados, isto é, os valores das alturas dos picos II e III e da razão entre os seus valores médios em função dos recozimentos sucessivos. Os erros considerados são devidos a flutuações na leitura e na irradiação ( veja capítulo II-d ). Nesse caso  $\alpha_{\text{pico III}} \approx 0,5 \text{ \%/recozimento}$  e  $\alpha_{\text{pico II}}$  é nulo.

Os resultados experimentais mostram que as sen

./.



Curvas da altura dos picos II e III em função dos recozimentos sucessivos a 450°C por 5 e 20 minutos.



curvas da altura dos picos II e III e da razão entre as suas alturas médias em função do recozimento sucessiva a 400°C por 30 minutos

sibilidades dos picos II e III decrescem com o aumento da temperatura - de pré-recozimento. Este efeito é razoavelmente pequeno para recozimentos a 400°C por 30 minutos.

Oscilações, às vezes, maiores que os erros experimentais conhecidos, podem ser observados nos gráficos deste trabalho. Não foi possível descobrir pelas experiências realizadas se esse fato é devido a um fenômeno físico ou não, embora pareça não ser uma oscilação ao acaso, pois, elas estão também presentes em vários outros gráficos.

b) - Reprodutibilidade e Reaproveitamento da Fluorita Verde

Os efeitos do tempo e da temperatura de pré-recozimento na fluorita verde foram estudados através das experiências apresentadas no item anterior. Visando a utilização da fluorita na dosimetria, os objetivos a seguir são as determinações do:

- i) - tratamento a efetuar na fluorita virgem para colocá-la em condições de uso;
- ii) - recozimento intermediário entre uma irradiação-leitura e a seguinte para o reaproveitamento.

Dos resultados apresentados no item anterior - foi verificado que, o decréscimo da altura dos picos entra em regime, isto é, torna-se constante após cinco recozimentos sucessivos, uma vez recozido a 580°C por 10 minutos. Entretanto, seria mais prático fazer um recozimento único equivalente.

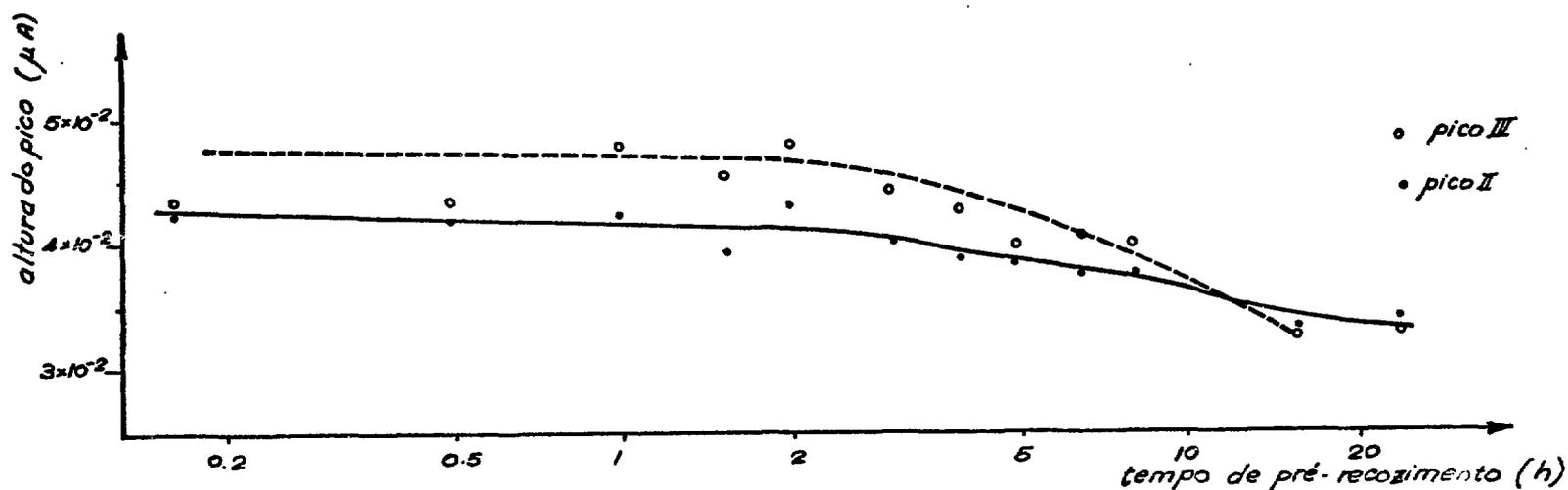
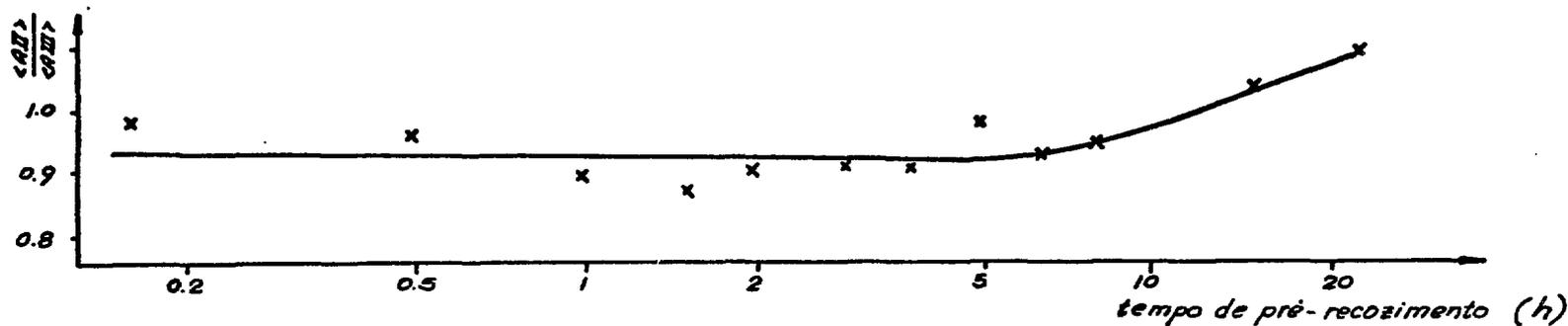
A temperatura desse recozimento único foi fixa

da em 400°C, visto que, sendo maior que os 340°C atingidos pela planche ta numa leitura termoluminescente comum, é suficiente para eliminar o resíduo e, também, não afeta muito a sensibilidade. Resta, então, descobrir o intervalo de tempo dêsse recozimento. Para isso foram preparadas 24 cápsulas contendo fluorita já recozida a 580°C por 10 minutos. A seguir, o conteúdo de cada duas cápsulas foi recozido a 400°C por intervalos de tempo, que variaram de 10 minutos a 24 horas. Em seguida, 12 cápsulas contendo fluorita já recozida, como foi mencionado acima, foram irradiadas com os raios-X e as 12 restantes com a radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , respectivamente com as exposições de 10 e 100 R. Os resultados obtidos foram colocados nas Figuras IV-7 e 8. Note-se que, na irradiação com os raios-X, cada cápsula foi exposta individualmente, enquanto que, na com a radiação gama de  $^{137}\text{Cs}$ , as 12 cápsulas foram expostas simultaneamente. Devido a isso, as amostras irradiadas com os raios-X apresentam flutuação muito maior do que as expostas à radiação gama do  $^{137}\text{Cs}$  ( veja capítulo II-b ).

Comparando-se as alturas dos picos II e III e a razão entre os valores médios das alturas dêsses picos da Figura IV-7 - com as da Figura IV-6 ( que representam recozimentos sucessivos a 400°C por 30 minutos ) após o 5º recozimento, verifica-se que elas são iguais dentro dos erros experimentais, para tratamentos térmicos por intervalos de tempo de 1 a 3 horas. O efeito dêsse tratamento equivale ao de 5 recozimentos sucessivos. Observe-se que mesmo à temperatura de 400°C , se o tempo de pré-recozimento for maior do que 3 horas, haverá decrêscimo da sensibilidade.

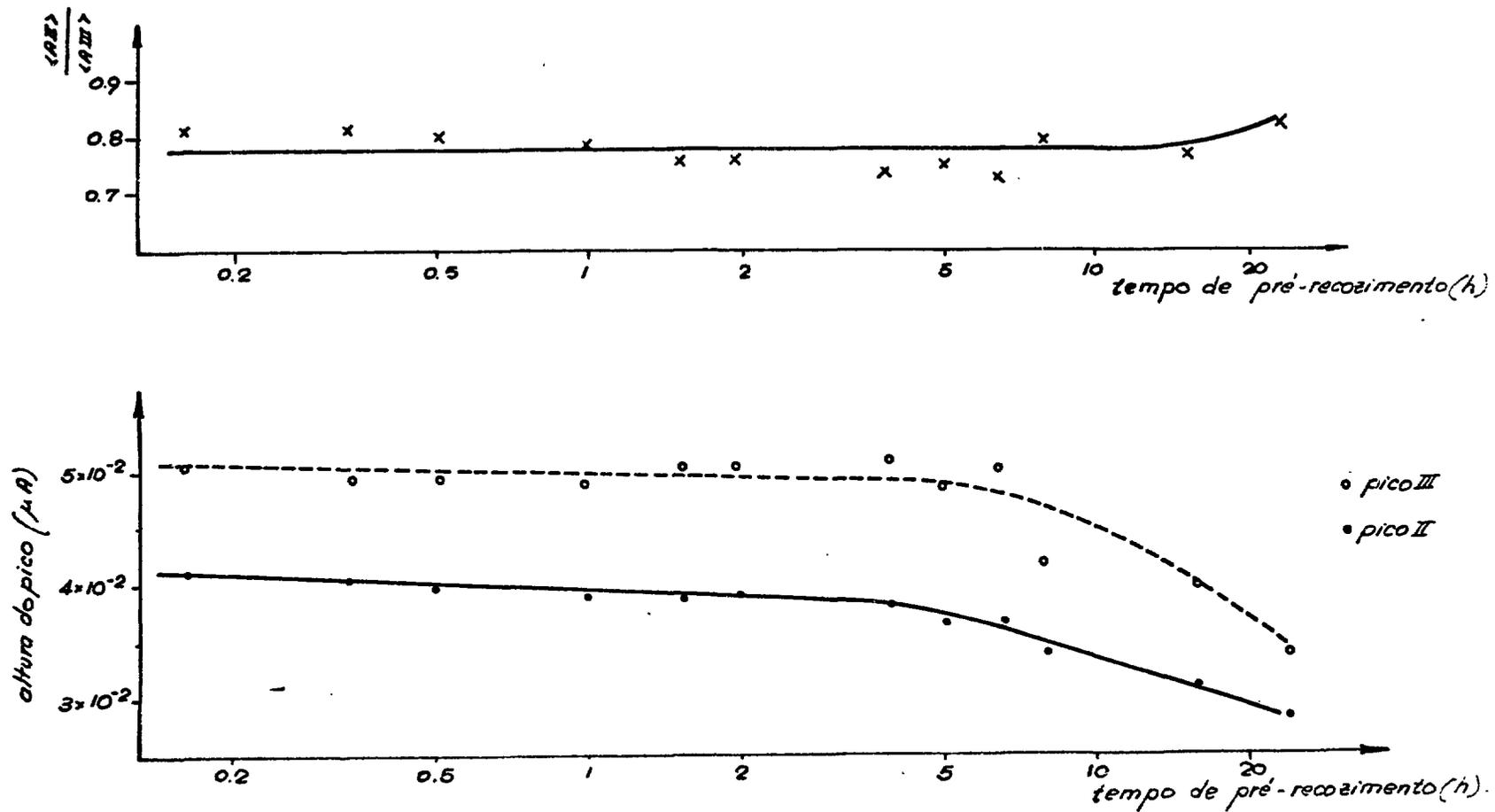
Como foi visto pela Figura IV-6, a reprodutibilidade é boa para recozimentos sucessivos a 400°C por 30 minutos. A fim

./.



Curvas da altura dos picos II e III e da razão entre as suas alturas médias em função do tempo de pré-recozimento a 400 °C para amostras expostas aos Raios-X

IV-7



Curvas da altura dos picos II e III e da razão entre as suas alturas médias em função do tempo de pré-recozimento a  $400^{\circ}\text{C}$  para amostras expostas à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ .

IV-8

de diminuir ainda mais o decréscimo da sensibilidade do pico III, verificou-se que o recozimento intermediário a 400°C por 15 minutos é suficiente para esvaziar as armadilhas preenchidas quando da exposição à radiação. Esse tratamento térmico é necessário, pois a TL residual após cada leitura é de  $\sim 1/30$  da TL antes da leitura.

Doravante, a fluorita virgem será recozida a 580°C por 10 minutos e em seguida a 400°C por 2 horas e estará pronta para ser utilizada. Esse tratamento será chamado recozimento padrão.

Entre uma irradiação-leitura e outra será recozida a 400°C por 15 minutos ( reaproveitamento ).

#### c) - Resultados e Discussão

Foram investigados os efeitos da temperatura e do tempo de recozimento antes e depois ( capítulo III-c ) da irradiação sobre as curvas de emissão termoluminescente da fluorita verde.

Os resultados experimentais mostram que os tratamentos isotérmicos, tanto pré como pós-irradiação, causam efeitos definidos nas curvas de emissão termoluminescente. O recozimento pós-irradiação ( capítulo III-c ) liberta os elétrons de suas armadilhas, reduzindo a altura de pico da curva de emissão. O pré-recozimento opera mais lentamente, mas aumentando-se a temperatura ou o tempo desse tratamento a partir de um certo valor diminui a altura absoluta e muda a altura relativa dos picos. Esses efeitos podem ser consequência de uma mudança no número de armadilhas relacionadas a um pico, na eficiência de captura, ou na de recombinação.

./.

Os modelos matemáticos existentes evitam a discussão de qualquer armadilha particular. O fenômeno da mudança de sensibilidade dos fósforos com o pré-recozimento não é tratado nem previsto por tais modelos. A temperatura possivelmente destrói ou cria ( ou por uma real dissociação, ou por uma associação, mudando assim a natureza da armadilha ) armadilhas.

Segundo a interpretação de Fleming<sup>(9)</sup>, o decréscimo da sensibilidade com o recozimento no ar é devido a difusão de oxigênio e vapor d'água nos grãos da amostra. Os tratamentos feitos numa atmosfera de nitrogênio a temperaturas de até 700°C, em fluoreto de cálcio natural não diminuíram a sensibilidade.

Os efeitos das temperaturas e dos tempos de pré-recozimento na fluorita verde são maiores para o pico III do que para o II, mostrando que os possíveis complexos que formam as armadilhas correspondentes aos dois picos reagem de forma diferente à temperatura.

O pré-recozimento a 400°C por tempo inferior a 30 minutos não diminui praticamente a sensibilidade da fluorita verde, fato esse também verificado por Schayès et al<sup>(5)</sup>.

Os estudos feitos por Zimmerman et al<sup>(10)</sup>, sobre o pré e pós-recozimento a diferentes temperaturas no LiF : Mg dosimétrico, mostram que esse material possui propriedades interessantes, no que se refere a tratamentos térmicos. Por exemplo, o pré-recozimento a 80°C por 24 horas elimina três picos de temperatura baixa, quase sem afetar os picos nº 4 e 5. A 175°C por 10 horas, o efeito é exata  
./.

mente o oposto, e assim por diante. No caso da fluorita não foi encontrada nenhuma propriedade semelhante, a não ser a diminuição da sensibilidade com o aumento, tanto do tempo como da temperatura de recozimento.

Os resultados das experiências apresentados, mostram oscilações, às vezes, maiores que os explicados por erros experimentais conhecidos. Essas oscilações constituem uma incógnita, desde que não foi determinado um fenômeno físico que as expliquem.

## CAPÍTULO V

### Curvas da Resposta Termoluminescente às Exposições aos Raios-X e à Radiação Gam

#### a) - Características Gerais

Em qualquer técnica de dosimetria da radiação uma característica importante é a resposta do sistema à exposição à radiação. Por questões de simplicidade e conveniência de cálculo, é desejável que a resposta à exposição seja linear.

Mesmo que a quantidade total de ionização produzida no fósforo seja diretamente proporcional à exposição, as maneiras pelas quais os elétrons ou os buracos capturados nas armadilhas se libertam termicamente, os processos pelos quais eles produzem luz e a natureza das armadilhas envolvidas podem influenciar na forma final da curva da resposta à exposição.

Quando a resposta termoluminescente não é linear, mas aumenta de uma forma mais rápida que a linear, diz-se que ela é supralinear, e a propriedade do fósforo que apresenta esse aspecto é dado o nome de supralinearidade.

Todos os fósforos termoluminescentes conhecidos respondem linearmente para pequenas exposições. No outro extremo,

./.

na região de  $10^5$  R, apresentam efeitos de saturação, quando tôdas as armadilhas disponíveis ficam preenchidas e, portanto, não há aumento da resposta com o aumento da exposição. Para exposições superiores a cerca de  $10^5$  R, muitas vèzes, observa-se um dano radioativo, diminuindo a sensibilidade do fósforo.

As experiências feitas com  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  mostram<sup>(11)</sup> que a resposta é linear desde  $10^{-1}$  até  $3 \times 10^5$  R, enquanto que para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ , a resposta apresenta<sup>(12)</sup> a supralinearidade a partir de 150 R ( pico de 200°C ). Para os picos II, III, IV e V do  $\text{CaF}_2$ :natural, conforme a notação de Schayès et al, observa-se<sup>(5)</sup> a não linearidade e saturação a partir de  $10^4$  R. No caso de  $\text{LiF}:\text{Mg}$ , foi observada<sup>(13)</sup> a supralinearidade para os picos 1, 2, 3, 4 e 5 desde  $10^3$  R.

As causas físicas da supralinearidade não são bem entendidas. Entretanto, alguns modelos fenomenológicos têm sido propostos e são apresentados no apêndice B, na tentativa de explicar êsse fenômeno.

#### 1) - Parte Experimental

Visando a obtenção de informações que auxiliem a elucidar o fenômeno da supralinearidade, bem como a utilização da fluorita na dosimetria da radiação foram obtidas experimentalmente as curvas da resposta termoluminescente às exposições a:

- i) - radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ ;
- ii) - raios-X de 20 KeV efetivo.

Para isso foram utilizadas cerca de 4700 mg. de fluorita verde, previamente tratada a 580°C por 10 minutos, e em se

./..'

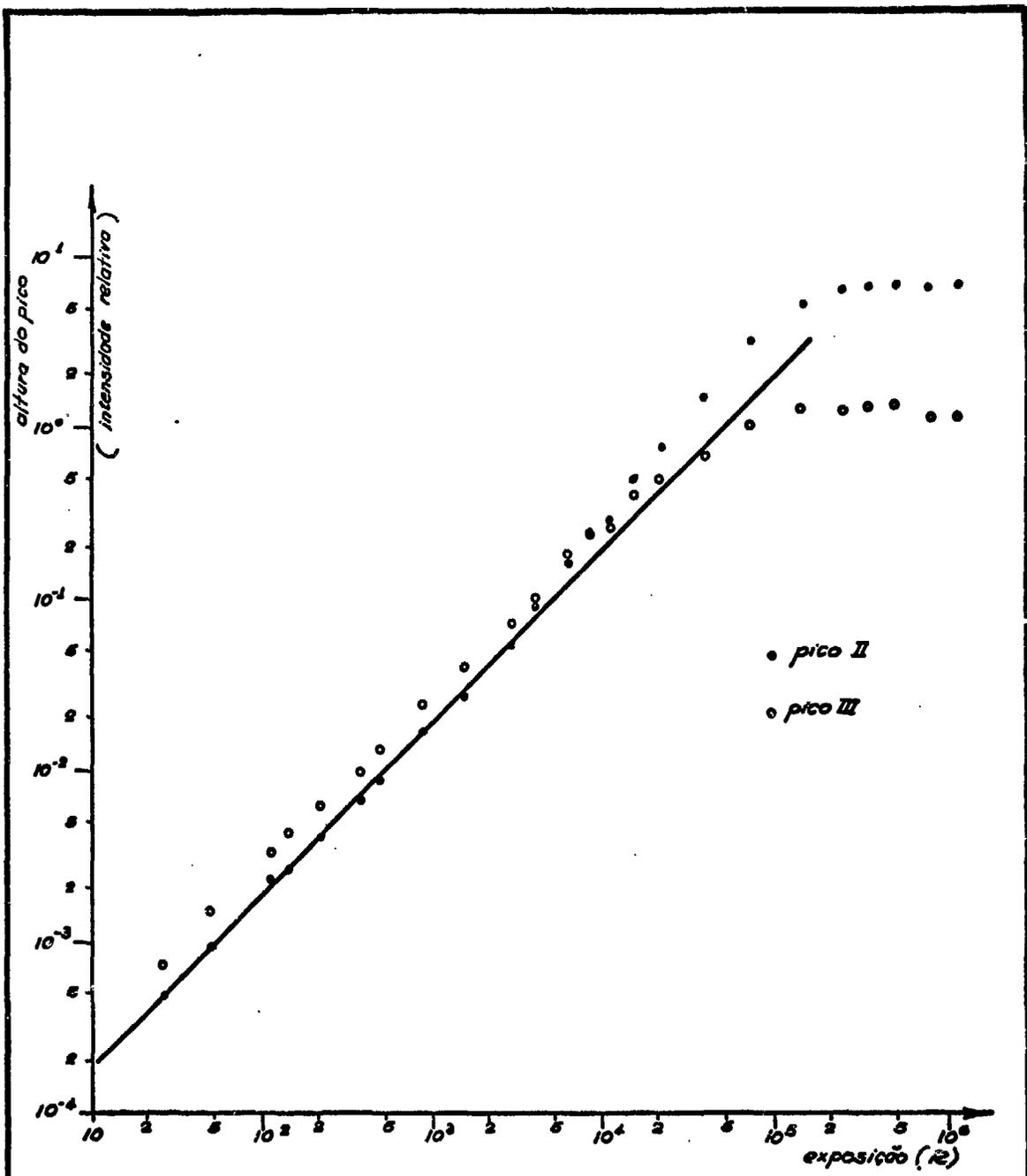
guida a 400°C por 2 horas. A seguir, parte da amostra foi encapsulada e irradiada na fonte de  $^{137}\text{Cs}$  com exposições, que variaram desde 25 até  $1,2 \times 10^6$  R. A escolha da alta tensão na fotomultiplicadora para a leitura foi feita de modo que a corrente correspondente à exposição de  $1,2 \times 10^6$  R não ultrapasse 10  $\mu\text{A}$ , que é a corrente máxima permitida pela fotomultiplicadora. Encontrou-se, então, que a tensão apropriada é da ordem de 610 V, quando a corrente de aquecimento da plancheta é mantida em 0,8 A e a quantidade de fósforo para cada leitura fixada em 13mg.

A Figura V-1 mostra os resultados obtidos. As alturas dos picos II e III em função da exposição estão representadas em escalas bi-logarítmicas. O pico I não foi levado em conta, desde que decaiu a metade em 1,5 horas a 260°C e a exposição de  $1,2 \times 10^6$  R levou 23 dias, significando, portanto, que houve exposição e decaimento simultâneos. A área sob a curva de emissão, também, não foi considerada por essa mesma razão. A Figura V-1 será discutida logo mais, juntamente com aquela obtida com as amostras irradiadas com os raios-X.

A amostra restante foi irradiada com os raios-X, com exposições desde 2,35 até 3800 R. A energia efetiva dos raios-X foi de 20 KeV. As leituras foram feitas em condições análogas às utilizadas para as amostras expostas à radiação gama. Os resultados obtidos para as alturas dos picos I, II e III e a área integrada estão representados em função da exposição, em escalas bi-logarítmicas e podem ser vistos na Figura V-2. Tanto a altura do pico I, como a área integrada puderam ser consideradas neste caso, pois a exposição de 3800 R levou ~3,3 minutos e a leitura foi feita logo após a irradiação.

