

INIS-uf--1110

João Zanetic.

**DEPENDÊNCIA DA RESPOSTA TERMOLUMINESCENTE
COM A TAXA DE EXPOSIÇÃO.**

**TESE APRESENTADA AO INSTITUTO
DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS.**

SÃO PAULO, 1972

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.

JOÃO ZANETIC

DEPENDÊNCIA DA RESPOSTA TERMOLUMINESCENTE

COM A TAXA DE EXPOSIÇÃO

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de "Mestre em Ciências"

Orientador:

Prof. Dr. Shiguo Watanabe

- São Paulo -

1972

Agradecemos ao Professor Dr. Shiguo Watanabe pela eficiente orientação e pelo interesse com que acompanhou o desenvolvimento de nosso trabalho.

AGRADECEMOS AINDA:

Ao Professor Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, por ter autorizado a realização deste trabalho na Divisão de Física do Estado Sólido.

Ao Dr. Michael Ray Mayhugh pelas proveitosas discussões no decorrer da redação.

À colega Ana Regina Blak pelo indispensável auxílio prestado em algumas etapas do trabalho.

A Vera Lucia Carrara Zanetic, pela leitura e correção do manuscrito.

Ao Setor de Matemática Aplicada do Instituto de Física da USP, pelo processamento dos programas.

A Marilene Fernandes, que datilografou.

Ao pessoal da Gráfica do I.E.A., que imprimiu.

RESUMO

Estuda-se neste trabalho alguns aspectos relacionados com a emissão termoluminescente, induzida por radiação, dos cristais: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ e $\text{CaF}_2:\text{natural}$ (espécie amarela). Foi dada maior ênfase ao estudo de picos de emissão de temperatura baixa (-85°C no $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ e 120°C no $\text{CaF}_2:\text{natural}$). A resposta TL do pico do borato de lítio apresenta forte dependência com a taxa de exposição, o que nos levou a efetuar uma modificação no modelo de criação de armadilhas, levando em consideração a probabilidade de escape (por unidade de tempo) do elétron da armadilha. Com essa modificação o modelo deu bom ajuste com uma curva de resposta TL em função da taxa de exposição. O pico do $\text{CaF}_2:\text{natural}$ apresenta, além da dependência com a taxa de exposição, supralinearidade da resposta TL. Este comportamento foi também analisado por meio do modelo modificado. Como esse pico de emissão apresenta também o fenômeno de deslocamento para temperaturas mais elevadas durante seu decaimento à temperatura ambiente, foi aplicado o modelo de distribuição contínua de energia das armadilhas, que possibilitou o cálculo da energia E_0 e do fator de frequência s , tendo-se obtido um bom ajuste tanto para o decaimento do pico como também para o deslocamento do mesmo.

Foi ainda constatada experimentalmente a existência de uma nova característica da emissão TL do $\text{CaF}_2:\text{natural}$, ou seja, deslocamento do pico para temperaturas mais elevadas em função do aumento da taxa de exposição.

Resultados preliminares obtidos com duas amostras de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, por nós preparadas, mostram um aumento da separação entre os picos de emissão em função do aumento da concentração de impureza adicionada.

ABSTRACT

This work concerns radiation induced thermoluminescent emission of the crystals: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ and CaF_2 :natural (yellow specimen), with particular attention given to the study of the low temperature glow peaks (-85°C in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ and -120°C in CaF_2 : natural). The response of the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ peak depends strongly on the exposure rate. Because of this we have modified the well known creation of traps model by including an escape probability per time for the trapped electron. With this modification the model fits the observed TL response as a function of exposure rate. The 120°C glow peak in CaF_2 also depends on the exposure rate, but unlike $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ responds supralinearly in the region of interest. This behavior was also analysed successfully with the modified model. Another observation is that as the CaF_2 peak fades at room temperature, its position shifts to higher temperatures. As a result of this observation we applied a model that supposes a continuous distribution of trapping levels. With this model we calculated the energy E_0 and the frequency factor s given good agreement with the decay of the glow peak as too with his shift.

Also a new experimental aspect of the TL emission of the CaF_2 glow peak was observed: shift of the peak's position to higher temperatures as the exposure rate increases.

Measurements on two different $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ samples indicate that an observed increase in peak separation results from increasing the Mn concentration.

INDICE

	página
CAPÍTULO I - TERMOLUMINESCÊNCIA	
1. INTRODUÇÃO	1
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A TERMOLUMINESCÊNCIA	3
3. CURVA DE EMISSÃO TL	5
4. CINÉTICA ENVOLVIDA NA TL	6
5. EMISSÃO TL VERSUS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ..	8
CAPÍTULO II - ALGUNS MODELOS TEÓRICOS DA EMISSÃO TL	
1. INTRODUÇÃO	10
2. MODELO DE RANDALL E WILKINS	11
3. MODELO DE DUAS ENERGIAS E MODELO CONTÍNUO	13
4. TRABALHO DE HALPERIN - BRANER	15
5. MODELO DE CRIAÇÃO DE ARMADILHAS	20
CAPÍTULO III - DEPENDÊNCIA DA RESPOSTA TL COM A EXPOSIÇÃO E COM A TAXA DE EXPOSIÇÃO	
1. INTRODUÇÃO	22
2. MODELO DE CRIAÇÃO DE ARMADILHAS	23
3. MODELO DE CRIAÇÃO DE ARMADILHAS MODIFICADO	25
4. CONSIDERAÇÕES SUPLEMENTARES	27
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	
1. MEDIDA DE EMISSÃO TL	29
2. MONTAGEM EXPERIMENTAL	30
3. MATERIAIS UTILIZADOS	32
4. MÉTODOS DE IRRADIAÇÃO	35
5. ERROS EXPERIMENTAIS	36
CAPÍTULO V - EXPERIÊNCIAS REALIZADAS E RESULTADOS	
1. INTRODUÇÃO	38

	página
2. BORATO DE LÍTIO : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$	39
3. FLUORITA AMARELA : $\text{CaF}_2:\text{NATURAL}$	44
 CAPÍTULO VI - APLICAÇÃO DOS MODELOS AOS RESULTADOS	
1. INTRODUÇÃO	54
2. MODELO DE CRIAÇÃO DE ARMADILHAS MODIFICA DO	54
3. MODELO CONTÍNUO	59
4. MODELO DE HALPERIN E BRANNER	61
 CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES FINAIS	
1. SÓBRE A APLICAÇÃO DOS MODELOS	65
2. SÓBRE O COMPORTAMENTO DO PICO 1 DA FLUO- RITA AMARELA	66
 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	70
 APÊNDICE A - Uma observação sôbre o modelo de criação de armadilhas modificado	72
 APÊNDICE B - Preparação do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ termoluminescente com diferentes concentrações de impurezas..	74
 BIBLIOGRAFIA -	79

CAPÍTULO I

TERMOLUMINESCÊNCIA

1. INTRODUÇÃO

Luminescência é a emissão de luz por um determinado material (sólido, líquido ou gasoso), quando submetido a algum tipo de excitação externa. Essa excitação pode ser, para darmos alguns exemplos:

- a) mecânica, quando a emissão de luz associada é denominada triboluminescência; é o caso que ocorre, por exemplo, quando o açúcar é moído num almofariz;
- b) radiativa, isto é, gerada por radiação de alta energia; neste caso temos a radioluminescência; a excitação pode ser devida a raios-X, raios- γ , partículas α ou β , produtos de fissão, etc.;
- c) produzida por absorção de luz, em geral ultravioleta; o tipo de emissão associada a essa excitação é conhecida por fotoïuminescência e, se depende de uma irradiação anterior, é denominada radiofotoluminescência;
- d) térmica, isto é, quando o material é submetido a aquecimentos que estejam bem abaixo de sua incandescência; neste caso temos a termoluminescência.

Existem ainda muitos outros tipos de excitações possíveis

e, portanto, outras espécies de luminescência.

Segundo Curie (1962) a luminescência pode ainda ser subdividida, em função do mecanismo envolvido ou do tempo decorrido entre a excitação e a correspondente emissão. Se o sistema emissor é levado, por excitação, do estado fundamental f para um estado excitado e e, retorna daí espontaneamente para o estado fundamental com emissão de luz, temos o fenômeno da fluorescência. Neste caso, o tempo de vida do estado excitado (tempo decorrido entre a excitação e a emissão) é da ordem de 10^{-8} a 10^{-5} segundo. O esquema, em nível de energia, correspondente a este mecanismo é mostrado na Figura I-1a.

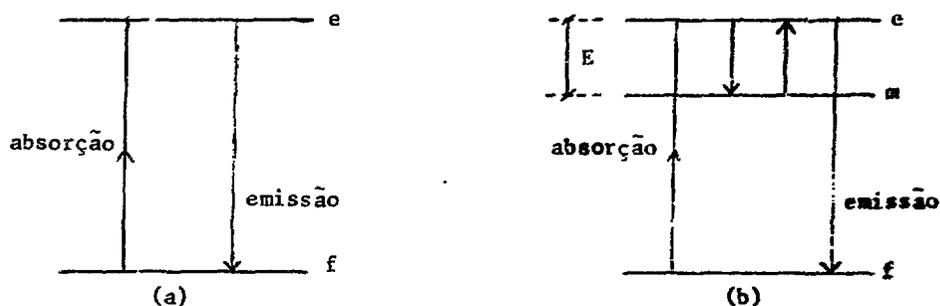


Figura I-1

Se o sistema emissor é levado, por excitação para o estado excitado e e sofrer uma transição para um estado metaestável m , de onde, recebendo uma energia E , volta para o estado e e daí, finalmente, para o estado f , com emissão de luz, temos o fenômeno da fosforescência. O tempo de vida neste caso é superior a 10^{-1} do segundo. O esquema correspondente é mostrado na Figura I-1b.

No intervalo entre 10^{-1} e 10^{-5} do segundo é difícil decidir entre uma fluorescência longa ou uma fosforescência curta.

Outra característica desses dois fenômenos é que o decai-

mento da fluorescência independe da temperatura (ou praticamente independe), enquanto que a fosforescência é dependente da temperatura, dependência esta determinada pela relação de Boltzmann.

Em geral, a termoluminescência está associada à fosforescência, pois os fósforos termoluminescentes sempre apresentam níveis metaestáveis na banda proibida.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A TERMOLUMINESCÊNCIA

Do que foi dito acima podemos concluir o seguinte: quando um fósforo (composto luminescente) é aquecido a uma temperatura abaixo de seu ponto de incandescência, podemos, eventualmente, observar emissão de luz.

Esse fenômeno tem sido observado há séculos. Ele foi citado pela primeira vez em 1663, por Boyle. Pouco antes da descoberta da radioatividade, Becquerel, observou o aparecimento de termoluminescência em fluorita, quando irradiada por radium.

Embora seja um fenômeno conhecido há tanto tempo, apenas nestes últimos dez anos é que a termoluminescência tem merecido a atenção de um grande número de cientistas.

Passamos agora a descrever alguns aspectos relacionados com este fenômeno.

Quase todos os halogenetos alcalinos apresentam emissão TL. Porém, estruturas semi-ordenadas, como por exemplo o vidro, também podem apresentar tal fenômeno. Todos esses materiais apresentam em sua estrutura alguma imperfeição. No caso da estrutura ser cristalina, essas imperfeições podem ser: impurezas químicas adicionais, vacâncias, átomos intersticiais ou deslocamentos. A emissão TL está intimamente ligada a essas imperfeições.

Assim é que, se um fósforo TL é exposto a uma radiação

ionizante, alguns elétrons são liberados da banda de valência, atingindo a banda de condução; na banda de valência ficam lacunas correspondentes à saída desses elétrons. Tanto os elétrons liberados quanto as lacunas vagueiam pelo cristal. Se não sofrerem recombinação, esses entes portadores de carga são capturados em estados metaestáveis, constituídos nas citadas imperfeições. Nos fósforos por nós estudados essas imperfeições sempre são relacionadas com impurezas químicas adicionais, como por exemplo o manganês no borato de lítio.

Esses estados metaestáveis, que aparecem também na fosforescência, são designados por armadilhas de elétrons (ou de lacunas). A Figura I-2, mostra uma representação esquemática do processo acima descrito.

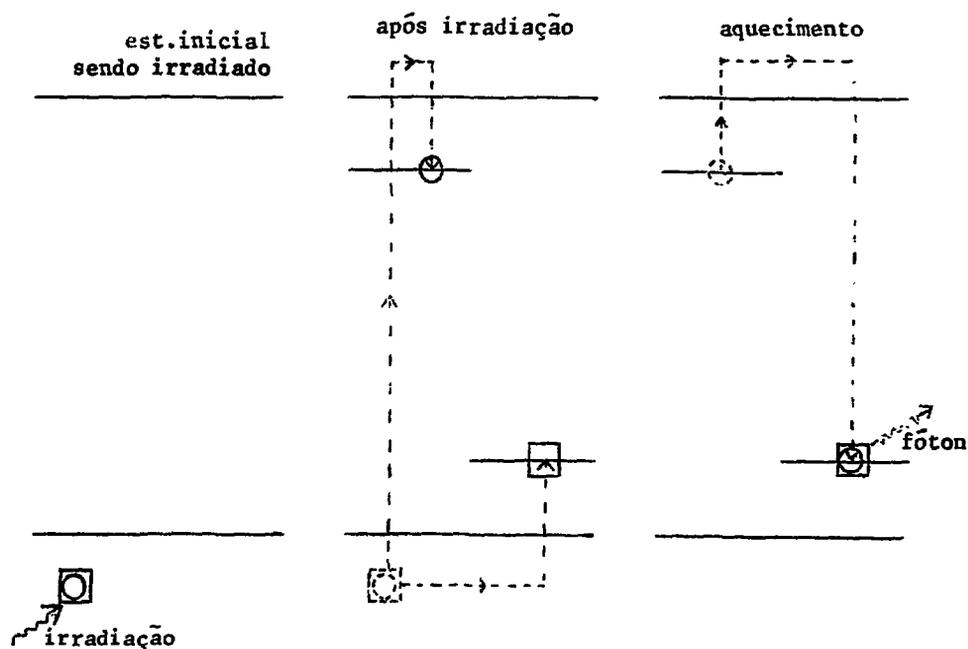


Figura I-2

Os elétrons (ou lacunas) armadilhados permanecem nesse estado com uma vida média τ que depende da profundidade (energia) das armadilhas (ou dos estados metaestáveis), do fator de frequência ν da rede cristalina, e da temperatura em que se encontra o cristal,

seguindo a lei de Boltzmann.

A energia armazenada no cristal devida à irradiação, é posteriormente libertada com possibilidade de emissão de luz, ao aquecermos o mesmo, isto é, devido à interação de fônons, originados da agitação térmica provocada pelo aquecimento, com as armadilhas, os elétrons (ou lacunas) recebem energia suficiente para sua liberação, e posterior recombinação com lacunas (ou elétrons). Nessa recombinação é que pode ocorrer a emissão TL.

3. CURVA DE EMISSÃO TL

Assim, quando o cristal previamente irradiado começa a ser aquecido, há a liberação de elétrons das armadilhas e, correspondentemente, pode haver a emissão TL. Existem determinados valores de temperatura nos quais a emissão TL atinge pontos máximos. A cada uma dessas temperaturas denominamos temperatura do pico de emissão (T_p). Assim, se começarmos a aquecer um cristal desde uma dada temperatura $T_1 < T_p$ até uma temperatura $T_2 > T_p$, a emissão TL começa crescendo, atinge seu máximo em T_p e, novamente diminui, constituindo desta forma o pico de emissão.

Em geral os fósforos apresentam mais que um pico de emissão, devido ao esvaziamento de armadilhas de diferentes profundidades. A esse conjunto de picos de emissão damos o nome de curva de emissão.

Em laboratório essa curva é obtida medindo-se a intensidade de luz emitida em função da temperatura de aquecimento ou em função do tempo de aquecimento, desde que se conheça a taxa de aquecimento.

As alturas dos picos de emissão são proporcionais às populações relativas dos elétrons (ou lacunas) capturados nas diferentes armadilhas, desde que a produção de fótons tenha eficiência constante.

A área integrada sob a curva de emissão pode ser usada como uma medida da TL e é proporcional à dose absorvida pelo cristal durante a irradiação, assim como a altura de cada um dos picos.

Grosswiener (1953), Halperin e Braner (1960), entre outros, utilizaram a forma da curva de emissão para o cálculo da energia de ativação (profundidade) das armadilhas. Em seus trabalhos, esses autores relacionam o aspecto de um pico de emissão, como por exemplo, a simetria do pico em relação a um eixo vertical que passe pelo seu máximo, com o diferente tipo de cinética envolvido durante a emissão TL. Este assunto será tratado com mais detalhes no capítulo II.

Como um último ponto relacionado com a curva de emissão, podemos acrescentar que seu aspecto apresenta uma forte dependência com a taxa de aquecimento utilizada em laboratório.

