

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

U.T. 199

Shiguo Watanabe
Frank P. Mill
Paulo Augusto

Estudo das Propriedades dos Picos
TL 4, 5 e 6 no LiF: Mg

SBI-IFUSP



305M810T3016

ANA REGINA BLAK

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

Orientador: Prof. Dr. SHIGUEO WATANABE



SÃO PAULO - 1973



AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe pela eficiente orientação e pelo interesse com que acompanhou o desenvolvimento do nosso trabalho.

Os nossos agradecimentos se estendem:

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

Aos amigos Linda V.E. Caldas e Reginaldo Muccillo pelas proveitosas discussões no decorrer da redação;

Ao Dr. Joseph M. Cohenca pelas sugestões na elaboração dos programas;

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

À Srta. Marina K. Tokumaru pelo serviço datilográfico;

Ao Sr. Atsushi Endo pelo esmero dos desenhos e figuras;

Ao Sr. Perclides de Oliveira pelas cópias Xerox;

Ao Sr. Bruno Manzon pela impressão;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas Bolsas de Iniciação Científica e de Aperfeiçoamento, que possibilitaram a realização desta pesquisa;

Aos amigos pelo apoio, incentivo, sugestões e debates.

R E S U M O

A análise dos picos 4, 5 e 6 do TLD-100 mostrou que eles são realmente distintos. Os dois primeiros obedecem ao modelo simples de Termoluminescência, proposto por Randall e Wilkins baseado em uma única profundidade da armadilha responsável pelo pico. Por outro lado, o pico 6 obedece ao Modelo Contínuo de Energias das Armadilhas, que supõe uma distribuição gaussiana de profundidades e fornece resultados satisfatórios para o ajuste da curva de emissão, dos decaimentos isotérmicos e dos deslocamentos isotérmicos da posição do pico. Os parâmetros obtidos com o ajuste dos picos isolados não permitiram a reprodução da curva de emissão global. Foi feito, então, um ajuste simultâneo dos picos 4 e 5 utilizando dois métodos: 1) comparação do ajuste polinomial da curva de emissão com a expansão em série de potências do modelo teórico em torno do ponto de máximo (pico 5); 2) estimativa dos parâmetros de uma função não linear de diversas variáveis. O primeiro método forneceu, entre outros resultados, a temperatura correspondente ao máximo da curva que foi utilizada nos cálculos com o segundo método. Dos cálculos efetuados obtivemos os seguintes resultados:

Energias de ativação: $E_4 = 1.048 \text{ eV} ;$
 $E_5 = 1.291 \text{ eV} ;$
 $E_6 = 1.38 \text{ eV} .$

Fatores de frequência: $s_4 = 1.001 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1} ;$
 $s_5 = 6.825 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1} ;$
 $s_6 = 8.0 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1} .$

Concentrações iniciais de elétrons armadilhados:

$$n(E_4, 0) / n(E_5, 0) = 1.136 / 3.025$$

Posição dos picos: $T_4 = 197^\circ\text{C} ; T_5 = 237^\circ\text{C} ;$
 $T_6 = 272^\circ\text{C} .$

PROPERTIES OF THE 4, 5 AND 6 TL PEAKS IN LiF:Mg : THEORETICAL
AND EXPERIMENTAL STUDY

A B S T R A C T

Analysis of peaks 4, 5 and 6 of TLD-100 showed that they are really distinct. The first two obey the simple model of thermoluminescence proposed by Randall and Wilkins based on only one trap depth for the peak. On the other hand, peak 6 obeys a model which supposes a gaussian distribution for the trap depths giving satisfactory fits for the glow-curve, for the isothermal decay and for the isothermal change in the peak position. The parameters obtained by fitting the isolated peaks did not permit the reproduction of the total glow-curve. So, we then fit peaks 4 and 5 simultaneously using two methods: 1) comparison of the polynomial fit of the glow-curve with the power series expansion around the maximum (peak 5) from the theoretical model; 2) estimation of the parameters of a non-linear function of several variables. The first method furnished, among other results, the temperature at the maximum of the peak, which was then used in the calculations with the second method. From these calculations we obtained the following results:

Activation energies: $E_4 = 1.048 \text{ eV} ;$

$E_5 = 1.291 \text{ eV} ;$

$E_6 = 1.38 \text{ eV} .$

Frequency factors: $s_4 = 1.001 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1} ;$

$s_5 = 6.825 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1} ;$

$s_6 = 8.0 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1} .$

Initial concentration of trapped electrons:

$$n(E_4, 0) / n(E_5, 0) = 1.136 / 3.025$$

Peak position: $T_4 = 197^\circ\text{C} ; T_5 = 237^\circ\text{C} ;$

$T_6 = 272^\circ\text{C} .$

Í N D I C E

CAPÍTULO I		
INTRODUÇÃO		
I-1.	O que é Termoluminescência (TL)?	6
I-2.	Algumas características da TL	7
	a) Curva de Emissão	7
	b) Mecanismos envolvidos no processo de luminescência	8
	c) Recozimento Isotérmico	9
	d) Esvaziamento Ótico das armadilhas TL	10
I-3.	Aplicações da TL em Dosimetria	12
I-4.	Objetivos do presente trabalho	13
CAPÍTULO II		
ALGUNS MODELOS TEÓRICOS FENOMENOLÓGICOS DA EMISSÃO TL		15
II-1.	Modelo de Randall e Wilkins	15
II-2.	Modelo Contínuo para Armadilhas Termoluminescentes	20
CAPÍTULO III		
MÉTODOS E MEDIDAS EXPERIMENTAIS		22
III-1.	Fonte de Radiação	22
III-2.	Medida de Emissão TL	22
III-3.	Temperatura do pico e Curva de Aquecimento	23
III-4.	Recozimentos antes da irradiação (pré-recozimentos)	25
III-5.	Pós-recozimentos	26
III-6.	Estudo do comportamento do pico 6 do TLD-100	28
	a) Pré-recozimentos	28
	b) Pós-recozimentos	28
	c) Absorção Ótica	29
	d) Supralinearidade	29
	e) Deslocamento na posição do pico	30

CAPÍTULO IV	
APLICAÇÃO DOS MODELOS TEÓRICOS AOS RESULTADOS	
EXPERIMENTAIS	
IV-1.	Ajustes dos picos isolados 31
IV-2.	Ajuste simultâneo dos picos 4 e 5 32
1.	Ajuste da curva experimental com função polinomial e comparação com a expansão em série de potências da função teórica 34
2.	Estimativa dos parâmetros de uma função não linear de diversas variáveis com o "melhor-ajuste" calculado pelo método dos mínimos quadrados 39
CAPÍTULO V	
CONCLUSÕES	
1.	Sobre a temperatura correspondente ao máximo da Curva de Emissão (T_M) 41
2.	Sobre o efeito dos tratamentos térmicos nos picos 4, 5 e 6 do TLD-100 42
3.	Sobre o comportamento do pico 6 do TLD-100 43
4.	Sobre a aplicação dos modelos aos picos isolados 43
5.	Sobre o ajuste simultâneo dos picos 4 e 5 do TLD-100 44
SUGESTÕES 47	
REFERÊNCIAS 48	

I. INTRODUÇÃO

I-1. O QUE É TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)?

É o fenômeno de Física do Estado Sólido, observado quando cristais iônicos são expostos a uma radiação ionizante, sendo então parte da energia armazenada no cristal em estados metastáveis de energia, chamados armadilhas. Quando o mesmo é aquecido, parte dessa energia pode ser liberada sob forma de luz. O cristal que emite fótons desta forma é chamado "fósforo termoluminescente" ou apenas "fósforo".

Para que existam estados metastáveis, é necessário que o cristal contenha defeitos ou impurezas.

Cristais iônicos são isolantes e, como tal, apresentam a banda de valência completa, separada da banda de condução que está inteiramente vazia, por uma faixa de energia proibida, bastante larga, da ordem de 8 a 12 eV.²⁹⁾ Assim, quando o cristal absorve uma radiação ionizante, alguns elétrons da banda de valência são liberados e atingem a banda de condução, deixando as lacunas correspondentes a sua saída. Tanto os elétrons liberados como as lacunas vagueiam pelo cristal até que ocorra a sua recombinação ou sejam capturados pelas armadilhas localizadas na faixa proibida de energia. Por simplicidade, consideraremos os elétrons como os portadores de cargas móveis.

Ao aquecermos o cristal, o elétron armadilhado recebe energia suficiente para se libertar e se mover no cristal, até encontrar um centro de recombinação, havendo então a emissão de luz. O cristal pode retornar à sua condição inicial, ficando novamente apto para detectar uma nova radiação, após o esvaziamento das armadilhas, por aquecimento a temperaturas suficientemente altas.

As armadilhas TL, preenchidas ou não, podem ser estudadas por outras técnicas, tais como: absorção ótica, ressonância magnética, corrente eletrônica termicamente estimu-

lada etc.. Uma das atitudes é relacionar os resultados obtidos pelas várias técnicas.

O estágio atual da TL é o da coleta de dados, aliado às tentativas de elucidação dos seus fenômenos, com ajustes autoconsistentes de modelos fenomenológicos aplicados aos resultados experimentais.

I-2. ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DA TL

a) Curva de Emissão

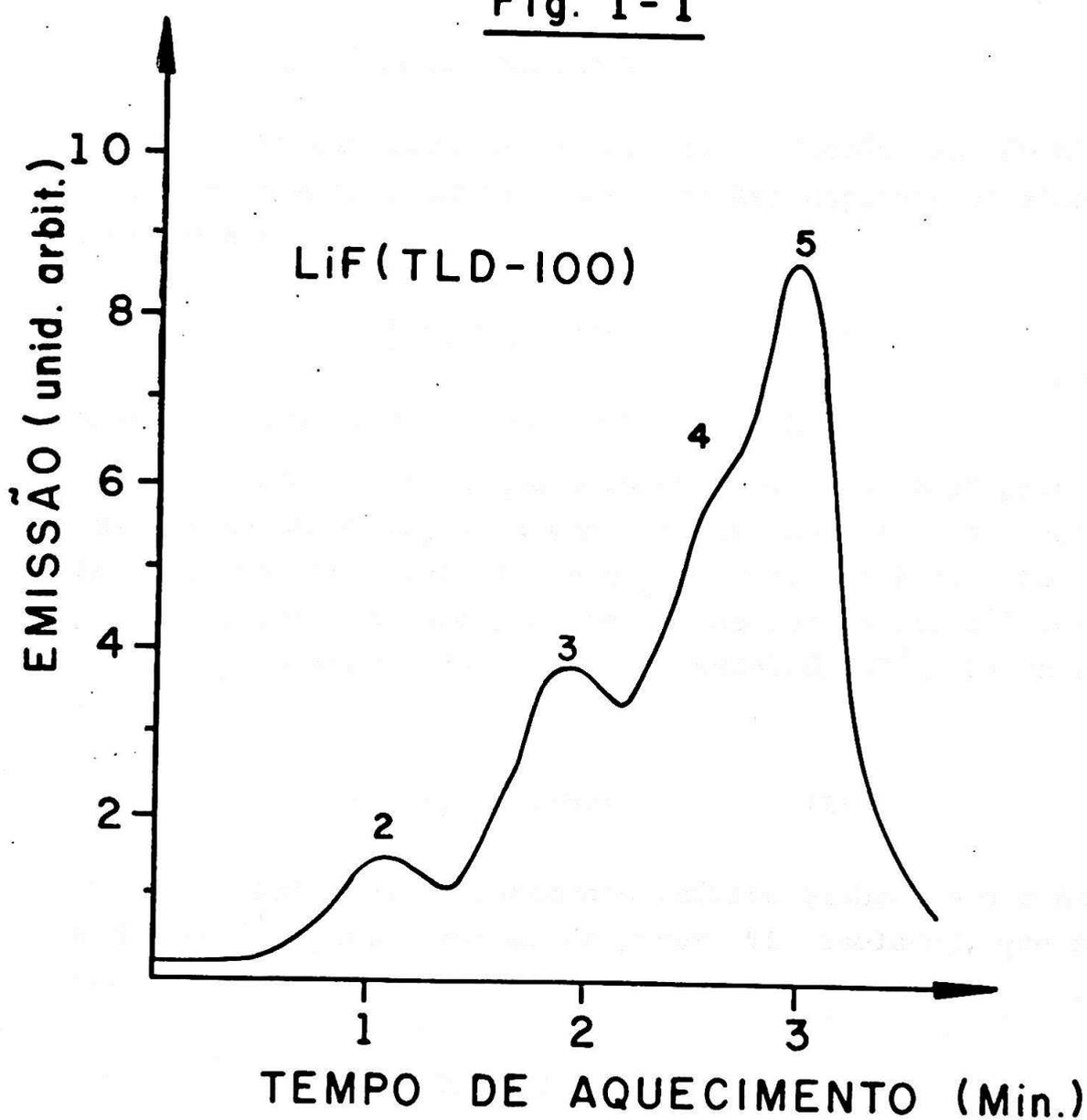
Caracteriza-se um fósforo pela sua curva de emissão. Esta representa a luz emitida como função da temperatura ou do tempo de aquecimento e consiste, em geral, de vários picos. Estes ocorrem devido ao esvaziamento de armadilhas de distintas profundidades, que são contadas a partir da banda de condução. Distinguimos estes picos pela temperatura na qual são encontrados e suas alturas nos fornecem medida da TL. A área debaixo da curva é também proporcional à TL total emitida pelo fósforo.

No laboratório, obtemos esta curva medindo a intensidade da luz emitida como função da temperatura ou do tempo de aquecimento, conhecendo a razão de aquecimento.

Na figura I-1, temos, como exemplo de curva de emissão, a curva típica do LiF:Mg (TLD-100)*, que foi o fósforo utilizado para os estudos desenvolvidos no presente trabalho. Podemos notar a existência de 5 picos de emissão, numerados de 1 a 5 no intervalo de temperatura de 0 a 250°C.

* Nome comercial fornecido pelo fabricante (Harshaw Chemical Co.) ao LiF que encerra lítio na abundância isotópica de 92,5% de ${}^7\text{Li}$ e 7,5% de ${}^6\text{Li}$, dopado com cerca de 300 ppm de Mg, além de 35 ppm de Al e 10 ppm de Ti e outras impurezas ainda não relacionadas à TL.

Fig. I-1



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

b) Mecanismos envolvidos no processo de luminescência

No processo de luminescência, normalmente são consideradas duas cinéticas distintas envolvidas: a de 1a. ordem (processo monomolecular) e a de 2a. ordem (processo bimolecular). Os termos entre parênteses são da cinética química, usados por analogia apesar de descreverem fenômenos distintos. Para a luminescência, a diferença está em como se recombina elétrons e lacunas, enquanto que, na química, a reação depende do número de moléculas participantes.

Cinética de 1a. ordem:

Na cinética de 1a. ordem, o decréscimo do número de elétrons armadilhados segue uma lei exponencial simples, de modo a nos fornecer

$$n = n_0 \exp(-\alpha t) \quad (\text{I-1})$$

elétrons restantes após um certo tempo t .