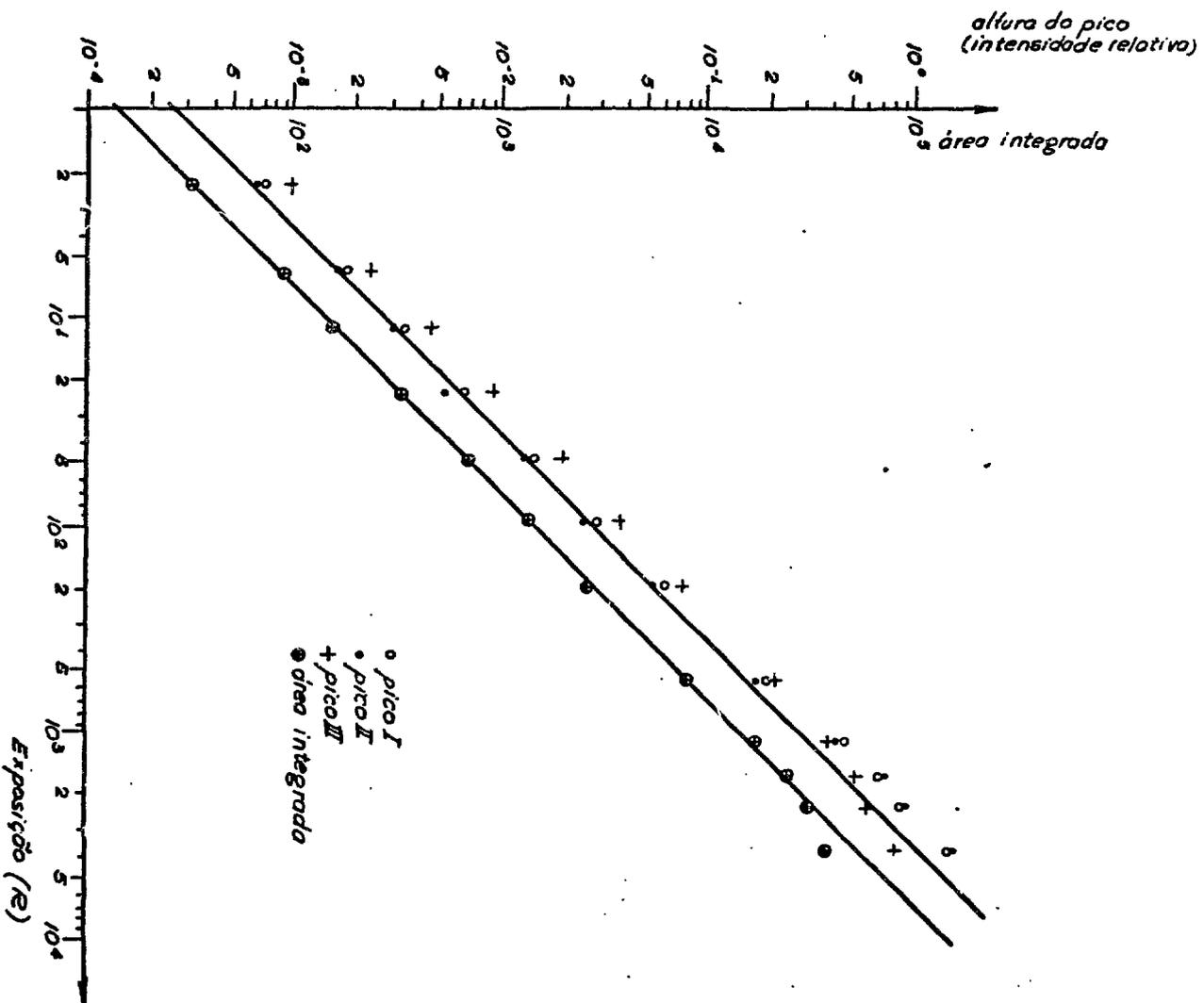
No caso da irradiação com os raios-X, pode-se

./.



Curvas da altura dos picos II e III da fluorita verde em função da exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , para amostra virgem pré-recozida a  $580^\circ\text{C}$  por 10 minutos e a seguir a  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas.

V-1



Curvas da altura dos picos I, II e III e da área integrada sob a curva de emissão da fluorita verde em função da exposição aos raios - X de 20 KeV efetivo, para amostra virgem pré-recozida a 680°C por 10 minutos e a seguir a 400°C por 2 horas.

Y-2

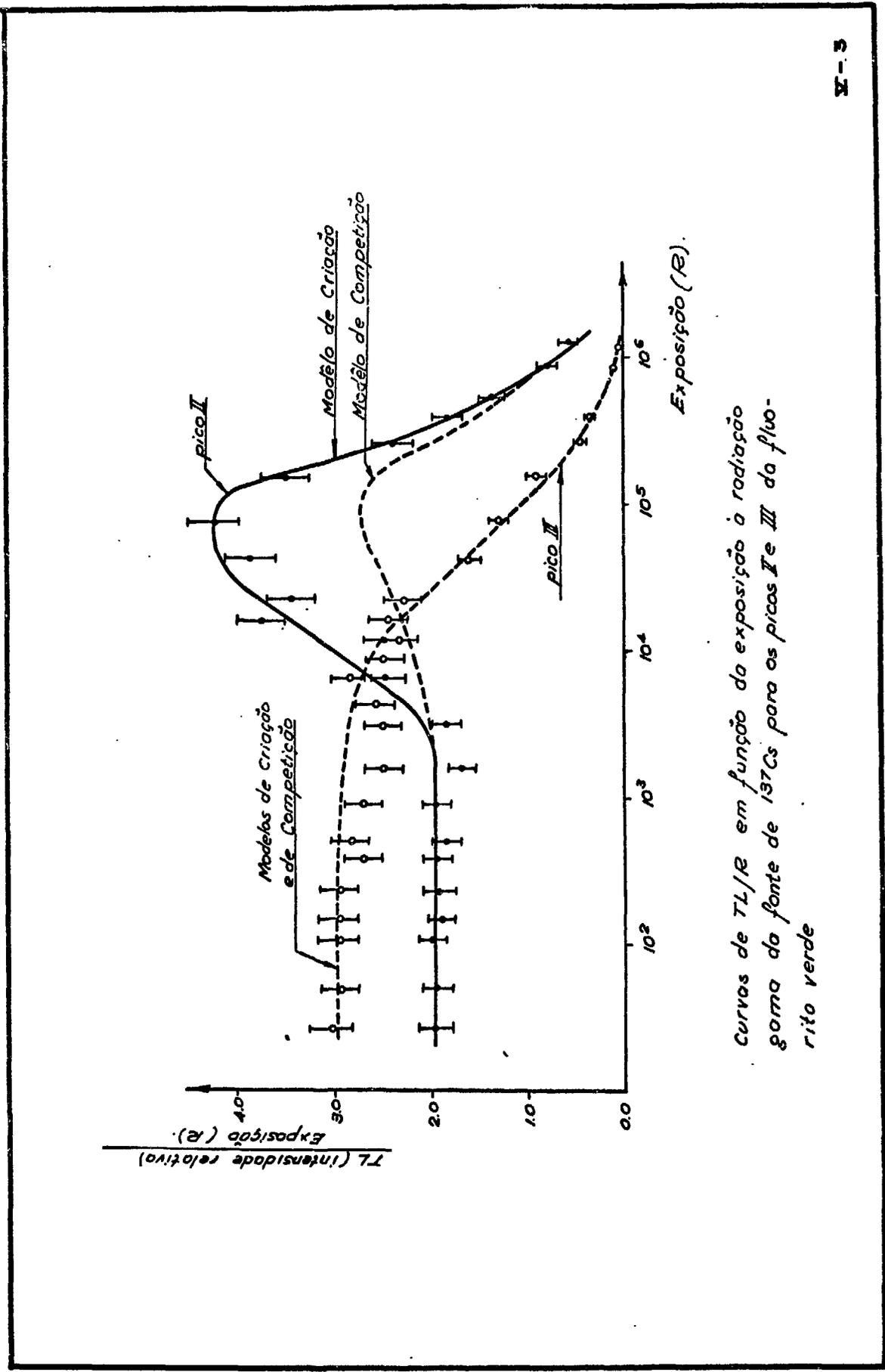
note  
tê -  
III  
da d  
é 1  
das  
que  
line  
3 x  
apre  
ragã  
curv  
sib  
137  
662  
ta  
por  
tral  
gur  
rad  
co  
xiii  
e c  
men

notar pela Figura V-2 que os picos I e II são essencialmente lineares até  $\sim 200$  R, podendo-se, a partir daí, observar a supralinearidade. O pico III, por outro lado, parece apresentar uma ligeira sub-linearidade em toda a sua extensão. A área integrada sob a curva de emissão, por sua vez, é linear até  $\sim 10^3$  R, onde inicia a saturação. Para as amostras irradiadas com a radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , pode-se notar pela Figura V-1 que o pico II é linear até  $\sim 3 \times 10^3$  R, quando se torna observável a supralinearidade, que vai aumentando até atingir a saturação no entorno de  $3 \times 10^5$  R. Análogamente ao caso da irradiação com os raios-X, o pico III apresenta uma ligeira sub-linearidade em toda a sua extensão, até a saturação ser alcançada em cerca de  $10^5$  R. Nota-se que, em ambos os casos, a curva do pico III cruza a do pico II.

A diferença de fator 15 verificada entre as sensibilidades da fluorita verde aos raios-X e à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , é devido à diferença nas suas energias efetivas que são de 20 e 662 KeV respectivamente.

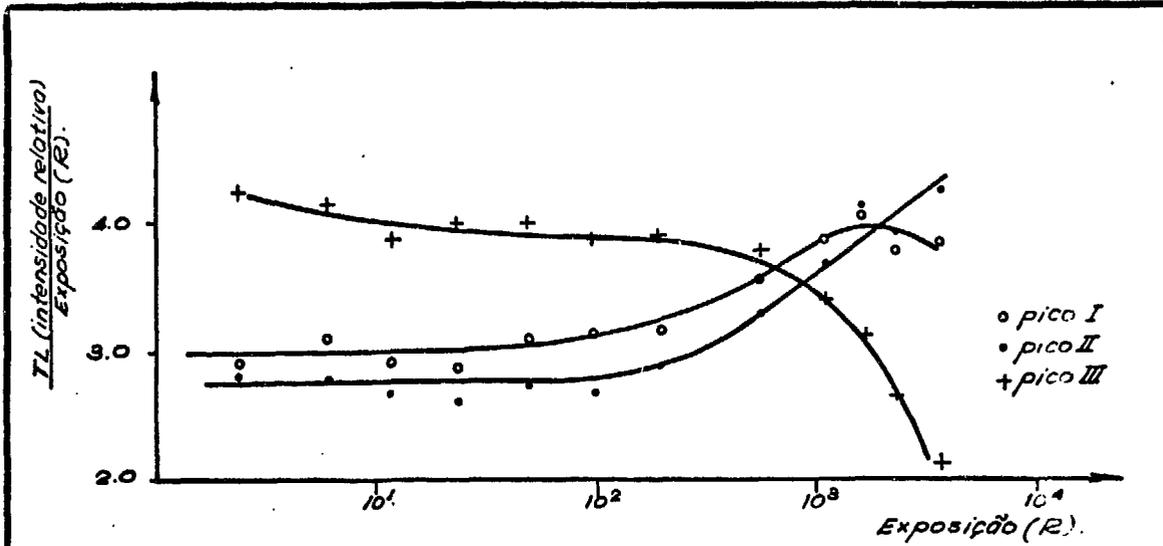
Uma outra forma de apresentar a curva da resposta à exposição é representar num gráfico o valor da termoluminescência - por roentgen (TL/R) em função da exposição. As Figuras V-3 e 4a e b mostram esses gráficos para os dados apresentados nas Figuras V-1 e 2. A Figura V-3 mostra o gráfico da TL/R em função do logaritmo da exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Pode-se verificar que a TL/R para o pico II é constante até  $\sim 3 \times 10^3$  R quando começa a crescer, atingindo o máximo no entorno de  $6 \times 10^4$  R, para então decrescer de uma forma acentuada e contínua. Para o pico III, por outro lado, a TL/R decresce sistematicamente muito pouco até  $\sim 2 \times 10^4$  R, quando, então, o decréscimo se torna

./.

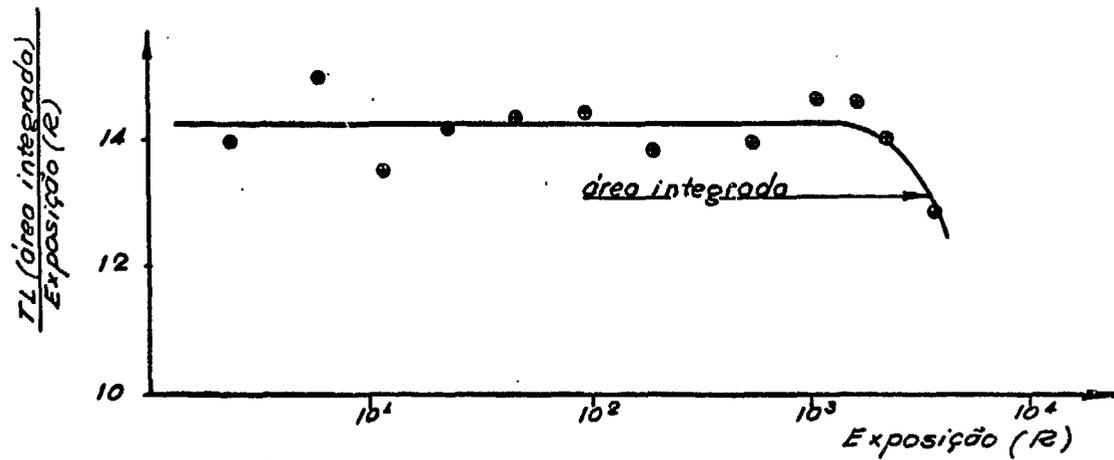


Curvas de TL/R em função da exposição à radiação gama da fonte de <sup>137</sup>Cs para os picos II e III da fluorescência verde

V-3



Curvas de TL/R em função da exposição aos Raios-X de 20 KeV efetivo para os picos I, II e III da fluorita V-4a verde.



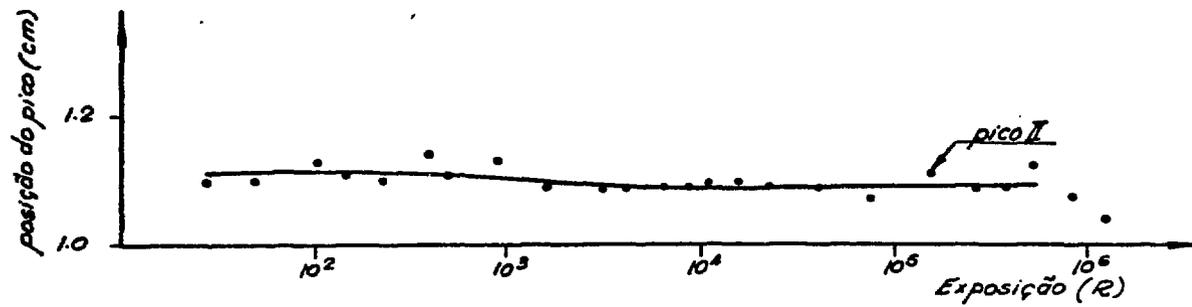
Curva de TL/R em função da exposição aos raios-X de 20 KeV para a área integrada sob a curva de emissão.

V-4b

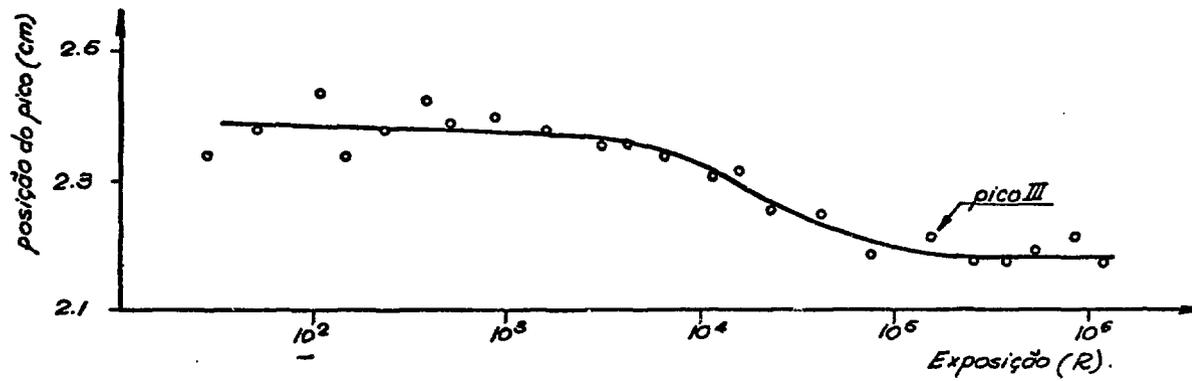
maior. Na Figura V-4a foram colocadas as TL/R para as alturas dos picos I, II e III em função do logarítmo da exposição aos raios-X. Nota-se que a TL/R para o pico I é constante até ~50 R, quando começa a crescer, atingindo o máximo no entôrno de  $2 \times 10^3$  R, para então decrescer. A TL/R para o pico II parece ser constante até uma exposição um pouco maior que para o pico I, isto é, até ~100 R, quando começa a crescer continuamente. A 3800 R parece não ter sido atingido o máximo. Por outro lado, a TL/R para o pico III decresce lenta e continuamente até  $10^3$  R, quando o decréscimo aumenta acentuadamente. A Figura V-4b representa a TL/R versus o logarítmo da exposição aos raios-X, em que a TL no caso é a área integrada sob a curva de emissão. Pode-se notar que a TL/R é aproximadamente constante até  $2 \times 10^3$  R quando, então, inicia o decréscimo. Enfim, os gráficos de TL/R confirmaram o que havia sido observado nas Figuras V-1 e 2

As posições dos picos nas curvas de emissão obtidas durante as leituras das amostras irradiadas com as várias exposições (Figuras V-1 e 2) foram colocadas nos gráficos em função do logarítmo das exposições. As Figuras V-5a e b mostram êsses gráficos para a exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . A posição do pico III permanece aproximadamente constante até  $3 \times 10^3$  R, quando inicia o deslocamento para distâncias menores até  $10^5$  R, correspondendo a uma variação na temperatura de cêrca de 100C para valores menores, para, então, ficar constante novamente. Para o pico II, não se pode concluir que há deslocamento dentro dos erros experimentais. As Figuras V-6a, b e c mostram as posições dos picos I, II e III respectivamente, em função do logarítmo da exposição aos raios-X. Novamente, a posição do pico III permanece constante até ~500 R, quando inicia o deslocamento para distâncias menores. Os picos I e II, aparentemente não apresentam deslocamentos.

./.

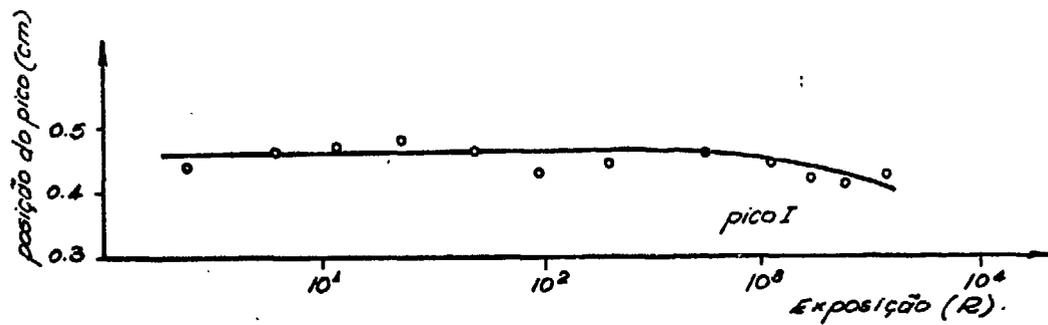


V-5a

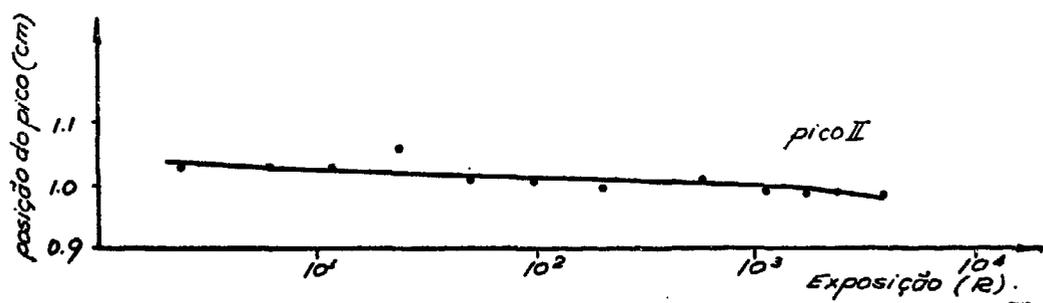


Curvas da posição dos picos II e III em função da exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ .

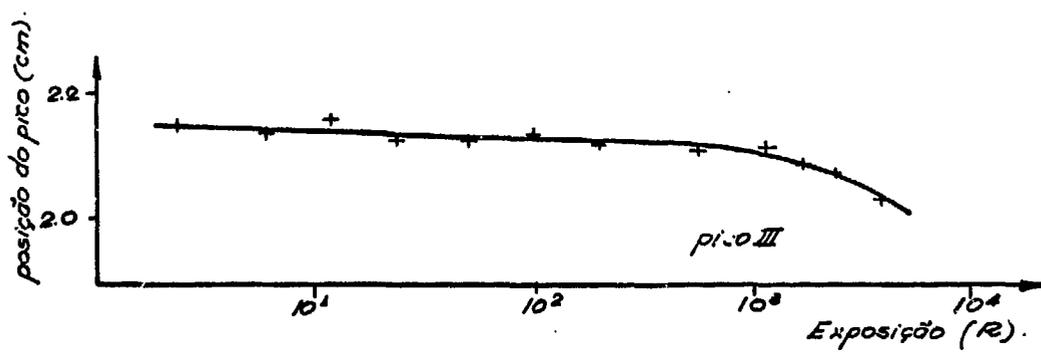
V-5b



Y-6a



Y-6b



Curvas da posição dos picos I, II e III em função da exposição aos Raios - X de 20 KeV efetivo.