4. CINÉTICA ENVOLVIDA NA TL

Nos fenômenos relacionados com luminescência, como a emissão TL, devemos considerar dois tipos distintos de mecanismos envolvidos: a) cinética de primeira ordem (mecanismo monomolecular); e b) cinética de segunda ordem (mecanismo bimolecular). Os nomes que foram colocados entre parênteses foram emprestados da denominação usada em cinética química, onde por exemplo mecanismo bimolecular representa uma reação em que duas moléculas se combinam. Nos fósforos luminescentes em todos os casos temos uma "recombinação bimolecular" mas a cinética envolvida tanto pode ser de primeira como de segunda ordem, dependendo de como se recombina os elétrons e as lacunas.

a) Cinética de primeira ordem

Nesta cinética assume-se que a fração de elétrons armadilhados n decresce com o tempo segundo a seguinte lei exponencial :

$$\frac{dn}{n} = -K dt \quad (I-1)$$

que dá $n = n_0 \exp(-Kt)$ (I-2)

Desde que a intensidade de emissão luminescente \bar{I} dada por $I = \left| \frac{dn}{dt} \right|$, segue que:

$$I = I_0 \exp(-Kt), \quad (I-3)$$

onde $I_0 = \int -Kn_0 dt$.

Este tipo de cinética foi a utilizada por Randall e Wilkins (1945) no desenvolvimento de seu modelo teórico que assume inexistência de rearmadilhamento e intensidade TL proporcional à taxa de variação da concentração de elétrons armadilhados.

b) Cinética de segunda ordem

Nesta cinética assume-se que o decréscimo com o tempo da fração de elétrons armadilhados, segue a lei probabilística:

$$\frac{dn}{n} = -K' n dt \quad (I-4)$$

Portanto n decresce com o tempo segundo a expressão:

$$n = \frac{n_0}{(1+n_0 K' t)} \quad (I-5)$$

Assim, a intensidade de luminescência é dada por

$$I = \frac{I_0}{(1 + \sqrt{I_0 K''} t)^2} \quad (I-6)$$

Este tipo de mecanismo foi utilizado por Garlick e Gibson (1948) em seu modelo teórico o qual assume que as probabilidades de rearmadilhamento e de recombinação têm valores comparáveis entre si.

5. EMISSÃO TL VERSUS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO

Pelo que dissemos anteriormente, podemos afirmar que a área integrada sob a curva de emissão ou a altura de um determinado pico de emissão (para taxa de aquecimento constante) é proporcional à exposição a que é submetido o cristal e, portanto, proporcional à dose absorvida pelo cristal.

Assim, utilizando ou a área integrada ou a altura de um determinado pico, podemos obter a curva: emissão TL em função da exposição sofrida pelo cristal. Este tipo de curva tem grande importância neste trabalho, como também em dosimetria termoluminescente. Aliás, em dosimetria TL, constrói-se a curva emissão TL versus dose para um determinado pico de emissão que tenha estabilidade à temperatura ambiente; em geral esse pico recebe o nome de pico dosimétrico.

Da análise deste tipo de curva podemos tirar algumas conclusões quanto ao mecanismo da emissão TL, tais como: linearidade ou supralinearidade da emissão TL, dependência da resposta TL com

a taxa de dose, saturação da emissão TL acima de uma determinada dose, etc. Baseados em tais aspectos surgiram alguns modelos fenomenológicos procurando dar uma interpretação para o fenômeno; um exemplo de um desses modelos será desenvolvido no capítulo III.

Essa análise nos permite determinar os parâmetros s (fator de frequência) e E (energia de ativação ou profundidade da armadilha).

CAPÍTULO II

ALGUNS MODELOS TEÓRICOS DA EMISSÃO TL

1. INTRODUÇÃO

No desenvolvimento do estudo da emissão TL, foram aparecendo vários trabalhos teóricos, cada um deles voltado para uma particular propriedade apresentada pela emissão TL. Para facilidade dividiremos esses trabalhos em quatro grupos distintos:

- a) que supõem um pico de emissão caracterizado por armadilhas monoenergéticas; por exemplo : modelo de Randall-Wilkins (1945) e modelo de Garlick-Gibson (1948);
- b) que supõem um pico de emissão caracterizado por armadilhas de diferentes profundidades; por exemplo, modelos de duas energias e contínuo, de Watanabe e Morato (1970);
- c) baseados em propriedades de simetria do pico de emissão; por exemplo modelos de Grosswiener (1953) e de Halperin e Braner (1960);
- d) baseados na curva: resposta TL versus dose. Por exemplo: modelo de criação de armadilhas de Cameron et al (1967).

Cada um dos trabalhos acima mostrou-se válido para determinados fósforos; nenhum deles tem aplicação geral para todo tipo

de cristal.

Iremos nos parágrafos seguintes descrever alguns aspectos dos trabalhos acima citados, bem como seus resultados e aplicações mais importantes.

2. MODELO DE RANDALL-WILKINS

Randall e Wilkins foram os primeiros a investigar teoricamente a emissão TL. Eles propuseram um modelo em que elétrons são armadilhados em estados metaestáveis, de onde são levados termicamente para um estado excitado do qual eles retornam para o estado fundamental, com emissão luminescente.

Os elétrons armadilhados necessitam, para serem libertados, de uma energia de ativação térmica E , recebida por interação de fônons com a estrutura cristalina. Um elétron armadilhado tem uma vida média τ nesse estado. A probabilidade de escape por unidade de tempo desse elétron é dada de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann, por :

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

onde: k é a constante de Boltzmann, T é temperatura absoluta e s é chamado fator de frequência; segundo Mott e Gurney (1940), se consideramos a armadilha como um poço de potencial, a constante s nada mais é que o produto da frequência de choques entre o elétron e a parede do poço pelo coeficiente de refletividade do poço. Portanto, a constante s tem grandeza da mesma ordem que a frequência de vibração da rede.

Randall e Wilkins consideraram apenas a cinética de primeira ordem e assumiram uma taxa de aquecimento constante, β , de tal forma que :

$$dT = \beta dt \quad (\text{II-2})$$

Assim, obtiveram resultados análogos às equações (I-1) a (I-3), onde K que nessas equações independe de T é substituído por \underline{p} , que tem forte dependência em T . Fazendo uso das relações (II-1) e (II-2), por integração de (I-1), obtiveram:

$$n(E,T) = n(E,0) \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp(-E/kT) dT \right] \quad (\text{II-3})$$

onde : $T = T_0 + \beta t$, em que T_0 é a temperatura inicial do cristal e t é o tempo de aquecimento.

De (II-3), vem

$$I(T) = n(E,0) s \exp(-E/kT) \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp(-E/kT) dT \right] \quad (\text{II-4})$$

Esta expressão nos dá a intensidade de emissão TL numa certa temperatura T . Por integração numérica obtemos a forma da curva de emissão TL. Um modo fácil de se determinar aproximadamente os parâmetros \underline{E} e \underline{s} , sem fazer essa integração, é o seguinte: impõe-se $dI/dT = 0$ no máximo de emissão TL, onde temos $T = T_p$; isto dá :

$$\frac{\beta E}{k T_p^2} = s \exp(-E/kT_p) \quad (\text{II-5})$$

de onde determina-se E e s usando dois valores distintos de β .

As aplicações mais importantes do modelo de Randall e Wilkins foram efetuadas por Zimmerman et al (1966), quando mediram as energias das armadilhas responsáveis pelos picos de emissão do

LiF (picos IV e V). Já para o pico VI do LiF esses autores verificaram que não podiam aplicar o modelo de Randall e Wilkins pois o decaimento desse pico não é puramente exponencial.

3. MODELO DE DUAS ENERGIAS E MODELO CONTÍNUO

Então, como vimos no parágrafo anterior, se o decaimento não é exponencial, o modelo de Randall e Wilkins não pode ser aplicado; este é o caso também dos picos II e III da fluorita verde, estudada por E. Okuno (1970). No caso destes picos, observou-se que o gráfico do logaritmo da altura do pico de emissão em função do tempo de pós-recozimento (tratamento térmico após a irradiação), apresentava uma curvatura acentuada na região inicial do gráfico. Verificou-se também que os picos sofriam um deslocamento para temperaturas mais elevadas. Esses dois fatos novos juntos levaram Watanabe e Morato (1970) a propor mecanismos mais complexos para a emissão TL destes picos.

Na primeira tentativa, por analogia ao que se faz em física nuclear ao se estudar o decaimento radioativo de uma substância que não o apresenta de forma puramente exponencial, foi suposto que a curva de decaimento fosse composta de duas retas que corresponderiam a dois decaimentos distintos sobrepostos. É o que chamamos de modelo de duas energias (ou modelo de dois picos, como foi chamado originalmente por seus autores Watanabe e Morato (1970)), pois, a cada um desses decaimentos componentes corresponderia, respectivamente, duas profundidades próximas E_1 e E_2 , cada um deles regido por um decaimento do tipo sugerido pelo modelo de Randall e Wilkins.

Como, no caso em que se procurou aplicar o modelo de dois picos, este não se ajustasse perfeitamente, procurou-se uma outra solução. Foi suposto, então, que o pico de emissão fosse caracterizado por uma distribuição contínua de energias (distribuição gaussiana).

Essa suposição já havia sido feita antes por diversos au

tores no estudo da fosforescência, entre os quais Medlin (1961), que imaginou que as impurezas responsáveis pelas armadilhas estão distribuídas ao acaso na estrutura cristalina. Assim, quando do aquecimento do cristal, os elétrons presos a armadilhas menos profundas são libertados antes que aqueles presos a armadilhas mais profundas, o que acarreta num deslocamento da posição do pico para temperaturas mais elevadas. Em seu trabalho Medlin trabalhou com cinética de segunda ordem e procurava verificar se a suposição de distribuição contínua de armadilhas era consistente com uma lei de decaimento da forma da equação:

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

Morato (1970), supôs uma distribuição gaussiana de armadilhas, baseado nas duas evidências experimentais já apresentadas no início desta secção, levando em conta apenas uma cinética de primeira ordem, e baseando-se no desenvolvimento do modelo de Randall e Wilkins. Assim, foi postulada uma distribuição gaussiana em torno de um valor de energia E_0 e meia largura σ na altura dos pontos de inflexão.

Voltando ao modelo de Randall e Wilkins, se supormos que o cristal sofre um tratamento térmico de pós-irradiação numa temperatura T_a durante um intervalo de tempo t_a , a fórmula (II-4), passa a ser a seguinte:

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

Introduzindo nesta fórmula a distribuição mencionada acima chegamos à fórmula final obtida por Morato :

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

(II-8)

Com esse resultado final, foram calculados os valores de energia de ativação e fator de frequência para os picos II e III da fluorita verde. Para o pico II foram obtidos: $E_0 = 0,96$ eV, $s = 2 \times 10^8$ seg^{-1} e $\sigma = 0,05$ eV; para o pico III foram obtidos: $E_0 = 1,58$ eV, $s = 5 \times 10^{11}$ seg^{-1} e $\sigma = 0,09$ eV. No trabalho de Morato (1970) ficou evidente que o modelo contínuo é o melhor para os picos II e III da fluorita verde.

4. TRABALHO DE HALPERIN-BRANER

Nos modelos descritos até agora, supõe-se sempre uma cinética bem definida, em geral de primeira ordem; e, na determinação de energia de ativação E , utiliza-se da curva de decaimento da emissão TL.

Num outro trabalho, Halperin e Braner (1960), procuram obter um meio mais simples de se obter a energia de ativação, como também um modo de definir o tipo de cinética envolvida na emissão TL, a partir da análise das características apresentadas pela curva de emissão, tais como: largura na meia altura, simetria em relação ao pico e outras.

O modelo por eles desenvolvido se baseia no esquema mostrado na Figura II-1.

Nesta figura, algo semelhante ao esquema da figura I-1, para o caso de fosforescência, temos:

n = estado fundamental da armadilha de elétrons;

n_e = estado excitado da armadilha n ;

m = uma espécie de armadilhas de lacunas.

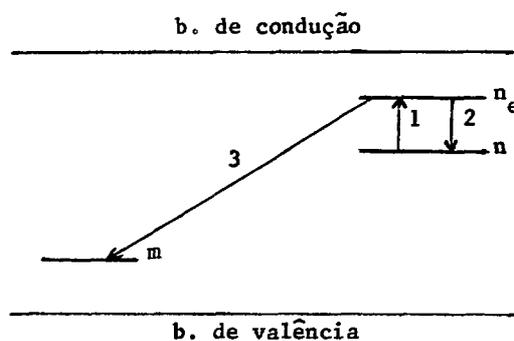


Figura II-1

As armadilhas para lacunas, preenchidas, são encaradas como sendo centros luminescentes, isto é, um elétron armadilhado em n , é levado termicamente até o estado excitado n_e localizado abaixo da banda de condução, do qual ele pode se recombinar com a lacuna armadilhada provocando, assim, a emissão TL.

Muitos autores tratam armadilhas para lacunas, centros de recombinação e centros luminescentes como sendo um mesmo ente físico.

No esquema acima, os números 1, 2 e 3 representam as três possibilidades de transição para o elétron, consideradas nesse trabalho:

transição 1 = excitação térmica ($n \longrightarrow n_e$)

transição 2 = retorno ao estado fundamental da mesma armadilha ($n_e \longrightarrow n$)

transição 3 = recombinação com uma lacuna armadilhada ($n_e \longrightarrow m$).

A cinética é descrita por:

$$- \frac{dm}{dt} = mn_e A_m \quad (\text{II-9})$$

$$- \frac{dn}{dt} = pn - sn_e \quad (\text{II-10})$$

$$\frac{dn_e}{dt} = pn - n_e (mA_m + s) \quad (\text{II-11})$$

onde:

n_e = densidade de elétrons no estado excitado

A_m = probabilidade de recombinação por unidade de tempo

p = $s \exp(-E/kT)$ = probabilidade de excitação térmica com fator de frequência s .

s = probabilidade por unidade de tempo da transição 2.

Supondo $dn_e/dt \approx 0$, chega-se à equação:

$$- \frac{dm}{dt} = pn \frac{A_m m}{mA_m + s} \quad (\text{II-12})$$

Nos modelos anteriormente descritos, quase sempre se considera o número de elétrons armadilhados igual ao número de lacunas armadilhadas; neste modelo, três casos distintos são considerados. Daremos a seguir um resumo de cada um dos casos, bem como seus resultados; então, chamando de ρ a razão entre o número de elétrons inicialmente armadilhados, n_0 , e o de lacunas inicialmente armadilhadas, m_0 , temos os três casos seguintes:

$$\text{a) } \rho = \frac{n_0}{m_0} > 1$$

Neste caso supõe-se a intensidade de luminescência ser proporcional a $-dm/dt$ e chega-se a :

$$E = q \frac{k T_p^2}{\delta} \quad (\text{II-13})$$

$$\text{com } q = \frac{\mu_p}{\mu_p + \delta^{-1}} + \frac{B}{A_m \mu_p + B} \quad (\text{II-14})$$

$$\text{onde } B = s/m_0$$

$$\mu_p = \frac{\delta}{w} = \frac{m_p}{m_0} .$$

O índice p nos vários parâmetros indica medida feita na posição do pico de emissão. A expressão de q(II-14) é calculada com aproximação devida ao parâmetro μ_p . Assim, m_p indica o número de lacunas ainda armadilhadas à temperatura T_p (temperatura do pico), que é calculado por:

$$m_p = \int_{T_p}^{\infty} \frac{I}{\beta} dT .$$

Aqui, supõe-se a taxa de aquecimento, β , ser constante e aproxima-se a área sob a curva de emissão por um triângulo, obtendo-se :

$$m_p = \frac{1}{\beta} I_p \delta ,$$

e, análogamente:

$$m_0 = \frac{1}{\beta} I_p w .$$

Os parâmetros δ e w são obtidos diretamente da curva de emissão, como ilustra a Figura II-2.

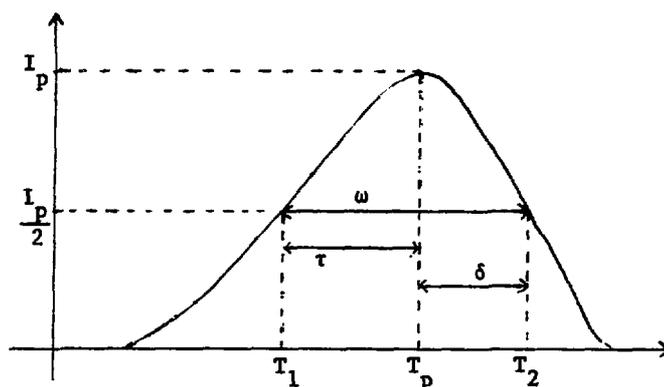


Figura II-2

$$b) \rho = \frac{n_0}{m_0} = 1$$

Neste caso, obtêm-se fórmulas semelhantes, onde μ_p pode ter apenas dois valores : 0,37 ou 0,52 (Ver Figura II-3).

$$c) \rho = \frac{n_0}{m_0} < 1$$

Neste caso, considera-se a intensidade de luminescência proporcional a $-dn/dt$.

As fórmulas obtidas são semelhantes sô que no lugar de μ_p entra o parâmetro $v_p = \frac{n_p}{n_0}$, calculado de forma análoga ao anterior.

Nos três casos acima considerados, Halperin e Braner sempre ressaltavam a possibilidade de existência de dois mecanismos distintos: 1. em que o processo de recombinação é o dominante e que pode ser associado com um mecanismo de primeira ordem e 2. em que o processo dominante é o retorno ao estado fundamental (n) da armadilha (rearmadilhamento), que é o mecanismo de cinética de segunda ordem.

Para resumir os três casos acima discutidos, bem como ressaltar as duas possibilidades de mecanismos consideradas, damos abaixo na Figura II-3, ρ em função de μ_p ou ν_p .