Admitindo-se que a intensidade TL seja proporcional à taxa de variação da concentração dos elétrons armadilhados, segue-se que: $I = -c \frac{dn}{dt}$, onde c é um fator de proporcionalidade, que pode ser considerado igual à unidade, sem que para isso haja perda de generalidade¹⁹⁾. Desta forma, temos

$$I = I_0 \exp(-\alpha t). \quad (\text{I-2})$$

Este foi o tratamento teórico elaborado por Randall e Wilkins¹⁾ para o estudo de picos TL isolados, que será apresentado na seção II-2.

Cinética de 2a. ordem:

No caso de processo de 2a. ordem, a probabilidade de esvaziamento é proporcional ao número de centros disponí-

veis, sendo então

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

que nos fornece

$$n = \frac{n_0}{1 + \alpha n_0 t} \quad (I-4)$$

Para este caso, a intensidade TL será dada por:

$$I = \beta n^2 = \frac{I_0}{(1 + \sqrt{I_0 \alpha} t)^2} \quad (I-5)$$

Segundo Curie²⁾, a luminescência pode ainda ser caracterizada pelo tempo decorrido entre o processo de excitação e a correspondente emissão. Quando, após a primeira, o decaimento ao estado fundamental ocorre espontaneamente, com a permanência do elétron da ordem de 10^{-8} segundos no estado excitado, temos a fluorescência. Quando, porém, o elétron excitado sofre uma transição para um estado metastável m, de onde, recebendo energia de ativação E, retorna ao estado excitado, para então decair ao fundamental, temos a fosforescência. O tempo de vida é, então, superior a 10^{-1} segundos.

No primeiro caso, o decaimento praticamente independe da temperatura, enquanto que, no segundo, a dependência é bastante forte, sendo, por esse motivo, razoável associarmos TL a este caso.

c) Recozimento Isotérmico

O recozimento isotérmico é capaz de criar ou destruir centros*, podendo também libertar os elétrons de suas

* Entende-se por centro uma armadilha ocupada.

armadilhas no caso de recozimento após a irradiação (pós-recozimento).

Como não sabemos, todavia, a natureza das armadilhas, podemos estudá-las através do seu comportamento diante de distintos recozimentos, uma vez que a formação ou a dissociação de agregados depende daqueles, do seu tempo de duração e da temperatura.

Podemos notar, também, que tratamentos térmicos antes ou depois da irradiação, a uma temperatura fixa, são capazes de dissociar complexos responsáveis por determinados picos e, ainda, um recozimento a uma outra temperatura fixa é capaz de restaurar os complexos dissociados, fenômeno estudado por diversos autores.^{3) e 4)}

Com a finalidade de investigar até que ponto a criação ou destruição das armadilhas responsáveis pelos picos do TLD-100 dependem de tratamentos térmicos, efetuamos um estudo sobre essa dependência partindo dos trabalhos de Cameron e Watanabe^{3) e 5)}. Tentaremos, no decorrer deste estudo, analisar, e possivelmente esclarecer, algumas questões levantadas pelos autores acima citados.

A principal dúvida estava na formação de um novo pico, que somente aparecia com o decaimento dos picos 4 e 5, sendo então chamado de 6³⁾. Este, além de apresentar um decaimento diferente dos outros dois para os diversos pós-recozimentos efetuados, evidenciou um deslocamento para temperaturas mais altas, saindo parcialmente fora da curva de emissão original.

No decorrer do trabalho, mostraremos uma série de resultados e análises obtidos através de um estudo dos diversos tratamentos térmicos efetuados.

d) Esvaziamento Ótico das armadilhas TL

Uma exposição do cristal iônico, previamente irradiado, à luz ultravioleta ocasiona a liberação de elétrons

das armadilhas, resultando em variações tanto da emissão TL como dos espectros de absorção ótica. 6) e 7)

No LiF, a introdução de impurezas de Mg^{++} induz absorção ótica adicional no cristal e cria bandas que podem estar relacionadas com os picos TL do TLD-100. Algumas tentativas foram feitas para mostrar as possíveis correlações e, desta forma, estudar indiretamente os mecanismos responsáveis pela TL. 6), 7), 8) e 9)

Irradiando-se o TLD-100, têm-se duas bandas proeminentes na região de 3.3 a 4.0 eV (380 e 310 nm), que foram relacionadas com os picos TL 6), 7) e 10). As medidas efetuadas, que mostraram esta correlação, foram obtidas com material exposto às mesmas condições experimentais, ou seja, à irradiação gama, a recozimentos isotérmicos e a esvaziamentos óticos das armadilhas.

Em particular, os picos TL 4 e 5 estão relacionados com duas e não apenas uma banda de absorção, em torno de 310 nm, que são distinguíveis mediante a aplicação de distintas razões de esvaziamento ótico. 7) e 10) Esta suposição baseia-se no fato de serem iguais as energias de ativação térmicas, para aqueles picos TL e as duas bandas centradas em 310 nm.

O esvaziamento ótico com luz ultravioleta de 310 nm produz um acréscimo na altura do pico 4, devido, provavelmente, à redução da altura do pico 5, com relação ao material sem esse tratamento ótico. Segundo Mayhugh⁷⁾, é bem possível que, durante o tratamento, esteja ocorrendo uma mudança na estrutura das armadilhas 5 em 4, embora possa também ocorrer uma ionização dos centros 5 e posterior captura dos elétrons pelas armadilhas 4.

No presente estudo, o esvaziamento ótico foi utilizado como técnica de isolamento do pico 4 na curva de emissão do TLD-100.

I-3. APLICAÇÕES DA TL EM DOSIMETRIA

A luz emitida por um fósforo depende, de um modo bem definido, da exposição ou dose absorvida da radiação incidente. Por esse motivo, a TL é usada na dosimetria da radiação.

De fato, hoje em dia, a dosimetria termoluminescente (TLD) constitui uma das técnicas mais importantes na medida da dose absorvida e se aplica em pesquisas biológicas, médicas, oceanográficas, fisiológicas e, principalmente, em monitoração ambiental, pessoal e industrial.

A TLD apresenta uma série de vantagens significativas:

- a) cobre um intervalo de exposição de mR a MR;
- b) os dosímetros possuem tamanho bastante pequeno, facilitando o seu uso;
- c) apresenta sensibilidade à radiação gama, alfa, beta, a prótons e, às vezes, a nêutrons;
- d) seu custo é relativamente baixo a longo prazo.

Em 1663, Boyle¹¹⁾ já havia observado o fenômeno em diamantes e fluoritas; porém, o seu uso em dosimetria de radiação é bem recente. Por sugestão de Daniels e seus colaboradores¹²⁾ e 13), pela primeira vez foi utilizada a TLD como técnica de medida de radiação em 1950.

O trabalho de Daniels foi interrompido em 1956, sendo retomado em 1960 por Cameron¹⁴⁾, que apresentou uma quantidade considerável de contribuições para a pesquisa das propriedades TL do LiF:Mg, muito usado na TLD.

Outro grupo que muito contribuiu para o desenvolvimento da TLD foi o do Naval Research Laboratory, chefiado por Schulman, através de estudos do CaF₂ artificial dopado com Mn, para a utilização desse material como dosímetro TL¹⁵⁾.

Desde então, cada vez mais tem aumentado o interesse por fenômenos ligados à TL, tanto na sua aplicação em dosimetria como em medicina, agricultura, biologia, proteção radiológica, arqueologia, além do seu interesse do ponto de

vista da física do estado sólido.

Uma bibliografia bastante completa sobre o assunto pode ser encontrada nas referências 11) e 14).

I-4. OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

O TLD-100 é, atualmente, um dos fósforos mais usados na TLD. Os cinco picos que aparecem na curva de emissão de 0 a 250°C possuem meias-vidas, respectivamente, de 5 minutos, 10 horas, 1/2 ano, 7 e 80 anos,³⁾ sendo os dois últimos os mais empregados na TLD por apresentarem maior estabilidade. Por esse motivo, efetuamos estudos sistemáticos adicionais sobre suas propriedades TL, uma vez que algumas, já observadas, não estavam bem compreendidas.

O nosso objetivo, no decorrer do trabalho, foi estudar os seguintes pontos:

a) comportamento das amostras irradiadas diante de distintos pré e pós-recozimentos isotérmicos, já que estes são capazes de criar ou destruir centros e, portanto, favorecer ou não os picos 4 e 5;

b) isolamento dos picos, através de recozimentos isotérmicos e esvaziamento ótico convenientes, para o ajuste das curvas experimentais com os modelos teóricos de Randall e Wilkins¹⁾ e Contínuo de Energias das armadilhas¹⁶⁾;

c) propriedades do pico 6, analisando o seu decaimento e deslocamento para diversos tratamentos térmicos, como também a sua supralinearidade, pois, este pico apresenta resposta TL linear em função da exposição, na região de zero a 10^3R , e um crescimento mais rápido do que o linear na região seguinte (supralinearidade);

d) ajuste global teórico da curva de emissão do TLD-100 com os picos 4 e 5 presentes no início, incluindo também o pico 6 com o decorrer do tempo de pós-recozimento. Utilizamos dois métodos para o cálculo do "melhor-ajuste" (best-fit), o primeiro fornecendo os parâmetros através da comparação de uma função polinomial à expansão em série de

potências de uma função teórica e o segundo estimando os parâmetros de uma função não linear de diversas variáveis pelo método dos mínimos quadrados²⁷⁾.

II. ALGUNS MODELOS TEÓRICOS FENOMENOLÓGICOS DA EMISSÃO TL

Como já dissemos na Introdução, a emissão da luz TL depende, segundo aceito atualmente, de armadilhas que capturam elétrons (ou lacunas) liberados por incidência de radiação e de centros de recombinação que os capturam, quando os portadores de carga são liberados das armadilhas, por aquecimento. Durante a passagem dos elétrons da banda de condução para os centros de recombinação, a luz TL é emitida.

Neste capítulo, estudaremos alguns modelos fenomenológicos que procuram prever a curva de emissão, o decaimento da altura e deslocamento do pico TL em função do tempo e da temperatura de recozimento isotérmico, antes e depois da irradiação.

A temperatura absoluta T_M em que ocorre o pico TL depende da profundidade E da armadilha, contada a partir da base da banda de condução. Urbach¹⁷⁾ mostrou, empiricamente, que E e T_M estão relacionadas pela equação

$$500 E = T_M \quad (\text{II-1})$$

fornecendo apenas uma idéia da ordem de grandeza do valor de E .

II-1. MODELO DE RANDALL E WILKINS (R.W.)

O primeiro tratamento teórico fenomenológico para picos TL isolados foi desenvolvido por Randall e Wilkins¹⁾.

A idéia básica consistiu em admitir que a probabilidade p de escape dos elétrons capturados nas armadilhas, por unidade de tempo, a uma temperatura T , fosse dada por:

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

onde k é a constante de Boltzman e s , uma constante de dimensão seg^{-1} , chamada fator de frequência. Uma interpretação dada por Mott e Gurney¹⁸⁾ de s é que, se considerarmos a armadilha como um poço de potencial, s expressa o produto da frequência de choques do elétron com as paredes do poço pelo seu coeficiente de refletividade. Portanto, s deve ter a mesma ordem de grandeza da frequência de vibração da rede, isto é, 10^9 a 10^{11} seg^{-1} .

Chamando de $\beta = \beta(T)$ a razão de aquecimento do cristal TL, temos:

$$dT = \beta(T) dt \quad (\text{II-3})$$

Sendo n o número de elétrons armadilhados num certo instante t , a segunda hipótese consistiu em admitir que:

$$\frac{dn}{dt} = -np = -ns \exp(-E/kT) \quad (\text{II-4})$$

Na realidade, esta relação admite ainda que os elétrons liberados não são recapturados pelas armadilhas iniciais, o que parece razoável, pois, durante o aquecimento a meia vida dos elétrons recapturados, se houver, é muito pequena.

Como a intensidade TL é proporcional à razão de esvaziamento dos elétrons de suas armadilhas, temos:

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

onde c é um fator de proporcionalidade, que pode ser considerado igual à unidade, sem que haja perda de generalidade.¹⁹⁾

Assim, da integração de (II-4), com relação a T , através da substituição de (II-3), temos:

$$n(E,T) = n(E,0) \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta(T')} \exp(-E/kT') dT' \right] \quad (\text{II-5})$$

Então,

$$I(T) = n(E,0) s \exp(-E/kT) \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta(T')} \exp(-E/kT') dT' \right] \quad (\text{II-6})$$

Esta expressão representa a curva de emissão para fósforos que contêm armadilhas de apenas uma profundidade E. Começando em temperaturas bem baixas, a curva cresce exponencialmente, atingindo um máximo para $T = T_M$ e caindo, em seguida, a zero com o esvaziamento total das armadilhas.

A condição de máximo da curva de emissão é obtida pela derivação de (II-6) com relação a T, mantendo $\beta(T)$ constante.

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp(-E/kT_M) \quad (\text{II-7})$$

Verificamos, portanto, uma relação direta entre a temperatura do pico TL e a taxa de aquecimento β . Medidas de T_M para diversas β podem fornecer os valores de E e s. Na prática, porém, esta não é a melhor maneira de obtermos os parâmetros, por diversos motivos²⁰⁾: a maioria dos fósforos utilizados em TL não apresenta estrutura de pico único necessária para este tipo de determinação; a temperatura do pico T_M varia muito pouco com a razão de aquecimento; e, finalmente, a variação da posição do pico pode ser resultante de outros fatores e não da variação de β . O principal fator é a modificação que ocorre no material, dependendo de como ele é aquecido e resfriado.

Para uma análise da variação da altura do pico como função de β , substituímos (II-7) em (II-6) utilizando a seguinte aproximação²¹⁾:

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' = T \exp(-E/kT) \sum_{n=1}^m \left\{ \left(\frac{kT}{E} \right)^n (-1)^{n-1} n! \right\}$$

(II-8)

Como em geral $kT/E \ll 1$ (da ordem de 0,05), podemos desprezar em (II-8) os termos a partir do terceiro²²⁾ e teremos:

$$I_M \approx \left(n(E,0) \beta E / k T_M^2 \right) \exp(-1 + 2kT_M/E) \quad (II-9)$$

A altura do pico \bar{I} , aproximadamente, proporcional ao número inicial de elétrons armadilhados e à razão de aquecimento. A componente não linear da variação de I_M como função de β resulta do termo $2kT_M/E$, onde T_M está relacionada com β pela equação (II-7).²⁰⁾

Em gráfico $I_M \times \beta$, a curva obtida da aplicação de (II-9) é praticamente uma reta, cujo coeficiente angular é igual a $n_0 E / k T_M^2$, de forma que, conhecida a energia de ativação do fósforo, podemos determinar o valor de T_M . Para o TLD-100, porém, esta relação não se verifica experimentalmente²⁰⁾, possivelmente por não apresentar estrutura de pico único, necessária para a aplicação de (II-7) e (II-9).

Os parâmetros relativos aos pico TL podem ser melhor obtidos através do estudo dos seus decaimentos com pós-recozimentos num determinado intervalo de temperaturas.