Y-6c

A fim de obter mais informações, outras curvas da resposta em função da exposição foram obtidas para as amostras de fluorita verde virgem, pré-recozidas a 600°C por 10, 30 e 60 minutos e a seguir, irradiadas com a radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  com exposições de 100 a  $1,1 \times 10^5 \text{R}$ . Os resultados obtidos para as alturas dos picos II e III foram surpreendentes e podem ser vistos nas Figuras V-7 e 8. Pode-se notar que:

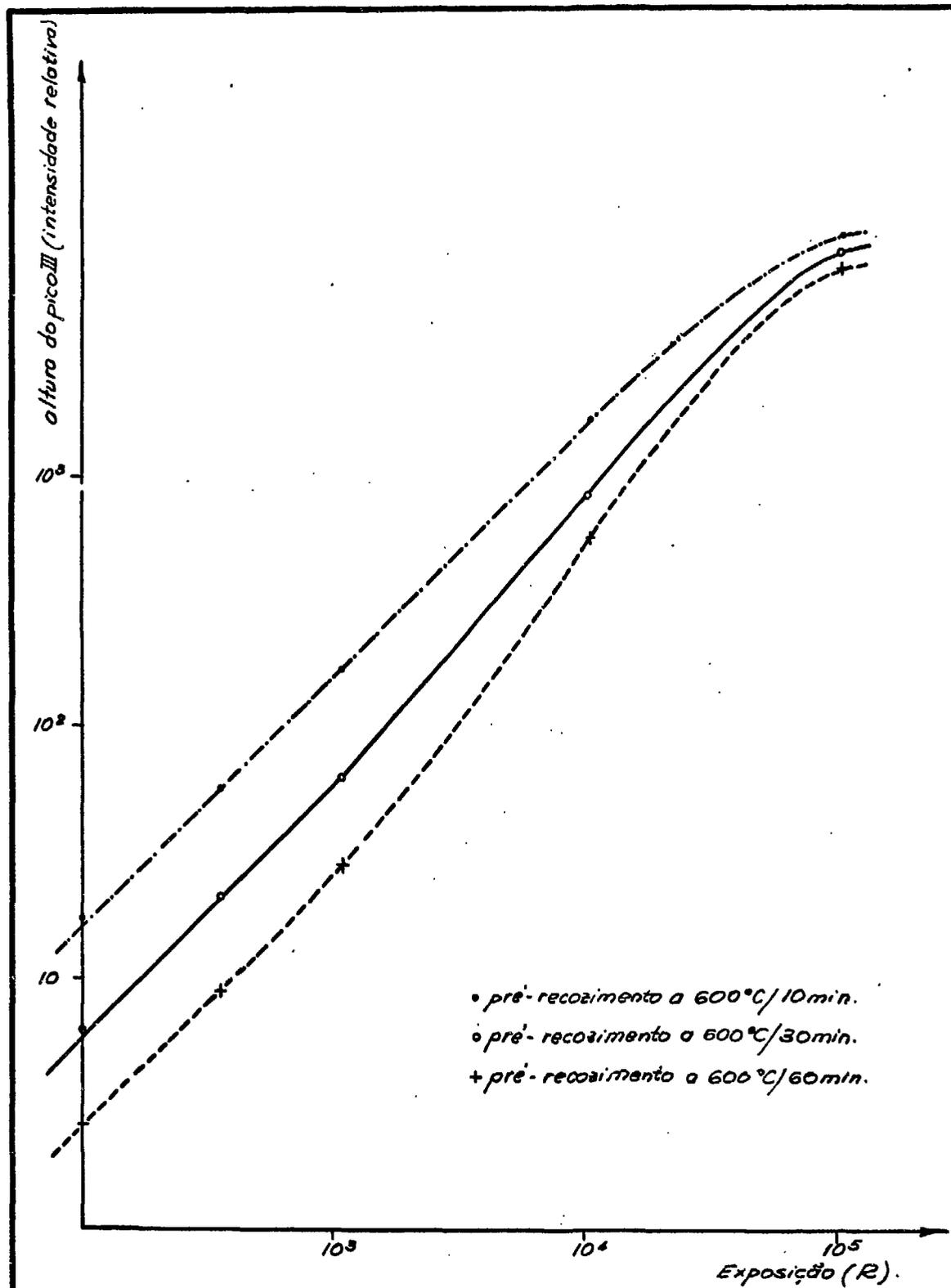
- i) - as curvas obtidas para o pico II (Figura V-8 apresentam a supralinearidade e são praticamente paralelas. A principal diferença está na sensibilidade que é menor para a curva da amostra recozida por tempo maior;
- ii) - a curva do pico III, obtida com a amostra pré-recozida a 600°C por 10 minutos, é semelhante àquela já obtida e mostrada na Figura V-1, isto é, ligeiramente sub-linear até atingir a saturação;
- iii) - a curva do pico III da amostra que foi pré-recozida a 600°C por 30 minutos apresenta uma sensibilidade menor que a curva do item ii) acima, e uma supralinearidade para exposições maiores do que  $10^3 \text{R}$ ;
- iv) - e, finalmente, a curva do pico III da amostra pré-recozida a 600°C por 60 minutos apresenta uma sensibilidade ainda menor e uma supralinearidade muito mais evidente que aquela apresentada pela curva do item iii) acima.

Foi, portanto, constatada que a sub-linearidade não é uma característica intrínseca do pico III, pois a curva da resposta pode-se tornar supralinear, dependendo do pré-recozimento.

#### b) - Sensibilização da Fluorita Verde

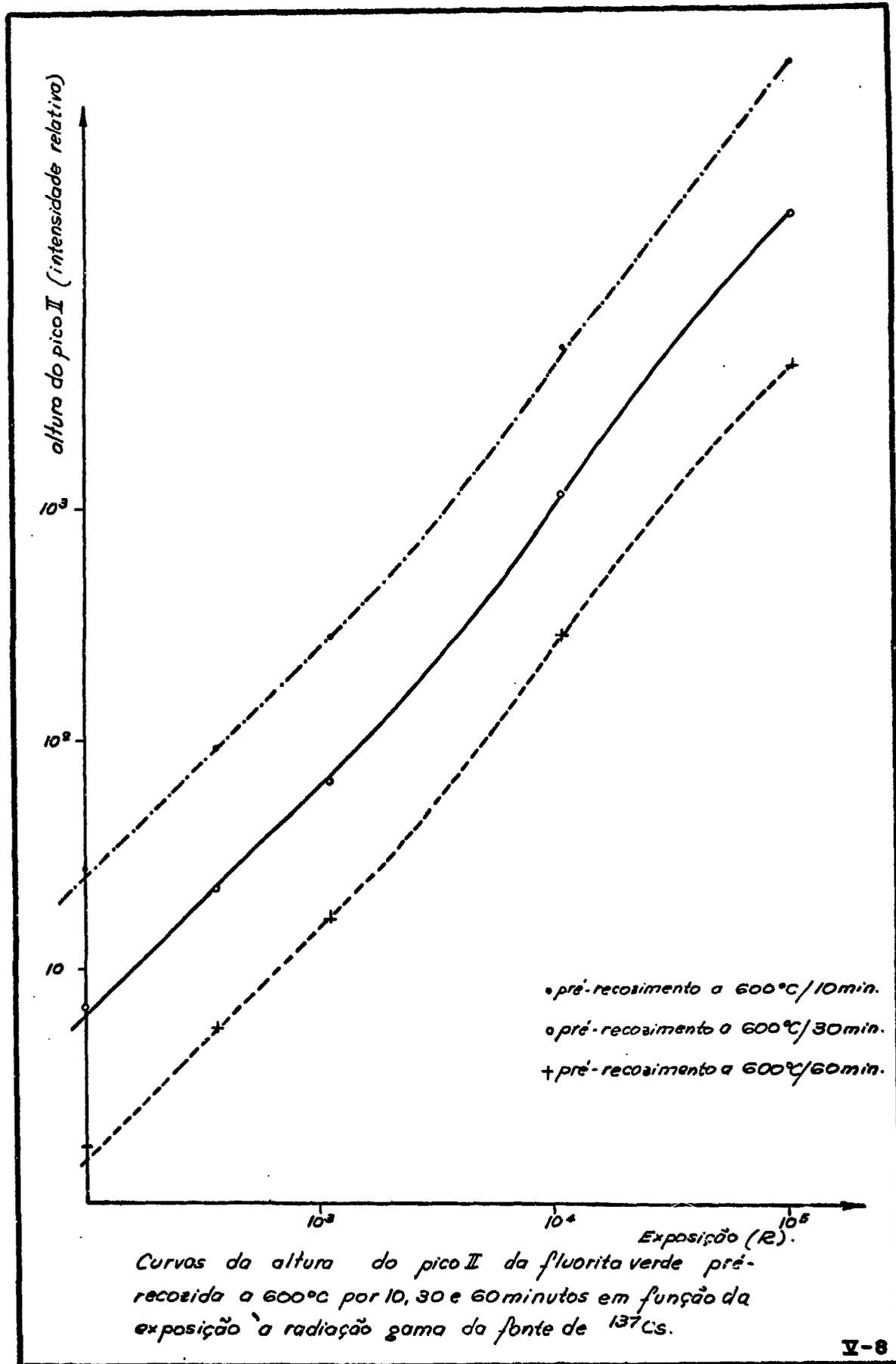
Os resultados obtidos por S.Watanabe<sup>(13)</sup> mostram

./.



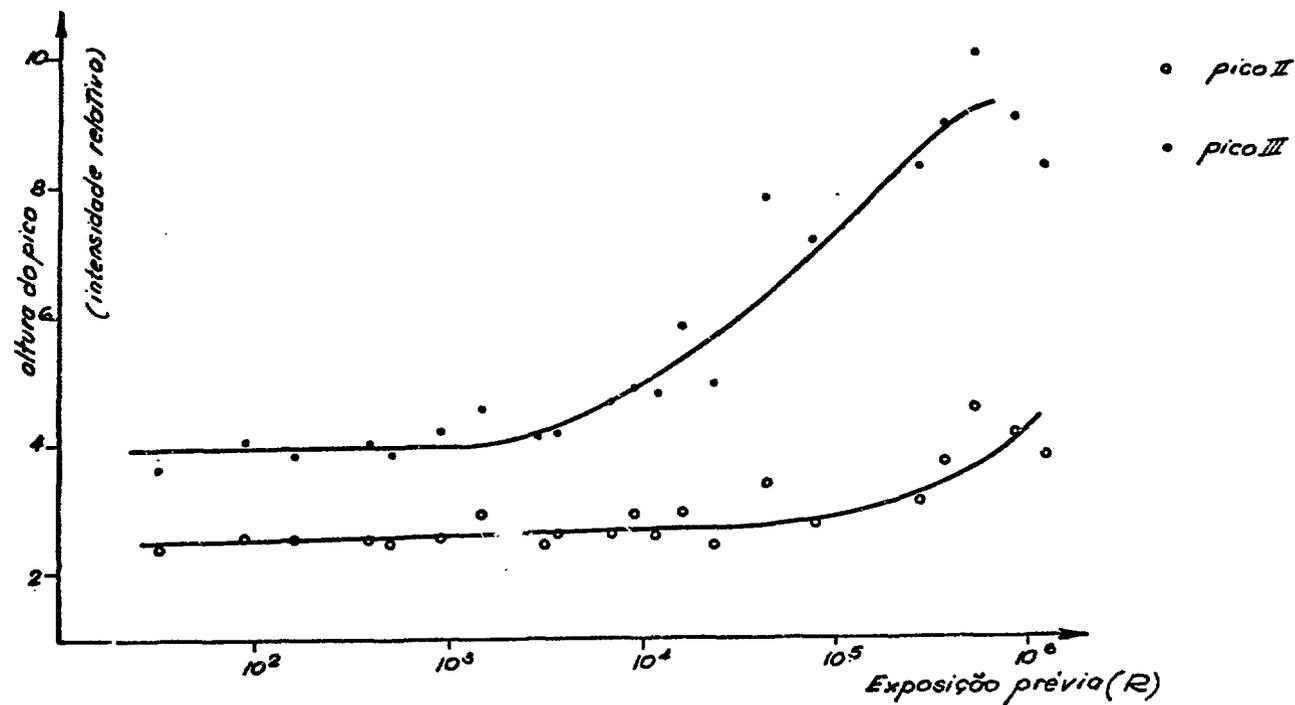
Curvas da altura do pico III da fluorita verde pré-recozida a 600°C por 10, 30, e 60 minutos em função da exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ .

V-7



que os picos 2, 3, 4 e 5 do LiF: Mg apresentam a supralinearidade para doses absorvidas superiores a 500 rad. Após a irradiação com doses superiores a 500 rad e pós-recozimento a 280°C por 30 minutos, expondo-se novamente a amostra a dose teste de 100 rad, constata-se aumento da sensibilidade dos picos 2, 3, 4 e 5, quando é feita a leitura. A esse fato foi dado o nome de sensibilização. Segundo Cameron<sup>(3)</sup>, o recozimento entre as irradiações não contribui para a sensibilização; ao contrário, o aquecimento dessensibiliza o fósforo, embora esse tratamento térmico seja necessário para eliminar a TL induzida pela irradiação com dose alta, para a posterior utilização da amostra. Mas, existe uma temperatura (280°C) de pós-recozimento que mantém praticamente intacta a sensibilidade adquirida, irradiando-se o fósforo com exposição alta.

Foi, então, estudada a correlação entre a irradiação prévia e a sensibilização da fluorita verde. As amostras irradiadas com a radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  com exposições de 25 a  $1,2 \times 10^6$  R, cujas leituras forneceram a curva da resposta termoluminescente à exposição, foram recozidas a 400°C por 15 minutos para eliminar a TL remanescente. Para a constatação desse fato, após o recozimento foram lidas no CON-RAD com a corrente de aquecimento da plancheta igual a 0,8 A. Em seguida, metade da amostra de cada cápsula (a outra metade foi utilizada numa outra experiência que será apresentada no capítulo VI) foi irradiada com a exposição teste de 100 R com a radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Finalmente lida no CON-RAD, fixando-se novamente em 860 V a alta tensão na fotomultiplicadora, em 0,8 A a corrente de aquecimento da plancheta e em 13 mg. a quantidade de amostra para cada leitura. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura V-9. As alturas dos picos foram colocadas em função do logaritmo da exposição prévia. Pode-se observar que a sensibilidade do pico III é constante para exposições prévias de até  $3 \times 10^3$  R, ./.



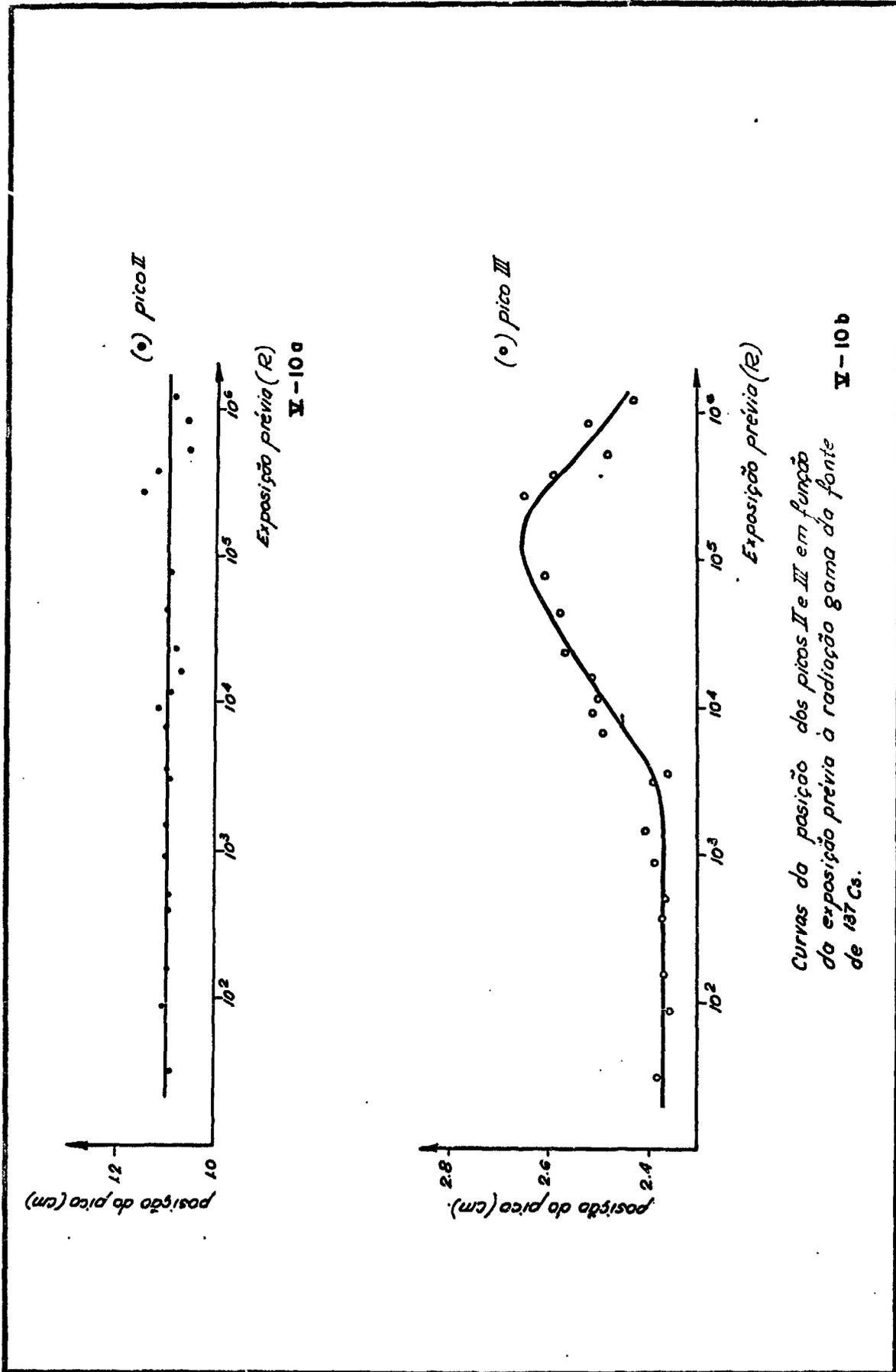
Curvas da altura dos picos II e III em função da exposição prévia à radiação gama da fonte de <sup>137</sup>Cs com recozimento intermediário a 400°C por 15 minutos.

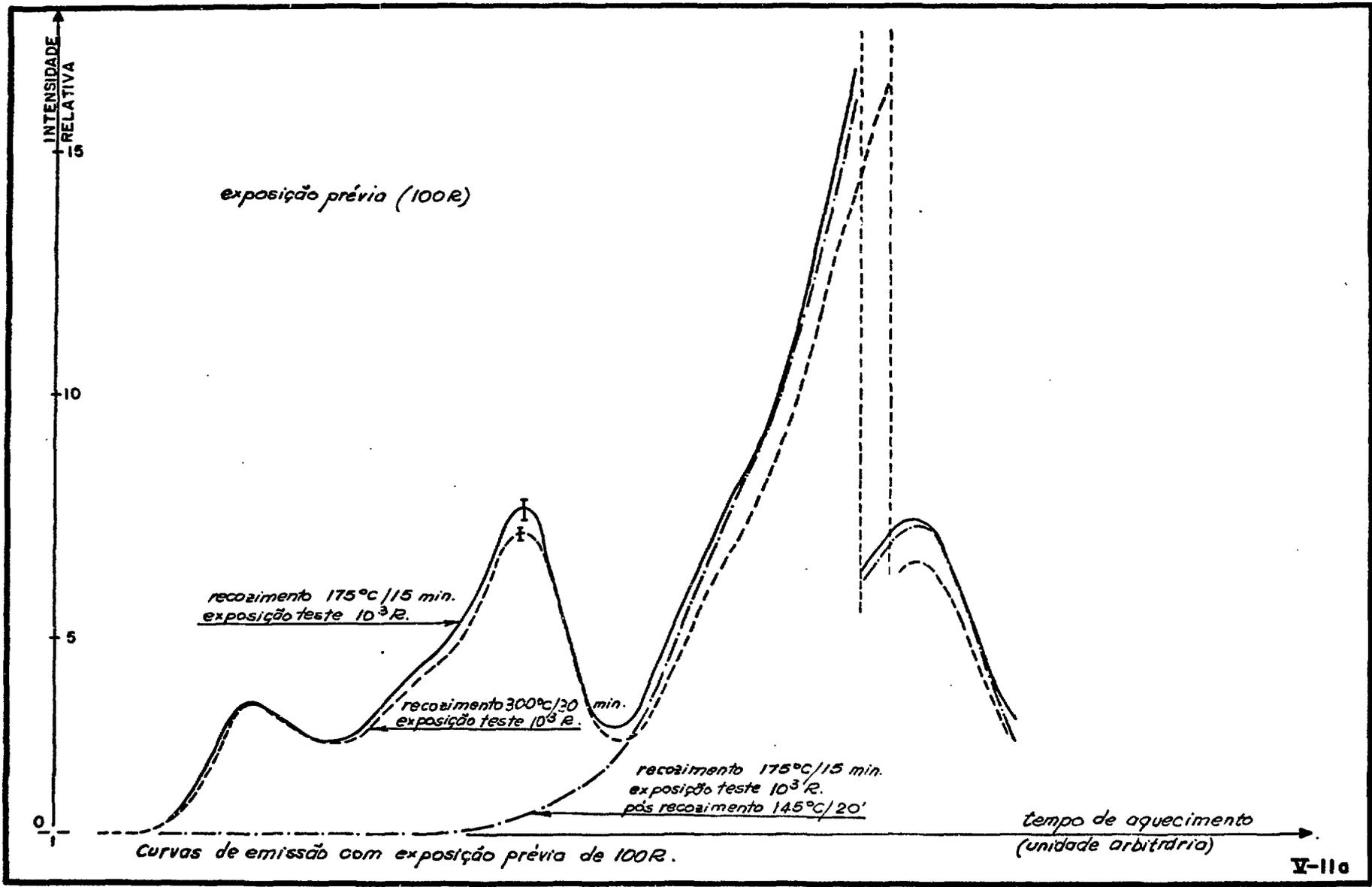
umentando, então, continuamente, enquanto que a do pico II é praticamente constante para exposições prévias de até  $10^5R$ , aumentando um pouco, a partir daí.

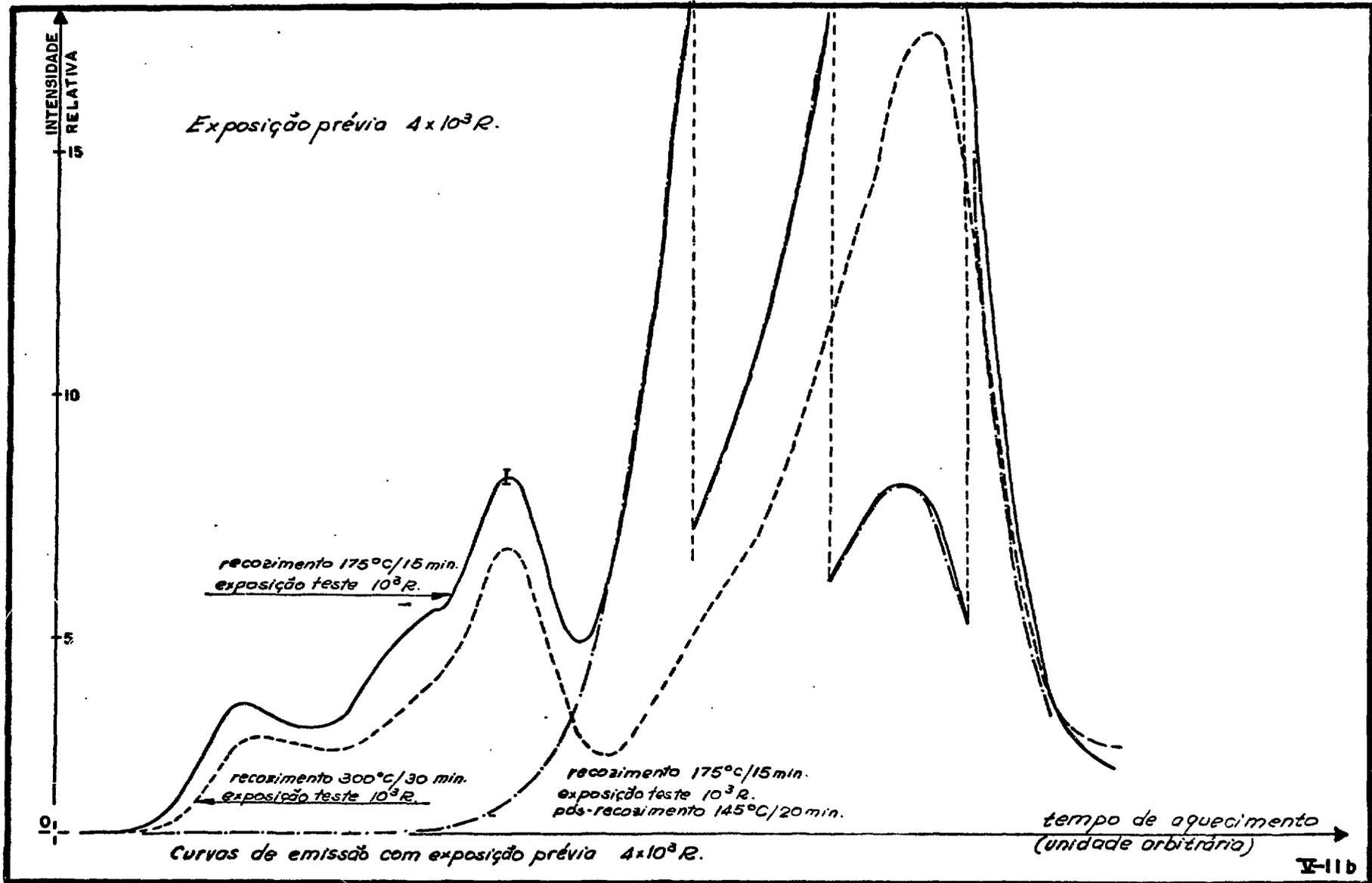
As Figuras V-10a e b mostram as posições dos picos II e III respectivamente em função do logaritmo da exposição prévia à radiação gama da fonte de  $^{137}Cs$ . O pico II, aparentemente, não apresenta deslocamento; enquanto que, a posição do pico III é praticamente constante para exposições prévias de até  $3 \times 10^3R$ , quando inicia o deslocamento, agora, para distâncias maiores, correspondendo a uma variação na temperatura de  $-150C$  para valores mais elevados até  $10^5R$ . A partir daí, o deslocamento se processa para distâncias menores.