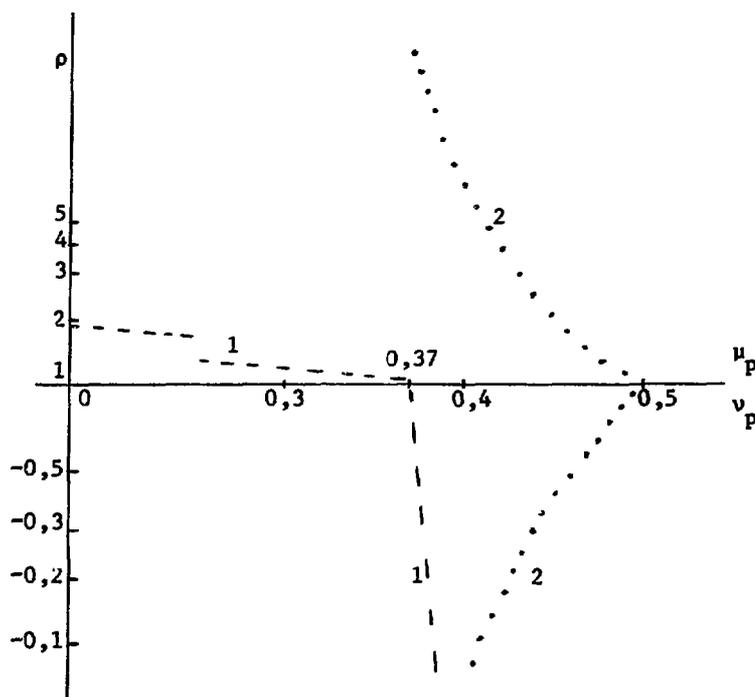


Figura II-3

Assim, tendo-se apenas uma curva de emissão, corretamente obtida, determina-se μ_p (ou ν_p), e pelo gráfico acima obtém-se a cinética envolvida na emissão TL, e a partir da equação (II-13) e (II-14) o valor da energia de ativação E.

Grosswiener (1953), desenvolveu um trabalho semelhante ao de Halperin e Braner, utilizando τ (veja figura II-2).

5. MODELO DE CRIAÇÃO DE ARMADILHAS

Este é um outro modelo teórico que procura explicar a

emissão TL, baseado na forma da curva de resposta TL em função da do
se.

Este modelo, e modificações nele introduzidas, será trata
do no capítulo seguinte.

CAPÍTULO III

DEPENDÊNCIA DA RESPOSTA TL COM A EXPOSIÇÃO E COM A TAXA DE EXPOSIÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Em alguns fósforos termoluminescentes, de acordo com os trabalhos de Shulman et al (1960) e Karzmark et al (1964), verifica-se que, para exposições não muito elevadas, a resposta TL aumenta linearmente com a exposição e era independente da taxa de exposição.

Estudos realizados com cristais diferentes dos até então analisados, mostraram que os resultados acima não eram devidos a nenhuma propriedade fundamental do fenômeno de termoluminescência.

Assim, Bjarngard (1964) mostrou a dependência com a taxa de exposição da resposta TL do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ enquanto que Facey (1966) mostrou a mesma dependência para a fosforescência do mesmo cristal. Cameron et al (1965), verificaram uma supralinearidade na resposta TL do LiF (TLD-100).

A dependência com a taxa de exposição de determinado pico de emissão é explicada supondo que o mesmo é caracterizado por armadilhas pouco profundas, de tal forma que a probabilidade de uma armadilha preenchida ser esvaziada por unidade de tempo, mesmo à temperatura ambiente, não pode ser desprezada.

Embora a explicação dada para a dependência com a taxa de exposição seja satisfatória, o mesmo não acontece com a supralinea

ridade. Um dos modelos existentes para explicar a supralinearidade foi desenvolvido por Cameron et al (1967) e, é conhecido como "modelo de criação de armadilhas".

No parágrafo seguinte apresentamos o modelo de criação de armadilhas, que é a base deste capítulo.

2. MODELO DE CRIAÇÃO DE ARMADILHAS

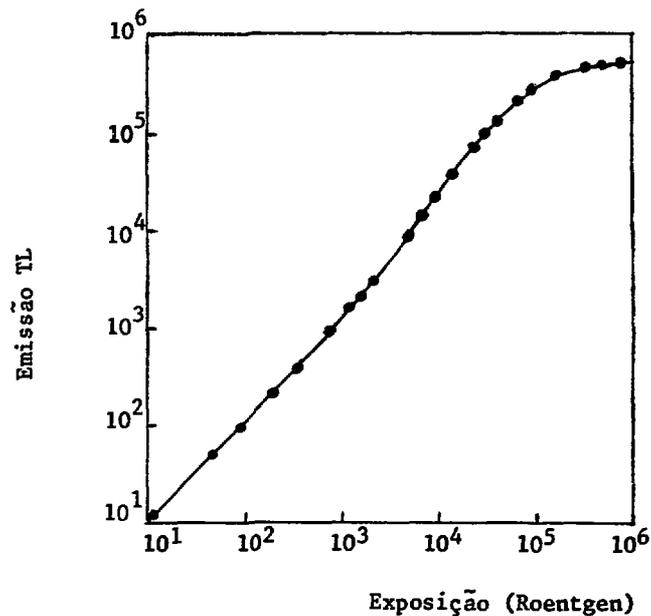
O modelo de criação de armadilhas, é apenas um dos modelos propostos por Cameron et al (1967), numa tentativa de dar uma interpretação para o comportamento da resposta TL em função da exposição. Este é um modelo essencialmente fenomenológico.

Estudando o LiF:Mg, fabricado por Harshaw Chemical Co., esses autores mostraram o seguinte fato: a resposta TL do LiF (TLD-100), em função da exposição (D) em roentgens, apresenta as características:

- a) a TL aumenta linearmente com D até cerca de 10^3 R;
- b) a seguir apresenta uma supralinearidade que vai até cerca de 10^5 R;
- c) acima de 10^5 R há a saturação da resposta TL, isto é, a resposta TL atinge um valor constante mesmo com o aumento da exposição.

A Figura III-1 mostra a curva TL em função da exposição obtida por Cameron et al (1967) para o LiF, ilustrando os três fatos mencionados acima.

Neste modelo assume-se o seguinte : a existência de uma densidade inicial de armadilhas, N_0 , todas de igual profundidade; a criação de armadilhas pelo efeito da irradiação, com constante de probabilidade α ; e um valor limite para a densidade de armadilhas, N_F , para satisfazer a condição de saturação.



TL versus D para TLD-100 (LiF).
Medida da TL é a área sob a curva de emissão.

Figura III-1

Nesse modelo assume-se, ainda, que a cinética seja de primeira ordem (caso em que o decaimento da emissão TL é diretamente proporcional ao número de elétrons (ou lacunas) armadilhados). Além disso considera-se que o fósforo contém apenas armadilhas de portadores de cargas monoenergéticas.

Assim, postula-se as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dN}{dD} = \alpha (N_F - N) \quad (\text{III-1})$$

$$\frac{dL}{dD} = \beta (N - L) \quad (\text{III-2})$$

onde : N = densidade de armadilhas (cheias ou vazias), num

determinado valor de D;

L = densidade de armadilhas preenchidas, num determinado valor de D;

β = fração de armadilhas vazias preenchidas por unidade de exposição.

As equações (1) e (2) têm como solução a seguinte expressão:

$$L(D) = \left[N_0 \beta / (\alpha - \beta) \right] (e^{-\beta D} - e^{-\alpha D}) + \frac{N_F}{(\alpha - \beta)} \left[\alpha (1 - e^{-\beta D}) - \beta (1 - e^{-\alpha D}) \right] \quad (\text{III-3})$$

Com essa solução os autores obtiveram um bom ajuste dos dados referentes à resposta TL em função da dose, como pode ser verificado na Figura III-1 (linha cheia) para o caso do LiF. Porém, essa mesma solução não se ajusta bem nos casos em que os fósforos utilizados apresentem algum pico de emissão que tenha sua resposta TL dependente da taxa de exposição. Esse é o caso do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, estudados por Bjarngard (1964) e por Facey (1966), como também é o caso do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ por nós estudado, com resultados preliminares apresentados em dois trabalhos: Watanabe et al (1969) e Zanetic et al (1970); esses dois fósforos apresentam um pico de emissão que é caracterizado pela presença de armadilhas pouco profundas, capazes de produzir emissão TL à temperatura ambiente.

Assim, o modelo acima necessita de algumas alterações, para poder englobar também esses outros fósforos. É o que iremos tratar no próximo parágrafo.

3. MODELO DE CRIAÇÃO DE ARMADILHAS MODIFICADO

Em trabalho bem mais recente, Shiragai (1968) tentou um modelo, baseado no acima descrito, levando em consideração o decai-

mento da TL durante a irradiação. Para tanto, introduziu um novo parâmetro: a probabilidade de que uma armadilha preenchida seja esvaziada por unidade de tempo p . Esse parâmetro já havia sido citado anteriormente por Bjarngard e Facey em seus trabalhos. A nova solução obtida por Shiragai tem a seguinte expressão:

$$L(D) = \frac{\alpha \beta D}{p + \beta r} - \frac{\beta r}{p + \beta r} \left(N_0 - \frac{\alpha}{p + \beta r} \right) \left(1 - e^{-\left(\frac{p}{r} + \beta\right) D} \right) \quad (\text{III-4})$$

onde r = taxa de exposição.

Embora esta solução leve em conta a supralinearidade e a dependência com a taxa de exposição, ela é insuficiente para satisfazer a condição de saturação da resposta TL.

Assim é que, efetuamos uma nova modificação (Watanabe et al (1969) - resultados preliminares) no modelo de criação, introduzindo o parâmetro p diretamente nas equações obtidas por Cameron et al (1967). O fator p está relacionado com a frequência de vibração da rede cristalina por intermédio do fator de frequência, s ; a relação entre p e s é dada pela expressão (derivada da lei de Boltzmann):

$$p = s e^{-E/kT} \quad (\text{III-5})$$

O parâmetro p pode ainda ser interpretado como sendo igual a τ^{-1} , desde que se considere como τ a vida média de um elétron (ou lacuna) na armadilha.

Introduzindo p na equação (2) e considerando que

$$\frac{dL}{dD} = \frac{1}{r} \frac{dL}{dt}$$

obtemos:

$$\frac{dL}{dD} r = \beta r (N-L) - pL \quad (\text{III-6})$$

Assim o novo sistema de equações, para o modelo modificado, passa a ser constituído pelas equações (III-1) e (III-6), cuja solução é a seguinte:

$$L(D, \delta) = \frac{N_F \beta}{\beta + \delta} (1 - e^{-\delta D} e^{-\beta D}) + \frac{\beta}{\alpha - \delta - \beta} (N_F - N_0) (e^{-\alpha D} - e^{-\delta D} e^{-\beta D}) \quad (\text{III-7})$$

onde: $\delta = \frac{p}{r}$.

A aplicação do resultado final dado pela expressão (III-7) será mostrada nos capítulos V e VI.

4. CONSIDERAÇÕES SUPLEMENTARES

É necessário fazer alguns comentários sobre o modelo acima desenvolvido.

No desenvolvimento do modelo não foi feita referência alguma ao fenômeno relacionado com os dados causados pela irradiação na estrutura do cristal ("radiation damage"), que em geral torna-se evidente para exposições acima de 10^5 R. Assim se quiséssemos levar em conta este fato, a equação (1) ficaria a seguinte:

$$\frac{dN}{dD} = \alpha (N_F - N) - \gamma N \quad (\text{III-8})$$

onde: γ = fração de armadilhas destruídas por unid. de exposição.

Como em nossas medidas nunca ultrapassamos um valor de do se de 3×10^3 R, uma solução que leve em conta o parâmetro γ é desnecessária.

Outro fato que não foi levado em consideração é a libera

ção de elétrons (ou lacunas) das armadilhas pelo efeito da irradiação.

Um terceiro ponto deve ainda ser ressaltado. O desenvolvimento do modelo baseia-se na existência de apenas uma espécie de armadilhas (monoenergéticas) como também supõe que o mecanismo envolvido seja do tipo de cinética de primeira ordem. Portanto, é possível que para os fósforos que apresentem algum pico de emissão relacionado com várias espécies de armadilhas, e/ou, que se caracterizem por uma cinética de ordem superior, o modelo não se aplique.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

1. MEDIDA DE EMISSÃO TL

Nas experiências que envolvem emissão TL, as principais grandezas passíveis de medida são:

- Temperatura de armazenamento da amostra antes de se dar a emissão TL;
- Curva de aquecimento utilizada para possibilitar a emissão;
- Forma da curva de emissão obtida (isto é, intensidade de luminescência versus temperatura);
- Área sob a curva de emissão;
- Altura dos picos de emissão; e
- Posição dos picos de emissão (isto é, determinação da temperatura do pico de emissão, T_p).

Para a obtenção da curva de emissão utilizamos um sistema de leitura das amostras que consiste principalmente de um arranjo de aquecimento e uma fotomultiplicadora que funciona como detector de luz.

Para a medida da emissão TL, a amostra (em pó) é despejada sobre uma plancheta que apresenta uma concavidade. Essa plancheta, é feita de uma liga especial que apresenta resistividade elétrica

ca apropriada. A plancheta é, então, inserida no sistema de aquecimento onde será percorrida por uma corrente alternada que a aquecerá, juntamente com o pó. A corrente de aquecimento é mantida constante durante a leitura da amostra. As curvas de aquecimento foram obtidas soldando-se um termopar de NiCr-Ni, de 0,2 mm de diâmetro, à plancheta com solda ponto, e medindo-se a seguir as temperaturas em função do tempo.

Assim, a luz emitida pela amostra durante o aquecimento é detectada por uma fotomultiplicadora, tipo EMI 6097 S, normalmente equipada com um filtro de interferência para minimizar a contribuição da luz emitida pela possível incandescência do material ou da plancheta (como no sistema Con-Rad). A luz detectada pela PMT provoca um sinal de corrente em seu ânodo; esta corrente é amplificada e registrada, num graficador, em função do tempo de aquecimento. Obtêm-se, desta forma, a curva de emissão característica da amostra.

A partir dessa curva de emissão pode-se medir algumas das grandezas relacionadas no início desta secção.

2. MONTAGEM EXPERIMENTAL

A descrição feita acima, sobre o método de se obter a curva de emissão TL, pode ser resumida num diagrama de bloco, como o da figura IV-1.

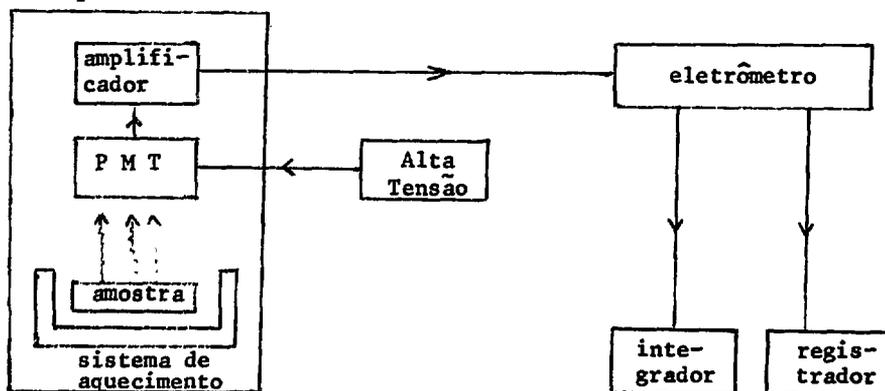


Figura IV-1

O esquema foi utilizado apenas em parte das experiências. Nesta montagem utilizamos o seguinte equipamento:

- CON-RAD Thermoluminescence Dosimetry System - Model 5100 Readout Instrument. Este instrumento desempenha o papel do sistema de aquecimento, fotomultiplicadora e integrador;
- Registrador 370 da Keithley Instr.;
- Picoamperímetro do tipo 414-Micro-microammeter também da Keithley.

No aparelho da CON-RAD, a plancheta é constituída de uma liga de níquel-cromo de resistividade apropriada, com capacidade para armazenar, em sua concavidade, de 10 a 50 mg, em média, do material a ser lido.

Na parte final do trabalho, tendo em vista detectar o possível deslocamento de pico, passamos a utilizar de equipamento de leitura de maior sensibilidade, bem como de um registrador mais preciso. O esquema experimental foi ligeiramente modificado, passando a ser o mostrado na Figura IV-2.

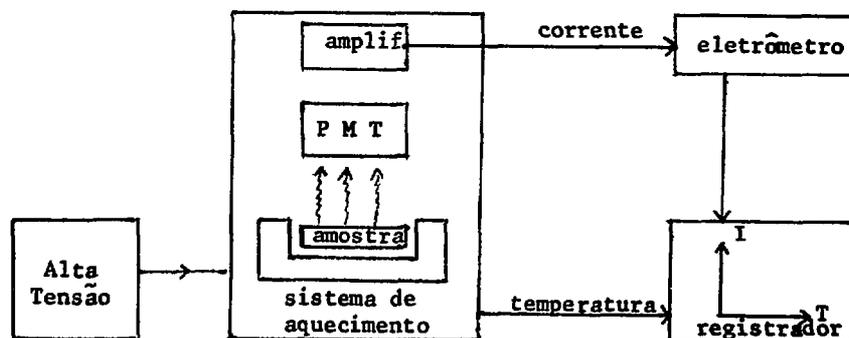


Figura IV-2

Neste esquema utilizamos:

- Aparelho leitor da Harshaw Nuclear Systems: Thermoluminescence Detector-model 2000A e Automatic Integrating picoammeter-model 2000B;
- Registrador: X-Y recorder da Hewlett-Packard;
- Eletrômetro: 610 C Solid State Electrometer da Keithley Instruments.