Para o caso em que fazemos, antes da leitura TL, um recozimento isotérmico do cristal durante um tempo t_a , a uma temperatura fixa T_a , o número de elétrons armadilhados é dado pela integração de (II-4) com relação ao tempo:

$$n(E,T,t_a) = n(E,T,0) \exp \left(-st_a \exp(-E/kT_a) \right) \quad (II-10)$$

Incluindo (II-10) em (II-5) e (II-6), temos:

$$n(E, T, t_a) = n(E, 0) \exp \left\{ -st_a \exp(-E/kT_a) \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta(T')} \exp(-E/kT') dT' \right) \right\} \quad (\text{II-11})$$

$$I(T, t_a) = n(E, 0) s \exp \left\{ -E/kT - st_a \exp(-E/kT_a) - \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta(T')} \exp(-E/kT') dT' \right\} \quad (\text{II-12})$$

Aplicando a relação (II-10) para diversas temperaturas T_a fixas e para vários intervalos de tempo de recozimento, temos:

$$\ln \frac{n(E, T, t_a)}{n(E, T, 0)} = -st_a \exp(-E/kT_a) \quad (\text{II-13})$$

O gráfico do logaritmo da altura do pico como função do tempo de recozimento é uma reta, cujo coeficiente angular é $-s \exp(-E/kT_a)$. Então, para diversas temperaturas T_a , teremos:

$$\ln \left\{ \frac{\ln \frac{n(E, T, t_a)}{n(E, T, 0)}}{t} \right\} = \ln s - \frac{E}{kT_a} \quad (\text{II-14})$$

Da relação (II-14) obtemos graficamente os valores de E e s .

Este foi o método que nós empregamos para o cálculo das energias de ativação e fatores de frequência das armadilhas responsáveis pelos picos de emissão do TLD-100.

II-2. MODELO CONTÍNUO PARA ARMADILHAS TERMOLUMINESCENTES

A principal característica do modelo desenvolvido por Randall e Wilkins está no fato da equação (II-13) em gráfico do logaritmo da altura de pico como função do tempo de recozimento ser uma reta, o que nem sempre acontece.

Em muitos casos, observamos também um deslocamento do pico TL para temperaturas mais altas, com o decorrer do tempo de pós-recozimento, fenômeno que não é previsto pelo modelo descrito em II-1.

Para explicar o comportamento dos picos que não obedecem ao modelo de R.W., foi desenvolvido um estudo teórico supondo que as armadilhas responsáveis pelos picos TL possuem uma distribuição contínua de energias e não apenas um único valor.¹⁶⁾

Esta suposição foi feita inicialmente por Saddy-Curie²⁾ e Medlin²³⁾, entre outros. Os primeiros mostraram que as curvas de decaimento podem ser reproduzidas por uma soma de decaimentos exponenciais. Medlin, trabalhando com cinética de 2a. ordem, procurou verificar se a hipótese de distribuição contínua das energias era consistente com uma lei de decaimento descrita pela referida cinética. Quis explicar os deslocamentos dos picos para temperaturas mais elevadas que ocorreram em certos casos. Contudo, a previsão dos parâmetros não foi satisfatória, considerando o referido mecanismo. As discrepâncias talvez pudessem ser eliminadas, assumindo mecanismo de 1a. ordem, ou seja, apenas recombinação sem rearmadilhamento.

Morato e Watanabe¹⁶⁾, assumindo cinética de 1a. ordem e desprezando os efeitos de recaptura do elétron pela armadilha, introduziram, no modelo de R.W., uma distribuição gaussiana para as energias, em torno de um valor médio E_0 , com meia largura σ na altura dos pontos de inflexão da curva. O objetivo foi a investigação do deslocamento de certos picos para temperaturas mais altas e os decaimentos não exponenciais para os diversos recozimentos isotérmicos.

Matematicamente, expressaram o que foi dito por:

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

onde N_0 é a densidade inicial de armadilhas preenchidas.

Substituindo (II-15) em (II-12), temos:

$$I(T) = \frac{N_0 s}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{E_1}^{E_2} \exp \left\{ \frac{-(E-E_0)^2}{2\sigma^2} - st_a \exp(-E/kT_a) - \right. \\ \left. - E/kT - \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta(T')} \exp(-E/kT') dT' \right\} dE \quad (\text{II-16})$$

Esta expressão deve reproduzir a curva de emissão para casos em que o modelo de R.W. não permite obter os parâmetros procurados. Nós utilizamos o modelo contínuo para o estudo do pico 6 que apresentou as características necessárias à aplicação deste modelo.

III. MÉTODOS E MEDIDAS EXPERIMENTAIS

III-1. FONTE DE RADIAÇÃO

Como mencionamos em (I-2a), o material utilizado neste trabalho foi o TLD-100 em pó, que foi colocado em cápsulas de polietileno de 5 mm de diâmetro, 17 mm de comprimento e 1 mm de parede para as irradiações. Estas foram efetuadas numa fonte de ^{137}Cs pertencente ao Departamento de Biologia do Instituto de Biociências da U.S.P..*

Essa fonte foi calibrada pelo nosso laboratório, com o Condenser R-meter da Victoreen, modelo 553, cuja precisão foi determinada pelo National Bureau of Standards como estando dentro de 5%. Para a exposição, foi obtido o valor de $0,68 \pm 0,03$ R/min a 50 cm da fonte (set./68).

Pela sua geometria circular de construção, essa fonte apresenta a vantagem prática de permitir irradiação simultânea de grande quantidade de amostras.

A reprodutibilidade nas irradiações foi determinada por E. Okuno²⁴⁾ como sendo de 5% (desvio-padrão de 10 exposições).

III-2. MEDIDA DA EMISSÃO TL

Para a leitura TL da amostra irradiada, utilizamos o aparelho leitor da Harshaw-Nuclear Systems: Thermoluminescence Detector - Model 2000 A, acoplado a um Automatic

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

Integrating Picoammeter - Model 2000 B.

A amostra é colocada sobre uma prancheta, que é percorrida por uma corrente alternada, aquecendo ambas. A corrente de aquecimento é mantida constante durante a leitura. Medimos as curvas de aquecimento usando um termopar soldado à prancheta. A luz emitida é, então, detectada por uma válvula fotomultiplicadora tipo EMI 6097 s, provocando um sinal de corrente em seu anodo que, uma vez amplificado, é registrado num Registrador X-Y de Hewlett-Packard, sendo a temperatura de saída do leitor TL diretamente ligada ao eixo X e a luz emitida, ao eixo Y. Temos, então, as curvas de emissão do material estudado.

Cada cápsula, contendo TLD-100 em pó, permite uma média de 7 a 10 leituras TL com o desvio-padrão estimado em, aproximadamente, 5%.

III-3. TEMPERATURA DO PICO E CURVA DE AQUECIMENTO

A curva de aquecimento fornece, em princípio, a temperatura do pico. Obtivemos esta curva, soldando um termopar NiCr-Ni (cada fio com 0,2 mm de diâmetro) à prancheta com solda ponto e medindo a temperatura como função do tempo de aquecimento. Construimos várias curvas com o termopar apenas encostado na prancheta e também quando pressionado. Nas condições da experiência, houve uma diferença entre os valores obtidos de até 80°C.

Outro ponto, que chamou a nossa atenção, foi a não concordância entre o valor calculado da temperatura do pico e aquele obtido da experiência, porque vários fatores que podem interferir na medida não são considerados no cálculo teórico.

Isto nos leva a crer que o conhecimento da temperatura real do pico é um problema importante a ser examinado.

Para explicar o deslocamento na posição do pico, ba

seamo-nos em dois pontos:

1. De acordo com o modelo de Randall e Wilkins, descrito em II-1, existe uma relação direta entre T_M e β de modo que, aumentando-se a razão de aquecimento, a temperatura do pico se desloca para valores mais altos. Randall e Wilkins obtiveram para uma amostra de KCl:Th, com $\beta = 0,5^\circ\text{C}/\text{seg}$, o valor de $T_M = 319^\circ\text{K}$ e com $\beta = 2.5^\circ\text{C}/\text{seg}$, $T_M = 340^\circ\text{K}$.¹⁾

A variação da posição do pico como função de β foi estudada por Gorbics e seus colaboradores para vários fósforos, por meio de técnica experimental que permitiu alto grau de acoplamento térmico, misturando ao fósforo pó de ouro e comprimindo a mistura em forma de disco compacto, ao qual foi soldado, diretamente, um termopar.²⁰⁾

2. Durante o aquecimento da amostra, existe um atraso térmico entre a prancheta e o fósforo.

Para uma estimativa do atraso, fizemos o cálculo do calor transmitido através de uma superfície plana de área A e condutibilidade térmica c_k , desprezando os efeitos das bordas.³²⁾ Utilizamos a equação que relaciona o fluxo de calor por condução em regime permanente q_k na unidade de tempo, com o gradiente de temperatura na superfície dT/dx :

$$q_k = - c_k A \frac{dT}{dx} \quad (\text{III-1})$$

Por outro lado, sabemos que:

$$q_k = mc \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (\text{III-2})$$

onde $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ é a razão de aquecimento β .

Igualando (III-1) e (III-2), obtemos a estimativa do atraso térmico:

$$|\Delta T| = \frac{mc \beta \Delta x}{c_k A} \quad (\text{III-3})$$

Vemos, portanto, que o atraso é diretamente proporcional a β . Para evitar o problema, devemos usar a razão de aquecimento relativamente baixa. Para os nossos aparelhos, o menor valor de β é 2.3°C/seg. Para este valor, o atraso não chegou a 1°C.

Na tabela abaixo, relacionamos os valores utilizados³⁰⁾:

	m (mg)	c (cal/g°C)	c_k (cal/cmseg°C)
LiF	20	0,373	$9,3 \times 10^{-3}$
AR	2	0,240	$7,2 \times 10^{-5}$
Área da prancheta: 0,36 cm ²			
Altura da amostra: 0,05 cm			

III-4. RECOZIMENTOS ANTES DA IRRADIAÇÃO (PRÉ-RECOZIMENTOS)

Os tratamentos térmicos mencionados no decorrer do trabalho foram efetuados no forno Thermolyne - Type 1400 para o intervalo de temperaturas de 200 a 400°C e na estufa FANEM, modelo 305/3 para as temperaturas mais baixas.

Um estudo sobre os efeitos de recozimentos na TL do TLD-100 foi desenvolvido por Cameron e seus colaboradores³⁾. Esse fósforo é um dos mais ricos em propriedades dependentes de pré e pós-recozimentos. Começamos o nosso trabalho baseados nesse estudo.

Uma quantidade suficiente de TLD-100, recozida a 400°C durante uma hora (já que a esta temperatura o fósforo fica apto a detectar uma nova radiação⁴⁾), foi dividida em várias partes. Estas, por sua vez, foram submetidas a novos

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e
Informação
Tombo: _____



recozimentos isotérmicos no intervalo de temperaturas de 80 a 145°C durante períodos que variaram de 1 a 30 horas. As amostras, quando retiradas da estufa, foram sempre resfriadas rapidamente à temperatura ambiente e sobre uma placa de Alumínio de modo reproduzível. Foram, a seguir, irradiadas a uma exposição-teste de 100 R, fornecendo os seguintes resultados:

1. O pré-recozimento a 80°C, como podemos verificar na figura III-1, caracteriza-se pelo fato dos picos 1, 2 e 3 diminuírem de altura com o aumento do tempo, desaparecendo por completo para mais de 20 horas de recozimento. Os picos 4 e 5 sofrem uma redução de cerca de 5%. Assim, na dosimetria com TLD-100, o fósforo é normalmente recozido a 400°C durante uma hora e, em seguida, a 80°C durante 24 horas³⁾.

2. Com o aumento da temperatura de pré-recozimento, os picos 4 e 5 decaem rapidamente, enquanto que os picos 2 e 3 se tornam proeminentes. Estas propriedades são mostradas nas figuras III-2, III-3 e III-4.

3. Para o intervalo de 125 a 145°C, com o decaimento dos picos 4 e 5, surge o pico 6, já mencionado no capítulo I, que se desloca para temperaturas mais altas com o aumento do período de recozimento, como pode ser visto nas figuras III-3 e III-4.

4. No intervalo de temperaturas de 80 a 145°C, o pico 5 decai mais rápido com o aumento da temperatura de pré-recozimento, fato mostrado na figura III-5.

III-5. PÓS-RECOZIMENTOS

Quando aquecemos um fósforo já irradiado, observamos como efeito o esvaziamento parcial ou total das armadilhas.

Por exemplo, um pós-recozimento a 100°C durante 10 minutos remove completamente os picos 1, 2 e 3 do TLD-100