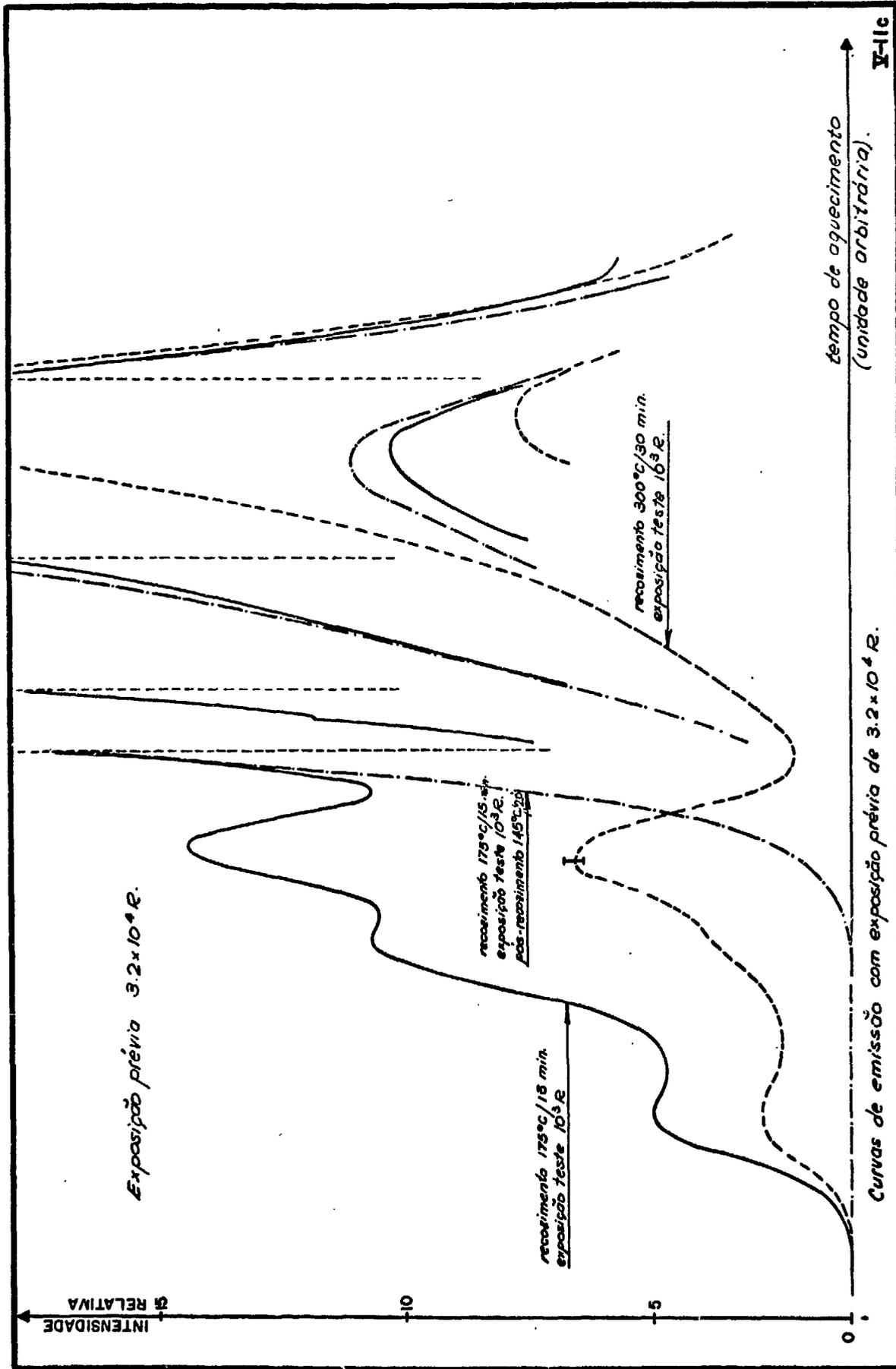
A seguinte experiência demonstrou que os picos I e II também podem ser sensibilizados. Parte da amostra de fluorita verde, tratada com o recozimento padrão e já irradiada com as exposições prévias de 100;  $4 \times 10^3$ ;  $3,2 \times 10^4R$  foi recozida a  $3000C$  por 30 minutos, para esvaziar as armadilhas correspondentes aos picos I, II e III. O restante foi recozido a  $1750C$  por 15 minutos para eliminar somente os picos I e II. A eficiência desses recozimentos foi verificada, lendo-se as amostras; e então, irradiadas com a exposição teste de  $10^3R$ . A seguir, lidas no aparelho da Harshaw Chemical Co. ao qual foi ligado um registrador X-Y, modelo 7035 B e um gerador de funções modelo 3310 A, ambos da Hewlett Packard; obteve-se, assim, um aquecimento da plancheta de cerca de  $240C$  por minuto, sendo possível resolver bem os picos. As curvas de emissão podem ser vistas nas Figuras V-11a, b e c para exposições prévias respectivamente de 100,  $4 \times 10^3$  e  $3,2 \times 10^4R$ . Cada Figura apresenta três curvas de emissão que correspondem aos seguintes tratamentos:

./.









- i) - exposição prévia, recozimento intermediário a 300°C por 30 minutos, exposição teste de  $10^3R$  e finalmente, a leitura;
- ii) - exposição prévia, recozimento intermediário a 175°C por 15 minutos, exposição teste de  $10^3R$  e finalmente a leitura;
- iii) - pós-recozimento a 145°C por 20 minutos da amostra do item ii) acima, após a exposição teste de  $10^3R$  e a leitura.

Esse último tratamento, item iii) permitiu isolar somente o pico III, possibilitando conhecer a sua forma e, assim, verificar a sua influência sobre o pico II. Pode-se notar pelas Figuras V-11a, b e c que para exposição prévia de 100 R (exposição correspondente à região linear) não se vê nenhuma sensibilização dos picos I ou II. Para a exposição prévia de  $4 \times 10^3R$ , já se pode notar uma pequena sensibilização dos dois primeiros picos. Esse efeito é bem maior para a exposição prévia de  $3,2 \times 10^4R$  (exposição correspondente à região supralinear), tendo sido verificado um aumento nas alturas dos picos I e II de cerca de 120%. Foi, portanto, constatado que os picos I e II podem ser sensibilizados, mantendo-se as armadilhas correspondentes ao pico III cheias. Isso sugere que há competição entre as armadilhas correspondentes aos picos I, II e III. Foi, também, possível observar um pico extra, próximo ao II, com a razão de aquecimento lenta. Esse pico não será considerado, desde que a razão de aquecimento utilizada nas experiências deste trabalho, em geral, foi maior ou igual a 340°C por minuto, não permitindo a resolução desse pico.

#### c) - Cálculos Efetuados

Os cálculos efetuados referem-se ao ajuste das

./.

curvas da resposta termoluminescente em função da exposição à radiação gamma da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  com os modelos de Criação<sup>(14)</sup> e de Competição<sup>(15)</sup> de armadilhas, descritos no Apêndice B, para as alturas dos picos II e III da fluorita verde virgem pré-recozida a 580°C por 10 minutos e a seguir a 400°C por 2 horas. Os resultados são apresentados na Figura V-1.

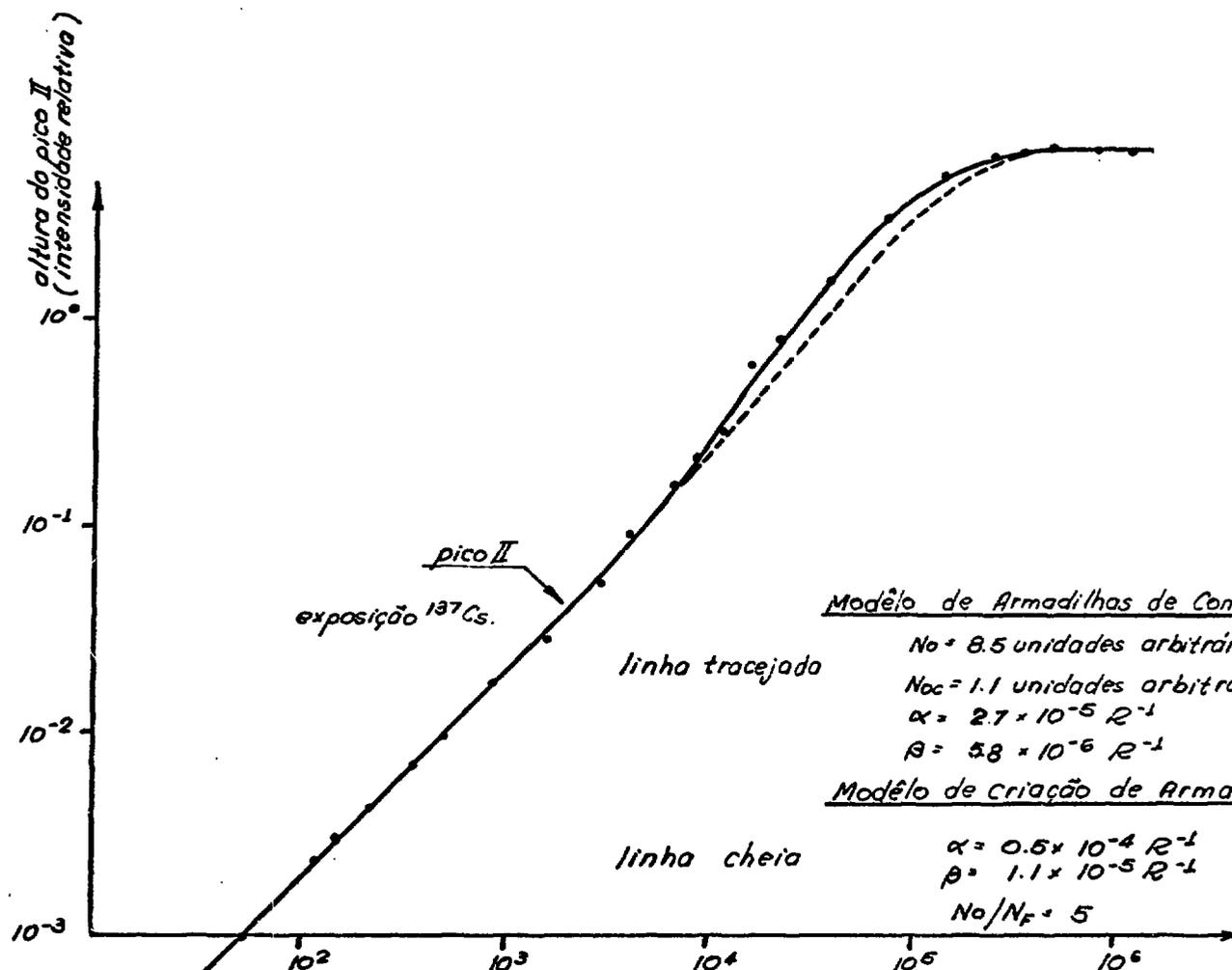
### 1) - Modelo da Criação de Armadilhas

Esse modelo supõe que a radiação cria armadilhas adicionais e admite um limite máximo no número delas.

Inicialmente, foi feito o ajuste da curva da altura do pico II que apresenta a supralinearidade, com o auxílio da equação (B-4) do Apêndice B: fixou-se em 5 o valor da razão  $N_F/N_0$ , e para cada valor de  $\alpha$  fez-se variar  $\beta$ , com o auxílio de um computador. O melhor ajuste foi obtido com o par de valores  $0,5 \times 10^{-4}$  e  $1,1 \times 10^{-5} \text{ R}^{-1}$  e pode ser visto na Figura V-12 em linha cheia, juntamente com os resultados experimentais.

Desde que a equação (B-4) apresenta ambiguidade de soluções, isto é, a substituição de  $(\alpha, \beta, N_0)$  por  $(\beta, \alpha, N_0 \cdot \beta/\alpha)$  não modifica a equação, os valores encontrados para o melhor ajuste podem ser indiscriminadamente ou  $\alpha$  ou  $\beta$ . A remoção dessa ambiguidade é feita, ajustando-se a curva de sensibilização com os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  que melhor reproduziram a curva da resposta à exposição. Infelizmente, nenhum dos dois valores conseguiu reproduzir a curva de sensibilização experimental do pico II, como pode ser vista na Figura V-13. A linha tracejada foi obtida, supondo  $\alpha = 0,5 \times 10^{-4} \text{ R}^{-1}$  e a linha cheia igual a  $1,1 \times 10^{-5} \text{ R}^{-1}$ . Portanto, não foi possível discriminar o par  $\alpha, \beta$  por essa experiência. As dis

./.



exposição  $^{137}\text{Cs}$ .

pico II

linha tracejada

linha cheia

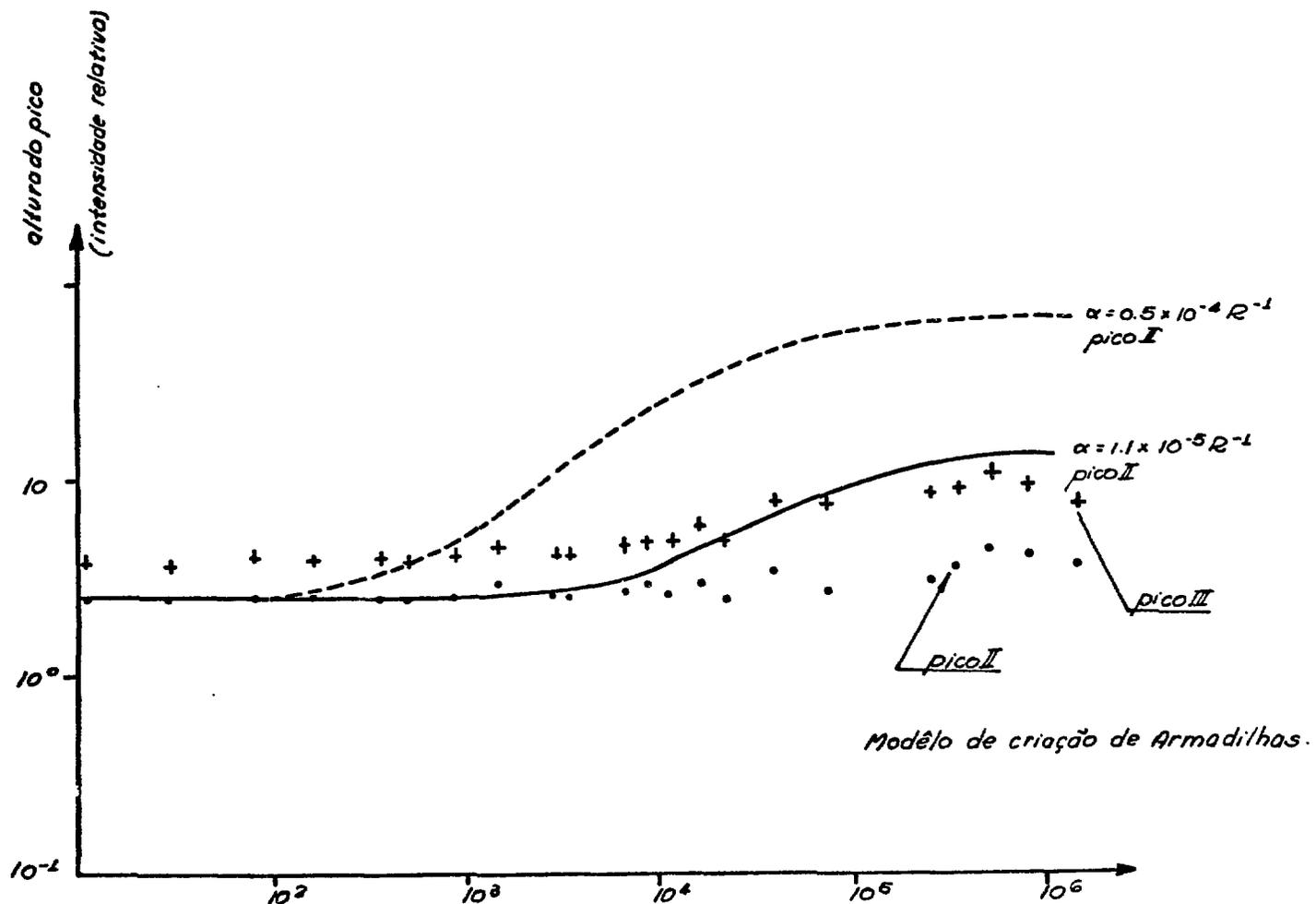
Modelo de Armadilhas de Competição

- $N_0 = 8.5$  unidades arbitrárias
- $N_{oc} = 1.1$  unidades arbitrárias
- $\alpha = 2.7 \times 10^{-5} \text{ R}^{-1}$
- $\beta = 5.8 \times 10^{-6} \text{ R}^{-1}$

Modelo de criação de Armadilhas.

- $\alpha = 0.5 \times 10^{-4} \text{ R}^{-1}$
- $\beta = 1.1 \times 10^{-5} \text{ R}^{-1}$
- $N_0/N_F = 5$

Ajuste da curva da resposta TL (altura do pico II) em função da exposição à radiação gama com os modelos de armadilhas de competição e criação



Ajuste da curva de sensibilização do pico II com o modelo de criação de armadilhas.

Exposição (R).

cussões a esse respeito serão feitas no ítem d deste capítulo.

Para o pico III, cuja resposta termoluminescente em função da exposição apresenta-se sub-linear; segundo esse modelo, não houve a criação de armadilhas. Fazendo-se  $\alpha$  igual a zero (constante de probabilidade para a criação de armadilhas) na equação (B-4), resulta para a TL:

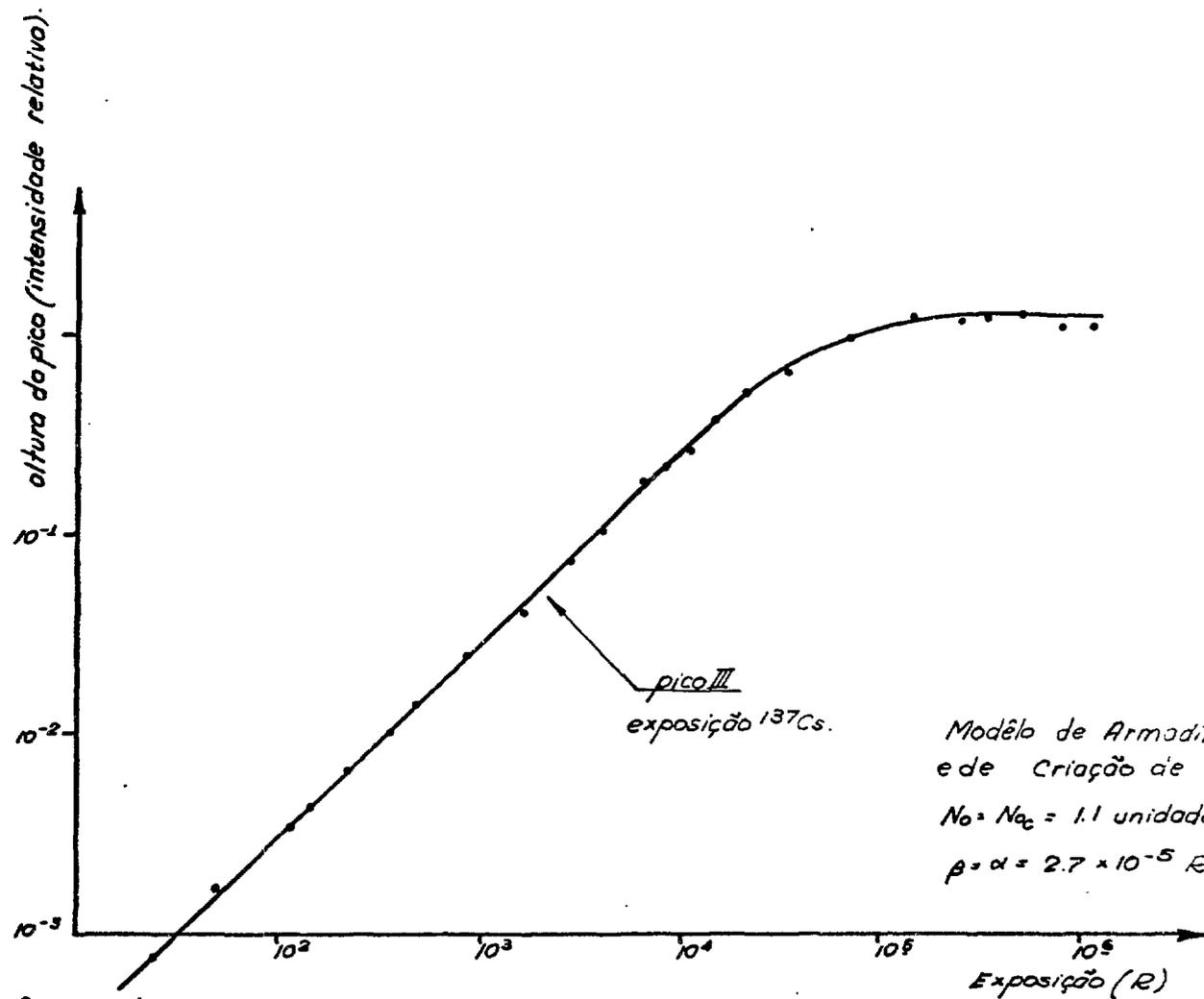
$$L = N_0 (1 - e^{-\beta R}) \quad (B-4')$$

Esta equação ajusta muito bem a curva experimental, para  $N_0 = 1,1$  unidades arbitrárias e  $\beta = 2,7 \times 10^{-5} R^{-1}$  e pode ser vista em linha cheia juntamente com os resultados experimentais na Figura V-14. De acordo com esse modelo, não havendo a criação de armadilhas, não deve haver a sensibilização da fluorita com a exposição prévia. Os resultados experimentais mostram que o pico III é sensibilizado para exposições prévias maiores que  $3 \times 10^3 R$ , em desacordo com a teoria, como se pode ver na Figura V-13. E, ainda mais, o grau de sensibilização desse pico é maior que o do pico II, que por sua vez apresenta a supralinearidade. A discussão desse fato será feita no ítem d deste capítulo.

## 2) - Modelo de Armadilhas de Competição

Segundo esse modelo, também descrito no Apêndice B, a supralinearidade dos picos é explicada, supondo a existência de armadilhas de competição; estas apresentam maior seção de choque de captura de elétrons do que as outras armadilhas. Supõe-se que o número total das armadilhas de competição é menor do que o daquelas que dão origem à supralinearidade.

./.



Ajuste da curva da resposta TL (altura do pico III) em função da exposição à radiação gama com os modêlos de armadilhas de competição e criação.