A vantagem desta nova montagem se baseia na maior sensibilidade do eletrômetro usado, como também na maior precisão do registrador, já que no eixo X colocávamos diretamente a temperatura de saída do Harshaw ao invés de termos saída em tempo, como no registrador anteriormente utilizado.

Tanto o registrador como o microamperímetro usado no primeiro esquema foram testados por intermédio da fonte de corrente : 261 Picoampere Source da Keithley Instr.

3. MATERIAIS UTILIZADOS

Para o estudo da aplicação de alguns dos modelos apresentados nos capítulos precedentes, fizemos uso de dados relacionados com emissão TL dos seguintes cristais : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, CaF_2 :natural (de cor amarela) e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. Os dados relativos aos dois primeiros cristais foram por nós obtidos; os dados referentes ao sulfato de cálcio foram retirados do trabalho de Facey, já citado anteriormente. Daremos a seguir algumas características apresentadas pelos dois primeiros cristais. O estudo da emissão TL relacionado com cada um deles será apresentado no capítulo V.

a) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$.

O borato de lítio, dopado com manganês, por nós utilizado, foi fabricado por Harshaw Chemical Co.

Esse material se apresenta sob a forma de pó, cujos

grãos apresentam dimensões nominais entre 85 e 185 microns.

Uma curva de emissão característica do borato de lítio é apresentada na figura IV-3, onde notamos os dois picos de emissão característicos, juntamente com a curva de aquecimento.

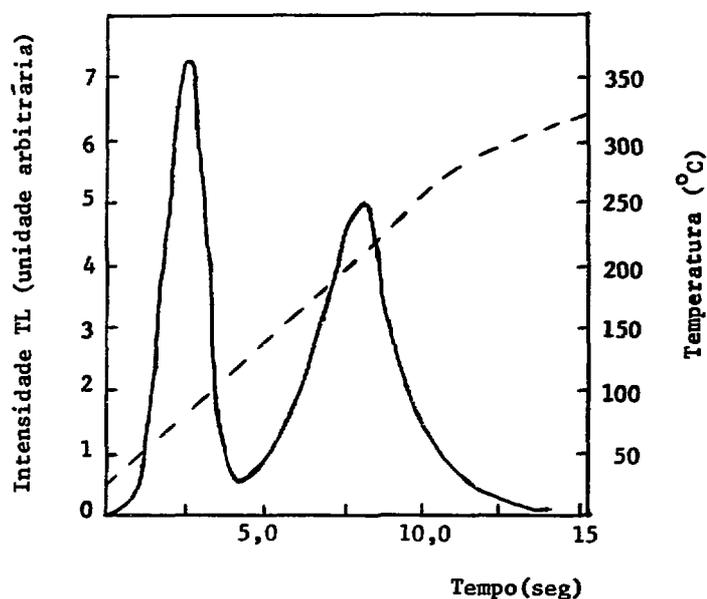


Figura IV-3

b) CaF_2 : Natural

O fluoreto de cálcio natural se apresenta em diversas espécies que se caracterizam por apresentarem colorações diferentes, bem como diferentes concentrações de impurezas químicas. Entre essas espécies, utilizamos neste trabalho a que tinha um aspecto amarelado e, que por isso recebeu o nome de fluorita amarela. Esse cristal é proveniente da cidade de Crisciūna, Estado de Santa Catarina.

Em análise efetuada por ativação de nêutrons, pela Divisão de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, foram constatadas, principalmente, as seguintes impurezas:

Mn : < 5 ppm

Al : $0,14 \pm 0,02\%$ em pêsos

Mg : $<0,01\%$ em pêsos

Nessa análise não foram incluídas as terras raras.

Os blocos de fluorita amarela foram triturados e a seguir peneirados, utilizando-se para isso de telas de 80 a 200 tyler (185 e 85 microns). O pó desse material, por nós utilizado, apresentava cristais cujas dimensões estavam nominalmente nesse intervalo.

Na figura IV-4, damos um exemplo de uma curva de emissão da fluorita amarela, com seus três picos característicos, bem como a curva de aquecimento utilizada na sua obtenção.

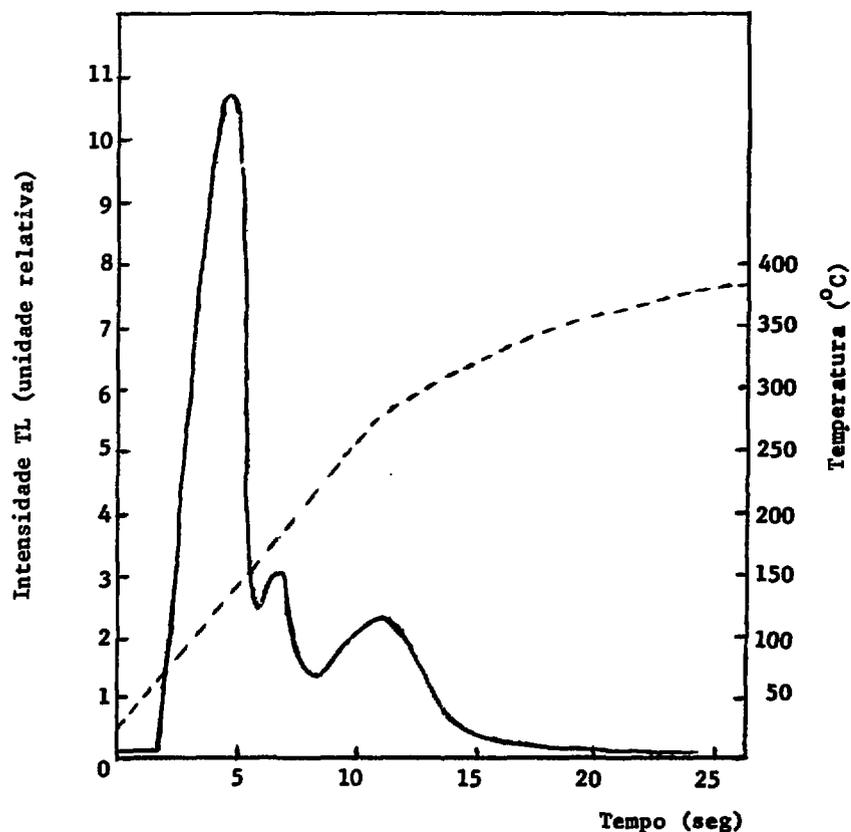


Figura IV-4

4. MÉTODOS DE IRRADIAÇÃO

Nas várias experiências realizadas, utilizamos como radiação ionizante tanto os raios-X quanto os raios- γ : efetuamos também algumas irradiações com luz visível, ou seja luz solar e luz proveniente de uma lâmpada comum.

a) Luz visível

As experiências com este tipo de radiação foram feitas tendo em vista diferenciar entre si os cristais quanto à sua sensibilidade à luz. Esse conhecimento da possível sensibilidade à luz do material, era necessário para permitir-nos saber que tipo de cuidados deveríamos tomar com as diferentes amostras nas várias etapas das experiências. Assim, chegamos à conclusão que apenas a fluorita amarela tinha uma sensibilidade à luz que precisava ser levada em consideração; a fluorita amarela é tão sensível à luz que chegava a mascarar a emissão TL devida à irradiação com raios-X ou raios- γ , se não fossem tomados os cuidados convenientes para evitar sua exposição à luz. Desta forma, as cápsulas de polietileno (de 5 mm de diâmetro, 17 mm de comprimento e 1 mm de espessura de parede) usadas em nossas irradiações, eram, quando da irradiação de fluorita amarela, pintadas de preto. Esse tipo de cuidado era desnecessário no caso do borato de lítio, que apenas apresenta o inconveniente de ser altamente higroscópico e, assim tinha que ser armazenado sempre num dessecador.

As irradiações com luz foram feitas utilizando-se ora uma lâmpada de mercúrio HWL - 250 W da Osram, ora a luz natural do dia.

b) Raios-X

As irradiações com raios-X foram efetuados num aparelho de dentista cuja válvula tem anodo de tungstênio. A taxa de dose fornecida por tal aparelho, determinada por intermédio do condenser R-meter da Victoreen, modelo 553, é de 1,4 Roentgen/ampere X

segundo. A energia efetiva dos raios-X é da ordem de 20 KeV.

As irradiações eram sempre realizadas na mesma posição de calibração.

Os inconvenientes apresentados por esse aparelho são: só permite a irradiação de uma amostra de cada vez e é pouco prático na obtenção de exposições acima de 300 R.

Nas nossas experiências só utilizamos irradiações com raios-X que forneciam uma exposição de 100 R

c) Raios- γ

Como fonte de raios- γ , utilizamos o Cs¹³⁷ (0,662 MeV) cuja meia vida é de aproximadamente 30 anos.

Em nossas experiências fizemos uso de duas fontes de Cs¹³⁷: uma pertencente ao Departamento de Biologia do Instituto de Biociências da U.S.P. que fornece baixas taxas de exposição (valor máximo da ordem de 0,5 R/seg) e outra pertencente à Associação Paulista de Combate ao Câncer, que se caracteriza por apresentar altas taxas de exposição (de ~ 0,2 R/seg até ~ 3,0 R/seg).

A utilização dessas duas fontes, deve-se ao fato de querermos irradiar nossas amostras com taxas de exposição bem diferentes.

Essas duas fontes têm a vantagem prática, em relação às irradiações com raios-X, de permitir a irradiação simultânea de várias cápsulas e a facilidade de se obter altas exposições.

5. ERROS EXPERIMENTAIS

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

a) durante a irradiação

1. Erro na determinação da distância entre a fonte e a amostra, como também possíveis espalhamentos, quando da irradiação com Cs^{137} .
2. Erros na determinação da corrente de filamento da válvula do aparelho de raios-X e na posição da amostra.
3. Diferenças de "build-up" das cápsulas utilizadas; isto porque as paredes das cápsulas não tinham espessura totalmente uniforme, embora o desvio máximo nunca ultrapassasse um décimo de milímetro.

b) durante a leitura das amostras

1. Variação na corrente de filamento da plancheta.
2. Variação na quantidade de pó a ser lida.
3. Diferenças no espalhamento de pó na plancheta.

Para fazer uma estimativa de todos esses erros experimentais irradiamos várias cápsulas de fluorita amarela com raios- γ , separadamente, nas mesmas condições (distância da fonte e tempo de irradiação constantes), fornecendo sempre a mesma exposição (~100R); o mesmo fizemos com os raios-X, fornecendo 50 R de cada vez. De cada cápsula obtivemos uma média de sete leituras. Assim, o erro médio devido à leitura das amostras foi de ~3%, isto é, leituras de uma mesma cápsula apresentavam desvio quadrático médio de 3%. A reprodutibilidade na irradiação com raios- γ e raios-X, estava dentro de 5% (desvio quadrático médio), isto é, a comparação entre os resultados de duas cápsulas tinha um erro de 5%.

É preciso notar que nos nossos resultados, um ponto experimental sempre representa a média de pelo menos cinco leituras, já que cada cápsula tem uma capacidade de pó que nos permite, em média, sete leituras.

CAPÍTULO V

EXPERIÊNCIAS REALIZADAS E RESULTADOS

1. INTRODUÇÃO

As experiências por nós realizadas tinham por objetivo estudar as diferentes características apresentadas pela emissão TL, tais como:

- a) dependência da resposta TL com a taxa de exposição ;
- b) supralinearidade da resposta TL;
- c) deslocamento do pico de emissão de baixa temperatura;
- d) decaimento do pico de emissão de baixa temperatura .

A maior importância dos itens a) e b) está relacionada com a tentativa de testar a validade do modelo de criação de armadilhas modificado.

Os itens c) e d) estão mais diretamente ligados com o teste do modelo contínuo de distribuição de armadilhas.

Neste capítulo descreveremos apenas as várias experiências realizadas bem como os resultados obtidos.

Em todos os resultados apresentados neste capítulo, utilizamos como medida da resposta TL a altura dos picos de emissão. Em todas as figuras apresentadas os resultados experimentais são repre

sentados por pontos, em geral com a respectiva barra de erros (desvio quadrático da média). As curvas sobrepostas aos pontos experimentais são devidas à análise teórica desenvolvida no próximo capítulo.

2. BORATO DE LÍTIO : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$.

Como o borato de lítio é um cristal que apresenta um pico de emissão de baixa temperatura ($\sim 80^\circ\text{C}$), ele é um material adequado para o estudo da dependência com a taxa de exposição, pois um pico de emissão a essa temperatura apresenta forte decaimento da emissão TL à temperatura ambiente.

O borato de lítio utilizado nestas experiências sofreu um tratamento térmico a 400°C durante 30 minutos, para eliminar possível existência de termoluminescência espúria.

O borato de lítio, nessas condições, apresenta dois picos de emissão característicos, como podemos ver na figura IV-3 a saber:

- pico 1 a 85°C
- pico 2 a 205°C .

As curvas de emissão foram obtidas seguindo o esquema apresentado na figura IV-1, utilizando:

- tensão na PMT : 1000 V
- corrente de aquecimento : 0.9 A

As irradiações foram feitas utilizando raios- γ do Cs^{137} . Dois tipos distintos de irradiação foram realizadas:

a) Irradiações com taxa de exposição constante.

A finalidade desta parte da experiência era obter a

curva de decaimento da emissão TL do pico 1 e a partir dela determinar a vida média deste pico. Como a vida média está relacionada com p , tínhamos desta forma uma maneira de estimar o valor de p que é utilizado no modelo de criação de armadilhas modificado.

As irradiações foram efetuadas à temperatura de -80°C , a fim de impedir o decaimento do pico 1 durante a irradiação. Essa temperatura era conseguida envolvendo as cápsulas, que continham o material, em uma camada de gelo seco. O material irradiado era mantido nessas condições até o momento de iniciar-se a leitura das amostras.

Utilizamos uma taxa de exposição de 0.28 R/seg, e uma exposição total de 168 R.

Os resultados são apresentados na figura V-1, onde, nas abcissas temos o tempo decorrido após a irradiação (em minutos) e, nas ordenadas, o valor da emissão TL; utilizamos como medida da emissão TL, neste caso, a altura do pico 1 normalizada em relação à altura do pico 2, que se mantém constante nesta experiência, pois, por ser um pico de temperatura elevada, é caracterizado por armadilhas profundas que praticamente não apresentam o fenômeno de decaimento à temperatura ambiente.

A partir dessa curva de decaimento obtivemos o seguinte valor para p :

$$p = \frac{1}{\tau} = 6.8 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

b) Irradiações com taxa de exposição variável.

Nesta parte da experiência a finalidade já era de estudar a dependência da resposta TL com a taxa de exposição, portanto levando em consideração o decaimento durante a irradiação; assim, as irradiações foram realizadas à temperatura ambiente. Logo após irradiadas as cápsulas eram armazenadas num recipiente com gelo seco, até o início de leitura das amostras.

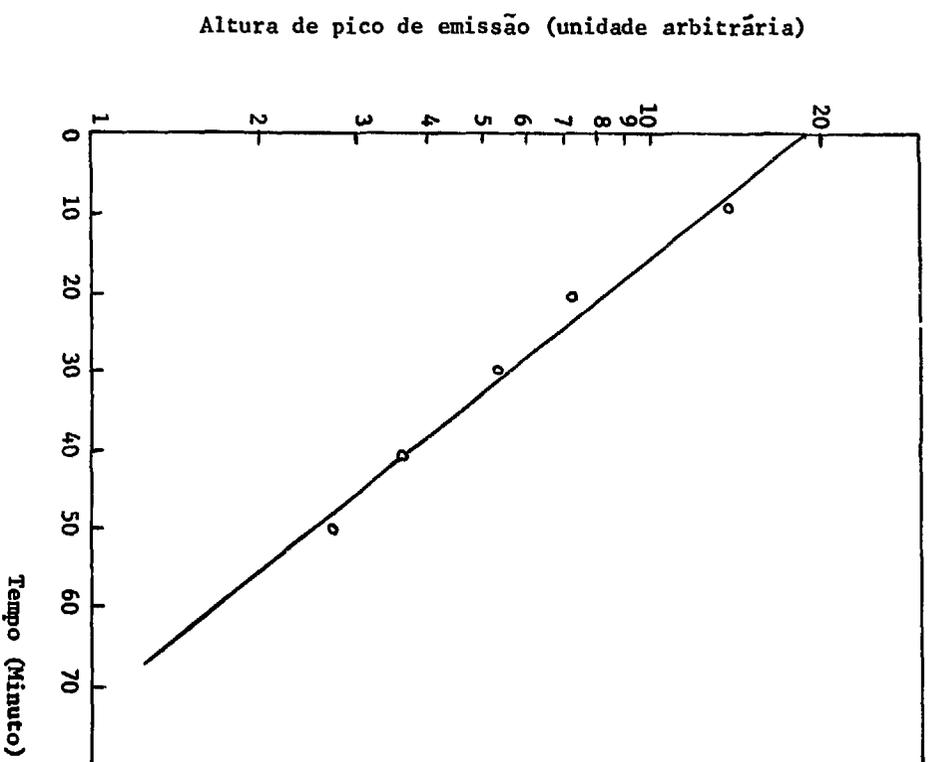


FIGURA V-1 - Decaimento do pico 1 do borato à temperatura de 295°K.

Utilizamos taxas de exposição que variavam desde 0.014 R/seg até 0.812 R/seg, numa exposição total de 100 R.