Fig. III-1

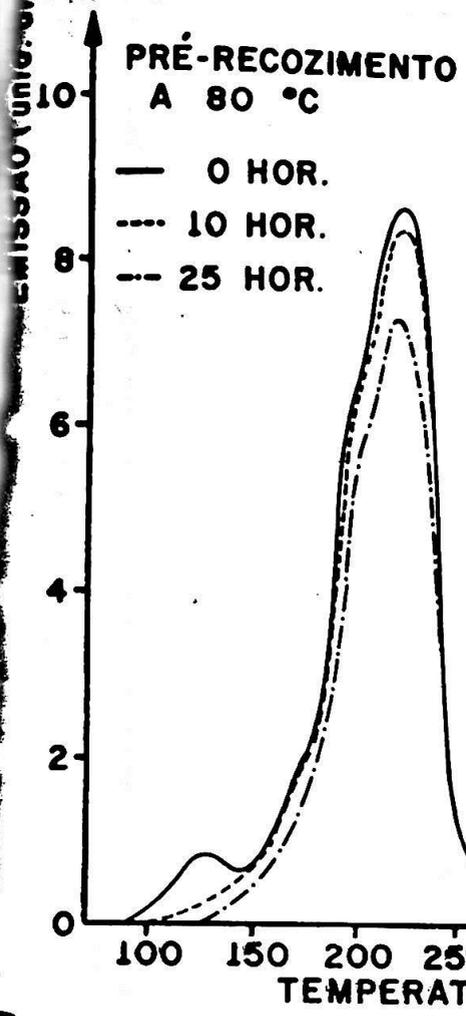


Fig. III-2

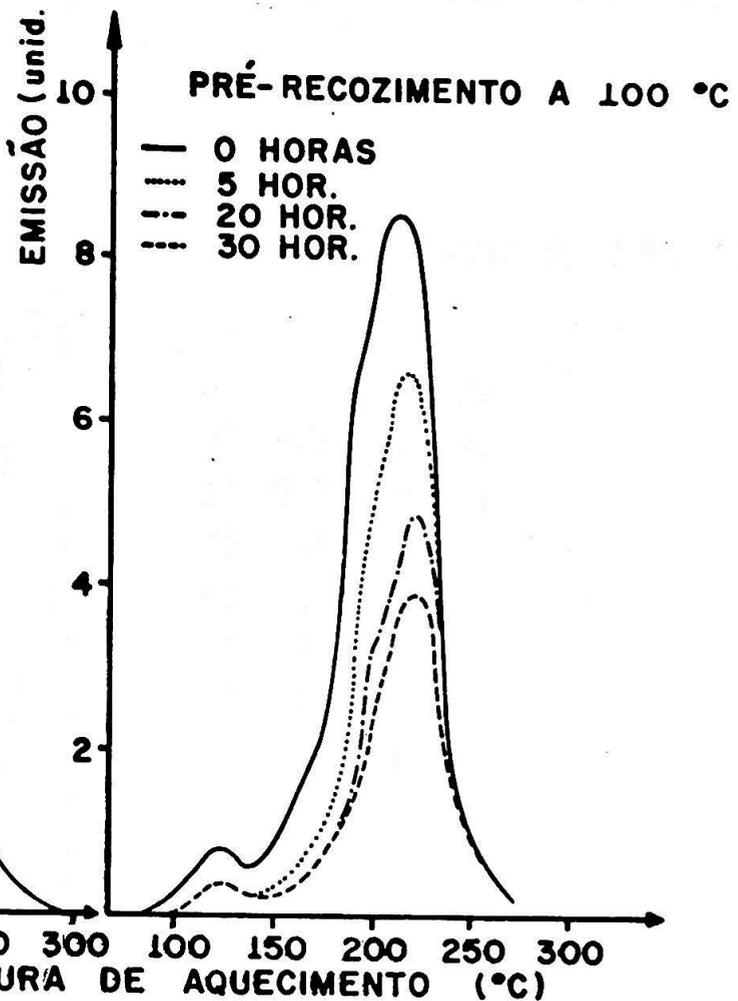


Fig. III-3

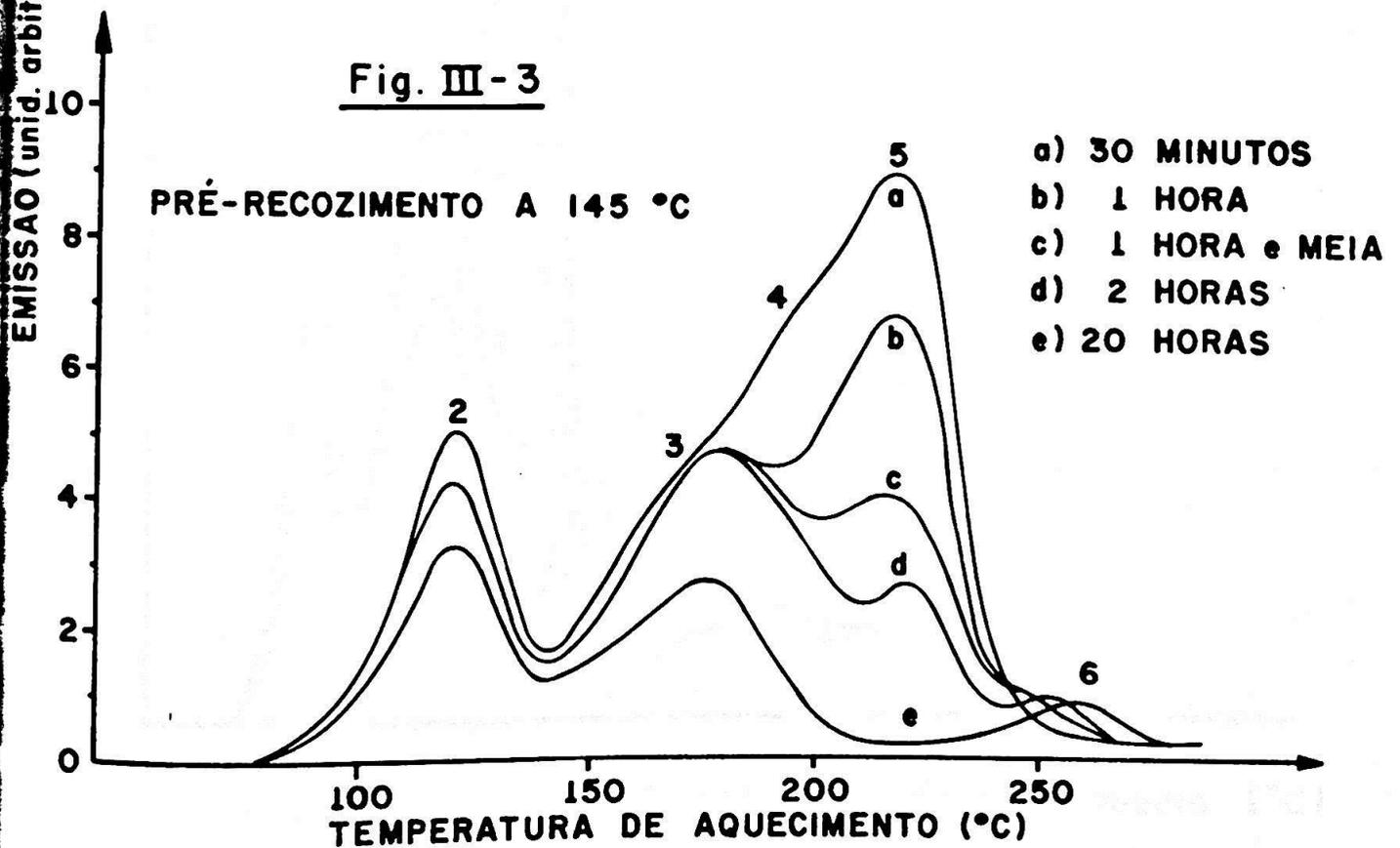


Fig. III - 4

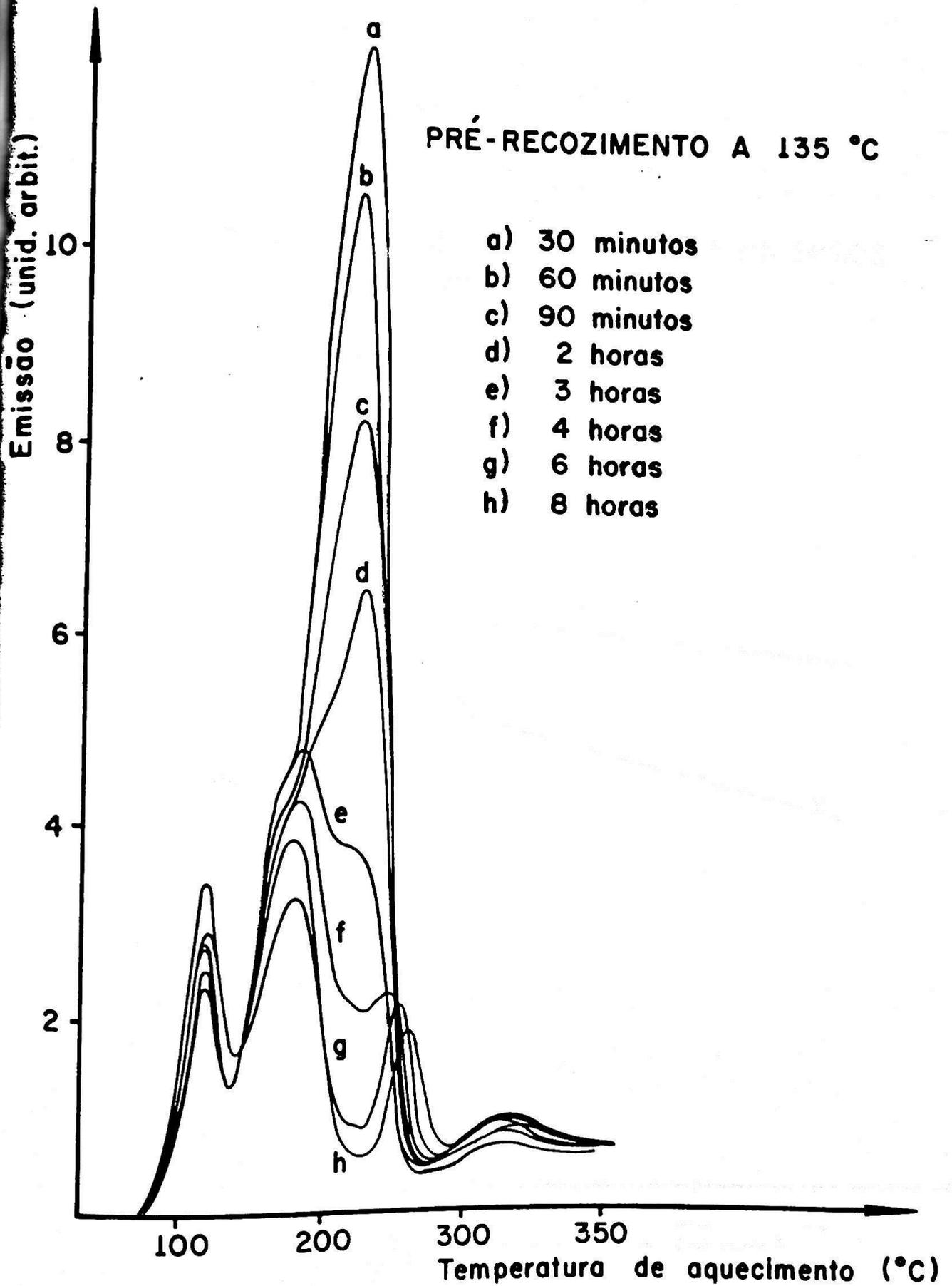
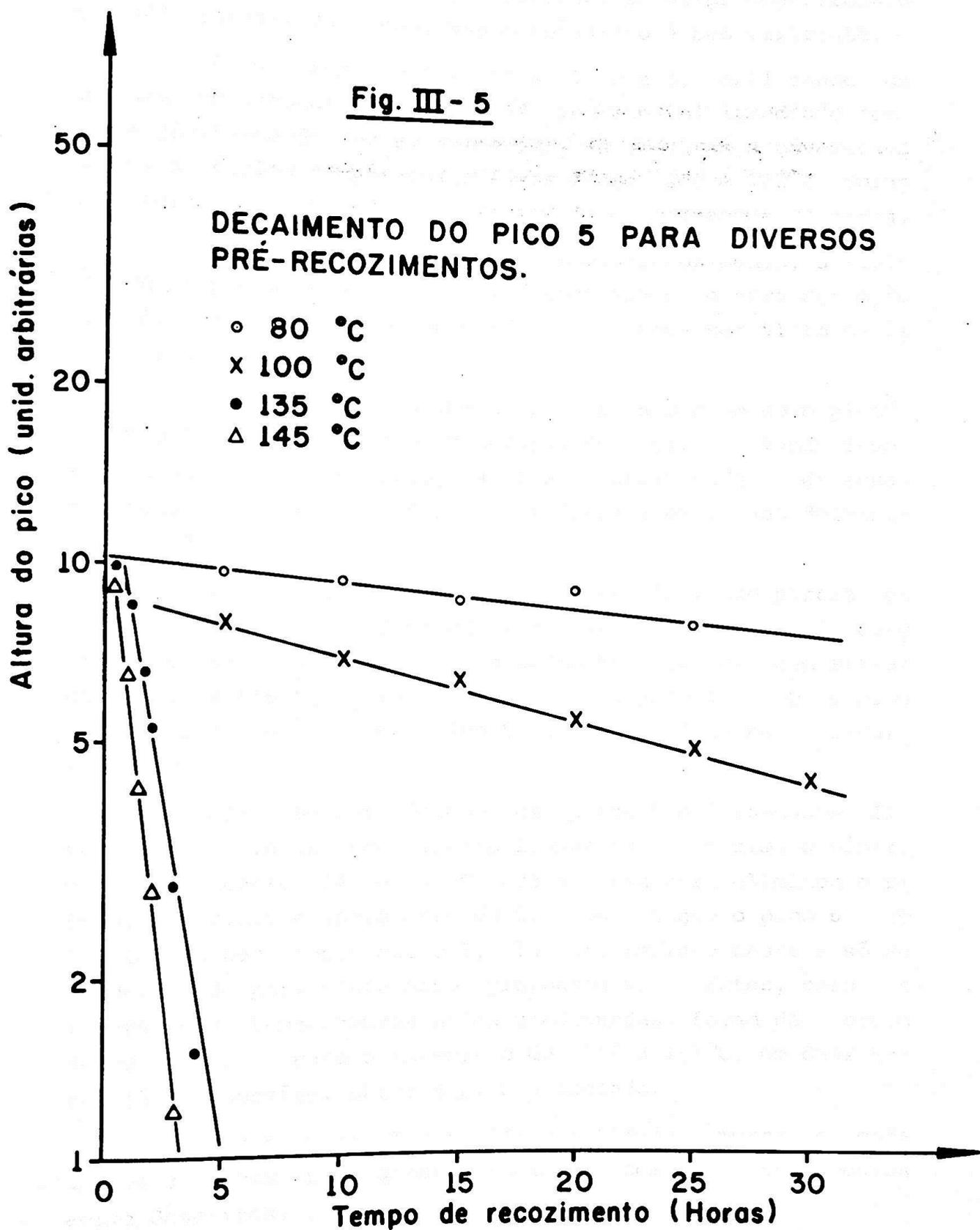


Fig. III - 5



sem afetar, praticamente, os picos 4 e 5. O efeito deste tratamento assemelha-se, externamente, ao do pré-recozimento a 80°C durante 24 horas, mas o mecanismo é bem diferente.

Após a remoção dos picos 1, 2 e 3, utilizando os tratamentos mencionados em III-4, do material irradiado com exposição-teste de 100 R, submetemos as amostras a pós-recozimentos a várias temperaturas fixas entre 100 e 175°C durante intervalos de tempo que variaram de 5 minutos a 30 horas.

Com o decorrer do tempo de pós-recozimento, à medida que os picos 4 e 5 decaíam, observamos o surgimento do pico 6, já então nosso conhecido, como pode ser visto na figura III-6.

Já foi proposto que o pico 6 não é um novo pico⁵⁾, e sim o 5 deslocado pelo tratamento térmico. Tendo isso em vista, isolamos os picos 4, 5 e 6 utilizando diversas técnicas. Com essas experiências fizemos um estudo detalhado dos 3 picos.

Sabe-se que o pico 5 pode ser eliminado parcial ou totalmente quando o TLD-100 for iluminado com luz ultravioleta de comprimento de onda em torno de 310 nm, sem afetar os picos 4 e 6⁷⁾, para o isolamento do pico 4. O efeito do esvaziamento ótico do pico 5 pode ser visto na figura III-7.

Para que obtivéssemos os picos 5 e 6 isolados fizemos uma série de recozimentos adequados. Assim, o pós-recozimento entre 125 e 135°C durante uma hora eliminou o pico 4, sugerindo o isolamento do 5, uma vez que o pico 6 no início era bem menor que o 5, não interferindo neste e só se evidenciando para tratamentos prolongados. Estes, para o intervalo de temperaturas acima mencionadas, foram da ordem de 20 horas. Para o intervalo de 150 a 165°C, em duas horas já foi possível obter o pico 6 isolado.

Nas figuras III-8, III-9 e III-10, mostramos cada um dos 3 picos parcialmente isolados com os tratamentos acima descritos.