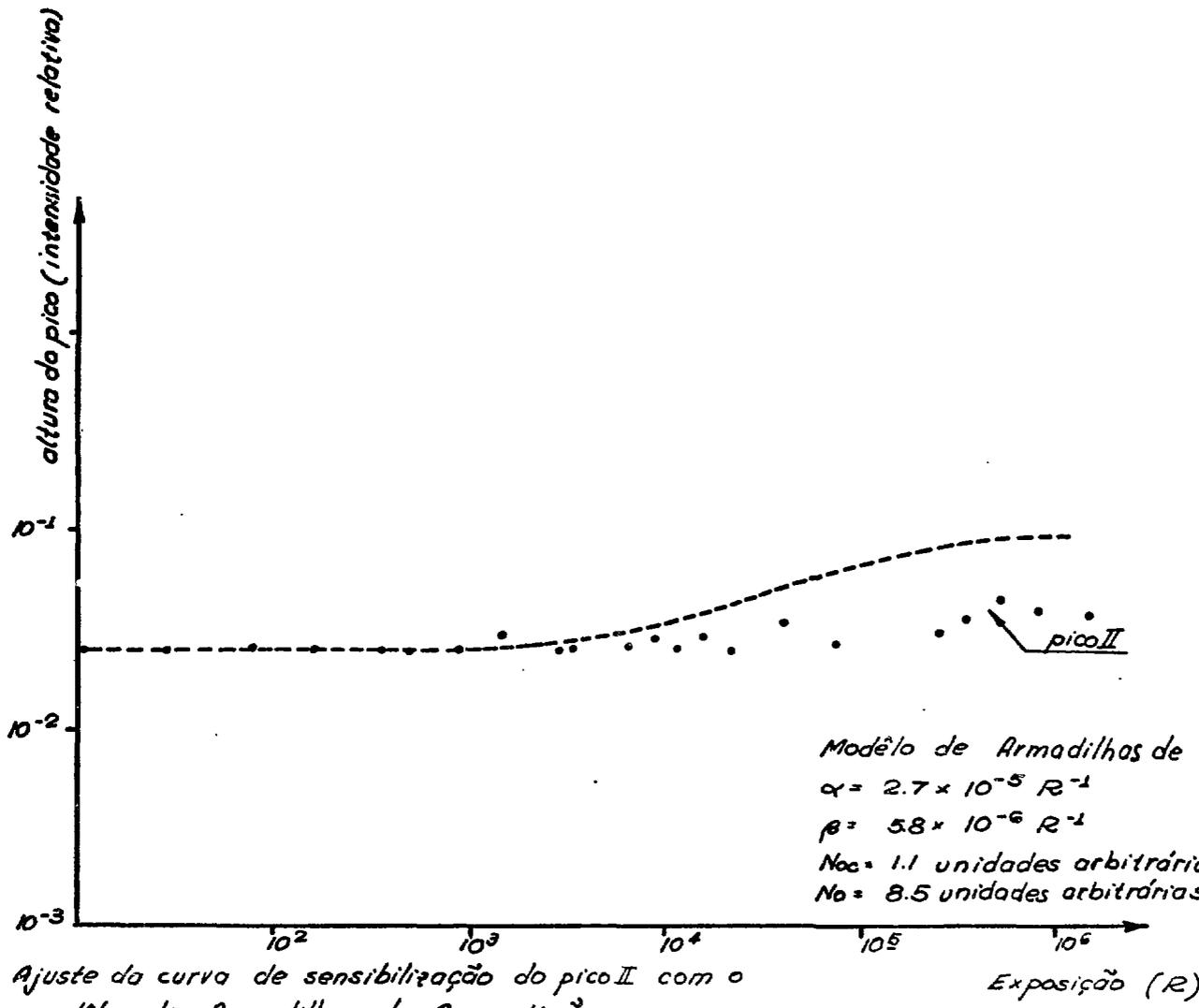
Desde que a curva da resposta termoluminescente em função da exposição, para a altura do pico III (que será ajustada), não apresenta a supra linearidade, admitiu-se que as armadilhas de competição com relação às do pico III estão completamente cheias. Portanto, o ajuste das curvas experimentais foi feito, considerando somente as armadilhas responsáveis pelos picos II e III, por meio das equações (B-8) e (B-9) do Apêndice B. Para isso, postulou-se que as armadilhas correspondentes ao pico III são de competição com relação às do II. Como a equação (B-8) do pico III nesse modelo coincide com a (B-4'), é óbvio que:

$$\begin{aligned} N_{oc} &= 1,1 \text{ unidades arbitr\u00e1rias;} \\ \alpha &= 2,7 \times 10^{-5} R^{-1}. \end{aligned}$$

Em seguida, foi tentado o ajuste da curva do pico II, que apresenta a supralinearidade, por meio da equação (B-9) do Apêndice B. Fixando-se  $N_{oc}$  e  $\alpha$  que melhor ajustaram a curva do pico III, variou-se o par  $\beta, N_0$ . A escolha inicial do par  $\beta, N_0$  foi feita a partir da equação (B-9), calculando-se os limites para  $R \rightarrow 0$  e  $R \rightarrow \infty$ . A seguir, foi feito um ajuste rigoroso por c\u00e1lculo no computador. O melhor ajuste foi feito pelo par  $\beta = 5,8 \times 10^{-6} R^{-1}$  e  $N_0 = 8,5$  unidades arbitr\u00e1rias e pode ser visto na Figura V-12 em linha tracejada.

A curva te\u00f3rica, embora tenha apresentado uma supralinearidade, n\u00e3o ajustou muito bem \u00e0 experimental, nessa regi\u00e3o.

A curva te\u00f3rica de sensibiliza\u00e7\u00e3o do pico II calculada, utilizando-se a equa\u00e7\u00e3o (B-11) tamb\u00e9m n\u00e3o ajustou os resultados experimentais e pode ser vista em linha tracejada na Figura V-15, juntamente com os resultados experimentais. Discuss\u00e3o a \u00e9sse respeito ser\u00e1 feita no \u00cdtem a seguir.



Ajuste da curva de sensibilização do pico II com o modelo de Armadilhas de Competição.

Foram também calculadas as curvas teóricas de TL/R em função da exposição à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  para os picos II e III pelos modelos de criação e de competição de armadilhas, a partir das respostas dadas pelas alturas desses picos e podem ser vistas na Figura V-3.

d) - Discussão e Conclusão

O comportamento do pico III, como pode ser visto pelos resultados experimentais deste capítulo, não tem paralelo. Em todos os outros casos já investigados, observaram-se ou uma linearidade e uma saturação ou uma linearidade seguida de supralinearidade e saturação às exposições elevadas. No caso do pico III da fluorita verde, quando pré-recozida a 600°C por 10 minutos, foi constatada uma sub-linearidade e uma supra-linearidade quando tratada à mesma temperatura, só que por tempo maior que 10 minutos. Outro fato surpreendente foi a sensibilização do pico III ser maior do que a do pico II, apesar das respectivas curvas das respostas terem apresentado uma sub-linearidade e uma supra-linearidade, para a amostra pré-recozida a 580°C por 10 minutos e a seguir a 400°C por 2 horas.

A supra-linearidade do pico III, para amostra virgem pré-recozida a 600°C por tempo maior que 10 minutos, conforme descrita no item a)-1 deste capítulo, parece resultar do fato das armadilhas correspondentes aos picos, cujas profundidades são maiores que as do pico III, apresentarem competição com relação a essas últimas. O pré-recozimento a 600°C por tempo menor que 10 minutos mantém as armadilhas profundas praticamente cheias, não apresentando, portanto, quase nenhuma competição com relação àquelas que dão origem ao pico III, resultando, as -

sim, a sub-linearidade.

A sensibilização do pico II da fluorita sô foi conseguida, mantendo as armadilhas correspondentes ao pico III cheias, conforme descrito no ítem b d'êste capítulo. Se a explicação da sensibilização do pico III seguir a mesma linha que a do II, pode-se dizer que o recozimento intermediário a 400°C por 15 minutos não esvaziou as armadilhas profundas de competição com relação àquelas correspondentes ao pico III. Quando a amostra é irradiada, após o recozimento a 400°C por 15 minutos com uma exposição teste, desde que as armadilhas responsáveis pelo pico III são de competição com relação àquelas correspondentes ao pico II, as primeiras são rapidamente preenchidas, resultando a sensibilização do pico III. Experiências realizadas por S. Watanabe<sup>(13)</sup>, com  $^{239}\text{Pu}:\text{Mg}$ , mostram que a sensibilidade do fósforo, irradiado com a dose de  $10^5$  rad, varia não sô com a temperatura, mas também com o tempo de pós-recozimento. Ele verificou, também, que a sensibilidade é uma função monotonicamente decrescente do tempo de pós-recozimento para a temperatura de 280°C. Ao que tudo indica, o fósforo irradiado com a exposição da ordem de  $10^5$  R apresenta a máxima sensibilização. O efeito do recozimento intermediário pode ser o de diminuir mais ou menos a sensibilização adquirida, dependendo do tempo e da temperatura d'êsse tratamento térmico. A tentativa de explicação da sensibilização da fluorita, dada acima, foi baseada no modelo de armadilhas de competição, embora possa não ser a definitiva.

Desde que os fatores de sensibilização (equações (B-3) e (B-10)) deduzidos em ambos os modelos, não levem em conta os fatos acima descritos, é de se esperar que a forma da curva teórica seja igual a experimental, mas os valores numéricos sejam, obviamente, diferentes.

./.

Analisando-se, agora, a resposta supralinear da altura do pico II à luz dos modelos já propostos vê-se que:

- i) - ela pôde ser reproduzida pelo modelo da criação de armadilhas, com os seguintes parâmetros:

$$\alpha \text{ e } \beta \text{ iguais a } 0,5 \times 10^{-4} \text{ e } 1,1 \times 10^{-5} \text{ R}^{-1};$$

$$N_F/N_0 = 5$$

- ii) - os parâmetros abaixo relacionados, que melhor ajustaram, pelo modelo de armadilhas de competição a curva experimental, não apresentaram resultados satisfatórios na região de supra-linearidade. Esses valores foram obtidos, postulando-se que as armadilhas profundas de competição com relação as do pico III estão completamente cheias.

$$\alpha = 2,7 \times 10^{-5} \text{ R}^{-1};$$

$$\beta = 5,8 \times 10^{-6} \text{ R}^{-1};$$

$$N_{OC} = 1,1 \text{ unidades arbitrárias};$$

$$N_0 = 8,5 \text{ unidades arbitrárias}.$$

A sub-linearidade do pico III pôde ser ajustada pelos dois modelos, pois a forma da equação é a mesma em ambos os casos, conforme as equações (B-4') e (B-8). O melhor ajuste foi obtido com os seguintes parâmetros:

$$N_0 = N_{OC} = 1,1 \text{ unidades arbitrárias};$$

$$\beta = \alpha = 2,7 \times 10^{-5} \text{ R}^{-1}.$$

Os parâmetros  $N_0$  e  $\beta$  correspondem ao modelo de

./.

criação e  $N_{oc}$  e  $\alpha$  ao de armadilhas de competição.

Pode-se, então, concluir que o modelo da criação de armadilhas ajusta bem as curvas dos picos II e III, embora os próprios autores façam uma objeção a esse modelo, ou seja, de que, as armadilhas criadas apresentam profundidades iguais às já existentes, o que seria uma coincidência inesperada. Segundo esse modelo, a única explicação para a sensibilização do pico III seria dada, supondo que o tratamento térmico intermediário dado ao material, a saber, 400°C por 15 minutos dissociou parcialmente os centros de captura correspondentes ao pico II, a favor dos centros que dão origem ao pico III, o que parece improvável.

O modelo das armadilhas de competição, por sua vez, ajusta bem a curva do pico III, mas não muito bem a do pico II, embora apresente uma supra-linearidade. Isso pode ser devido ao fato ou da formulação matemática não ser correta ou por não estarem as armadilhas de competição, mais profundas que aquelas que dão origem ao pico III completamente cheias, conforme foi postulado. A menos dos valores numéricos esse modelo explica a sensibilização dos picos II e III.

Não foi tentado o ajuste das curvas experimentais com um outro modelo<sup>(16)</sup>, que postula a criação de centros de recombinação, pois segundo esse modelo deverse-ia obter a supra-linearidade para todos os picos da mesma forma, no mesmo ponto. Isso resulta do postulado de que cada pico na curva de emissão é devido a um mesmo centro de recombinação.

Os resultados experimentais sugerem que existem armadilhas mais profundas, e que são de competição com relação às aquelas -

responsáveis pelo pico III. De fato, foram observados por Schayès et al<sup>(6)</sup>, para a amostra da fluorita nº 8, por eles utilizada, os picos da ordem de 550 e 600°C além dos de temperatura mais baixa. Por outro lado, as armadilhas correspondentes ao pico III, são de competição com relação àque - las responsáveis pelos picos II e I.

Para o ajuste das curvas da resposta em função da exposição com as equações deduzidas pelo modelo de armadilhas de competição, deve-se levar em conta os fatos acima citados. Portanto, escrevendo-se uma equação para as armadilhas de competição com relação às do pico III, torna-se possível ajustar as curvas dos picos II e III. Mas, como esse pico não pode ser detectado pelo leitor CON-RAD, teria que se introduzir novos parâmetros. Uma outra forma de contornar esse problema seria preencher completamente as armadilhas de competição com relação àque - las correspondentes ao pico III, antes de se irradiar, para a obtenção da curva da resposta em função da exposição. E, então, trabalhar somente com os picos de temperatura menor que o pico III. As curvas assim obtidas de - ver-se-iam ajustar perfeitamente as calculadas com as equações (B-8) e (B-9). A realização dessa experiência fica para trabalho posterior.

CAPÍTULO VI

TERMOLUMINESCÊNCIA INDUZIDA PELA RADIAÇÃO  
ULTRA VIOLETA NA FLUORITA VERDE

a) - Considerações Gerais

Dentre as várias técnicas empregadas para a medida da radiação ultra violeta (UV), as mais usadas são as radiométricas, fotométricas e químicas. A maioria dessas técnicas requer uma instrumentação complexa ou muito cara. Entretanto, o fósforo  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$  foi, primeiramente, utilizado para detetar a radiação UV por Wiedeman, e, posteriormente, por Laird respectivamente em 1895 e 1909. As pesquisas concernentes (5,17,18,19) são foram reativadas recentemente, devido ao grande interesse despertado pelas aplicações da TL na dosimetria da radiação.

Tomando conhecimento da grande sensibilidade da fluorita verde à radiação UV, foram pesquisados neste trabalho os vários efeitos relacionados com a TL induzida pela radiação UV, visando a utilização dessa fluorita como dosímetro dessa radiação, bem como obter maiores informações sobre o mecanismo da TL.

Em geral, os efeitos da irradiação com luz UV são complexos e dependem do estado e da história do fósforo.

Uma vez lida a TL da fluorita, nenhuma resposta termoluminescente é obtida (a menos do resíduo, conforme descrito no capítulo IV-b), quando a amostra é aquecida pela segunda vez, naturalmente, se não houver nenhum tratamento entre as duas leituras. Aparentemente, as armadilhas são esvaziadas durante o primeiro aquecimento. Entretanto, se o fósforo é exposto à luz UV entre as duas leituras, durante o segundo aquecimento é observada uma resposta termoluminescente que foi induzida pela radiação UV. Uma curva de emissão típica para fluorita verde exposta à radiação UV é apresentada na Figura III-Id.

b) - Curva da Resposta Termoluminescente em Função do Tempo de Exposição à Radiação Ultra Violeta.

Nesta parte da experiência, foram utilizadas amostras de fluorita verde virgem, pré-recozidas a 580°C por 10 minutos e a seguir a 400°C por 2 horas. Uma pequena quantidade de amostra (o equivalente ao conteúdo de uma cápsula) foi homogêneamente espalhada numa panelinha de alumínio, sobre a qual foram colocados os filtros para exposição à radiação UV, conforme descrito no item b)-3 do Capítulo II. O conjunto, lâmpada de mercúrio e panelinha com amostra, foi colocado no interior de uma caixa para evitar a incidência da luz ambiente, o que acarretou um aquecimento da panelinha e, conseqüentemente, da amostra de até 60°C, conforme o tempo de exposição, medida esta efetuada com um termômetro. Conseqüentemente, os efeitos sobre o pico I não foram considerados.

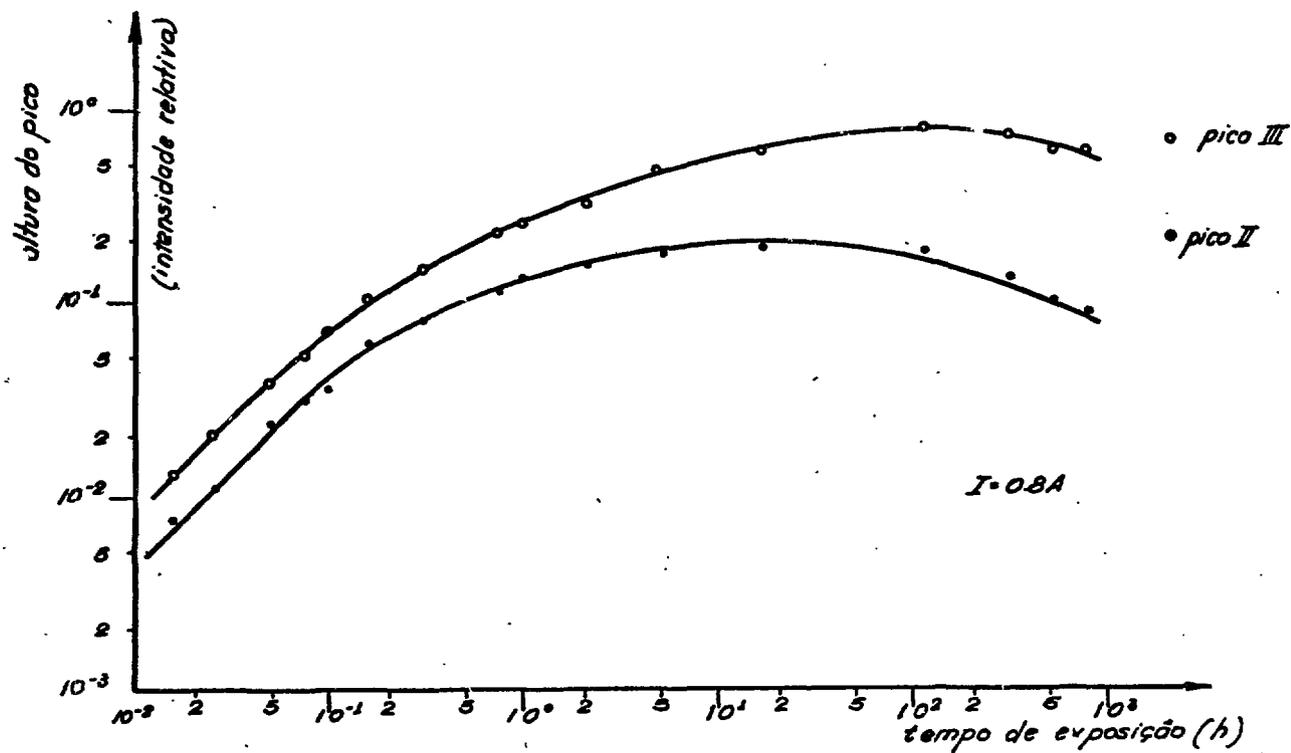
Primeiramente, parte da amostra foi dividida em várias porções, as quais foram expostas à radiação UV, uma de cada vez por intervalos de tempo, que variaram desde 1 minuto até 780 horas. A leitura foi feita no CON-RAD, fixando-se em 860 V a alta tensão na fotomul-

tiplicadora, em 0,8 A a corrente de aquecimento da plancheta e em 13 mg-a quantidade de fósforo para cada leitura. Os resultados obtidos podem - ser vistos na Figura VI-1, em que nas ordenadas foram colocados os logarítmos das alturas dos picos II e III e nas abcissas os logarítmos dos tempos de exposição. Uma análise dos resultados mostra que a resposta dos picos II e III é linear somente para exposições muito curtas, entre 1 a 6 minutos. Para tempos de exposição maiores, as alturas dos picos são sub-lineares até atingirem um máximo, decrescendo em seguida.

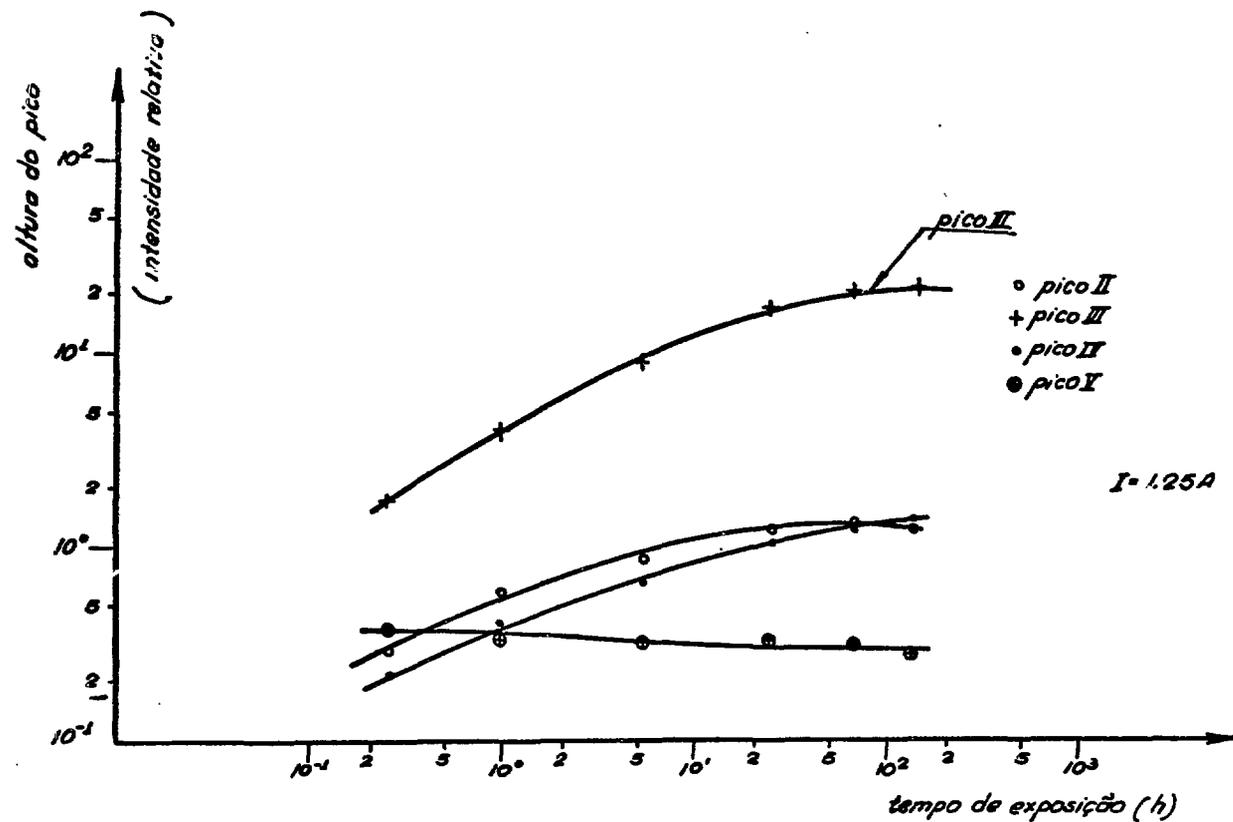
O restante da amostra foi exposto à radiação UV por intervalos de tempo desde 0,25 até 130 horas. Nesta parte da experiência, entretanto, fixou-se a corrente de aquecimento da plancheta em - 1,25 A para medir os picos II, III, IV e V. Os resultados obtidos foram colocados no gráfico da Figura VI-2, e pode-se notar que as alturas dos picos II, III e IV apresentam características semelhantes, enquanto que a do pico V somente decresce com o tempo de exposição.

A resolução do pico III' só é possível para exposições curtas à radiação UV. Para exposições longas esse pico fica mascarado pelo III, cujo crescimento é grande, razão pela qual não foi considerado. Verificou-se que a resolução do pico III' é melhor, se a fluoreta for pré-recozida à temperatura maior que 550°C, pois esse tratamento térmico diminui mais a sensibilidade do pico III que a do III'.

O fósforo utilizado na experiência acima foi recozido a 400°C por 15 minutos e novamente exposto à radiação UV para a obtenção de alguns pontos intermediários, visando a confirmação do gráfico da Figura VI-1. As novas alturas dos picos II e III então medidas, foram sistematicamente menores que as encontradas na primeira exposição ,



Curvas da altura dos picos II e III em função do tempo de exposição à radiação ultra violeta.