Os resultados obtidos nesta experiência são mostrados na figura V-2, onde, nas abcissas colocamos a taxa de exposição (em R/seg) e, nas ordenadas, o valor da emissão TL do pico 1 normalizada em relação ao pico 2. Nesta figura estão representados pontos experimentais correspondentes a irradiações realizadas em duas datas distintas para confirmação de resultados.

As experiências com o borato de lítio apresentavam alguns inconvenientes tais como : a) baixa sensibilidade do material, isto é, o sinal correspondente à TL emitida era de pouca intensidade e, b) quando da leitura das amostras, duas leituras sucessivas não correspondiam mais às mesmas condições. Explicamos este último: logo que íamos iniciar a fase de leitura das amostras, despejávamos o material a ser lido num recipiente à temperatura ambiente; este material era dividido de tal forma a nos fornecer, em média, sete curvas de emissão; como o tempo gasto para a obtenção de cada curva de emissão é de aproximadamente dois minutos, o tempo total gasto na leitura de cada cápsula era de ~14 minutos; como a meia vida do pico 1 do borato é de ~ 17 minutos (vide figura V-1), durante esse período de leitura havia decaimento da emissão TL de tal forma que a última amostra lida chegava a ter o pico 1 com metade da altura da amostra lida em primeiro lugar. Assim, para obtermos o valor médio real da altura do pico 1 correspondente a cada cápsula, fazíamos as devidas correções nas alturas levando em conta o decaimento, extrapolando o valor da altura do pico para o tempo zero de decaimento à temperatura ambiente.

Todos os resultados aqui apresentados serão analisados, à luz dos vários modelos descritos anteriormente, no próximo capítulo. Mas, algumas conclusões já podem ser obtidas pela análise direta dos resultados das experiências com o borato de lítio. Assim é que da figura V-1 concluímos que o decaimento do borato à temperatura ambiente de 295^oK é exponencial. Além disso, pela análise das várias curvas de emissão, podemos concluir que o pico 1 do borato não apresenta o fenômeno de deslocamento para temperaturas mais ele

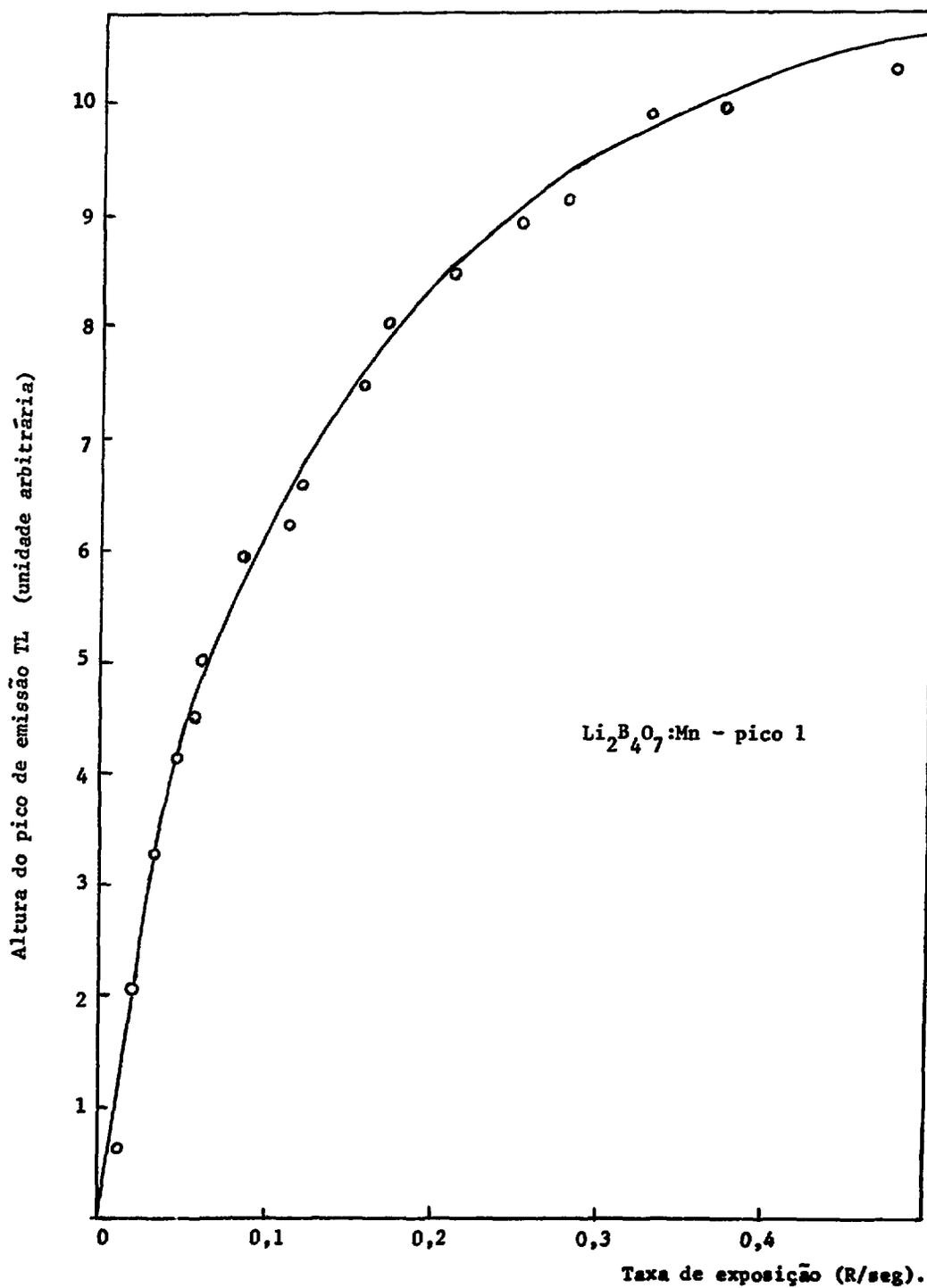


FIGURA V-2 - Resposta TL versus taxa de exposição.

vadas, pelo menos dentro de um intervalo de $\sim 3^{\circ}\text{C}$. Esses dois fatos nos permitem afirmar que o pico 1 do borato deve ser caracterizado por armadilhas monoenergéticas, isto é, um valor de energia bem definido.

3. FLUORITA AMARELA : CaF_2 :NATURAL

A fluorita amarela utilizada nesta experiências, análoga mente ao que foi feito com o borato de lítio, sofreu o seguinte tratamento térmico prévio: 1. 600°C durante 10 minutos e 2. 400°C durante 2 horas.

A fluorita amarela apresenta três picos de emissão característicos, como podemos verificar na figura IV-4:

- pico 1 a 120°C
- pico 2 a 180°C
- pico 3 a 280°C .

As curvas de emissão, correspondentes às experiências a) e b) abaixo descritas, foram obtidas seguindo o esquema apresentado na figura IV-1, utilizando:

- tensão na PMT : 800 V
- corrente de aquecimento : 0.9 A
- taxa de aquecimento : $23.4^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ (parte linear da curva de aquecimento).

Nas experiências c) e d) fizemos uso do esquema apresentado na figura IV-2, nas condições:

- tensão na PMT : 800 V
- taxa de aquecimento : $3.8^{\circ}\text{C}/\text{seg}$.

a) Irradiações com taxa de exposição variável

A finalidade desta parte da experiência era estudar a possível dependência entre a resposta TL e a taxa de exposição, principalmente devido ao decaimento do pico 1 da fluorita durante a irradiação.

Assim, dez cápsulas contendo fluorita amarela foram irradiadas com raios-gama provenientes do Cs^{137} , de tal forma que o material da cápsula 1 recebeu uma exposição total de 200 R numa taxa de exposição de 0.18 R/seg; a cápsula 2 recebeu o mesmo tratamento da 1 mais 244 R numa taxa de exposição de 0.23 R/seg; a cápsula 3 recebeu o mesmo tratamento da cápsula 2 mais 200 R numa taxa de exposição de 0.32 R/seg; e, assim sucessivamente até a cápsula número 10 que recebeu igual tratamento que a 9 mais 200 R numa taxa de exposição de 2.91 R/seg, recebendo uma exposição total de 2044 R.

Logo após irradiadas, cada uma das cápsulas era depositada num recipiente contendo gelo seco, para evitar o possível decaimento do pico de baixa temperatura. As amostras irradiadas permaneceram nessas condições até o instante em que foram aquecidas para a obtenção das respectivas curvas de emissão. Para cada porção de cristal irradiada, obtivemos, assim, de cinco a sete curvas de emissão.

Para eliminar a possibilidade de existência de erros sistemáticos que influiriam de maneira drástica no tipo de análise que nos propúnhamos a fazer, efetuamos a leitura das amostras de uma maneira "caótica", isto é, inicialmente lemos a cápsula número 4, a seguir a 1, depois a porção da cápsula 7, e, assim por diante.

Na figura V-3, mostramos dois exemplos de curva de emissão obtidas nesta experiência, correspondentes às cápsulas 1 e 10, que receberam uma exposição de 200 a 2044 roentgens, respectivamente. Podemos notar nesta figura que o pico 1 sofreu deslocamento para temperatura mais elevada enquanto os picos 2 e 3 permaneceram nas mesmas temperaturas. Em tracejado representamos a curva de aquecimento.

Na figura V-4 apresentamos os pontos experimentais cor

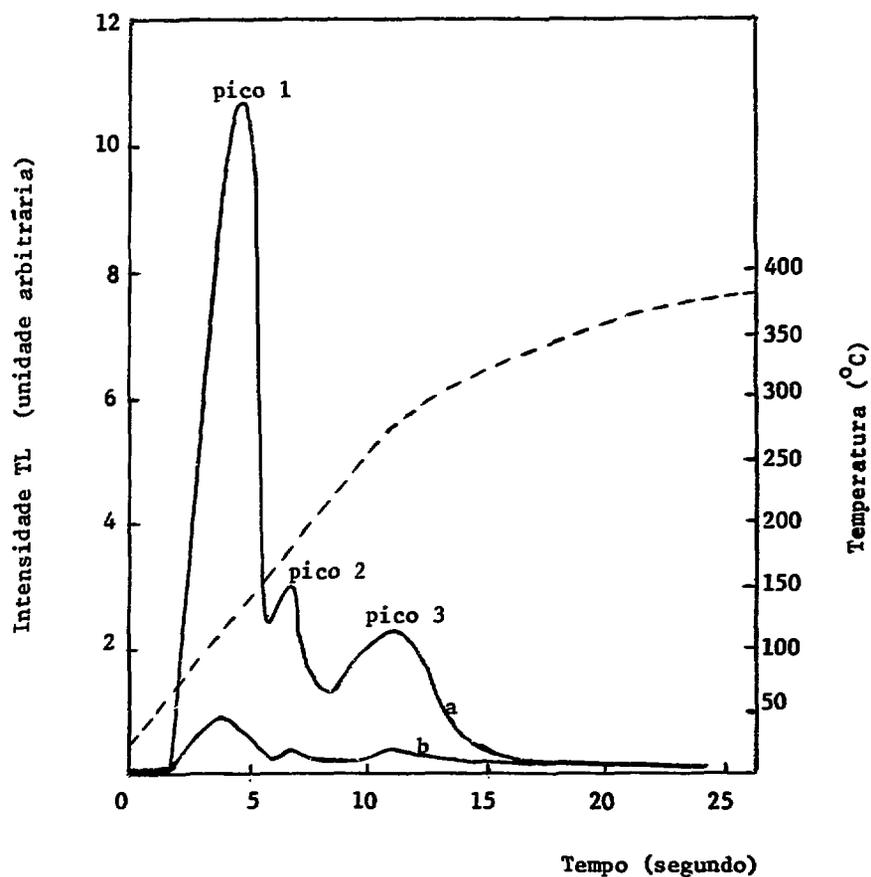


FIGURA V-3 - Curvas de emissão da fluorita amarela.

a) Exposição : 2044R (várias taxas de exposição),

b) Exposição : 200 R (taxa de exposição:0,18 R/seg).

Em tracejado : Curva de aquecimento

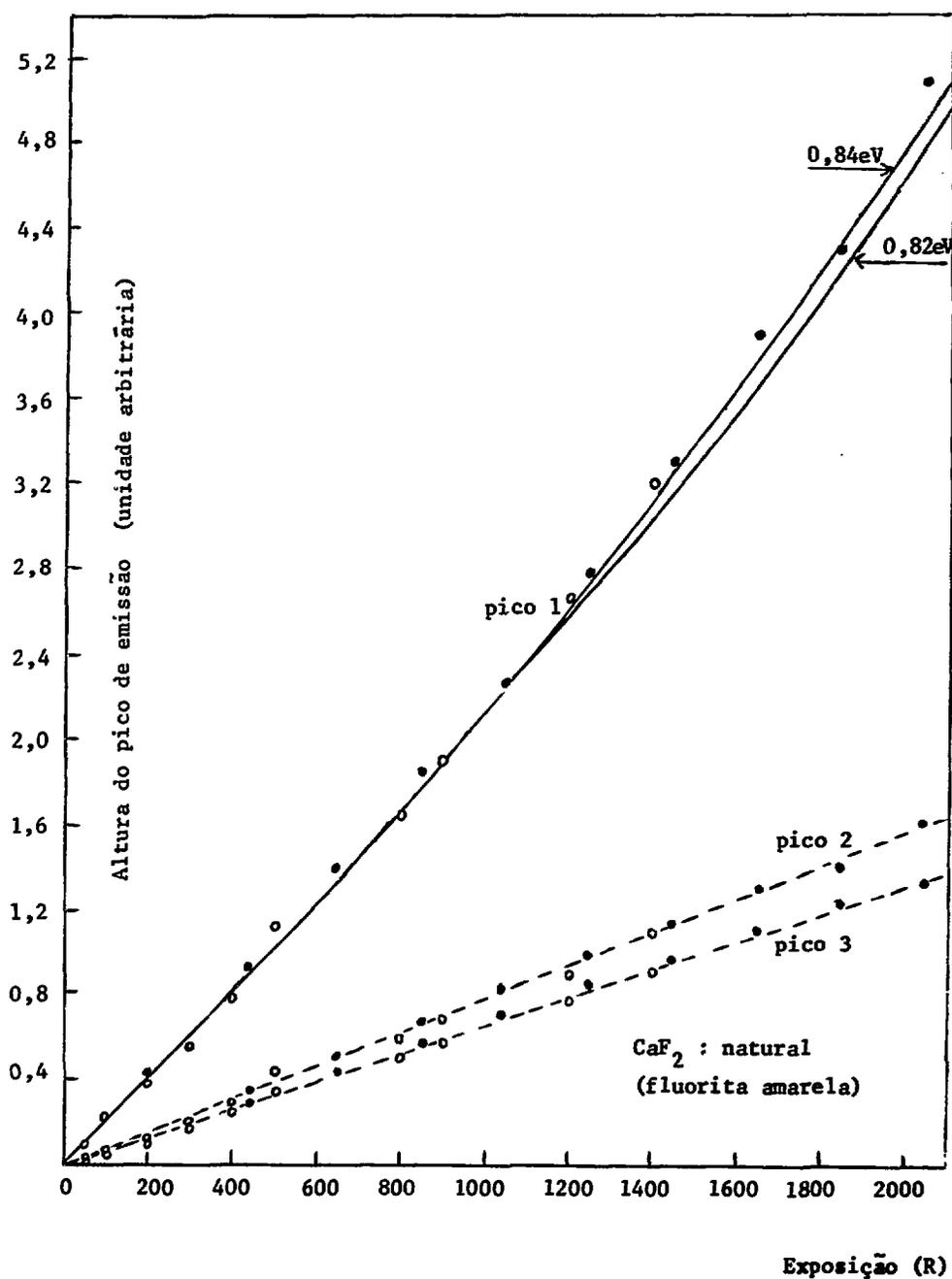


FIGURA V-4 - Resposta TL versus exposição.

respondentes à resposta TL em função da exposição, para os três picos de emissão da fluorita (estão representados por : \circ).

A partir de uma análise direta das figuras V-3 e V-4, podemos afirmar que o pico 1 se desloca para temperaturas mais elevadas, de tal forma que, nesta experiência, quanto maior a exposição a que é submetida a amostra, maior é a temperatura do pico 1. Com respeito à resposta TL em função da exposição, podemos verificar que os picos 2 e 3 apresentam resposta linear com a exposição, enquanto que o pico 1 apresenta o fenômeno da supralinearidade para as exposições superiores a 500 R (no intervalo de exposições realizadas nesta experiência).

Inicialmente pensamos que a supralinearidade fôsse devida a dois fatores: 1º) criação de armadilhas devido à irradiação; 2º) como a supralinearidade já se pronunciava em valores de exposição razoavelmente pequenos (500 R), e, como a temperatura do pico 1 fôsse de 120°C, portanto, com possibilidade de apresentar decaimento acentuado à temperatura ambiente, o outro fator seria devido à taxa de exposição, pois as amostras submetidas a exposições maiores receberam a parte suplementar de exposição numa taxa de exposição bem mais rápida que as amostras anteriores; assim, por exemplo, foram necessários 18 minutos e 11 segundos para fornecer os 200 primeiros roentgens para as diversas amostras, enquanto que gastamos apenas 13 minutos e 40 segundos para fornecer os últimos 1000 R da última cápsula.