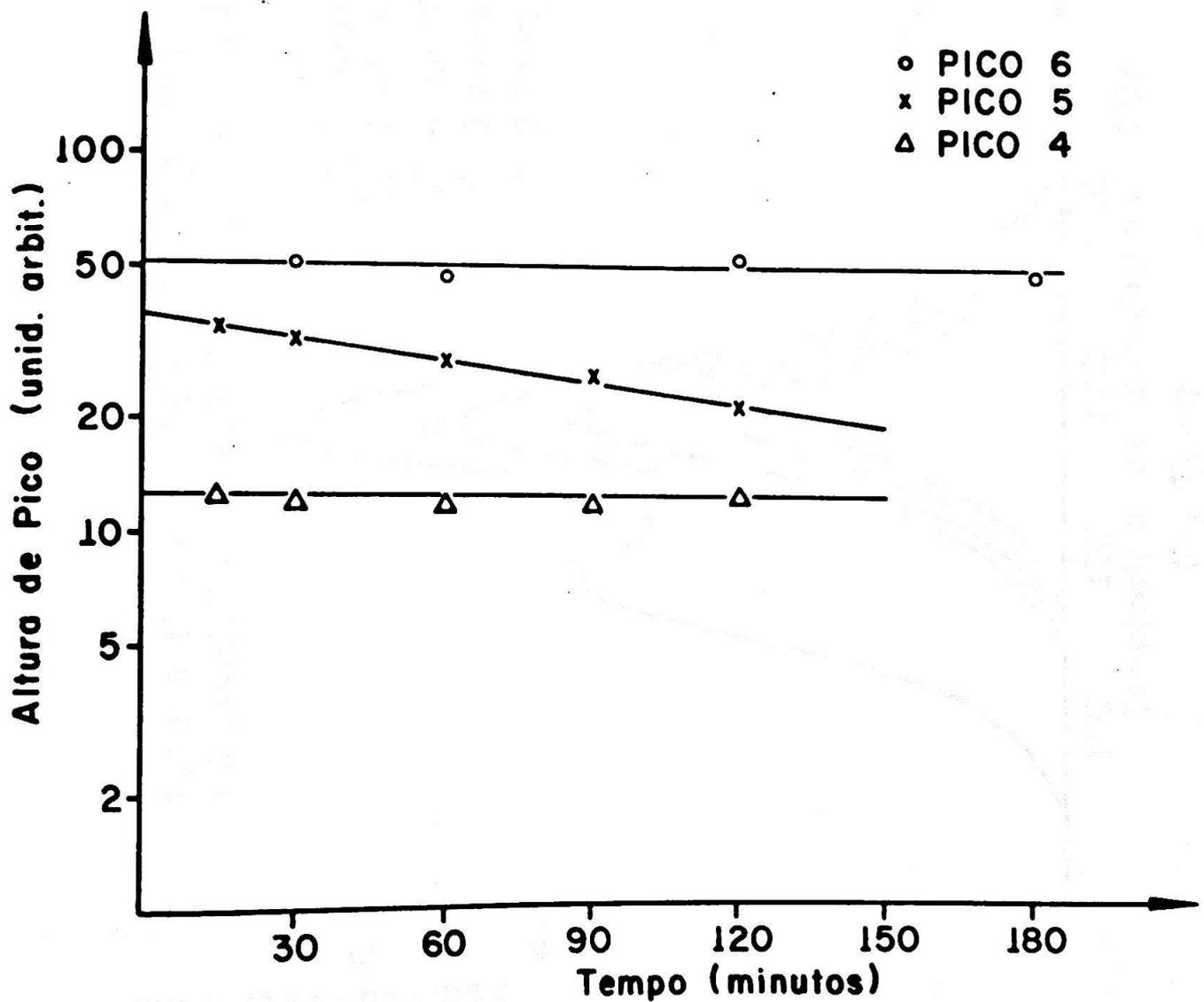
E R R A T A

FIGURAS	EQVAÇÕES	SUBSTITUIR	POR
19	(II-5) e (II-6)	$\beta(T)$	$\beta(T')$
21	(II-11) e (II-12)	$\beta(T)$	$\beta(T')$
35	(II-16) (IV-5)	$\beta(T)$	$\beta(T')$
FIGURAS	SUBSTITUIR	$A_1 + A_2(T_M - T'_M) + A_3(T_M - T'_M)^2 + \dots = 0$	$A_1 + 2A_2(T_M - T'_M) + 3A_3(T_M - T'_M)^2 \dots$
III-9	Temperatura de recozimento	POR	
IV-4 e IV-5	Temperatura de recozimento Temperatura (°C)	Temperatura de aquecimento Temperatura de aquecimento (°C)	

nas figuras IV-4 e IV-5, são valores teóricos
 são valores experimentais

Fig. III-7

EFEITO DO ESVAZIAMENTO ÓTICO COM LUZ ULTRAVIOLETA DE COMPRIMENTO DE ONDA DE 310 nm DOS PICOS 4, 5 e 6.



PICO 4 ISOLADO POR ESVAZIAMENTO ÓTICO DURANTE
90 MINUTOS E PÓS-RECOZIDO A 103 °C POR VÁRIOS TEMPOS.

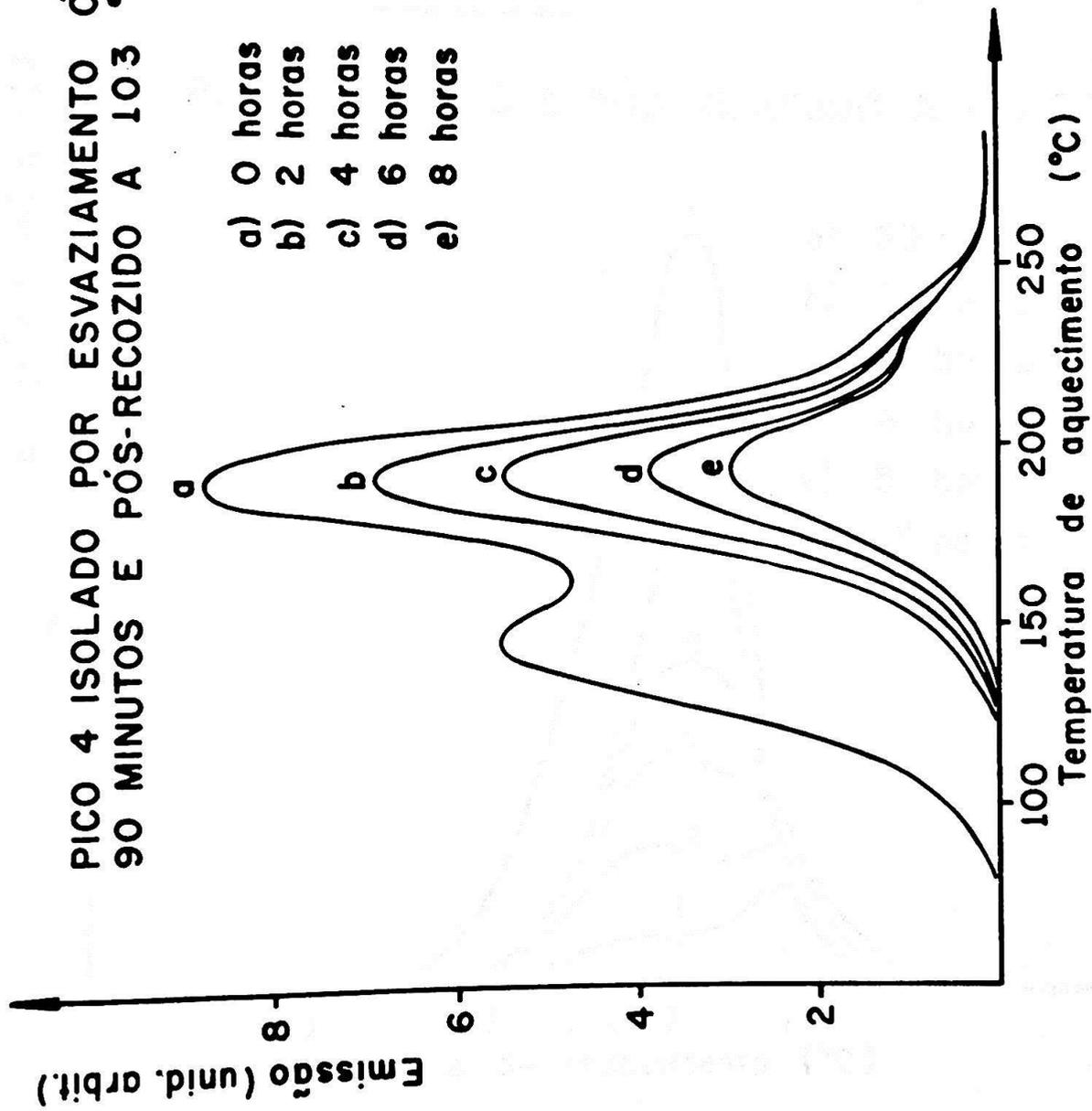


Fig. III - 8

Fig. III-9

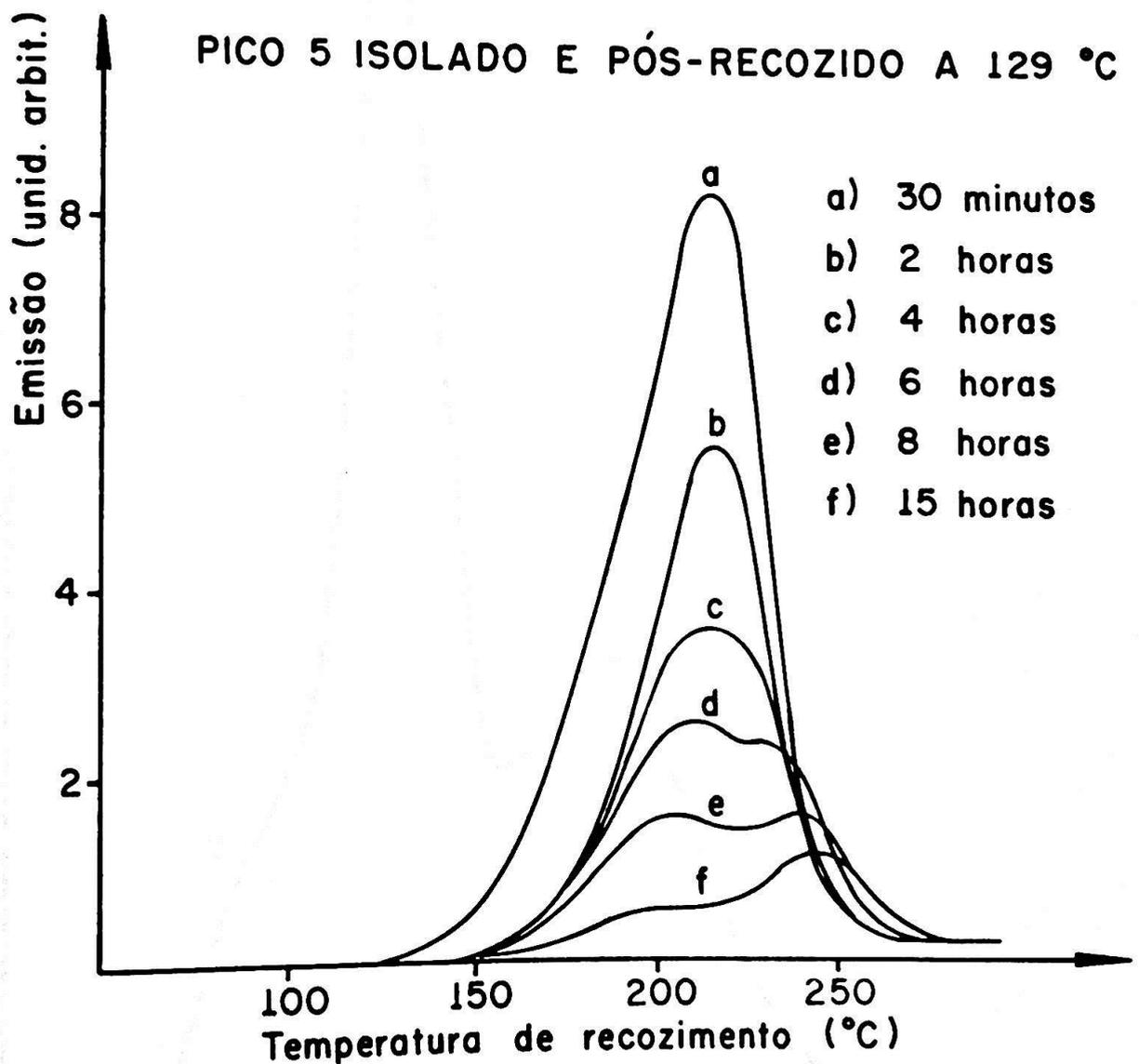
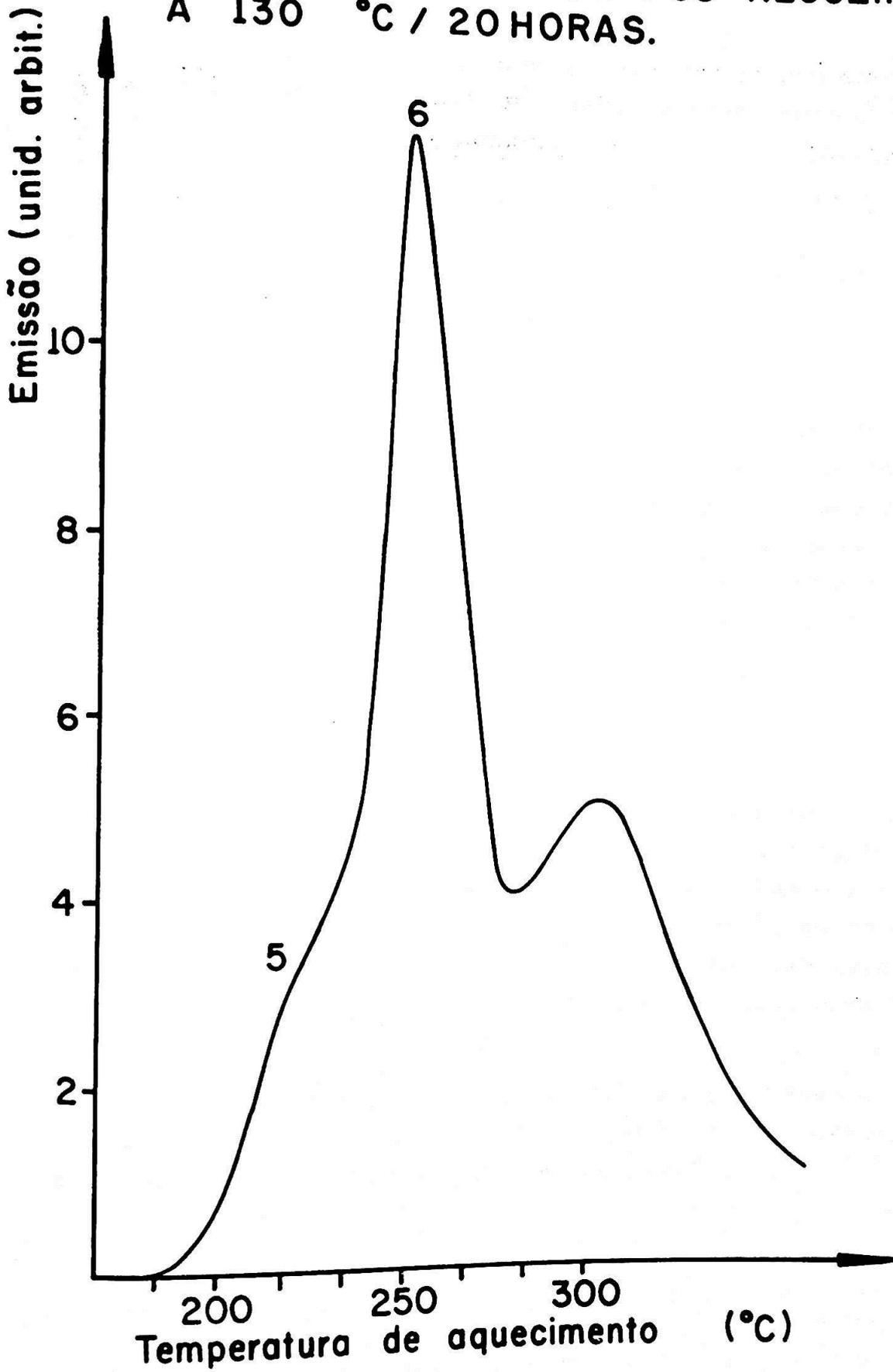


Fig. III-10

PICO 6 ISOLADO COM PÓS-RECOZIMENTO
A 130 °C / 20 HORAS.