Curvas da altura dos picos II, III, IV e V em função do tempo de exposição à radiação ultra violeta.

tendo-se, entretanto, mantido as mesmas condições experimentais. Este fato motivou a execução da experiência que será descrita no item seguinte.

c) - Exposições Sucessivas à Radiação Ultra Violeta

As amostras de fluorita verde virgem recozidas a 580°C por 10 minutos e a seguir a 400°C por 2 horas, receberam os seguintes tratamentos que doravante serão chamados exposições sucessivas:

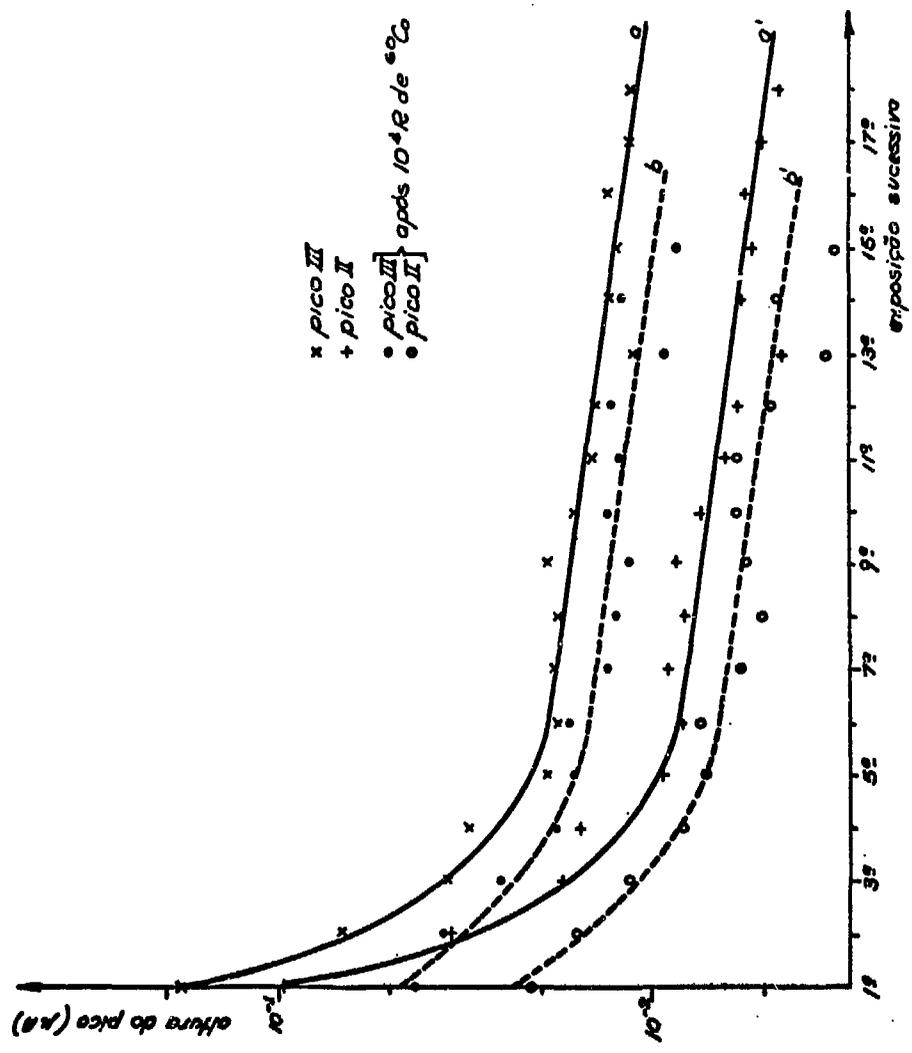
- 1) - exposição à radiação UV por 15 minutos;
- 2) - leitura no CON-RAD com  $I = 0,8 \text{ A}$ ;
- 3) - recozimento a 400°C por 15 minutos para esvaziar as armadilhas que, porventura, não tenham sido feitas durante a leitura.
- 4) - repetição dos itens anteriores.

Os três primeiros itens foram repetidos 18 vezes. A resposta de cada nova leitura foi menor que a anterior. Os resultados obtidos são apresentados na Figura VI-3 pelas curvas a e a' respectivamente para os picos II e III. Os logaritmos das alturas dos picos estão colocados nas ordenadas e o número de exposições nas abscissas.

Após 18 exposições sucessivas, a amostra foi irradiada com a radiação gama da fonte (\*) de  $^{60}\text{Co}$  com a exposição de  $10^4 \text{ R}$ . A seguir, recozida a 400°C por 1 hora. E, então, novamente, submetida às exposições sucessivas por 15 vezes. As curvas b e b' da Figura VI-3 mostram os resultados obtidos. Nota-se que a irradiação com a exposição de

---

(\*) Fonte de  $^{60}\text{Co}$  pertencente à exposição "Átomos para a paz".



Efeito da exposição sucessiva à radiação U.V por 15 minutos com recozimento intermediário a  $400^\circ C$  por 15 minutos (curvas a e a'). Após 18 exposições sucessivas a fluorita recebeu a exposição gama de  $10^4 R$ , recozida a seguir a  $400^\circ C$  por 1 hora e novamente submetida a exposições sucessivas (curvas b e b').

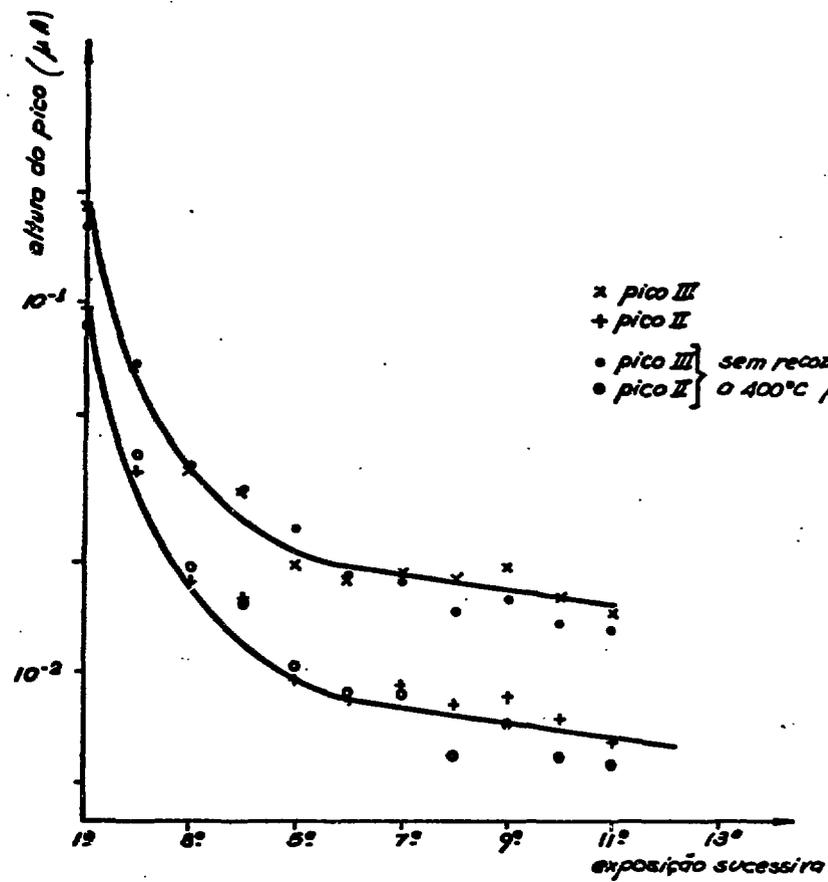
$10^4 R$ , praticamente reconduziu a fluorita à sua condição primitiva (antes da primeira exposição sucessiva), pois a sensibilidade que havia diminuído sensivelmente com as exposições sucessivas, voltou a aumentar. Contudo, as alturas dos picos novamente diminuíram com as exposições sucessivas, de forma similar à primeira série de exposições.

Para verificar se foi o recozimento intermediário a  $400^{\circ}C$  por 15 minutos o causador do fenômeno acima descrito, foi feita outra série de leituras, agora sem esse tratamento, com o material em idênticas condições ao empregado na obtenção das curvas a e a' da Figura VI-3. Portanto, as novas exposições sucessivas constaram de:

- 1) - exposição à radiação UV por 15 minutos;
- 2) - leitura no CON-RAD.

A Figura VI-4 mostra os resultados obtidos nas séries de exposições sucessivas com e sem recozimento isotérmico (intermediário) a  $400^{\circ}C$  por 15 minutos. Pode-se notar que o efeito desse recozimento é desprezível dentro dos erros experimentais, não sendo, portanto, o responsável pelo decréscimo da sensibilidade. Esse fato já era previsto, tendo-se em conta os resultados experimentais do capítulo IV, mas foi novamente testado para a TL induzida pela radiação UV.

Os efeitos dos intervalos de tempo de cada irradiação na exposição sucessiva também foram investigados. Para isso empregou-se fluorita verde já submetida ao tratamento térmico padrão, em exposições sucessivas com recozimento intermediário a  $400^{\circ}C$  por 15 minutos, conforme a Tabela VI-1.



*Efeito do recozimento isotérmico, intermediário a 400°C por 15 minutos nas exposições sucessivas à radiação ultra violeta.*

TABELA VI-1

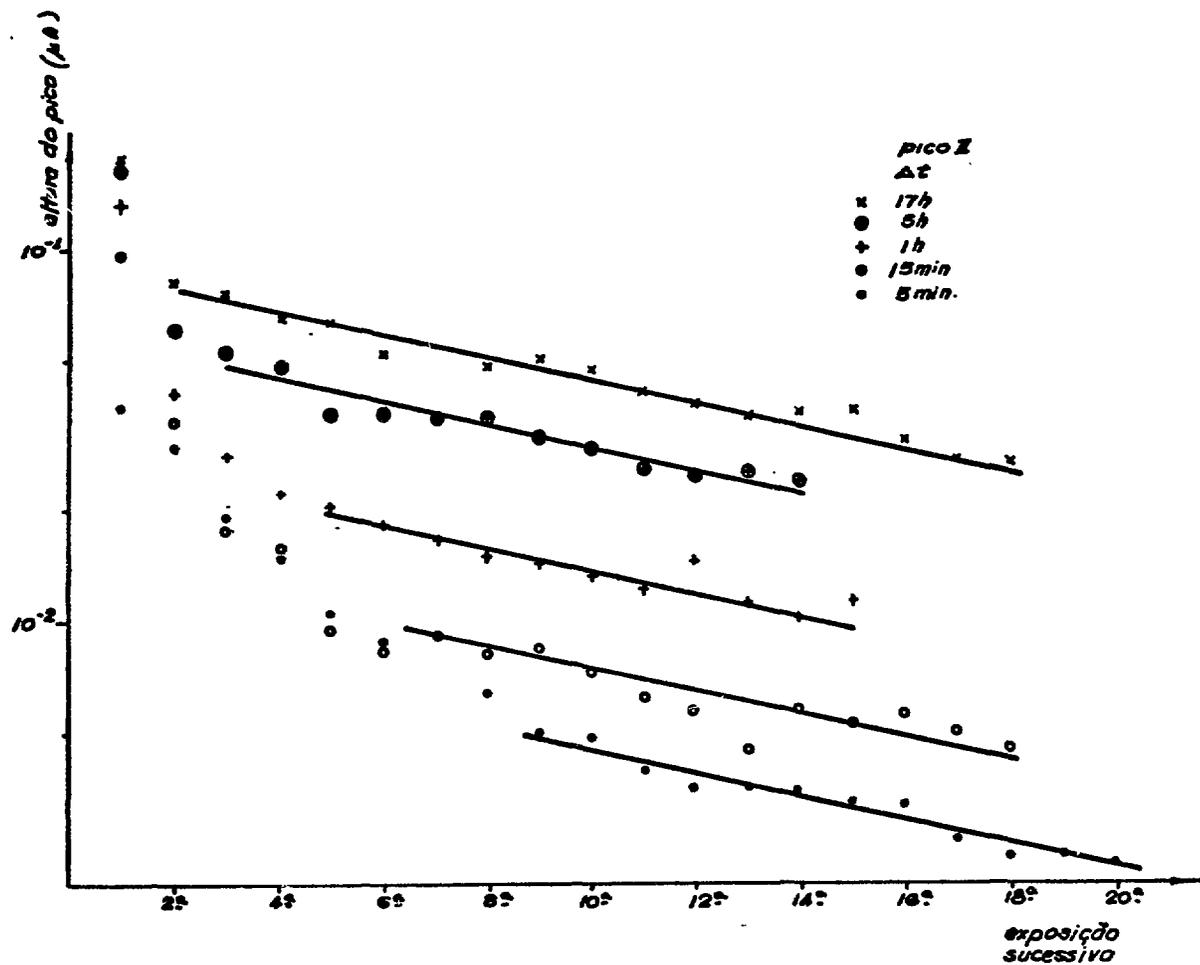
<u>Intervalo de tempo de cada exposição</u>	<u>Exposições sucessivas (número de vezes)</u>
5 minutos	20
15 minutos	18
1 hora	15
5 horas	14
17 horas	18

Os resultados obtidos para os picos II e III podem ser vistos respectivamente nas Figuras VI-5a e b. Os comportamentos de ambos os picos são semelhantes. Os decréscimos dos logaritmos das alturas dos picos em função das exposições sucessivas são grandes no início e demoram para se tornarem constantes quando os intervalos de tempo de exposição são pequenos. A medida que o intervalo de tempo de cada exposição é aumentado, nota-se que a região onde o decréscimo do logaritmo da altura do pico se torna constante é atingida em número menor de exposições.

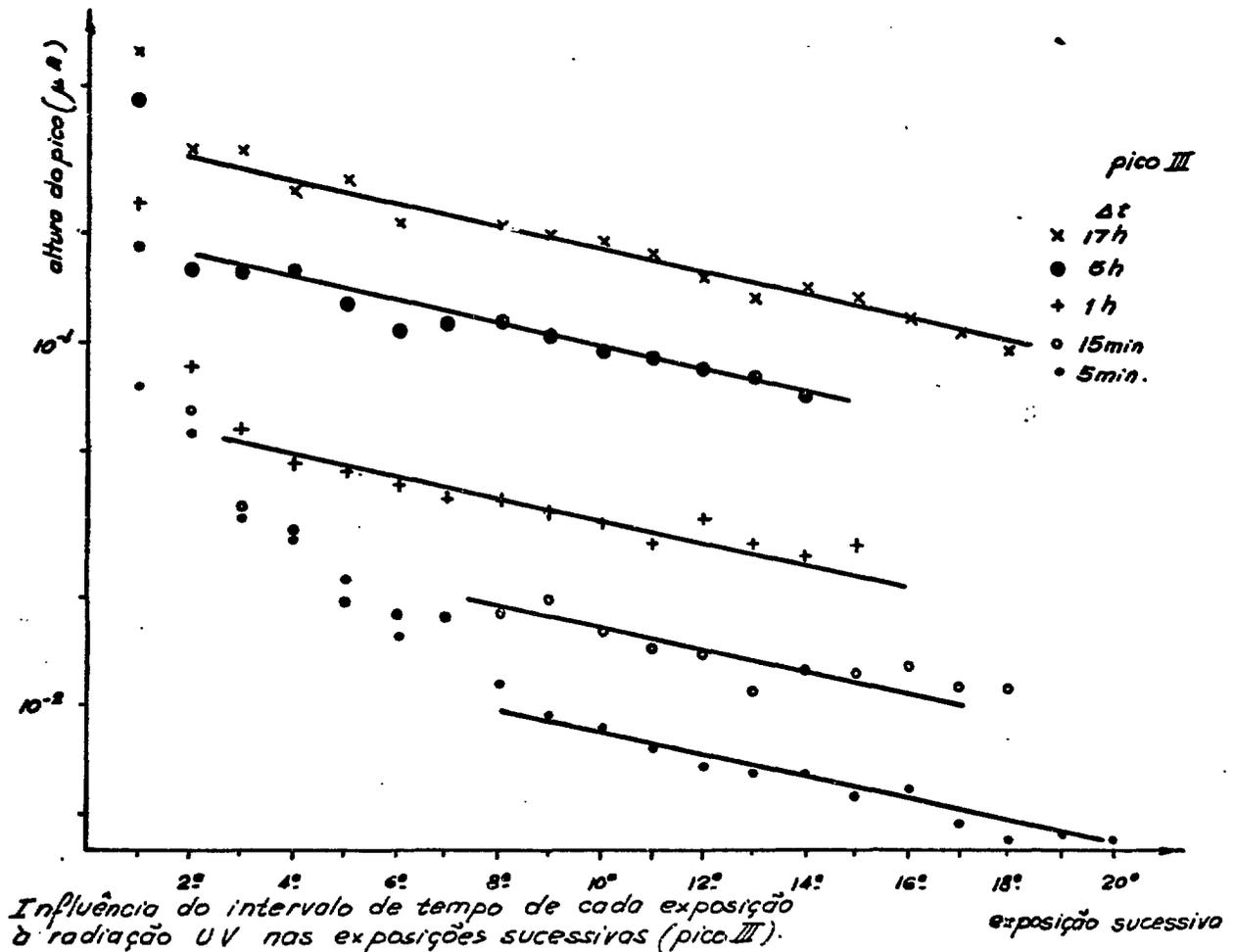
d) - Efeito do Tempo e da Temperatura de Prê-recozimento na TL Induzida pela Radiação Ultra Violeta

Os tempos e as temperaturas de prê-recozimento contribuem em maior ou menor quantidade, dependendo dos seus valores, para a diminuição da sensibilidade da fluorita à radiação gama e X, conforme descrito no Capítulo IV-a. Esse fato precisa ser levado em conta, quando é feito o estudo da influência do tempo e da temperatura de prê-recozimento na sensibilidade da fluorita verde à radiação UV. Foi feito, en-

./.



*Influência do intervalo de tempo de cada exposição à radiação UV nas exposições sucessivas (pico II).*



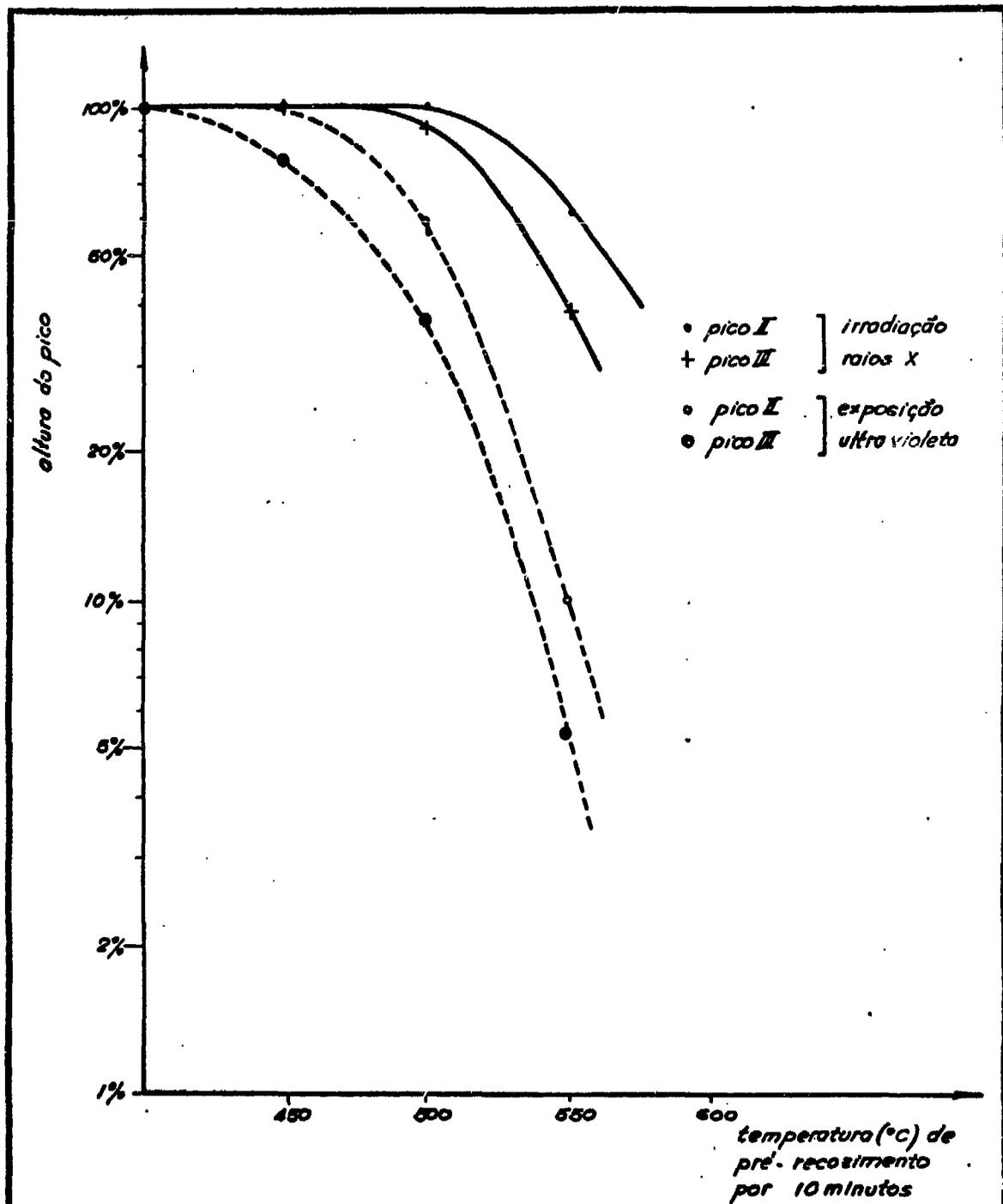
tão, um estudo comparativo da diminuição da sensibilidade da fluorita aos raios-X e à radiação UV. As amostras de fluorita verde virgem foram submetidas aos pré-recozimentos indicados na Tabela VI-2.