Para poder resolver entre esses dois fatores é que passamos para a experiência seguinte.

b) Irradiações com taxa de exposição constante

Utilizando novamente raios-gama do Cs¹³⁷, irradiamos à temperatura ambiente mais dez cápsulas de fluorita, mantendo fixa em 0.275 R/seg a taxa de exposição e, fornecendo exposições desde 50 R até 1400 R. Após a irradiação seguimos o mesmo processo já descrito na experiência anterior.

Os resultados obtidos (resposta TL em função da expo-

sição) são apresentados na figura V-4 (estão representados por:).

Pela análise direta da figura V-4, onde estão representados pontos correspondentes tanto a irradiação com taxa de exposição constante quanto a irradiação com taxa de exposição variável, chegamos facilmente à conclusão de que a supralinearidade, no caso da fluorita, não é afetada pela diferente taxa de exposição utilizada, portanto devendo-se apenas à criação de armadilhas durante a irradiação.

Outro fato constatado, ao contrário da experiência anterior, é a constância da posição do pico 1 em todas as curvas de emissão obtidas, isto é, a temperatura do pico ficou fixa em $(120 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, enquanto que os demais picos mantiveram suas temperaturas anteriores.

c) Irradiação a uma exposição constante para a obtenção da curva de decaimento do pico 1 à temperatura ambiente.

Por observação das curvas de emissão, de algumas amostras irradiadas com raios-X, obtidas em alguns dias consecutivos, chegamos à conclusão que a meia-vida do pico 1 da fluorita era de alguns dias. Assim sendo, para a obtenção da curva de decaimento dêsse pico, poderíamos efetuar as irradiações mesmo à temperatura ambiente, ao contrário do que ocorria com o borato de lítio, já que em alguns minutos (ou mesmo horas) de irradiação o decaimento seria desprezível. Devemos lembrar aqui que as irradiações com raios-X, acima citadas, foram feitas em apenas 10 segundos.

Assim, utilizando uma taxa de exposição de 0.275 R/seg, irradiamos uma porção de fluorita amarela, fornecendo uma exposição total de 1000 R. Fizemos a leitura de algumas amostras, cêrca de uma hora após o término da irradiação; a parte restante do material foi dividida de tal forma a permitir a leitura de várias amostras nos dias seguintes.

Na figura V-5, os pontos representam os resultados(res

posta TL em função do tempo decorrido após a irradiação) obtidos nestas medidas.

Como podemos notar, o decaimento do pico 1 não é simplesmente exponencial, mas, a curva obtida poderia talvez ser decomposta em duas ou mais exponenciais, o que viria reforçar a idéia de que o pico 1 não corresponde a uma energia bem definida mas, a dois ou mais valores de energia das armadilhas. Devido a esse fato experimental é que surgiu a hipótese de uma distribuição contínua de energias, cujo modelo já foi por nós descrito no capítulo II e cuja aplicação para este caso será feita no próximo capítulo. Como ressaltado no trabalho de Morato (1970), embora o modelo de dois picos ajustasse razoavelmente a curva de decaimento, o mesmo não ocorria com o deslocamento do pico para temperaturas mais elevadas, já que utilizando esse modelo nenhum deslocamento era previsto, ao contrário dos fatos experimentais.

Nas curvas de emissão correspondentes a esta experiência, também notamos o deslocamento do pico 1 para temperaturas mais elevadas com o decorrer do decaimento do mesmo.

Para um melhor estudo do deslocamento do pico 1, com uma maior facilidade de comparação entre as várias curvas de emissão, passamos à realização da experiência abaixo descrita.

d) Irradiação a uma exposição constante para estudo do deslocamento do pico 1.

Irradiamos várias porções de fluorita em diferentes dias, fazendo uso do aparelho de raios-X com corrente de 1mA durante 10 segundos, o que dava uma exposição constante de cerca de 10 R.

As amostras assim irradiadas eram armazenadas, à temperatura ambiente ($\sim 295^{\circ}\text{K}$), até o instante de iniciar a leitura das amostras, em frascos pintados de preto, para evitar a incidência de luz nas amostras.

As leituras eram efetuadas de tal forma que obtinha

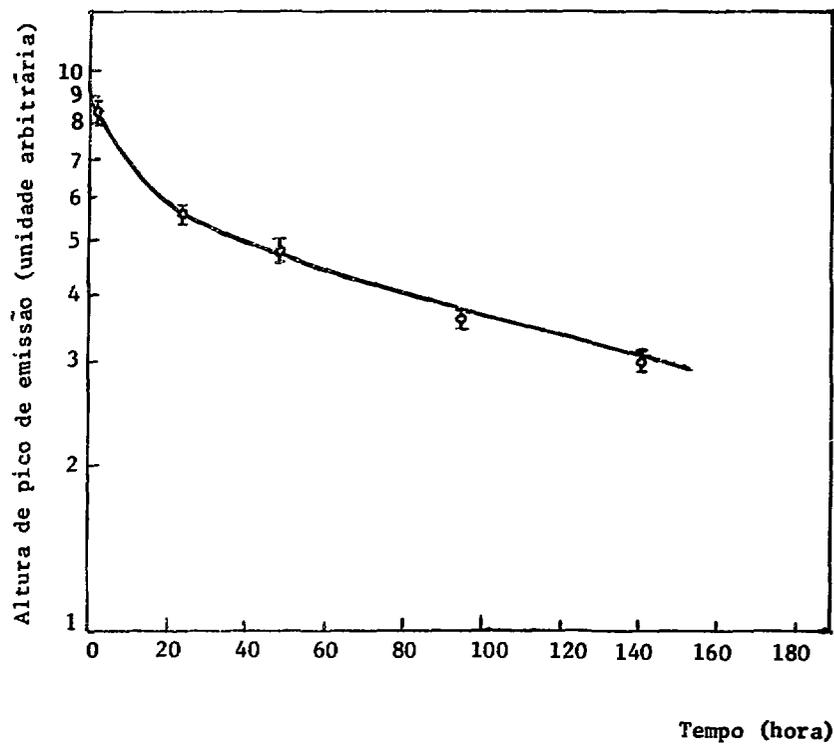


FIGURA V-5 - Decaimento do pico 1 da fluorita amarela à temperatura de 295°K.

As barras representam desvio quadrático da média.

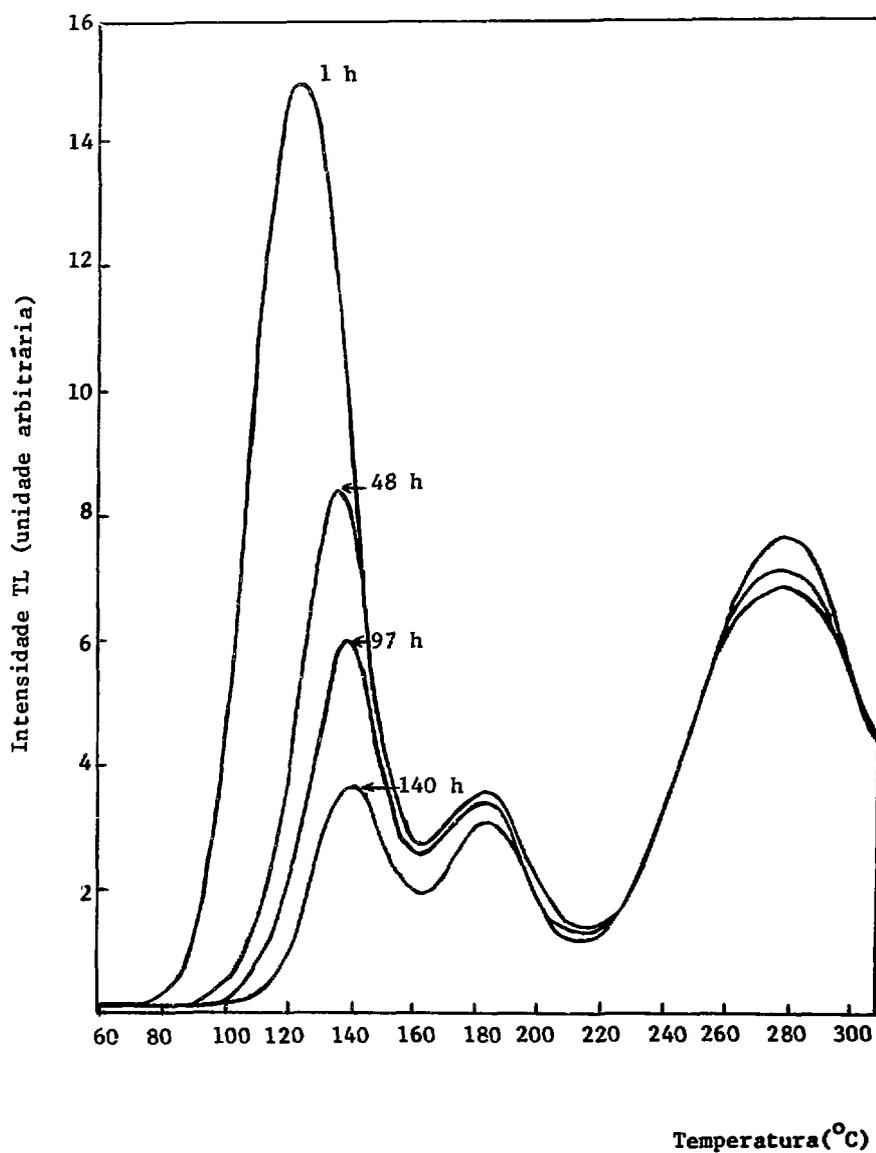


FIGURA V-6 - Curvas de emissão da fluorita amarela, irradiada com raios-X numa exposição de 10R.

mos num mesmo papel do graficador, pelo menos uma curva de emissão de cada uma das irradiações efetuadas. Com esse procedimento, fica facilitada a determinação da temperatura do pico 1, correspondente a cada uma das curvas de emissão, partindo de uma mesma origem, previamente marcada numa das extremidades do papel. Um exemplo de um conjunto de curvas da emissão assim obtido é mostrado na figura V-6. Podemos notar, a partir dessa figura, que os picos 2 e 3 têm temperatura constante nas quatro curvas de emissão mostradas, enquanto que o pico 1 sofre um deslocamento para temperaturas mais elevadas (deslocamento do pico para a direita), de tal modo que a temperatura mais elevada é devida à primeira irradiação (realizada vários dias antes da leitura) e a temperatura mais baixa corresponde à amostra irradiada pouco antes de iniciada a leitura.

O deslocamento relativo (em $^{\circ}\text{C}$) do pico 1 em função do tempo é mostrada na figura V-7.

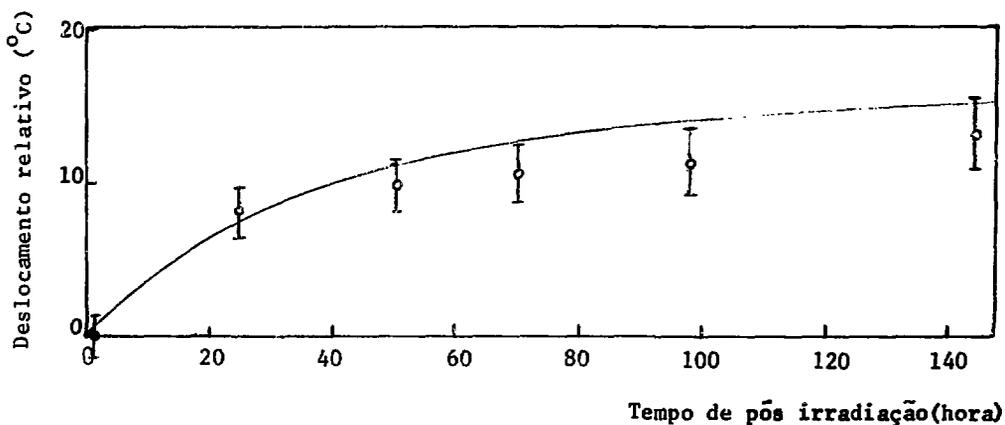


FIGURA V-7 - Deslocamento do pico 1 da fluorita amarela.

CAPITULO VI

APLICAÇÃO DOS MODELOS AOS RESULTADOS

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo passamos à aplicação dos vários modelos aos resultados por nós obtidos para o borato de lítio e fluorita amarela, bem como nos resultados obtidos por Facey para o sulfato de cálcio.

Decidimos inicialmente apresentar a aplicação de cada modelo separadamente, para assim melhor evidenciar os diferentes modos de abordagem de cada trabalho.

As várias curvas teóricas obtidas como ajuste aos dados experimentais, foram conseguidas utilizando-se o computador IBM/360. O programa para ajuste, segundo o modelo contínuo foi desenvolvido por Watanabe e Morato (1970).

2. MODELO DE CRIAÇÃO DE ARMADILHAS MODIFICADO

Como já vimos nos capítulos precedentes, o modelo de criação de armadilhas procura dar uma explicação aos aspectos apresentados pela curva de resposta TL em função da exposição à irradiação. Esses aspectos são, por exemplo, a supralinearidade e a saturação da

resposta TL. Já com a modificação introduzida no modelo, outro aspecto que pode também ser estudado com auxílio do mesmo, é o fenômeno da dependência da resposta TL com a taxa de exposição utilizada na irradiação.

Nos três cristais considerados neste capítulo, esse modelo encontra aplicação, pois tanto o borato quanto o sulfato apresentam forte dependência com a taxa de exposição, já que suas emissões decaem rapidamente com o tempo; enquanto que a fluorita amarela apresenta supralinearidade mesmo para valores de exposição pequenos.

a) Borato de Lítio

No caso do borato procuramos ajustar os dados experimentais apresentados na figura V-2, por intermédio da fórmula III-7. Como nossas experiências não permitiam a determinação do valor da energia das armadilhas correspondentes ao pico 1, usamos para essa energia o valor de $E = 0.8$ eV, segundo trabalho desenvolvido por Schulman (1966). Como já afirmamos ao analisar a figura V-1, o pico 1 deve ser caracterizado por um valor de energia bem determinado já que seu decaimento à temperatura ambiente é exponencial e não há deslocamento do pico para temperaturas mais elevadas (neste trabalho, relacionamos o deslocamento do pico de emissão à existência de armadilhas de diferentes energias caracterizando o mesmo pico; discutiremos isto com mais detalhes no estudo da fluorita).

Como vimos no capítulo anterior, o valor da probabilidade de escape do elétron por unidade de tempo é $p = 6,8 \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$.

Desta forma, a partir da expressão de Boltzman $p = \text{sexp}(-E/kT)$, determinamos o valor do fator de frequência, ou seja: $s = 3,2 \times 10^{10} \text{seg}^{-1}$.

Assim, utilizando os valores de E, T e p dados acima, ajustamos a curva dada pela expressão III-7 aos pontos experimentais. Esse ajuste é mostrado pela curva cheia da figura V-2. Para

êsse ajuste obtivemos os seguintes valores para os outros parâmetros:

$$\alpha = 2,5 \times 10^{-3} \text{ R}^{-1}$$

$$\beta = 7,0 \times 10^{-7} \text{ R}^{-1}$$

$$\frac{N_F}{N_0} = 6 \times 10^3$$

Desta forma, constatamos que o modelo de criação de armadilhas modificado explica bem a dependência entre resposta TL do pico 1 do borato de lítio e a taxa de exposição.

b) Sulfato de Cálcio

Como Bjarngard (1964) e Facey (1966) já mostraram, o sulfato de cálcio dopado com manganês ($\text{CaSO}_4:\text{Mn}$), não apresenta o fenômeno de supralinearidade, portanto não há razão de, para este cristal, considerarmos a criação de armadilhas por efeito da irradiação. Assim, neste caso o parâmetro α é nulo. Portanto a equação III-7, para o sulfato de cálcio, passa a ser a seguinte :

$$L(D, \delta) = N_0 (1 - e^{-\delta D} e^{-\beta D}), \quad (\text{VI-1})$$

que é idêntica à equação obtida por Shiragai (1968) para o sulfato .

Nesta análise utilizamos os dados obtidos por Facey, num estudo do decaimento da fosforescência do sulfato de cálcio, à temperatura de 296°K.

Os pontos experimentais são mostrados na figura VI-1. Esses pontos correspondem a irradiações com taxas de exposição des de 0,08 R/seg até 0,43 R/seg, com uma exposição total de 15,5 R.