Esta série de experiências mostrou que os picos 5 e 6 são distintos.

Nas figuras III-11, III-12 e III-13, observamos o decaimento dos picos para algumas temperaturas de pós-recozimento fixas.

Sendo o pico 6 independente dos outros dois e pouco estudado, desenvolvemos uma série de experiências a fim de conhecermos o seu comportamento.

III-6. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO PICO 6 DO TLD-100

a) Pré-recozimentos:

Só foi possível observarmos o pico, com tratamentos térmicos antes da irradiação, na região limitada de temperaturas entre 125 e 145°C, durante intervalos de tempo de mais de 3 horas, depois do decaimento marcante dos picos 4 e 5, como mencionamos em III-4. Um pré-recozimento a 175°C eliminou igualmente os picos 4 e 5, sem evidências do surgimento do 6.³⁾

b) Pós-recozimentos:

Para temperaturas variando de 120 a 165°C, à medida que os picos 4 e 5 decaíam com o tempo de recozimento, o pico 6 surgiu para todos os casos. Este, tanto foi isolado a 130°C durante 15 a 20 horas como a 165°C durante menos de uma hora, uma vez que os picos 4 e 5 decaíam mais rápido com o aumento da temperatura de pós-recozimento, como foi visto nas figuras III-11 e III-12.

Para temperaturas acima de 165°C, o desaparecimento dos picos foi muito rápido, não permitindo o estudo de seus comportamentos para tratamentos nessa região.

Fig. III-11

DECAIMENTO DO PICO 4 PARA DIVERSAS
TEMPERATURAS DE PÓS-RECOZIMENTO.

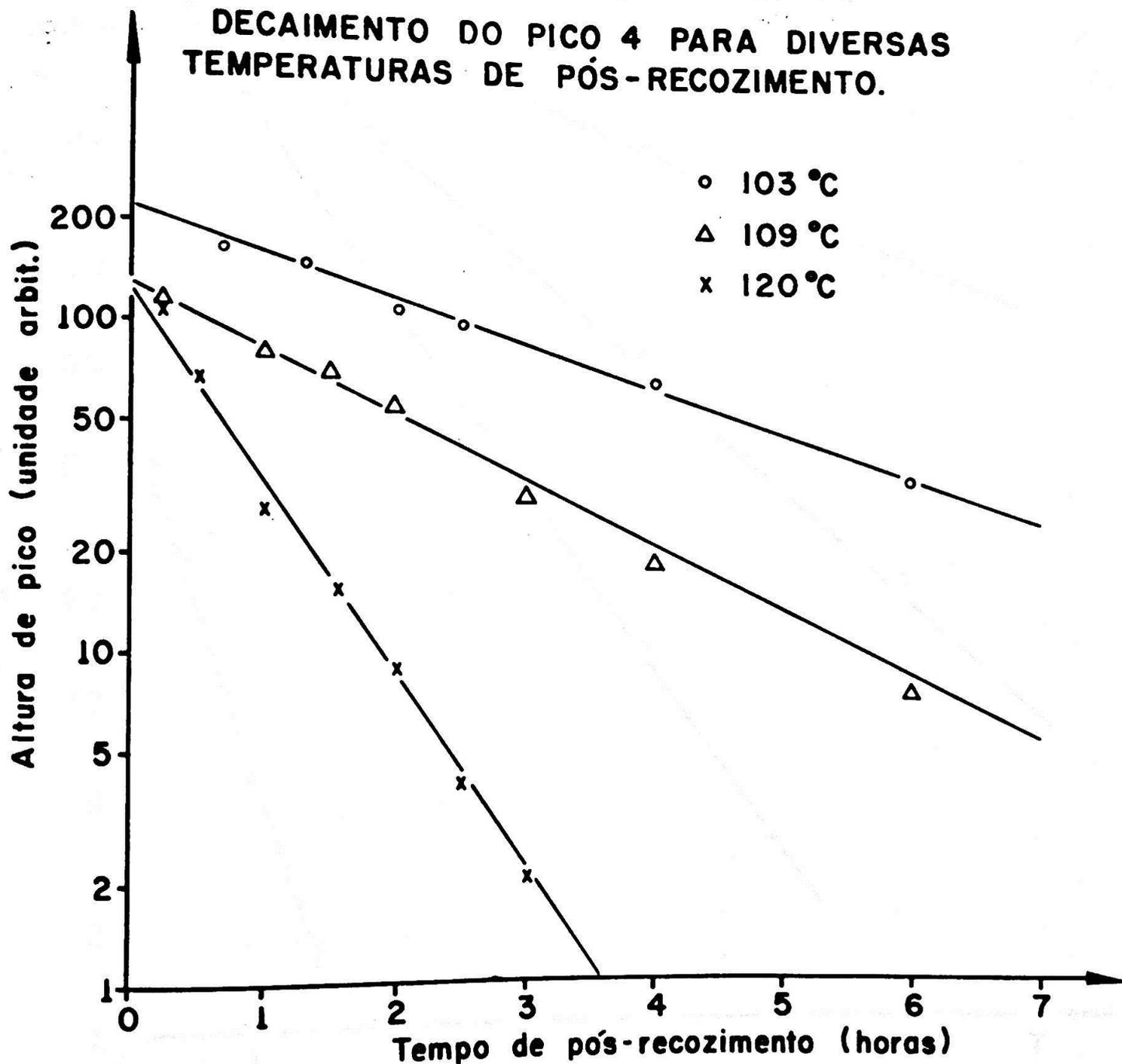


Fig. III-12

DECAIMENTO DO PICO 5 PARA DIVERSAS
TEMPERATURAS DE PÓS-RECOZIMENTO.

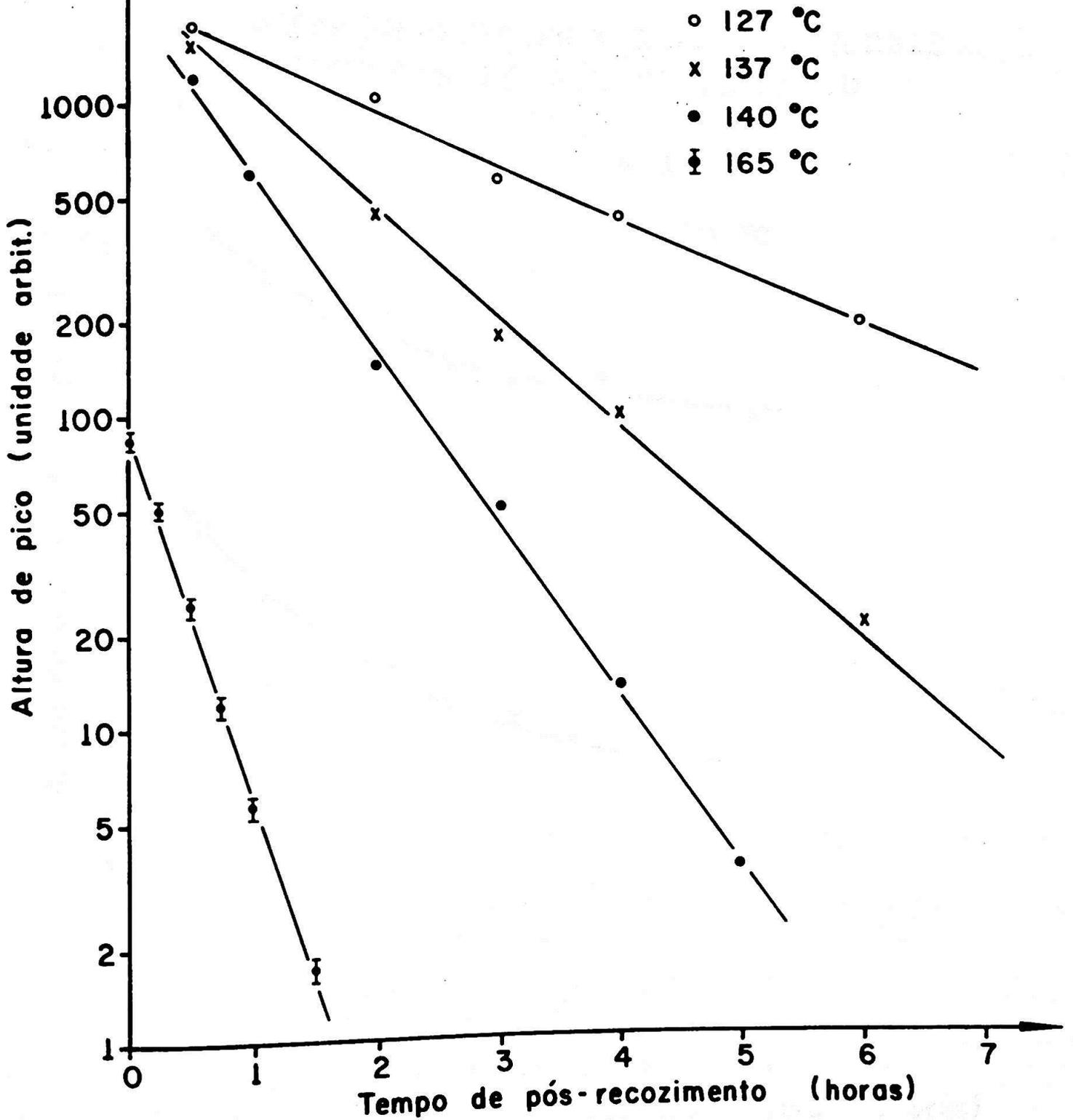
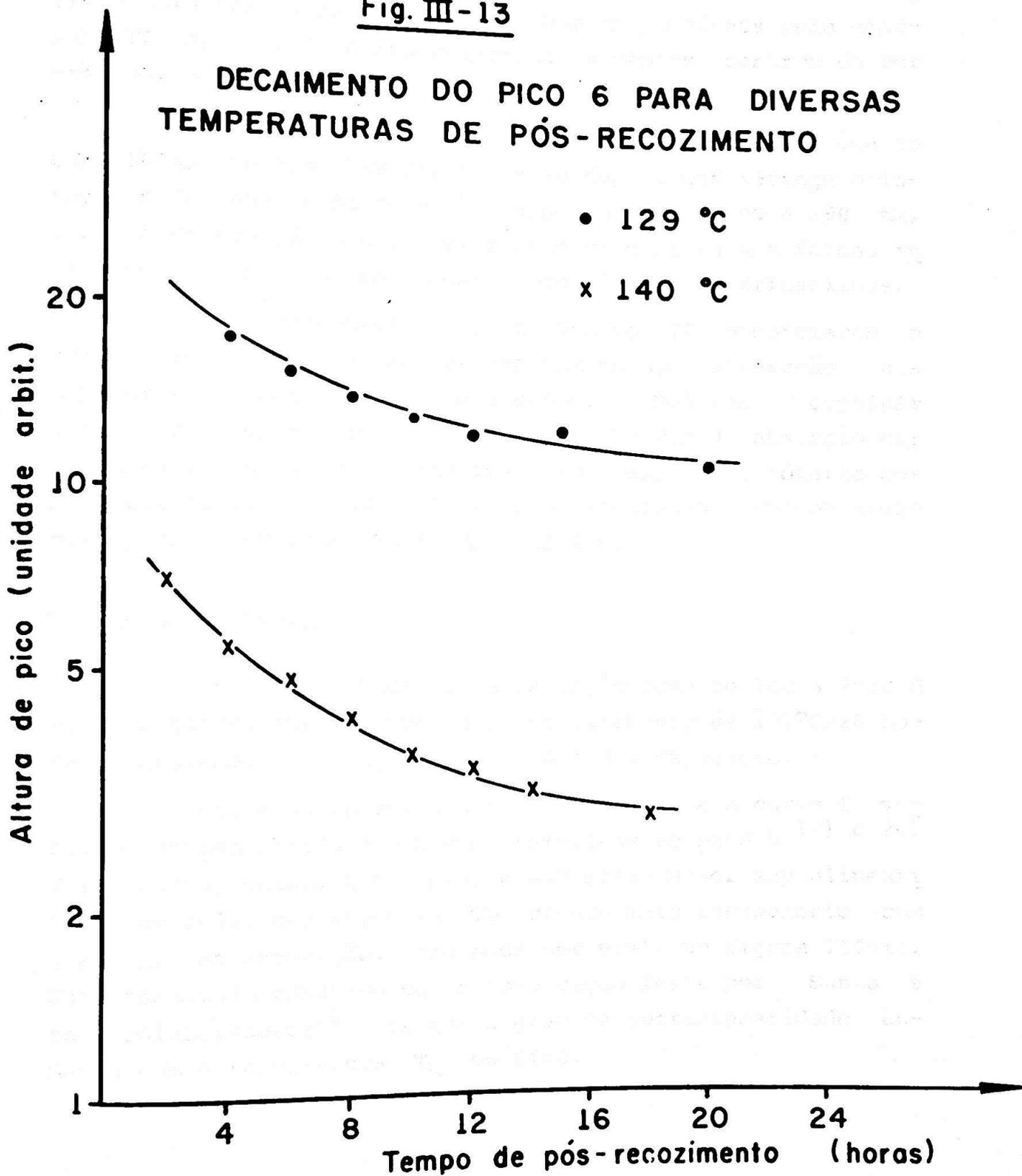


Fig. III-13

DECAIMENTO DO PICO 6 PARA DIVERSAS
TEMPERATURAS DE PÓS-RECOZIMENTO



c) Absorção Ótica:

Para uma análise indireta das propriedades do pico 6 através de medidas de absorção ótica, fizemos várias tentativas para verificar se as armadilhas responsáveis pela emissão TL desse pico estão relacionadas com os centros de cor criados no cristal irradiado.