TABELA VI-2

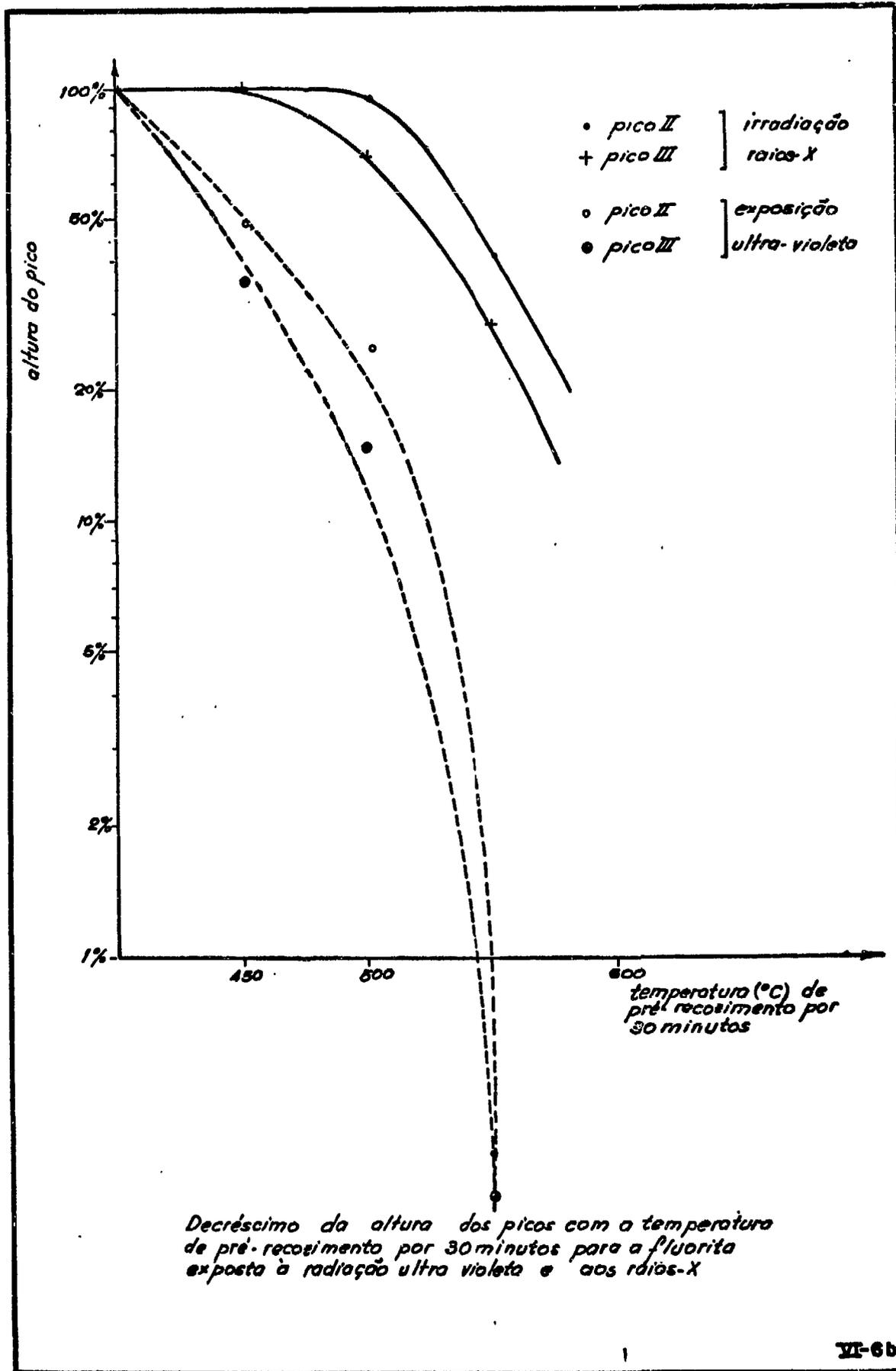
Temperatura (°C)	Tempo (minuto)
400	
450	
500	10;30
550	

A amostra correspondente a cada tratamento térmico foi dividida em duas partes. Uma delas foi irradiada com os raios-X com a exposição de 10 R e a outra foi exposta à radiação UV por 15 minutos. Os resultados experimentais podem ser vistos nas Figuras VI-6a e b. Nas ordenadas, estão as respostas relativas em percentagem, normalizadas para 400°C, e nas abscissas as temperaturas de pré-recozimento. As Figuras VI-6a e b correspondem respectivamente aos tempos de pré-recozimento de 10 e 30 minutos. Pode-se notar que o decréscimo da altura, tanto do pico II como do III, é sensivelmente maior para as respostas termoluminescentes induzidas pela radiação UV do que para as obtidas expondo-se aos raios-X. Este comportamento é ainda mais pronunciado para o tempo de pré-recozimento de 30 minutos. O decréscimo da sensibilidade aumenta ainda mais, quando se passa da temperatura de pré-recozimento de 500 para 550°C. O tempo de pré-recozimento também influi muito na sensibilidade da fluorita. Os decréscimos das alturas dos picos são muito maiores para pré-recozimento por 30 do que por 10 minutos, como se pode verificar comparando as duas figuras.

./.



*Decréscimo da altura dos picos I e II com a temperatura de pré-recosimento por 10 minutos para o fluorita exposto à radiação ultra-violeta e aos raios X*



e) - Efeito da Exposição Prêvia sobre a TL Induzida pela Radiação Ultra Violeta

Amostras de fluorita verde submetidas ao tratamento térmico padrão, expostas à radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  para a obtenção da curva de resposta termoluminescente à exposição, conforme a Figura V-1, após a leitura, foram individualmente recozidas a  $400^{\circ}\text{C}$  por 15 minutos. Parte das amostras irradiadas com as várias exposições, foi utilizada no estudo da sensibilização da fluorita (capítulo V-b). A parte restante foi exposta à radiação UV por 15 minutos individualmente.

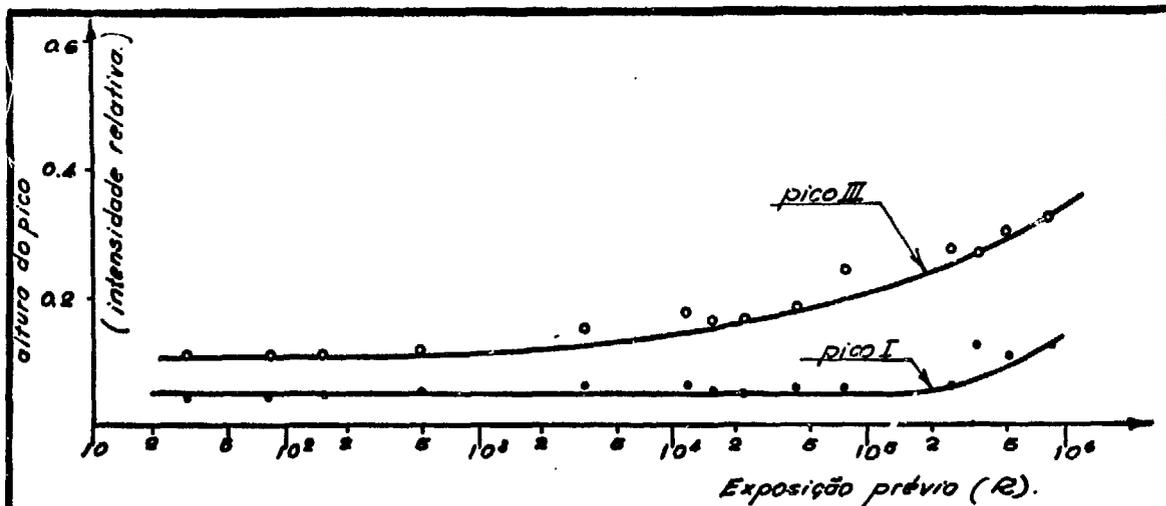
A Figura VI-7 representa o gráfico da altura do pico em função do logaritmo da exposição prévia. O aumento da altura do pico II se faz sentir somente para exposições prévias maiores do que  $10^5\text{R}$ , enquanto que o do pico III se faz sentir continuamente desde  $\sim 3 \times 10^3\text{R}$ .

Outro fato interessante a se notar é o deslocamento do pico III com a exposição prévia a partir de  $\sim 3 \times 10^3\text{R}$  para temperaturas maiores. O deslocamento máximo, que equivale a um aumento na temperatura de  $\sim 80^{\circ}\text{C}$ , é atingido a  $2 \times 10^5\text{R}$ , como se pode ver pela Figura VI-8a. Por outro lado, o pico II aparentemente não apresenta deslocamento conforme a Figura VI-8b.

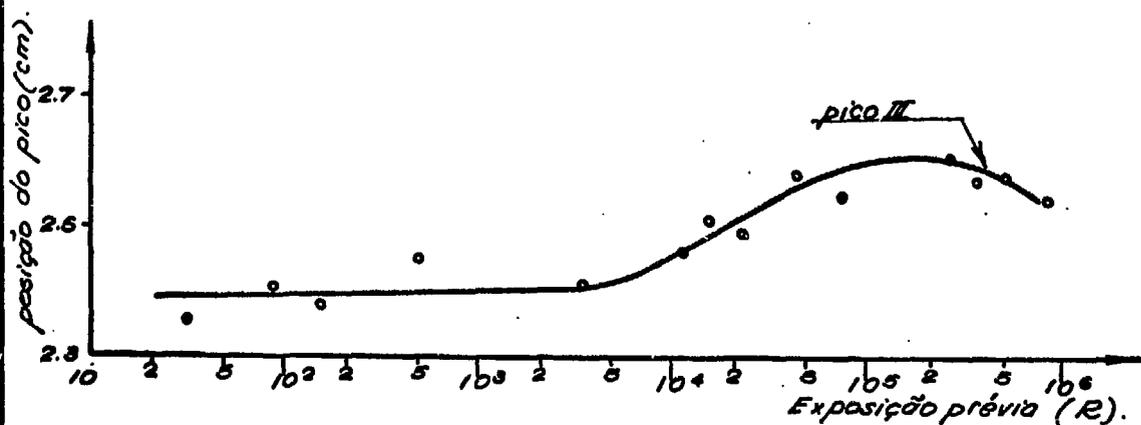
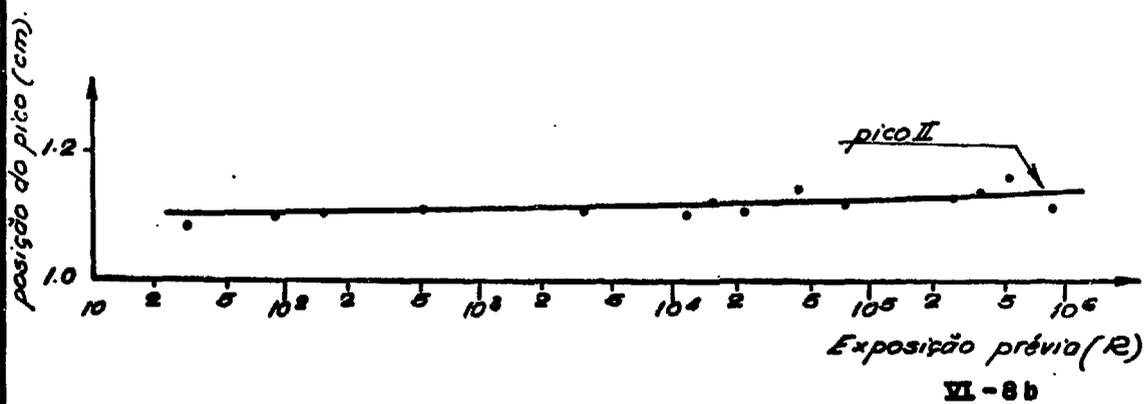
f) - Esvaziamento das Armadilhas Preenchidas pela Radiação Ultra Violeta

O fato da resposta termoluminescente induzida pela radiação UV em função do tempo de exposição (Figura VI-1) não apresentar linearidade para tempo de exposição maior do que  $\sim 6$  minutos, mas, ao contrário, uma sub-linearidade, saturação e decréscimo, parece indicar que a raia espectral de comprimento de onda igual a  $3650 \text{ \AA}$  (radiação UV

./.



Curvas da altura dos picos I e III para fluorita exposta à radiação ultra violeta em função da exposição prévia à radiação gama de <sup>137</sup>Cs.



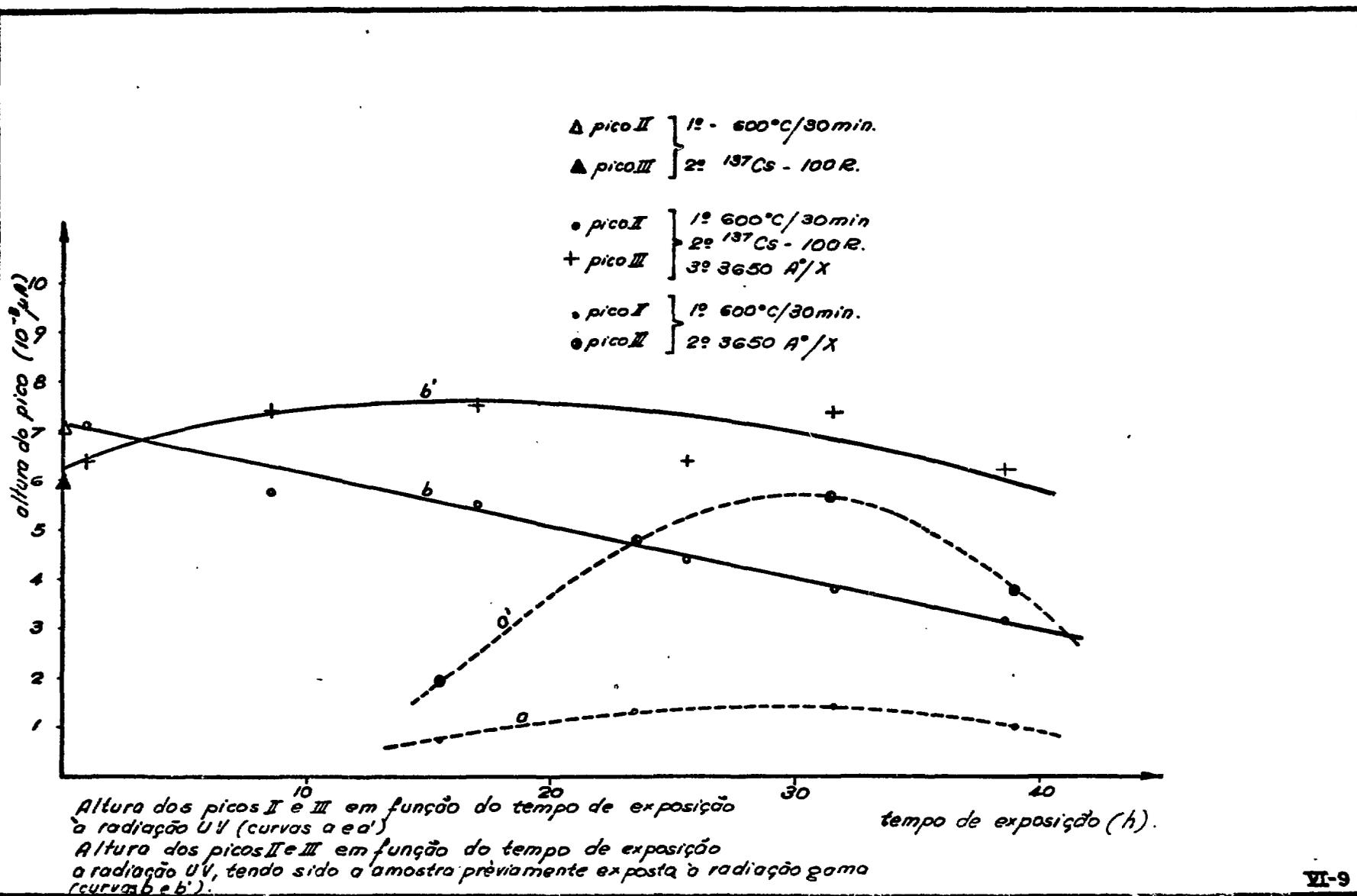
Curvas da posição dos picos II e III para a fluorita exposta à radiação ultra violeta em função da exposição prévia à radiação gama de <sup>137</sup>Cs.

empregada) não são de alguma forma, preenche as armadilhas mas também as esvazia.

Para se tornar observável o esvaziamento das armadilhas pela radiação UV, é preciso fazer com que o preenchimento simultâneo das mesmas, também pela radiação UV, seja relativamente menor que o primeiro processo.

A fluorita verde virgem foi, então, submetida a um pré-recozimento a 600°C por 30 minutos, diminuindo assim, a sensibilidade da amostra à radiação UV muito mais do que à radiação gama (capítulo VI-d). As armadilhas foram inicialmente preenchidas, irradiando-se parte da amostra com a radiação gama da fonte de  $^{137}\text{Cs}$  com a exposição de 100 R. A seguir, a fluorita foi exposta à radiação UV, por intervalos de tempo de 1 a 38,5 horas; os resultados obtidos estão na Figura VI-9. Embora tenha diminuído muito a sensibilidade da fluorita à radiação UV, é preciso, ainda, considerar o preenchimento por essa radiação. Então, o restante da amostra virgem pré-recozida a 600°C por 30 minutos foi exposta à radiação UV, desde 15,5 até 39,0 horas.

As respostas termoluminescentes obtidas, isto é, as alturas dos picos II e III em função do tempo de exposição à radiação UV, podem ser vistas na Figura VI-9 (curvas a e a'). Analisando-as, pode-se observar que a curva da resposta termoluminescente induzida pela radiação UV, recozendo-se inicialmente a fluorita virgem a 600°C por 30 minutos, é semelhante àquela mostrada na Figura VI-1. A diferença principal consiste na sensibilidade que é aproximadamente 100 vezes menor neste último caso. Entretanto, a resposta da amostra também recozida a 600°C por 30 minutos, mas irradiada com os raios gama com a exposição de 100 R e a seguir com a radiação UV, (curvas b e b') não corresponde à soma das



das exposições, que seria o caso se o esvaziamento, cuja razão é proporcional ao número de armadilhas preenchidas, não existisse. A altura do pico I, inicialmente decresce, e a do pico III, embora aumente um pouco no início, também decresce, mostrando ser o processo de esvaziamento o predominante. Esses decréscimos provam a suposição feita no início de que a radiação UV não só preenche, mas, também esvazia as armadilhas.

g) - Formulação Matemática para o Modelo da TL Induzida pela Radiação Ultra Violeta

Este modelo admite a existência de armadilhas profundas que uma vez preenchidas não são esvaziadas, nem por leitura normal, nem por recozimento a 400°C por tempos da ordem de 15 minutos. Expondo-se, porém, o fósforo à radiação UV, os elétrons são liberados dessas armadilhas e depois capturados pelas outras mais rasas. Sejam:

$N_{op}$  : número inicial de armadilhas profundas;

$N_p$  : número de armadilhas profundas que permanecem cheias após a exposição do fósforo à radiação UV por um tempo  $t$ ;

$\alpha_p$  : probabilidade de esvaziamento por unidade de tempo.

O esvaziamento da armadilha obedece à seguinte

lei:

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

que resolvendo dá:

$$N_p = N_{op} e^{-\alpha_p t} \quad (2)$$

./.

Admitindo que o preenchimento das armadilhas , que dão origem ao pico III (armadilhas III), é por transferência de elétrons de outras profundas que se esvaziam segundo a equação (2) e, levando em conta também o esvaziamento ótico simultâneo das armadilhas III, pode-se escrever que:

$$\frac{dN_{III}}{dt} = -\beta_{III} \frac{dN_p}{dt} (N_{FIII} - N_{III}) - \alpha_{III} N_{III} \quad (3)$$

onde:  $N_{III}$  = número de armadilhas III que são preenchidas quando o fósforo é exposto à radiação UV por um tempo  $t$ ;

$N_{FIII}$  = número máximo de armadilhas III disponíveis;

$\beta_{III}$  = probabilidade de preenchimento das armadilhas III por unidade de tempo;

$\alpha_{III}$  = probabilidade de esvaziamento das armadilhas III por unidade de tempo.

Substituindo as equações (1) e (2) em (3) vem:

$$\frac{dN_{III}}{dt} = \alpha_p \beta_{III} N_{op} N_{FIII} e^{-\alpha_p t} (\alpha_{III} + \alpha_p \beta_{III} N_{op} e^{-\alpha_p t}) N_{III} \quad (4)$$

Fazendo: 
$$\frac{dN'_{III}}{dt} = -(\alpha_{III} + \alpha_p \beta_{III} N_{op} e^{-\alpha_p t}) N'_{III} \quad (5)$$

que é a equação homogênea correspondente, com solução igual a:

$$N'_{III} = N_{oIII} e^{(-\alpha_{III} t + \beta_{III} N_{op} e^{-\alpha_p t})} \quad (6)$$

e escrevendo: 
$$\beta_N = \beta_{III} N_{op} \quad (7)$$

$$N_{III} = N'_{III} N''_{III} \quad (8)$$

obtem-se:

$$\frac{dN_{III}}{dt} = \beta_N N_{FIII} \alpha_p e^{-\alpha_p t} - (\alpha_{III} + \alpha_p \beta_N e^{-\alpha_p t}) N'_{III} N''_{III} \quad (9)$$

que juntamente com a equação (5), leva a concluir que:

$$N'_{III} \frac{dN''_{III}}{dt} = \beta_N N_{FIII} \alpha_p e^{-\alpha_p t} \quad (10)$$

Substituindo  $N'_{III}$  dada pela equação (6) na (10), vem:

$$\frac{dN''_{III}}{dt} = \beta_N \alpha_p \frac{N_{FIII}}{N_{OIII}} e^{(-\alpha_p t + \alpha_{III} t - \beta_N e^{-\alpha_p t})} \quad (11)$$

que integrado dá:

$$N''_{III} = \beta_N \alpha_p \frac{N_{FIII}}{N_{OIII}} \int_0^t e^{-(\alpha_p - \alpha_{III})t' - \beta_N e^{-\alpha_p t'}} dt' \quad (12)$$

Substituindo  $N'_{III}$  e  $N''_{III}$  respectivamente pelas equações (6) e (12) na (8) resulta:

$$N_{III} = \beta_N \alpha_p N_{FIII} e^{(-\alpha_{III} t + \beta_N e^{-\alpha_p t})} \int_0^t e^{-(\alpha_p - \alpha_{III})t' - \beta_N e^{-\alpha_p t'}} dt' \quad (13)$$

./.

A equação (13) descreve a curva da resposta termoluminescente (altura do pico III) induzida pela radiação UV em função do tempo de exposição.

Exposições Sucessivas à Radiação Ultra Violeta

Se as armadilhas I, II e III da fluorita estão vazias e as profundas cheias, expondo-se o fósforo à radiação UV por um tempo  $\Delta t$  haverá o preenchimento das primeiras. Fazendo-se a leitura do fósforo, as armadilhas I, II e III se esvaziam. A altura do pico III será dada segundo a equação (13) por:

$$N_{III,1} = \beta_N \alpha_p N_{FIII} e^{(-\alpha_{III} \Delta t + \beta_N e^{-\alpha_p \Delta t}) \Delta t} \int_0^{\Delta t} e^{+(\alpha_{III} - \alpha_p)t'} - \beta_N e^{-\alpha_p t'} dt'$$

em que  $\beta_N = \beta_{III} N_{op}$ .

Após um tempo  $\Delta t$  de exposição à radiação UV, as armadilhas profundas ficam com:

$$N_{I,p} = N_{op} e^{-\alpha_p \Delta t} \text{ elêtrons.}$$

Na segunda exposição à radiação UV, este número faz o papel de  $N_{op}$  e:

$$N_{III,2} = \beta_{III} N_{op} \alpha_p N_{FIII} e^{-\alpha_p \Delta t} e^{(-\alpha_{III} \Delta t + \beta_N e^{-2\alpha_p \Delta t}) \Delta t} \int_0^{\Delta t} e^{+(\alpha_{III} - \alpha_p)t'} - \beta_N e^{-\alpha_p t'} e^{-\alpha_p \Delta t} dt'$$

./.

Generalizando para a m-ésima exposição (sucessi

va) obtêm-se:

$$N_{III,m} = \beta_N \alpha_p N_{FIII} e^{-(m-1)\alpha_p \Delta t} (-\alpha_{III} \Delta t + \beta_N e^{-m\alpha_p \Delta t})$$

$$\cdot \int_0^{\Delta t} e^{+(\alpha_{III} - \alpha_p)t'} - \beta_N e^{-\alpha_p t'} e^{-(m-1)\alpha_p \Delta t} dt'$$

Se para  $m > M$ , e  $e^{-m\alpha_p \Delta t} \approx 0$ , então:

$$N_{III,m > M} \approx \beta_N \alpha_p N_{FIII} e^{-(m-1)\alpha_p \Delta t} (-\alpha_{III} \Delta t) \int_0^{\Delta t} e^{+(\alpha_{III} - \alpha_p)t'} dt'$$

$$N_{III,m > M} \approx \frac{\beta_N \alpha_p N_{FIII}}{\alpha_{III} - \alpha_p} e^{-(m-1)\alpha_p \Delta t} e^{-\alpha_{III} \Delta t} (e^{+(\alpha_{III} - \alpha_p) \Delta t} - 1)$$

Portanto:

$$\frac{N_{III,m}}{N_{III,m-1}} = e^{-\alpha_p \Delta t}$$

ou;

$$\ln \frac{N_{III,m}}{N_{III,m-1}} = -\alpha_p \Delta t$$

h) - Discussão e Conclusão

Os resultados obtidos neste capítulo podem ser explicados pelo modelo apresentado no Apêndice C. Segundo esse modelo, o tratamento térmico padrão a que foi submetida a fluorita verde virgem, isto é, o recozimento a 580°C por 10 minutos e a seguir a 400°C por 2 horas não esvaziou totalmente as armadilhas profundas preenchidas durante os anos geológicos. Então, quando é feita a exposição à radiação UV de comprimento de onda igual a 3650Å, os elétrons que permaneceram nessas armadilhas recebem energia suficiente para ser liberados e depois recapturados pelas outras que dão origem aos picos I, II, III', III e IV. A medida que estas armadilhas vão sendo preenchidas, ocorre também o processo de esvaziamento óptico, que é maior para o pico II do que para o pico III, fato este que a experiência descrita no item f deste capítulo pareceu indicar. Quando é feita a leitura do fósforo, os elétrons transferidos são liberados, fornecendo a curva de emissão.