Construímos a curva teórica tomando a aproximação :

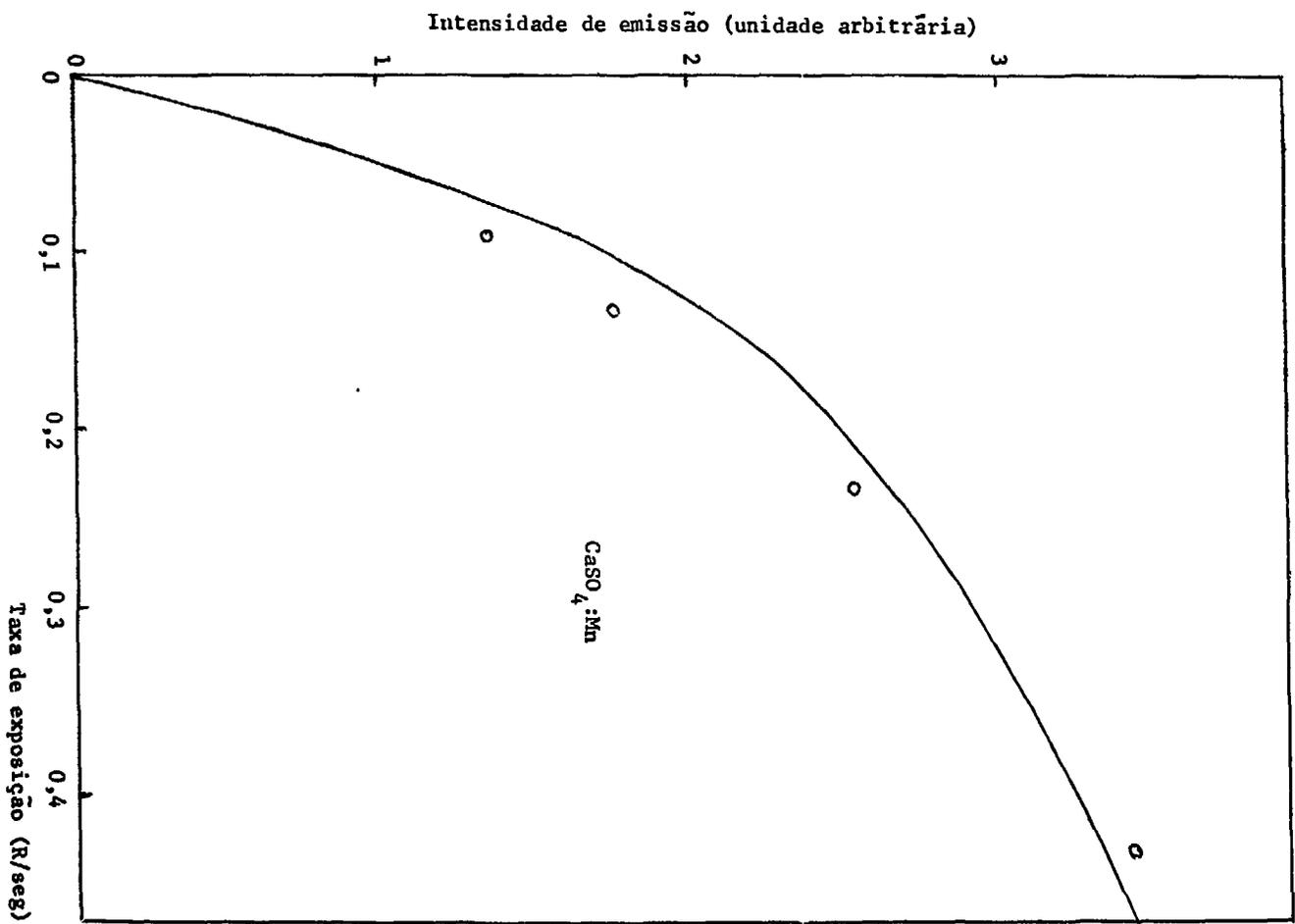


FIGURA VI-1 - Resposta fosforescente versus taxa de exposição.

$$e^{-\beta D} \approx 1,$$

pois $\beta \ll 6$, já que a meia vida é de aproximadamente 30 segundos.

O ajuste da equação VI-1 aos pontos experimentais, que é mostrado pela curva cheia da figura VI-1, deu para o fator de frequência o seguinte valor:

$$s = 12,9 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}.$$

Notamos assim, que o modelo se aplica também no caso de fosforescência.

c) Fluorita amarela

Procuramos, agora, ajustar os pontos experimentais da figura V-4, com a curva dada pela expressão III-7.

Como vimos no capítulo anterior, o pico 1 da fluorita amarela apresenta um deslocamento para temperaturas mais elevadas, como também seu decaimento não é simplesmente exponencial. Essas duas características permitem que se utilize o modelo contínuo para a determinação da energia média das armadilhas E_0 e do fator de frequência s . Esses dois valores, como veremos com mais detalhes na próxima seção deste capítulo, foram:

$$E_0 = 0,84 \text{ eV}$$

$$s = 1,0 \times 10^9 \text{ seg}^{-1}.$$

Utilizando esses valores, a probabilidade de escape por unidade de tempo à temperatura ambiente vale:

$$p = 4,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}.$$

Com esse valor de p , procuramos ajustar a expressão

III-7 aos dados experimentais. O melhor ajuste encontrado é apresentado na figura V-4, é a curva cheia sobreposta aos pontos experimentais. Nesse ajuste obtivemos os seguintes valores para os demais parâmetros:

$$\alpha = 4,0 \times 10^{-5} \text{ R}^{-1}$$

$$\beta = 1,0 \times 10^{-4} \text{ R}^{-1}$$

$$N_0 = 1,0 \times 10^{12} \text{ armadilhas/unidade de volume}$$

$$N_F = 1,0 \times 10^{15} \text{ armadilhas/unidade de volume.}$$

Apenas para evidenciarmos a forte dependência da expressão III-7 com o valor de energia das armadilhas, na mesma figura V-4, apresentamos uma curva para $E_0 = 0.82 \text{ eV}$, mantendo os mesmos valores acima para os demais parâmetros. Notamos que essa curva não se ajusta tão bem quanto a anterior aos dados experimentais, e que, portanto, E_0 pode ser determinado dentro de uma incerteza menor que 3%. Com relações, mantendo os demais parâmetros fixos, foi verificado que o melhor valor de s está dentro de um fator de 2.

3. MODELO CONTÍNUO

De acordo com o que já vimos nos capítulos precedentes, o modelo de distribuição contínua de energia das armadilhas responsáveis pela emissão TL de um determinado pico de emissão, procura dar uma solução adequada aos aspectos apresentados pelo decaimento da emissão TL. Entre esses aspectos, são mais evidentes: o deslocamento do pico de emissão para temperaturas mais elevadas e decaimento não exponencial.

Dos cristais estudados neste trabalho, apenas o pico 1 da fluorita amarela apresenta comportamento semelhante ao descrito acima, permitindo, portanto, a utilização do modelo contínuo.

Para a aplicação deste modelo, inicialmente escolhemos dois valores razoáveis de E_0 (valor médio de energia correspondente ao máximo da gaussiana) e s . Para cada conjunto de valores de E_0 , s e σ , calculamos cinco curvas de emissão por meio da expressão II-8, cada uma delas correspondendo a diferentes tempos de pós-irradiação. Desta forma, a partir das alturas máximas das curvas de emissão assim obtidas, podíamos determinar a curva de decaimento teórica que poderia ser comparada diretamente com os dados experimentais. O melhor ajuste encontrado com este procedimento, é apresentado na figura V-5, onde a curva cheia representa o decaimento teórico sobreposto aos pontos experimentais; os respectivos valores de E_0 , σ , e s são os seguintes:

$$E_0 = 0,84 \text{ eV}$$

$$s = 1,0 \times 10^9 \text{ seg}^{-1}$$

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

valores êstes que já foram utilizados na secção anterior deste capítulo.

Juntamente com o ajuste do decaimento do pico, as curvas teóricas também apresentam deslocamento do máximo de emissão para temperaturas mais elevadas, como verificado experimentalmente.

Na figura V-7, apresentamos a comparação entre os deslocamento teórico e experimental do pico 1 da fluorita, para os mesmos valores de E_0 e s dados acima.

Devemos ressaltar que nos ajustes, acima descritos, demos maior importância à curva de decaimento do que ao deslocamento de pico para temperaturas mais elevadas, já que os resultados relativos ao decaimento apresentam erros menores que os relativos ao deslocamento.

Assim, o modelo contínuo ajusta simultaneamente tanto o

deslocamento do pico como seu decaimento, mostrando dêste modo for te consistência.

4. MODELO DE HALPERIN E BRANNER

Halperin e Branner utilizam a própria forma da curva de emissão para identificar o tipo de cinética envolvida na emissão e, a partir de propriedades de simetria da curva de emissão, determinar a energia correspondente às armadilhas. Como vimos na secção 4 do capítulo II, êles se utilizam, para essa análise do parâmetro μ_p , as sim definido:

$$\mu_p = \delta/w,$$

onde $\delta = T_2 - T_p$

$$w = T_2 - T_1,$$

como mostrado na figura II-2.

Segundo seu trabalho, temos a seguinte separação:

se $\mu_p \sim 0,40$, temos cinética de primeira ordem;

se $\mu_p \sim 0,53$, temos cinética de segunda ordem.

A energia é calculada através das fórmulas II-13 e II-14.

Vamos aplicar êsses resultados para fluorita amarela.

A partir de cinco curvas de emissão escolhidas ao acaso, dentre as várias obtidas no decorrer de nossas experiências, obtive mos os seguintes valores médios para o parâmetro μ_p , para cada um dos picos da fluorita:

$$\text{pico 1} \longrightarrow \mu_p = 0,52$$

$$\text{pico 2} \longrightarrow \mu_p = 0,41$$

$$\text{pico 3} \longrightarrow \mu_p = 0,40.$$

Portanto, segundo o trabalho de Halperin e Braner, temos cinética de segunda ordem para o pico 1 da fluorita amarela e cinética da primeira ordem para os picos 2 e 3.

Agora, aplicando as fórmulas II-13 e II-14, obtemos os seguintes valores para a energia dos três picos:

$$\text{pico 1} : E = 1,2 \text{ eV}$$

$$\text{pico 2} : E = 1,05 \text{ eV}$$

$$\text{pico 3} : E = 1,1 \text{ eV.}$$

Aplicando o mesmo processo para o borato de lítio obtemos:

$$\text{pico 1} \longrightarrow \mu_p = 0,37$$

$$\text{pico 2} \longrightarrow \mu_p = 0,48.$$

Portanto, pico 1 seria de primeira ordem enquanto que o pico 2 seria de segunda ordem.

As energias, para o borato, deram:

$$\text{pico 1} : E = 1,2 \text{ eV}$$

$$\text{pico 2} : E = 1,5 \text{ eV.}$$

É preciso ressaltar que o modelo proposto por Halperin e Braner supõe a existência de picos isolados, isto é picos de emissão que não apresentam nenhuma superposição entre si. Como podemos

notar das curvas de emissão apresentadas, os picos se sobrepõem. Essa superposição de parte dos picos, não foi levada em conta por nós nos vários cálculos efetuados. Especialmente no caso do modelo em discussão, talvez, isso acarrete erros na determinação das energias. Mas, mesmo não levando em conta essa correção deveríamos conseguir determinar pelo menos aproximadamente os valores corretos de energia. Isso parece não acontecer nos casos analisados.

Por exemplo, a energia correspondente ao pico 1 da fluorita pelo presente modelo deu $E = 1,2$ eV, enquanto que encontramos um valor de 0,84 eV utilizando o modelo contínuo, valor este que ajustou também pontos experimentais utilizando o modelo de criação de armadilhas. É preciso ressaltar que as curvas de emissão escolhidas para estes cálculos de energia, foram as correspondentes a tempo de pós irradiação nunca ultrapassando algumas horas, portanto com o pico 1, praticamente sem sofrer superposição do pico 2, como por exemplo a curva de emissão obtida uma hora após a irradiação, mostrada na figura V-6. Assim, o pico 1 se comporta, nestes casos, como se fosse um pico isolado, sendo ideal para a aplicação deste modelo.

Além dessa contradição na determinação de energias pelos diferentes modelos, podemos notar que, por este modelo, as energias correspondentes a cada um dos picos da fluorita amarela apresentam quase que os mesmos valores; é muito difícil de se acreditar numa coincidência dessas já que em geral a energia de ativação tem valor crescente com o aumento de temperatura dos picos de emissão (Curie (1962)). Como exemplo desta última afirmação citamos, ainda, o trabalho de E. Okuno (1970) que, estudando a fluorita verde, com características próximas à da fluorita amarela, obteve para os picos de aproximadamente 90°C , 180°C e 290°C , as energias 0,76 eV, 0,96 eV e 1,58 eV, respectivamente. E, este comportamento foi confirmado utilizando três modelos distintos: Randall-Wilkins, de dois picos e contínuo.

Além disso, é muito estranho o valor da energia calculada para o pico 1 do borato (1,2 eV), já que a meia vida deste pico de emissão é de apenas alguns minutos e, sempre afirmamos que os

picos que decaem logo possuem armadilhas características pouco profundas, ou seja, valores de E abaixo de 0,8 eV.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES FINAIS

1. SÔBRE A APLICAÇÃO DOS MODELOS

Pelos resultados que acabamos de descrever, nos capítulos anteriores, o modelo de criação de armadilhas, com a modificação nele introduzida que leva em conta o decaimento durante a irradiação, e com a escolha conveniente de valores dos diversos parâmetros que surgem em sua formulação, fornece duas curvas distintas que se ajustam bem aos resultados experimentais:

- a) curva de resposta TL em função da taxa de exposição (cristais estudados: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$);
- b) curva de resposta TL em função da exposição (cristal estudado: CaF_2 :natural - espécie amarela).

Por outro lado o modelo de distribuição contínua de armadilhas ajustou, utilizando um mesmo conjunto de parâmetros, também duas curvas distintas:

- a) decaimento do pico 1 da fluorita amarela à temperatura de 295°K ;
- b) deslocamento do pico 1 da fluorita amarela, para temperaturas mais elevadas, durante o decaimento à temperatura de 295°K .

É preciso que se note o fato de termos utilizado, para o ajuste do modelo de criação de armadilhas modificado, no caso do pico 1 da fluorita amarela, os valores de energia E_0 e fator de frequência s obtidos a partir do modelo de distribuição contínua de armadilhas, mostrando desta forma certa coerência entre os dois procedimentos.

Embora o modelo de criação de armadilhas modificado trate apenas de armadilhas monoenergéticas em contraposição ao modelo contínuo que supõe uma distribuição de armadilhas, a aplicação de ambos os modelos a um mesmo pico de emissão não apresenta nenhuma contradição. Isto porque a energia utilizada no modelo de criação pode ser determinada pelo modelo contínuo, considerando para essa energia o valor E_0 correspondente apenas ao máximo da distribuição gaussiana considerada.

Já o modelo de Halperin e Braner não se mostrou satisfatório na determinação das energias correspondentes aos picos de emissão dos vários cristais estudados. Podemos fazer duas críticas a esse modelo; a primeira diz respeito à suposição de que $\frac{dn_e}{dt} = 0$.

Para essa suposição os autores desse modelo consideram que a recombinação ou o retorno ao estado fundamental dos elétrons excitados é bastante rápida. Mas se ocorrer o contrário, isto é, se a vida média desses elétrons excitados for superior a aproximadamente 10^{-1} do segundo (correspondente à emissão fosforescente), a suposição acima deixa de ser válida. A segunda crítica está relacionada com a aproximação utilizada no cálculo de ν_p , parâmetro de crucial importância na determinação do valor de energia por este modelo, considerando-se a área sob a curva de emissão como sendo a área de um triângulo, no lugar de se efetuar a integração sob a curva de emissão.

2. SÓBRE O COMPORTAMENTO DO PICO 1 DA FLUORITA AMARELA

No estudo do LiF:Mg, Watanabe (1969), verificou que o fenômeno de supralinearidade começava num mesmo valor de exposição para todos os picos e concluía, então, que o mecanismo de preenchimento

das armadilhas deveria ser o mesmo para os cinco picos considerados. Já no que diz respeito à fluorita amarela, por nós estudada, o fato de a supralinearidade se manifestar logo acima de 500 R, para o pico 1, enquanto que para os picos 2 e 3, até um valor de exposição de 2000 R, a supralinearidade ainda não ser notada, deve significar que o mecanismo de preenchimento das armadilhas correspondentes ao pico 1 é diferente do(s) mecanismo(s) de preenchimento das armadilhas correspondentes aos picos 2 e 3.

Ainda com relação ao pico 1 da fluorita amarela, os resultados apresentados no capítulo V mostram que o pico 1 não só apresenta deslocamento para temperaturas mais elevadas, durante o seu decaimento, como também apresenta deslocamento para temperaturas mais elevadas com taxas de exposição crescentes. Este tipo de deslocamento, visível nas curvas de emissão (figura V-3), é de natureza diferente do deslocamento durante o decaimento. Isto porque, como a "meia vida" do pico 1 é longa (cerca de 70 horas), como podemos notar pela análise da figura V-5, precisamos de um tempo de decaimento de várias horas para poder notar um deslocamento sensível. Agora, durante as irradiações com taxa de exposição variável, os tempos gastos na irradiação estavam compreendidos entre 1 minuto e nove segundos (maior taxa de exposição = 0,49 R/seg) e 18 minutos e 11 segundos (menor taxa de exposição = 0,18 R/seg). Portanto dentro desses intervalos de tempo o decaimento do pico 1 é totalmente desprezível, o que nos leva a afirmar que o deslocamento do pico para temperaturas mais elevadas durante a irradiação com taxa de exposição variável, é função apenas desta taxa de exposição.

As várias temperaturas do pico 1 em função da taxa de exposição são mostradas na figura VII-1. Podemos notar, como era de se esperar, que as temperaturas tendem, aparentemente para um valor constante. Nesta figura as barras representam desvio quadrático da média.