Utilizamos, para as medidas, o espectrofotômetro Carl Zeiss, modelo DMR 21, de feixe duplo, que abrange o intervalo de 4000 a 53000 cm^{-1} (0,5 a 6,6 eV; 2500 a 190 nm) e que mede densidade ótica em função da energia dos fótons incidentes. As amostras, neste caso, foram monocristalinas.

Os tratamentos térmicos que em TL propiciaram o surgimento do pico 6 não provocaram nenhuma alteração nos espectros de absorção ótica estudados. Podemos concluir que os centros de cor, que apresentam bandas de absorção ótica na faixa de energia abrangida pelo espectrofotômetro por nós utilizado, não devem atuar como armadilhas responsáveis pelo pico de emissão TL 6 do TLD-100.

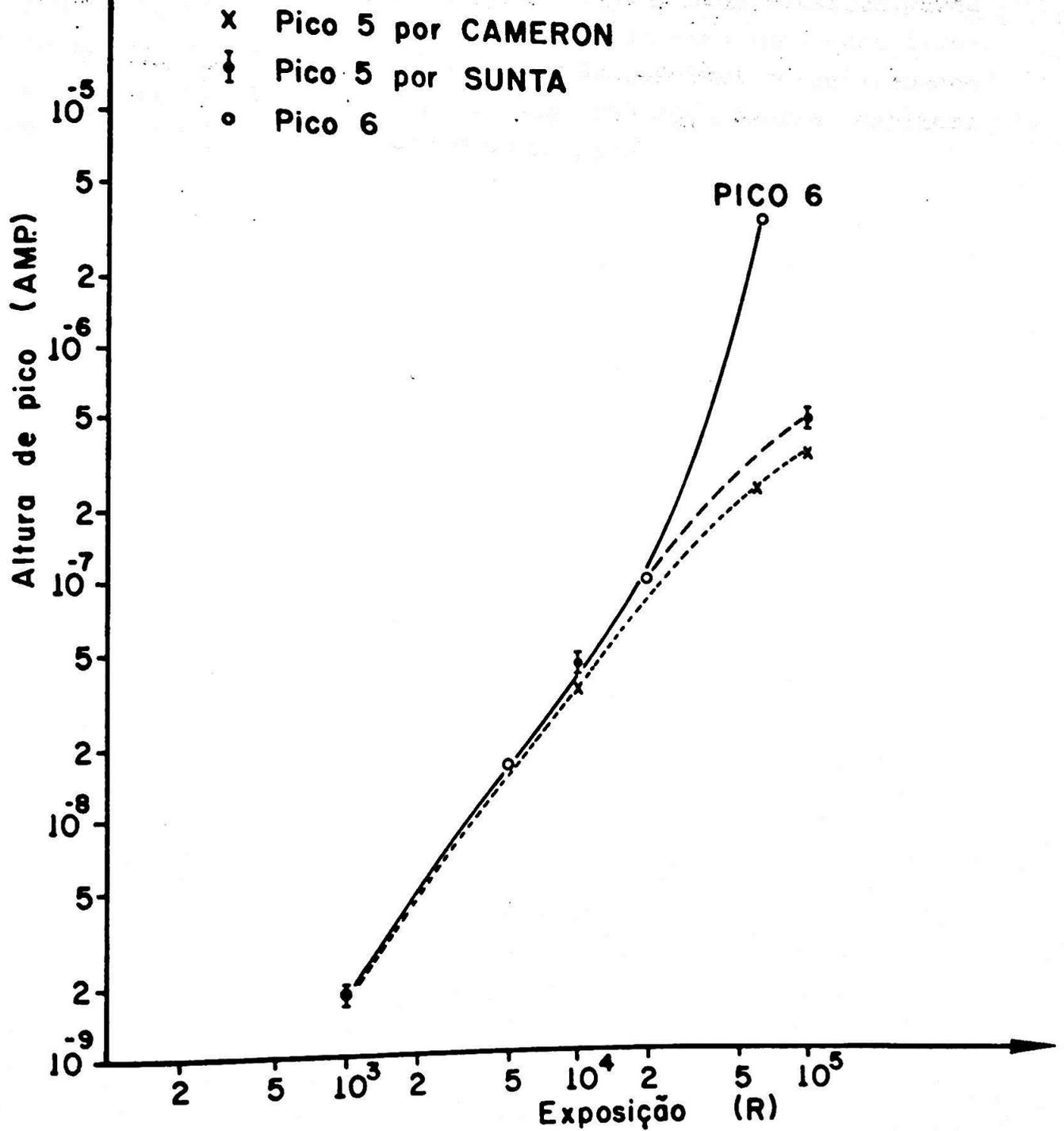
d) Supralinearidade:

Expondo o TLD-100 à radiação-gama de 100 a $7 \times 10^4 \text{R}$ e, em seguida, submetendo-o a pós-recozimento de 130°C/20 horas, estudamos a variação do pico 6 com a exposição.

Fizemos, então, uma comparação entre a curva TL versus exposição obtida e a mesma referente ao pico 5.¹⁴⁾ e 26)²⁶⁾ Verificamos, então, que o pico 6 apresenta maior supralinearidade, ou seja, sua resposta TL cresce mais rapidamente com o aumento da exposição, como pode ser visto na figura III-14. Este resultado concorda com a observação feita por Sunta e seus colaboradores²⁶⁾ de que o grau de supralinearidade aumenta com a temperatura T_M do pico.

Fig. III-14

RESPOSTA TL, DO TLD-100, EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO γ .



e) Deslocamento na posição do pico:

Para o pico 6, verificamos um deslocamento na sua posição, de aproximadamente 10°C , tanto para pré-recozimentos no intervalo de temperaturas de 125 a 145°C como para pós-recozimentos entre 120 e 165°C .

Sabe-se que esses mesmos tratamentos térmicos produzem diferentes tipos de complexos envolvendo impurezas divalentes no cristal.³¹⁾ Um estudo da possível correlação entre esses complexos e o pico 6 do TLD-100 poderia explicar o deslocamento já mencionado desse pico.

IV. APLICAÇÃO DOS MODELOS TEÓRICOS AOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, passamos à análise dos dados experimentais relativos aos picos 4, 5 e 6 do TLD-100, usando os modelos apresentados no capítulo II.

As curvas teóricas apresentadas foram obtidas por intermédio dos "melhores-ajustes" (best-fit) dos dados experimentais, com a utilização de programas em linguagem FORTRAN IV para o computador IBM/360 do Instituto de Física da USP.

IV-1. AJUSTES DOS PICOS ISOLADOS

Com a aplicação do modelo de Randall e Wilkins (equação II-12) aos resultados experimentais, determinamos os parâmetros E e s para estes picos, que estão relacionados na tabela IV-A.

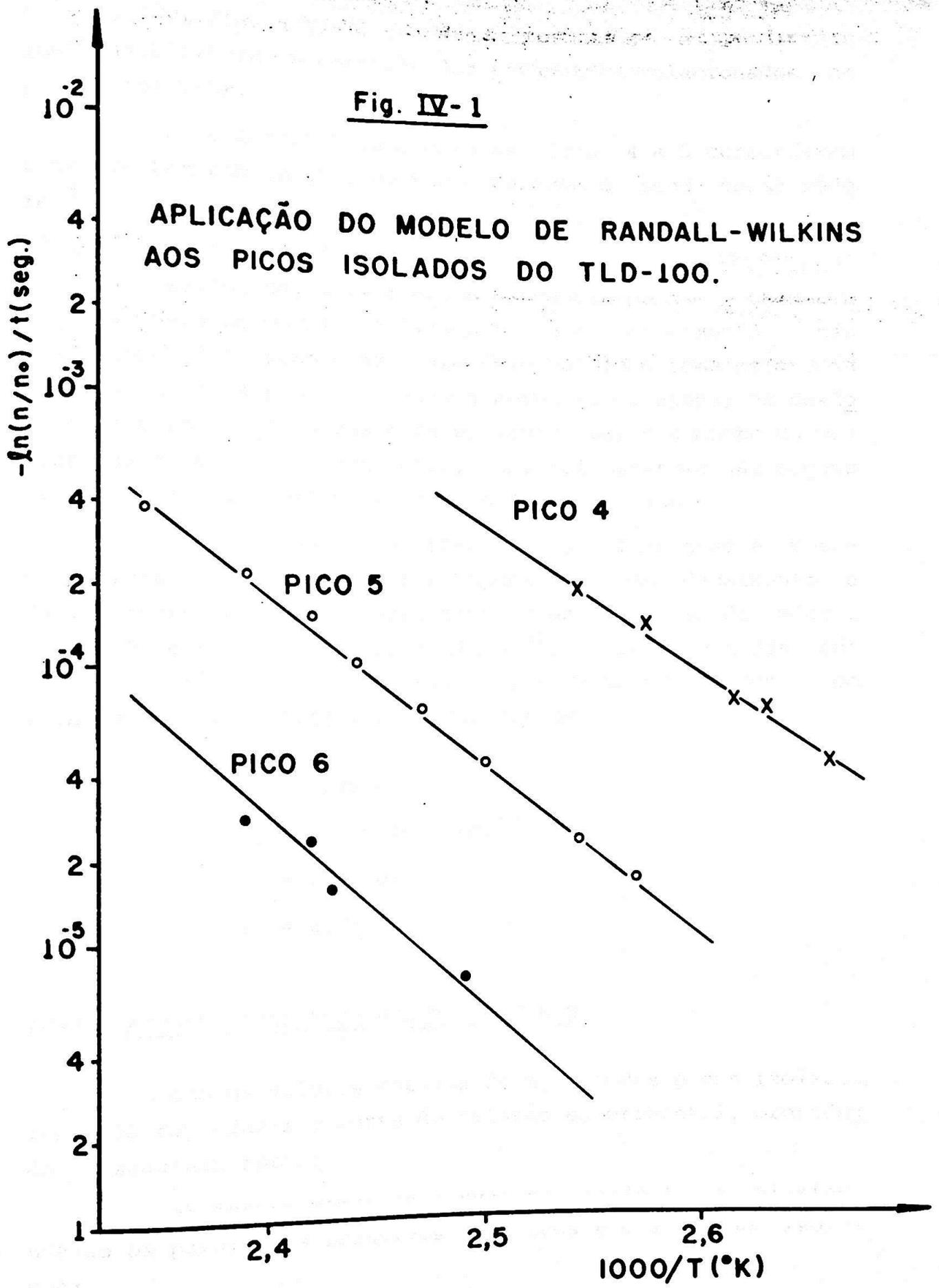
TABELA IV-A

PICO	E (eV)	s (seg ⁻¹)
4	$1.10 \pm 0,05$	$(1-10) \times 10^{10}$
5	$1.24 \pm 0,04$	$(1-10) \times 10^{11}$
6	$1.36 \pm 0,12$	$(1-10) \times 12^{12}$

Parâmetros obtidos através da aplicação do modelo de Randall e Wilkins aos picos 4, 5 e 6 do TLD-100 isolados.

Fig. IV-1

APLICAÇÃO DO MODELO DE RANDALL-WILKINS
AOS PICOS ISOLADOS DO TLD-100.



Na figura IV-1, temos os resultados experimentais que possibilitaram a obtenção dos parâmetros relacionados na página anterior.

Os valores obtidos para os picos 4 e 5 concordaram bastante bem com os obtidos por Cameron e seus colaboradores³⁾. Quanto aos parâmetros relativos ao pico 6, houve uma grande discordância.

Realmente, o decaimento deste último não obedeceu rigorosamente ao modelo utilizado. O seu decaimento não foi exponencial, como o previsto pelo modelo e como acontecia para os picos 4 e 5. O pico 6 apresentou, ainda, um deslocamento para temperaturas mais elevadas, com o aumento do período de recozimento isotérmico, como foi mostrado nas seções III-4 e III-5, também não previsto pelo modelo.

Baseando-se nesses fatos e determinando-se a posição inicial do pico, fizemos os ajustes do seu decaimento e deslocamento quando isolado, através da aplicação do modelo Contínuo de Energias das Armadilhas¹⁶⁾. Os resultados são vistos nas figuras IV-2 e IV-3. Obtivemos os valores em torno do seguinte conjunto de parâmetros:

$$E_6 = 1.38 \text{ eV}$$

$$s_6 = 8.0 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$$

$$\sigma_6 = 0.06 \text{ eV}$$

$$T_6 = 272^\circ\text{C}$$

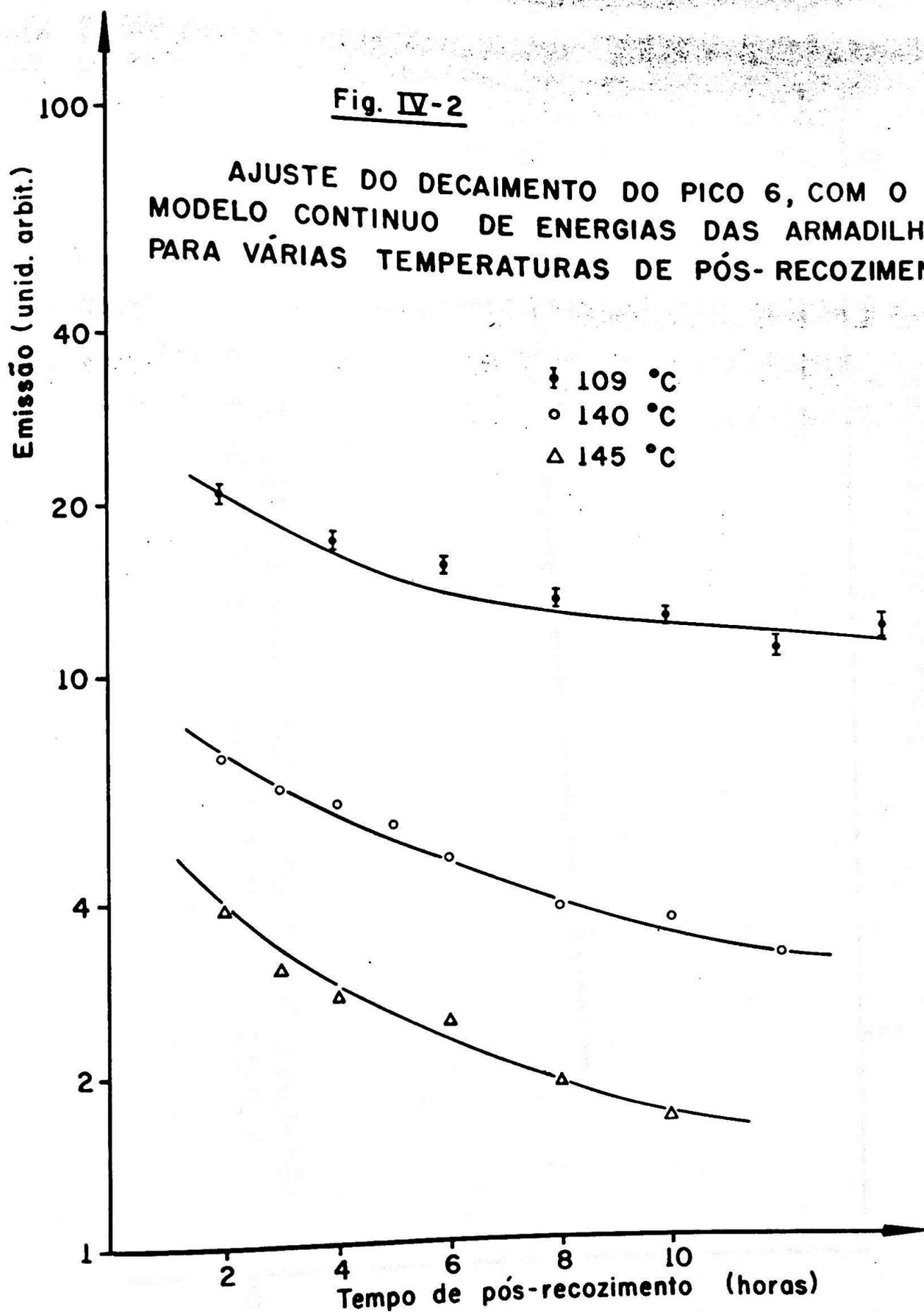
IV-2. AJUSTE SIMULTÂNEO DOS PICOS 4 E 5

Com os valores obtidos do ajuste dos picos isolados, tentamos reproduzir a curva de emissão experimental, procedendo da seguinte forma:

a) determinamos as curvas de Randall e Wilkins usando os parâmetros relativos aos picos 4 e 5 quando isolados;

Fig. IV-2

AJUSTE DO DECAIMENTO DO PICO 6, COM O
MODELO CONTINUO DE ENERGIAS DAS ARMADILHAS,
PARA VÁRIAS TEMPERATURAS DE PÓS-RECOZIMENTO.