Os gráficos da Figura VI-1 e 2 podem ser explicados por esse modelo da seguinte forma. A linearidade da resposta termoluminescente em função do tempo de exposição à radiação UV somente para tempos menores que 6 minutos, é devido ao fato de que, nessa região a razão de esvaziamento das armadilhas é muito menor que a de preenchimento das mesmas. Os picos de temperatura mais baixa atingem o máximo da curva em intervalos de tempo de exposição à radiação UV menores que para aqueles de temperatura mais alta, devido ao fato da razão de esvaziamento ser maior para eles. O decréscimo da curva ocorre quando a razão de esvaziamento das armadilhas preenchidas por transferência, torna-se maior que a de preenchimento. A Figura VI-2 parece tornar evidente o que acaba de ser exposto. Nela pode-se notar que as curvas relativas à altura dos pi-



é, portanto, mais rapidamente esvaziado.

O aumento da sensibilidade à radiação UV com a exposição prévia (Figura VI-7) também pode ser explicado, com base no fato de que essa exposição preenche todos os tipos de armadilhas. Nem a leitura normal, nem o recozimento a 400°C por 15 minutos esvaziam as armadilhas profundas. Quando a amostra é posteriormente exposta à radiação UV, o número de elétrons transferidos naturalmente será tanto maior quanto maior o número de elétrons armazenados nas armadilhas profundas, que por sua vez será tanto maior quanto maior for a exposição prévia.

Nenhuma evidência de preenchimento direto das armadilhas foi observado com a radiação UV na fluorita verde.

Embora tenha sido apresentada a formulação matemática para o modelo da TL induzida pela radiação UV e para o decaimento da sensibilidade a essa mesma radiação com as exposições sucessivas, não foi possível, em tempo, fazer o ajuste das curvas experimentais obtidas. A equação (13) do item g deste capítulo descreve perfeitamente a curva da resposta termoluminescente induzida pela radiação UV em função do tempo de exposição, isto é, linear para intervalos de exposição curtos, pois:

$$N_{III} \approx \beta_N \alpha_p N_{FIII} t ,$$

e, ainda mais, para  $t = 0$ ,  $N_{III} = 0$  e para  $t = \infty$ ,  $N_{III} = 0$ .

A dificuldade do ajuste está no número muito grande de parâmetros, não tendo sido possível determinar nenhum deles, nem com  $t = 0$ ,  $t = \infty$ , nem com o máximo da curva da equação (13). O ajuste teórico das curvas da Figura VI-1 está em andamento.

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSÕES FINAIS

A profundidade e o fator de frequência das armadilhas correspondentes aos picos I, II e III da fluorita verde foram calculados pelos modelos existentes. O modelo contínuo pareceu ser o mais apropriado nesse caso, pois as curvas calculadas segundo esse modelo ajustaram as do decaimento, bem como as do deslocamento dos picos com os tempos de pós-recozimento, a menos do deslocamento do pico I.

Os efeitos das temperaturas e dos tempos de recozimento pré- e pós-irradiação foram determinados. Ao que tudo indica, quanto maior for o tempo ou/e, a temperatura desses recozimentos mais é afetada a sensibilidade da fluorita.

Para a amostra da fluorita verde virgem pré-recozida a 580°C por 10 minutos e em seguida a 400°C por 2 horas, a curva da resposta termoluminescente em função da exposição apresentou uma supra-linearidade para o pico II e uma sub-linearidade para o pico III. Entretanto, a curva do pico III pode tornar-se supra-linear submetendo-se a fluorita virgem a um pré-recozimento a 600°C por tempo maior que 10 minutos.

./.

A sensibilização do pico II foi conseguida, irradiando-se a fluorita com uma exposição maior do que  $10^4 R$ , e recozendo-se a seguir a  $1750C$  que mantém intacto o pico III. Por outro lado, a sensibilização do pico III pôde ser obtida análogamente, efetuando-se o pós-recozimento intermediário a  $3000C$ , que ainda mantém as armadilhas profundas preenchidas.

Foi também apresentada uma formulação matemática para o modelo da TL induzida pela radiação UV e as várias experiências realizadas vieram confirmar o modelo acima referido, isto é, o preenchimento das armadilhas rasas por transferência de elétrons de outras profundas.

Entretanto, alguns fatos observados não puderam ser explicados como:

- i) - as oscilações sistemáticas observadas nas curvas, maiores que as explicadas por erros experimentais conhecidos;
- ii) - o deslocamento do pico III com exposições altas - (maior do que  $3 \times 10^3 R$ ) para temperaturas menores, e ao contrário para temperaturas maiores na experiência de sensibilização, embora o modelo contínuo<sup>(8)</sup> de armadilhas termoluminescentes explique os deslocamentos dos picos com os pós-recozimentos isotérmicos;
- iii) - a ocorrência do pico III', quando a fluorita é exposta à radiação UV e não aos raios-X ou gama.

Finalmente, os resultados apresentados permitem propôr a utilização da fluorita verde como dosímetro da radiação gama, X

./.

e ultra violeta. As curvas de calibração foram obtidas para a radiação gamma da fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , raios-X de 20 KeV efetivo e radiação UV de 3650 A. No caso da radiação UV, é necessário determinar ainda a intensidade da raia espectral empregada, o que não pôde ser feito, por não se dispor na ocasião de, de um radiômetro.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A interpretação dos fatos observados neste trabalho, mas que não puderam ser explicados como:

- i) - as oscilações nas curvas maiores que os explicados por erros experimentais conhecidos;
- ii) - os deslocamentos do pico III com exposições altas, com irradiação teste (sensibilização) em função da exposição prévia;
- iii) - a ocorrência do pico III', quando a fluorita é exposta à radiação UV e não aos raios-X ou gama, farão parte dos planos para futuros trabalhos, juntamente com as seguintes sugestões:
  - 1) - continuar os estudos dos efeitos de pré e pós-recozimento no vácuo, na atmosfera de nitrogênio e argônio;
  - 2) - examinar sistematicamente os efeitos dos tempos e das temperaturas do recozimento intermediário na sensibilização dos picos;
  - 3) - investigar os efeitos de outros comprimentos de onda na TL induzida pela luz, o que será possível com um monocromador já encomendado;
  - 4) - ajustar as curvas experimentais com o modelo matemático proposto da TL induzida pela luz;
  - 5) - efetuar medidas de absorção ótica para estabelecer a relação entre os centros de cor e os de TL;

./.

- 6) - medir a fotocondutividade de monocristais pré-recozidos e irradiados e investigar a correlação entre as correntes medidas e as curvas de emissão termoluminescente;
- 7) - investigar os efeitos de algumas impurezas, difundindo-as no cristal, nas curvas de emissão.

APÊNDICE A

a) - Modêlo de Randall e Wilkins <sup>(20)</sup>

Segundo o modêlo de TL de Randall e Wilkins, ca da pico na curva de emissão estã relacionado com uma armadilha com profundidade  $E$  e fator constante  $s$ . Segundo Mott & Gurney <sup>(21)</sup>, considerando-se a armadilha como um potencial de poço quadrado,  $s$  expressa o produto da frequência dos choques dos elétrons com as paredes do poço pelo coeficiente de refletividade do poço. Desta forma, é razoável a suposição de que  $s$  é da mesma ordem de grandeza da frequência de vibração da rede cristalina ( $10^8 \sim 10^{13} \text{ seg}^{-1}$ ). Desde que os elétrons têm uma distribuição maxwelliana de energia térmica, a probabilidade  $p$  de escape por unidade de tempo de um elétron capturado numa armadilha com profundidade  $E$ , a temperatura  $T_a$  (K) é:

$$p = s \exp(-E/kT_a) \quad (A-1)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann.

Seja  $n$  o número de elétrons armazenados nas armadilhas num certo tempo  $t_a$ . Postulando que o número de elétrons que se libertam de suas armadilhas independe do número de centros (cinética de la ordem), a razão de esvaziamento dessas armadilhas é dada por:

./.

$$\frac{dn}{dt} = -np = -ns \exp(-E/kT_a) \quad (A-2)$$

ou

$$\frac{dn}{n} = -s \exp(-E/kT_a) dt \quad (A-3)$$

dessa forma,

$$n = n_0 \exp(-st_a \exp(-E/kT_a)) \quad (A-4)$$

onde  $n_0$  é o número de elétrons capturados a  $t_a = 0$ .

A altura de um pico da curva de emissão obtida numa leitura termoluminescente é proporcional ao número  $n$  de elétrons armazenados nas armadilhas. Considerando-se agora, um recozimento isotérmico a temperatura  $T_a$ , o número de elétrons que permanecem capturados nas armadilhas com profundidade  $E$ , após um tempo  $t_a$  é dado por (A-4). Portanto, o logaritmo da altura do pico em função de  $t_a$  deve ser uma reta. Normaliza-se a altura do pico para  $t_a = 0$ .

A equação (A-4) pode ser escrita na seguinte forma:

$$-\frac{\ln n/n_0}{t_a} = s \exp(-E/kT_a) \quad (A-5)$$

em que o 1º membro é conhecido, e  $s$  é o coeficiente angular da reta obtida do gráfico do  $\log n/n_0$  em função de  $t_a$ , multiplicado por  $\ln 10$ .

./.

Representando grãficamente  $\log \left( \frac{\ln n/n_0}{t_a} \right)$  em função de  $T_a^{-1}$ , deve-se obter uma reta de coeficiente angular  $- ((E/k) \log_{10} e)$ , donde a possibilidade de se determinar E e s.

Entretanto, resultados experimentais mostram que o decaimento de alguns picos não segue o modelo de Randall e Wilkins, e dois outros modelos que serão apresentados a seguir, foram, então propostos.

b) - Modelo de Dois Picos (8)

Este modelo propõe a existência de duas armadilhas de profundidades  $E_1$  e  $E_2$  bem próximas, com um comportamento individual previsto pelo modelo de Randall e Wilkins. Desta forma, as duas armadilhas dariam dois picos de emissão, de cuja superposição resultaria o pico observado.

Foi postulado que as probabilidades por unidade de tempo, de ejeção do elétron das suas armadilhas são dadas por:

$$p_1(T) = s \exp(-E_1/kT) \text{ e } p_2(T) = s \exp(-E_2/kT) \quad (A-6)$$

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

Procedendo da mesma forma que Randall e Wilkins, as razões de esvaziamento serão dadas por:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 p_1 \quad \text{e} \quad \frac{dn_2}{dt} = -n_2 p_2 \quad (A-7)$$

./.

A intensidade de luminescência sendo proporcional à razão de esvaziamento dos elétrons de suas armadilhas, para a cinética de primeira ordem,

$$I = -c \frac{dn}{dt} \quad (A-8)$$

onde a constante  $c$  foi tomada igual à unidade.

No processo de leitura do cristal, ele é aquecido de  $T_0$  a  $T$ , tal que sua temperatura agora varia com o tempo, de acordo com a relação:

$$dT = \beta dt \quad (A-9)$$

onde  $\beta$  é chamado razão de aquecimento.

Nesse modelo, a intensidade de luminescência é determinada pela soma das razões de esvaziamento dos elétrons de suas respectivas armadilhas. A intensidade da curva de emissão será dada pela relação:

$$I(T) = n_{01} s \exp(-A_1) + n_{02} s \exp(-A_2) \quad (A-10)$$

onde

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

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

./.

c) - Modelo Contínuo<sup>(8)</sup>

O modelo contínuo foi desenvolvido com base no modelo de Randall e Wilkins, supondo uma distribuição gaussiana em energias das armadilhas com valor médio  $E_0$ .

Tomando um elemento  $dN$  de armadilhas tem-se -  
que:

$$n(E, t_a) = \frac{dN}{dE} \text{ e } n(E, 0) = \frac{dN_0}{dE} \quad (\text{A-11})$$

onde:

$dN$  = é o número de elétrons que permaneceram armazenados nas armadilhas com energia  $dE$  após um recozimento à temperatura  $T_a$  por um intervalo de tempo  $t_a$ ;

$n(E, 0)$  = foi postulado como apresentando uma distribuição gaussiana de energias em torno de um valor médio  $E_0$  e com meia largura  $\sigma$  na altura dos pontos de inflexão.

A razão de esvaziamento das armadilhas pode ser escrita:

$$\frac{d(dN)}{dt} = -dN s \exp(-E/kT_a) \quad (\text{A-12})$$

Após um recozimento isotérmico durante um tempo  $t_a$  à temperatura  $T_a$ , tem-se uma distribuição no número de armadilhas dada pela integração com respeito ao tempo da relação acima. Assim,

$$dN = dN_0 \exp(-s t_a \exp(-E/kT_a)) \quad (\text{A-13})$$

./.

A distribuição total de armadilhas é obtida integrando em energia a equação (A-13):

$$N(E, t_a) = \int dN = \int n(E, 0) \exp(-st_a \exp(-E/kT_a)) dE \quad (A-14)$$

onde

$$n(E, 0) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (A-15)$$

e  $N_0$  é o número inicial de armadilhas. Portanto:

$$N(E, t_a) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{E_1}^{E_2} \exp\left[-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2} - s t_a \exp(-E/kT_a)\right] dE \quad (A-16)$$

Usando um procedimento análogo ao que deu origem à (A-10) tem-se que:

$$I(T) = \frac{N_0 s}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{E_1}^{E_2} \exp\left[\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2} - s t_a \exp(-E/kT_a) - E/kT_a - s \int_{T_0}^T \frac{\exp(-E/kT) dT}{\beta(T)}\right] dE \quad (A-17)$$

APÊNDICE B.

a) - Modelo de Criação de Armadilhas<sup>(14)</sup>

Este modelo admite a criação de armadilhas pela radiação e um limite máximo no número delas.

Os parâmetros básicos propostos são:

- N = número de armadilhas existentes para qualquer exposição R;
- L = número de armadilhas preenchidas para qualquer exposição R;
- $N_0$  = número inicial de armadilhas;
- $N_F$  = número máximo de armadilhas possíveis;
- $\alpha$  = constante de probabilidade para a criação de armadilhas;
- $\beta$  = constante de probabilidade para o preenchimento de armadilhas.

O modelo assume que a TL é proporcional a L.

Se a criação e o preenchimento de armadilhas obedecem a uma lei exponencial, valem as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dN}{dR} = \alpha(N_F - N) \quad (B-1)$$

$$\frac{dL}{dR} = \beta(N - L) \quad (B-2)$$

./.

As soluções dessas equações são:

$$N = N_0 e^{-\alpha R} + N_F (1 - e^{-\alpha R}); \quad (B-3)$$

$$L = \frac{N_0 \beta}{\alpha - \beta} (e^{-\beta R} - e^{-\alpha R}) + \frac{N_F}{\alpha - \beta} \left[ \alpha (1 - e^{-\beta R}) - \beta (1 - e^{-\alpha R}) \right] \quad (B-4)$$

A equação (B-4) apresenta uma simetria com relação a  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $N_0$ . Em particular, a substituição de  $\alpha$  por  $\beta$ ,  $\beta$  por  $\alpha$  e  $N_0$  por  $N_0 (\beta/\alpha)$  na equação (B-4), deixa-a intacta.

Este modelo prevê também o seguinte fato: se, após a irradiação com exposição  $R$ , a termoluminescência armazenada é removida sem destruir quaisquer das armadilhas criadas, a resposta termoluminescente a uma posterior irradiação será aumentada por um fator  $N/N_0$  que é chamado fator de sensibilidade.

O problema da ambiguidade das soluções pode ser resolvido, fazendo-se um teste de auto-consistência ao ajustar os resultados experimentais da curva de sensibilidade em função da exposição prévia com o auxílio da equação (B-3).

b) - Modelo de Armadilhas de Competição <sup>(15)</sup>

Este modelo assume a existência de armadilhas de competição que possuem uma seção de choque de captura de elétrons grande comparada com a de outras armadilhas, mas uma concentração bem menor que as dessas. Quando o fósforo é irradiado com exposições baixas, uma boa parte dos elétrons é capturada pelas armadilhas de competição. A medida-

que a exposição vai aumentando, a competição começa a diminuir porque as armadilhas de competição que são em número menor ficam preenchidas rapidamente; mais elétrons tornam-se assim disponíveis para as outras armadilhas, e dão origem a supra-linearidade dos picos que lhes correspondem.

A formulação matemática desse modelo é dada a seguir.

Sejam:  $N(R)$  = número de elétrons produzidos por uma exposição  $R$ , que são capturados por qualquer armadilha;  
 $N_0$  = número máximo de armadilhas a serem preenchidas;  
 $\beta$  = probabilidade de criação de um elétron que será capturado.

Assumindo que a taxa de captura do elétron é proporcional ao número de armadilhas vazias, pode-se escrever que:

$$\frac{dN(R)}{dR} = \beta(N_0 - N(R)) \quad (B-5)$$

que resolvida dá:

$$N(R) = N_0 (1 - e^{-\beta R}) \quad (B-6)$$

Assumindo que o número de armadilhas não de competição preenchidas afeta pouco sobre o preenchimento das de competição e sendo:

$N_c(R)$  = número de elétrons capturados por armadilhas de competição após uma exposição  $R$ ;  
 $N_{oc}$  = número máximo de armadilhas de competição;  
 $\alpha$  = probabilidade de preenchimento de uma armadilha de competição.

Pode-se escrever:

$$\frac{dN_c(R)}{dR} = \alpha(N_{oc} - N_c(R)) \quad (B-7)$$

que integrado dá:

$$N_c(R) = N_{oc}(1 - e^{-\alpha R}) \quad (B-8)$$

A diferença  $N_D$  entre as equações (B-6) e (B-8) dá o número de armadilhas não de competição preenchidas e é proporcional à termoluminescência:

$$N_D = N_o(1 - e^{-\beta R}) - N_{oc}(1 - e^{-\alpha R}) \quad (B-9)$$

O fator de sensibilidade neste modelo, para qualquer exposição prévia e para uma exposição teste de 100R é:

$$\frac{S}{S_o} = \frac{N_o(1 - e^{-100\beta}) - N_{oc}e^{-\alpha R}(1 - e^{-100\alpha})}{N_o(1 - e^{-100\beta}) - N_{oc}(1 - e^{-100\alpha})} \quad (B-10)$$

que pode ser aproximada para:

$$\frac{S}{S_o} = 1 + \frac{\alpha N_{oc}(1 - e^{-\alpha R})}{\beta N_o - \alpha N_{oc}} \quad (B-11)$$

Os autores propuseram este modelo para ajustar as curvas supra-lineares de resposta à exposição, sem, contudo, terem observado experimentalmente as armadilhas de competição.

APÊNDICE C

a) - Modelo Qualitativo da TL Induzida pela Luz<sup>(17)</sup>

O modelo qualitativo apresentado pelo grupo do Cameron para a TL induzida pela luz é descrito a seguir. O fluoreto de cálcio natural, inicialmente irradiado com a radiação gama, a seguir pós-recozida a 400°C por um tempo curto e finalmente exposto a luz, apresenta uma curva de emissão, que pode resultar da suposição dos três processos:

- 1) - preenchimento das armadilhas rasas por transferência de portadores de carga, de armadilhas profundas com relação a banda de condução. Isto é, as armadilhas em geral, são preenchidas quando o fósforo é irradiado com a radiação gama e somente as rasas são esvaziadas quando a amostra é pós-recozida a 400°C. Quando a amostra é exposta a luz, os portadores de carga, das armadilhas profundas recebem energia suficiente para serem liberados e depois capturados pelas rasas;
- 2) - esvaziamento ótica das armadilhas rasas;
- 3) - preenchimento direto das armadilhas pela luz.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Spurný, Z., - "Thermoluminescence Dosimetry" - Atomic Energy Review 3, 61 (1965);
- (2) - Daniels, F. and Hecklesberg, L., - Final Report to the U.S.A.E.C. , Contract No. AT-(11-1) - 27 (1951).
- (3) - Cameron, J.R., Suntharalingan, N. and Kenney, G.N. - "Thermoluminescent Dosimetry" - The Univ. of Wisconsin Press, (1968).
- (4) - Cameron, J.R., Daniels, F., Johnson, N., Kenney, G. - "Radiation Dosimetry Utilizing Thermoluminescence of Lithium Fluoride" - Science 134, 33 (1961).
- (5) - Schayès, R.S., Brooke, C., Kozlowitz, I. and Lheureux, M. - "Thermoluminescent Properties of Natural Calcium Fluoride" - Luminescence-Dosimetry. Proc. Int. Conf. Stanford, 1965. AEC Symp. Ser. vol 8 CONF 650637.
- (6) - Brooke, C. and Schayès, R. - "Recent Developments on Thermoluminescent Dosimetry: Extensions in the range of applications" - Solid State and Chemical Radiations in Medicine and Biology. Proc. Int. Conf., Vienna 1966, IAEA.
- (7) - Deus, S.F. e Watanabe, S. - "Dependência da Sensibilidade dos Filmes Dosimétricos 555 e 834 da Dupont, LiF, Fluorita 80 ppm e Vidros Radiofotoluminescentes com a Energia da Radiação" - Comunicação apresentada a XXI Reunião Anual da SBPC - Julho de 1969.
- (8) - Morato, S.P. - "Modelo Contínuo para Armadilhas Termoluminescentes" - Tese de Mestrado - U.S.P. - 1970.

- (9) - Fleming, S.J., "Development and Application of Calcium Fluoride for Evaluation of Dosage within a Radioactive Powder Matrix" - Proc. Int. Conf. on Luminescence Dosimetry - Gatlinburg, 464, 1969.
- (10) - Zimmerman, D.W., Rhyner, C.D. and Cameron, J.R. - "Thermal Annealing Effects on the Thermoluminescence of Lithium Fluoride" - Luminescence Dosimetry. Proc. Int. Conf. Stanford, 1965. AEC Symp. Ser. vol 8, CONF 650637.
- (11) - Marrone, M.U. and Attix, F.H. - "Damage Effects in  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  and  $\text{LiF}$  Thermoluminescent Dosimeters" - Health Physics 10, 431, 1964.
- (12) - Schulman, J.H., Kirk, R.D. and West, E.J. - "Use of Lithium Borate for Thermoluminescent Dosimetry" - Luminescence Dosimetry. Proc. Int. Conf. Stanford, 1965. AEC Symp. Ser. vol 8 CONF 650637.
- (13) - Watanabe, S. - "Propriedades de Termoluminescência do  $\text{LiF}:\text{Mg}$ " - Tese de Livre Docência - U.S.P. - 1969.
- (14) - Cameron, J.R., Zimmerman, D.W. and Bland, R.W. - "Thermoluminescence vs. Roentgens in Lithium Fluoride: a Proposed Mathematical Model" - Luminescence Dosimetry. Proc. Int. Conf. Stanford, 1965. AEC Symp. Ser. vol 8 CONF 650637.
- (15) - Cameron, J.R., Suntharalingan, N., Wilson, C.R. and Watanabe, S. - "Supralinearity of Thermoluminescent Phosphors" - Luminescence Dosimetry. Proc. Int. Conf. Gatlinburg, 322, 1969.
- (16) - Cameron, J.R. and Zimmerman, D.W., 1966 - "Modifications of the Mathematical Model Reported in C00-1105-102". Rept. C00-1105-113, - Pt.1, USAEC.
- (17) - Wilson, C.R., Lin, F.M. and Cameron, J.R. - "Preliminary Investigation in the Use of Thermoluminescence for Ultraviolet Dosimetry" - (TID:- 24640) 47383 Annual Progress Report on TL Dosimetry. July 15 1967 C00-1105 - 136.

- (18) - Puite, J.K. - "The Effect of Ultraviolet Exposure on Thermoluminescent  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ " - International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1968, vol. 18, 397.
- (19) - Sunta, C.M. - "Optically Produced Thermoluminescence Glow Peaks in Fluoride" - Phys. Stat. Sol. 37, K 81, 1970.
- (20) - Randall, J.T. and Wilkins, M.H.F. - "Phosphorescence and Electron-Traps" - Proc. Roy. Soc. (A) - 184, 366 e 390 (1945).
- (21) - Mott, N.F., and Gurney, R.W. - "Electronic Process in Ionic Crystals" - Dover Publications, Inc. 1964.