Este novo fato experimental detectado com relação ao comportamento do pico 1 da fluorita amarela, que ainda não havia sido verificado anteriormente (a literatura consultada não menciona um fato semelhante), pode ser considerado como mais um fator em favor da

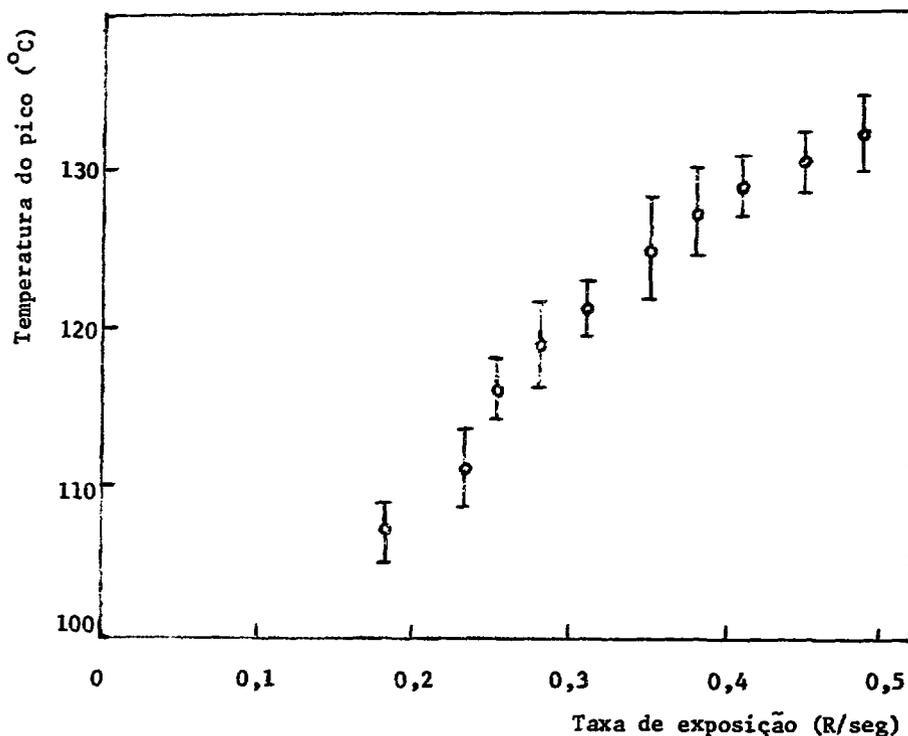


FIGURA VII-1 - Deslocamento do pico 1 da fluorita em função da taxa de exposição.

suposição de uma distribuição de armadilhas. Admitindo uma distribuição contínua, uma possível explicação para o deslocamento seria que, com o aumento da taxa de exposição haveria um maior preenchimento de armadilhas mais profundas e, assim, a distribuição de armadilhas se deslocaria para valores maiores de energia. Esse maior preenchimento de armadilhas mais profundas seria devido a um aumento da seção de choque de captura de elétrons nessas armadilhas em função do aumento da taxa de exposição.

Devemos ressaltar também que nas irradiações com taxa de exposição constante, a temperatura do pico 1 se manteve inalterável para todos os valores de exposição utilizados. Por exemplo, no ca

so de taxa de exposição de 0,275 R/seg, foi constatado êsse fato, e essa temperatura foi de $(120 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, coerente, portanto, com os resultados apresentados na figura VII-1.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. A fim de verificar se o mecanismo de preenchimento e criação de armadilhas é dependente da temperatura em que se realiza a irradiação, seria conveniente irradiar alguns fósforos termoluminescentes em ambientes de temperatura próxima ã de um de seus picos de emissão de alta temperatura.

Esta sugestão deve-se ao comportamento apresentado pe la fluorita amarela. Em nossas experiências, a fluorita amarela irradiada ã temperatura ambiente ($\sim 22^{\circ}\text{C}$), apresentava apenas supra linearidade com relação ao pico 1 ($\sim 120^{\circ}\text{C}$). Seria interessante ve rificar se irradiando a uma temperatura próxima ã do pico 2, por exemplo $\sim 100^{\circ}\text{C}$, o mesmo não aconteceria com êste pico.

2. Verificar se a dependência, mostrada em uma de nossas experiências, pelo pico 1 da fluorita amarela, entre a posição (temperatura) do pico de emissão e a taxa de exposição é uma característica geral da termoluminescência ou não.

Seria conveniente que, logo após as irradiações, o material irradiado fôsse armazenado em recipientes mantidos a bai xa temperatura (utilizando gelo sêco, por exemplo), a fim de não se confundir êste deslocamento com o existente durante o decaimento da emissão TL.

3. Estudar o comportamento da emissão TL da fluorita ama rela (ou outro fôsforo semelhante) quando irradiada, ã temperatura ambiente, com taxas de exposição bem pequenas de tal forma que as exposições tomem um tempo maior que a meia vida do pi co a ser estudado. A finalidade é verificar se, para um mesmo va lor de exposição, a meia largura do pico diminui em função da dimi nução da taxa de exposição. Esta experiência serviria como mais um teste para o modelo de distribuição contínua de armadilhas.

Uma alternativa experimental seria irradiar as amos

tras a uma temperatura próxima à do pico de emissão de tal forma que as irradiações podem ser feitas durante intervalo de tempo menor, já que a meia vida do pico de emissão diminui com o aumento da temperatura. Assim, esta experiência poderia ser executada simultaneamente com a primeira sugestão acima. Esta mesma experiência pode ser usada para mais um teste do modelo de criação modificado.

APÊNDICE A

Uma observação sobre o modelo de criação de armadilhas modificado.

Pode-se eliminar um dos parâmetros que aparecem na formulação do modelo de criação de armadilhas modificado.

Para tanto é necessário que tenhamos a curva de resposta TL em função da exposição, desde os valores bem pequenos de exposição (alguns R), até valores que atingem a zona de saturação da resposta TL (acima de $10^6 R$). Desta forma teremos, experimentalmente, os valores limites de $L(D, \delta)$, tanto para D pequenos, quanto para D tendendo ao infinito.

Assim, expandindo a expressão (III-7), em série de potências de D, chegamos a:

$$L(D, \delta)_0 \cong \beta N_0 D_0 \quad (A-1)$$

onde D_0 representa valor pequeno de exposição.

Agora, passando a expressão (III-7) ao limite, para D tendendo ao infinito, obtemos:

$$L(D, \delta)_\infty \cong \frac{\beta N_F}{\beta + \delta} \quad (A-2)$$

Assim, de (A-1) e (A-2), obtemos:

$$\frac{N_0}{N_F} = \frac{L_0}{L_\infty} \frac{1}{(\beta + \delta) D_0} \quad (A-3)$$

Portanto, a relação (A-3), permite-nos obter a razão N_0/N_F , em função dos valores experimentais L_0/L_∞ e D_0 e mais os parâmetros β e δ .

Com este procedimento, diminuímos o número de parâmetros para α , β e δ .

No caso do borato de lítio em que temos $\delta \gg \beta$, obtemos :

$$\frac{N_0}{N_F} = \frac{L_0}{L_\infty} (\delta D_0)^{-1} \quad (A-4)$$

APÊNDICE B

Preparação do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ termoluminescente com diferentes concentrações de impurezas

B.1. Introdução

Mais uma característica do fenômeno de termoluminescência que não foi discutida no decorrer do presente trabalho e que apresentamos neste apêndice, é a dependência existente entre a resposta TL e as diferentes concentrações de impurezas (Mn neste caso).

B.2. Preparação do borato de lítio

Na preparação das amostras do borato de lítio dopado com manganês, seguimos o método desenvolvido inicialmente por Schulman et al (1967).

Essa preparação pode ser descrita da seguinte maneira:

a) Ácido bórico e carbonato de lítio são misturados em porções moleculares, a fim de se obter aproximadamente 15 gramas de borato de lítio. A essa mistura é acrescentada uma determinada quantidade de clorêto de manganês hidratado, diluído em uma pequena porção de água destilada.

Essa mistura é, a seguir, colocada em forno pré-aquecido a aproximadamente 100°C , quando ocorre a reação. Para que haja completa desidratação da mistura, ela é mantida nessas condições durante cerca de quinze horas.

b) Após o tratamento acima a amostra é colocada num outro forno pré-aquecido a 950°C onde ocorre a fusão da mesma.

Após a permanência de uma hora nessa temperatura, a mistura é retirada do forno e resfriada rapidamente. Obtém-se dessa forma um borato de lítio vítreo, de tonalidade rósea e apresentando grande transparência.

c) O material obtido dessa maneira é depois recolocado no forno pré-aquecido a 650°C para que ocorra a divitrificação da amostra. Obtém-se assim, em geral, um bloco cristalino de satisfatória homogeneidade.

d) O bloco cristalino é triturado em almofariz e depois peneirado a fim de se obter grãos cujos tamanhos variam de 80 a 200 microns.

B.3. Curvas de emissão

Logo após a preparação do cristal da maneira acima descrita, uma pequena porção do pó, quando aquecida, apresenta um pequeno pico de emissão. Porém, um tratamento térmico de 400°C durante 30 minutos, é suficiente para eliminar esse pico. O aparecimento desse pico é devido à trituração da amostra que faz com que elétrons sejam armadilhados, e por efeito do aquecimento libertados dando origem à emissão TL.

A resposta termoluminescente das várias amostras do borato de lítio foram estudadas usando raios-X de 45 Kv.

As curvas de emissão obtidas apresentam sempre os dois picos característicos do borato (a aproximadamente 85°C e 205°C , respectivamente).

B.4. Identificação da estrutura do borato

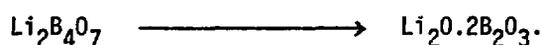
A fim de verificar se a estrutura cristalina do borato por nós preparado correspondia realmente à do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, fizemos um teste de sua estrutura, por meio de difração de raios-X, utilizando

o método do pó ("powder-method"). Para tanto foi utilizado o sistema de raios-X do Instituto de Física da USP, com raios-X de comprimento de onda = $1,54\text{\AA}$, correspondente à linha forte (K_{α}) do cobre. (Nesta determinação contamos com o auxílio do Prof. Kengo Imakuma, a quem somos agradecidos).

Para essa verificação utilizamos uma porção extremamente fina do pó do borato. O tempo de exposição foi de aproximadamente três horas.

Obtivemos desta forma um filme razoavelmente bom, com pelo menos uma dezena de raios bem visíveis com possibilidade de mensuração.

O filme assim obtido foi analisado por meio de um medidor, especialmente feito para esse fim, do Departamento de Mineralogia da USP. Essa análise nos forneceu os vários valores de θ_{hkl} , que satisfazem a relação de Bragg, para as diversas raios visíveis. A partir desses valores determinamos os diferentes d_{hkl} que comparados com tabela existente no Departamento acima citado, nos possibilitou a identificação da estrutura do borato, ou seja:



Desta forma tivemos a certeza de que o material por nós preparado, era realmente borato de lítio.

B.5. Decaimento do pico 3

Uma das amostras preparadas, que foi designada de BR-8, que apresentava aproximadamente 0,03% de manganês em peso, foi irradiada no aparelho de raios-X do Instituto de Energia Atômica, recebendo uma dose total de 100 R. As curvas de emissão foram obtidas em vários intervalos de tempo, cobrindo ao todo cerca de oitenta minutos, já que a meia vida do pico de baixa temperatura está dentro deste intervalo de tempo.

Como medida da resposta termoluminescente, foi considerada a

altura do pico 1, normalizada em relação à altura do pico 2.

A partir desses resultados, as meias vidas correspondentes ao pico 1 dos dois boratos são as seguintes:

17 minutos para o borato da Harshaw e
35 minutos para o borato BR-8.

O que podemos concluir, preliminarmente, dos resultados acima, é o fato de que as armadilhas que caracterizam o pico 1 do BR-8 serem mais profundas que as que caracterizam o pico 1 do borato da Harshaw.

B.6. Natureza dos picos das várias amostras

As várias amostras, até o momento preparadas, apresentam curvas de emissão semelhantes às do borato da Harshaw (que serve como nosso padrão), isto é, dois picos de emissão bem definidos; porém, as alturas relativas desses picos, nas diferentes amostras, não são as mesmas. Um estudo preliminar mostra também que as temperaturas (e portanto, energias) dos dois picos variam para as diferentes amostras.

Na figura B-1 mostramos as curvas de emissão do BR-8 e do BR-14, comparadas com a curva de emissão do borato da Harshaw (designada por H). Nota-se desta figura que as alturas relativas dos picos são diferentes e que os picos têm temperaturas distintas, nas várias amostras.

Na tabela abaixo resumimos o que acontece com as várias amostras:

AMOSTRA	PICO 1	PICO 2	% DE Mn
BR-8	100°C	195°C	~ 0,03
BR-14	90°C	210°C	~ 0,06
H	85°C	220°C	

Portanto, como vemos, um aumento de concentração de impureza ocasiona uma maior separação entre os dois picos de emissão do borato.

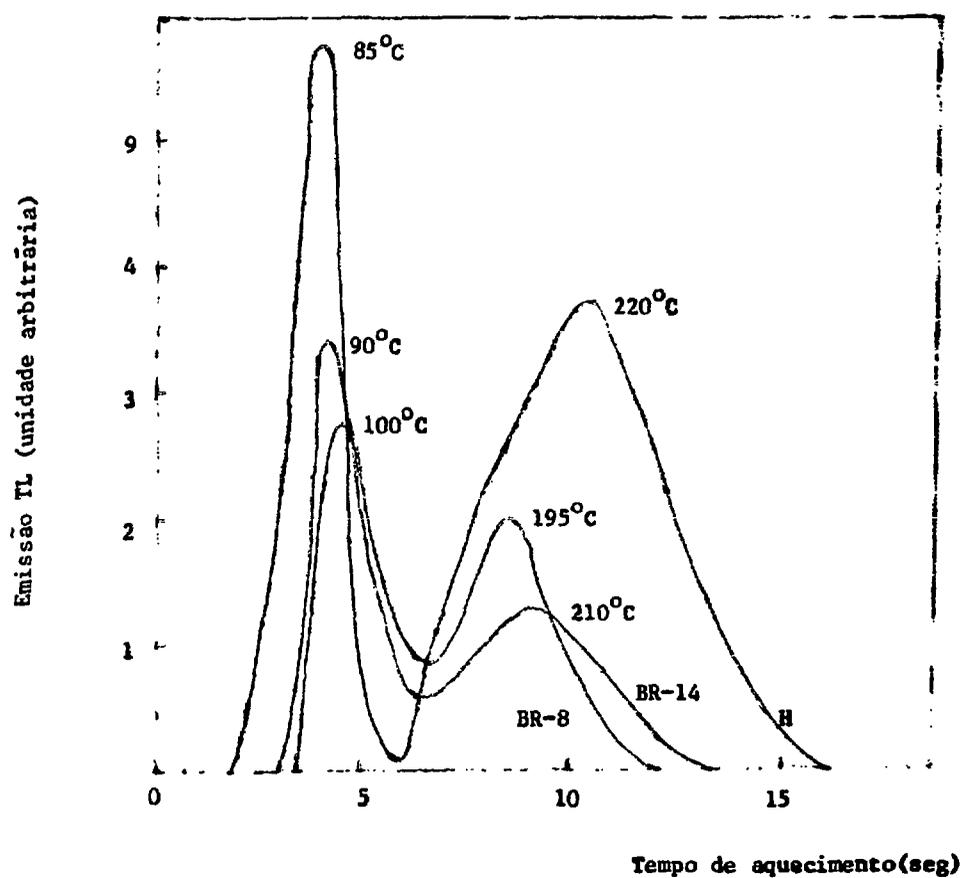


FIGURA B-1 - Curvas de emissão do borato de lítio

BIBLIOGRAFIA

- BJARNAGARD, B. - Report AE-109-Stockholm (1964).
- BRUNSKILL, R. T. - PG Report-837 (W) - UKAEA (1968).
- CAMERON, J. R., ZIMMERMAN, D. W. and BLAND, R.W. - USAEC CONF 650637 - Luminescence Dosimetry, 47 (1967).
- CURIE, D. - "Luminescence in Crystals" - Methuen & Co. Ltd.(1963).
- FACEY, R. A. - Health Phys. 12, 715 (1966).
- GARLICK, G. F. J. and GIBSON, A. F. - Proc. Phys. Soc. 60 , 574 (1948).
- GROSSWIENER, L. I. - J. Appl. Phys. 24 , 1306 (1953).
- HALPERIN, A. and BRANER, A. A. - Phys.Rev. 117, 408 (1960).
- HALPERIN, A., BRANER, A. A., BEN-ZVI, A. and KRISTIANPOLLER N. - Phys. Rev. 117, 416 (1960).
- KARZMARK, C. J., WHITE, J. and FOWLER, J. F. - Phys.Med.Biol. 9, 273 (1964).
- MEDLIN, W. L. - Phys. Rev. 123, 502 (1961).
- MORATO, S.P. - Tese de Mestrado - USP (1970).
- MOTT, N. F. and GURNEY, R. W. - "Electronic Processes in Ionic Crystals" - Dover Publications, Inc. (1964).
- OKUNO, E. - Tese de Doutorado - USP (1970).
- RANDALL, J. J. and WILKINS, M. H. F. - Proc.Roy.Soc. (London) 184 366 e 390 (1945).
- SHIRAGAI, A. - Jap. Journ. Appl. Phys. 7 , 1101 (1968).
- SCHULMAN, J. H., KIRK, R. D. and WEST, E. J. - USAEC CONF 650637 - Luminescence Dosimetry, 113 (1967).
- WATANABE, S. - Tese de livre docência - USP - (1969)
- WATANABE, S. e MORATO, S. P. - Resumos da XXII Reunião Anual da SBPC - Comunicação B-42 (1970).
- WATANABE, S. e ZANETIC, J. - XXI Reunião Anual da SBPC - não publicado (1969).
- ZANETIC, J., WATANABE, S. e WARSZAWSKI, A. R. - Resumos da XXII Reunião Anual da SBPC - Comunicação B-39 (1970).