AJUSTE DO DESLOCAMENTO DO PICO 6 PARA A
TEMPERATURA DE PÓS-RECOZIMENTO DE 137 °C.

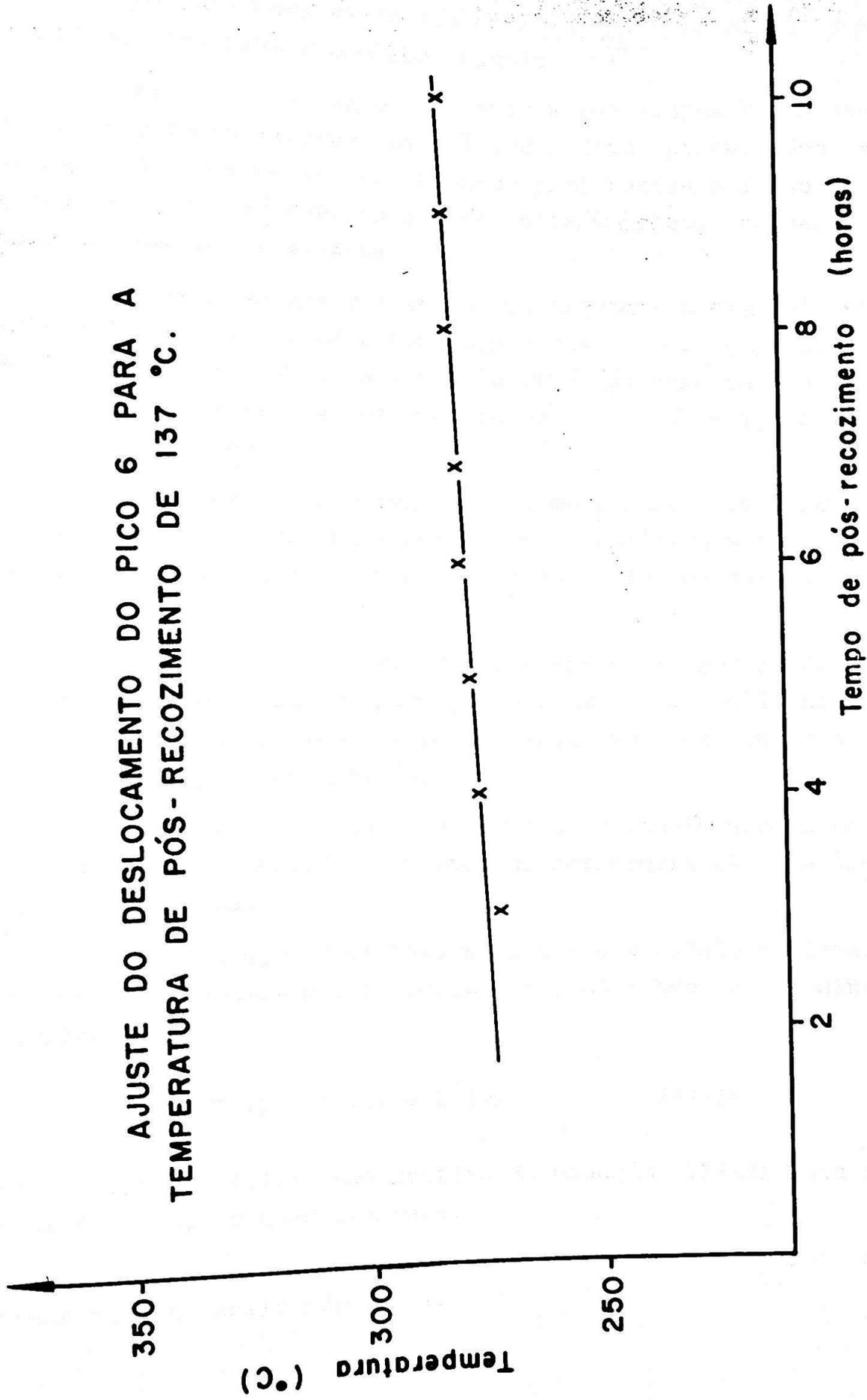


Fig. IV-3

b) tomando a razão das alturas dos dois picos como parâmetro, procuramos o melhor ajuste.

Esse procedimento não levou a resultados concordantes, quando da utilização dos valores médios apresentados na tabela IV-A, pois obtivemos um único pico bastante largo relativamente ao que se deveria esperar para um pico, segundo o modelo de Randall e Wilkins.

A análise dos resultados mostrou que o aparecimento do pico largo foi devido à soma dos picos 4 e 5 que não puderam ser resolvidos, porque a diferença em temperatura correspondente às suas máximas amplitudes ($\Delta T = T_5 - T_4$) foi da ordem de alguns graus.

Essa explicação foi confirmada quando verificamos que, com os resultados da tabela IV-A, o mínimo valor de ΔT que possibilitou distinguir o pico 4 do 5 foi de aproximadamente 35°C.

Além disso, não podemos desprezar a possibilidade de que resíduos de outros picos, não totalmente eliminados, quando do estudo de picos isolados, sejam fatores influentes na posição do pico em questão.

Decidimos, então, que somente um ajuste global teórico da curva de emissão experimental forneceria os parâmetros mais corretos.

Para o ajuste global, utilizamos o modelo de Randall e Wilkins para dois picos simultâneos, partindo da seguinte relação:

$$I(T) = I_4(T) + I_5(T) \quad (IV-1)$$

onde $I_4(T)$ e $I_5(T)$ são obtidos da equação (II-12) para os picos 4 e 5, respectivamente.

Utilizamos, então, dois métodos para o cálculo do melhor ajuste aplicando IV-1.

1. Ajuste da curva experimental com função polinomial e comparação com a expansão em série de potências da função teórica

Com este primeiro método, resolvemos atacar o problema surgido com a posição do pico em temperatura. Para tal, consideramos este valor como parâmetro a ser obtido através do melhor ajuste.

Elaboramos, então, um método de estudo de curvas de emissão, através da comparação do ajuste com uma função polinomial da curva, à expansão em série de potências da função teórica.

Identificamos os coeficientes do polinômio com os termos da expansão em série de potências da relação IV-1, em torno do ponto de máximo da curva, ou seja, a posição em temperatura do pico T_5 .

O polinômio com que ajustamos a curva experimental foi um truncamento arbitrário da série de potências. Adotamos, como critério de truncamento, o seguinte: como grau do polinômio, o valor que forneceu o número de equações necessárias para a obtenção dos parâmetros procurados, incluindo a posição do pico em temperatura.

Para o melhor ajuste do polinômio, utilizamos o método dos mínimos quadrados²⁸⁾, determinando uma curva do tipo $F(x) = \sum_{j=0}^k A_j x^j$, que melhor se aproximasse a uma série de dados experimentais $F'(x)$, tornando mínima a função Y de finida por:

$$Y = \sum_{i=1}^m W_i \left[F'(x_i) - F(x_i) \right]^2 \quad (\text{IV-2})$$

W_i representa o inverso do quadrado do desvio médio quadrático associado a cada ponto experimental i que, para este caso, variou de 2 a 5%, conforme a distância do ponto ao máximo da curva.

O mínimo da função Y foi calculado igualando a derivada de Y com relação a cada coeficiente A_j a zero, obtendo-se um conjunto de k equações a k incógnitas, para os k parâmetros. Examinamos, também, o comportamento das segundas derivadas, para confirmar o valor mínimo da função.

Para o primeiro conjunto de coeficientes obtidos, o máximo do polinômio não concordou com o da curva experimental. Precisávamos desta concordância, porque a expansão em série de uma função, em torno de um ponto de máximo ou de mínimo, implica na primeira derivada da função nula, relação bastante conveniente para o prosseguimento dos cálculos.

Fizemos, então, o cálculo do deslocamento da posição do pico, efetuando o seguinte cálculo:

$$\begin{aligned} \text{Sendo } Y = A_0 + A_1(T-T'_M) + A_2(T-T'_M)^2 + A_3(T-T'_M)^3 + \\ + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV-3})$$

com T'_M o ponto inicialmente considerado como máximo, e chamando T_M ao ponto real de máximo, podemos escrever:

$$\left. \frac{dY}{dT} \right|_{T=T_M} = 0 \quad (\text{IV-4})$$

$$A_1 + A_2(T_M - T'_M) + A_3(T_M - T'_M)^2 + \dots = 0 \quad (\text{IV-5})$$

Calculamos, então, o deslocamento $T_M - T'_M$ e refizemos o ajuste da curva, obtendo o polinômio dado pelos seguintes coeficientes:

$$\begin{aligned} A_0 &= 1.0645 \times 10^1 & A_3 &= -0.2874 \times 10^{-2} \\ A_1 &= 0.7613 \times 10^{-2} & A_4 &= -0.1698 \times 10^{-4} \\ A_2 &= -0.6195 \times 10^{-1} & A_5 &= 0.2056 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Uma vez calculados esses coeficientes, fizemos a sua identificação com os termos da expansão em série de potências da relação IV-1.

Expressando (IV-1) na forma

$$I(T) = \sum_{n=0}^m \frac{1}{n!} I^{(n)}(T_5) (T-T_5)^n \quad (\text{IV-6})$$

procuramos relacionar os termos $\frac{1}{n!} I^{(n)}(T_5)$ com os coeficientes A_j do polinômio, considerando o máximo da curva em T_5 .

Para o desenvolvimento das equações, adotamos a seguinte notação:

$$f_i(T) = \frac{E_i}{kT_5} + \int_{T_0}^T \frac{s_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{kT'}\right) dT', \quad \text{onde } i = 4 \text{ ou } 5.$$

$$X_i(T) = E_i/kT_5,$$

$$Y_i(T) = s_i \exp(-X_i)/\beta,$$

$$\alpha = \frac{n(E_5, 0) s_5 \exp(-f_5(T_5))}{f_4'(T_5)},$$

$$f_i'(T_5) = \left. \frac{df_i}{dT} \right|_{T=T_5} = -\frac{X_i}{T_5} + Y_i$$

$$f_i''(T_5) = \left. \frac{d^2 f_i}{dT^2} \right|_{T=T_5} = \frac{2X_i}{T_5^2} + \frac{X_i Y_i}{T_5}$$

$$f_i'''(T_5) = \left. \frac{d^3 f_i}{dT^3} \right|_{T=T_5} = \frac{1}{T_5^2} \left(-\frac{6X_i}{T_5} - 2X_i Y_i + X_i^2 Y_i \right)$$

$$f_i^{IV}(T_5) = \left. \frac{d^4 f_i}{dT^4} \right|_{T=T_5} = \frac{1}{T_5^3} \left(\frac{24X_i}{T_5} + 6X_i Y_i - 6X_i^2 Y_i + X_i^3 Y_i \right)$$

$$f_i^V(T_5) = \left. \frac{d^5 f_i}{dT^5} \right|_{T=T_5} = \frac{1}{T_5} \left(-\frac{120X_i}{T_5} - 24X_i Y_i + 36X_i^2 Y_i - \right. \\ \left. - 12X_i^3 Y_i + X_i^4 Y_i \right)$$

$$Z_i = \left(f_i'(T_5) \right)^2 - f_i''(T_5)$$

$$R_i = \left(-f_i'(T_5) \right)^3 + 3f_i'(T_5) f_i''(T_5) - f_i'''(T_5)$$

$$V_i = \left(f_i'(T_5) \right)^4 + 4f_i'(T_5) f_i'''(T_5) + 3 \left(f_i''(T_5) \right)^2 - \\ - 6 \left(f_i'(T_5) \right)^2 f_i''(T_5) - f_i^{IV}(T_5)$$

$$Q_i = \left(-f_i'(T_5) \right)^5 + 10 \left(f_i'(T_5) \right)^3 f_i''(T_5) - 15 f_i'(T_5) \left(f_i''(T_5) \right)^2 - \\ - 10 \left(f_i'(T_5) \right)^2 f_i'''(T_5) + 5 f_i'(T_5) f_i^{IV}(T_5) + \\ + 10 f_i''(T_5) f_i'''(T_5) - f_i^V(T_5)$$

Como, para a expansão em torno do ponto de máximo da função, a primeira derivada deve se anular, ou seja, $I'(T_5) = 0$, temos:

$$\exp \left(-f_4(T_5) \right) = - \frac{n(E_5, 0) s_5}{n(E_4, 0) s_4} \exp \left(-f_5(T_5) \right) \quad (IV-7)$$

Substituindo (IV-7) nas diversas derivadas de (IV-1) com relação a T para o ponto $T = T_5$, obtivemos as

seguintes expressões:

$$A_0 = I(T_5) = \alpha \left(f'_4(T_5) - f'_5(T_5) \right)$$

$$A_1 = 0$$

$$A_2 = \frac{\alpha}{2} \left(Z_5 \cdot f'_4(T_5) - Z_4 \cdot f'_5(T_5) \right)$$

$$A_3 = \frac{\alpha}{6} \left(R_5 \cdot f'_4(T_5) - R_4 \cdot f'_5(T_5) \right)$$

$$A_4 = \frac{\alpha}{24} \left(V_5 \cdot f'_4(T_5) - V_4 \cdot f'_5(T_5) \right)$$

$$A_5 = \frac{\alpha}{120} \left(Q_5 \cdot f'_4(T_5) - Q_4 \cdot f'_5(T_5) \right)$$

Construímos um sistema com as 6 equações: A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , A_4 e A_5 e calculamos os parâmetros: E_4 , s_4 , E_5 , s_5 , T_4 e T_5 . Obtivemos vários conjuntos de soluções e a escolha foi feita com base no ajuste do decaimento da curva de emissão para pós-recozimentos a determinadas temperaturas fixas.

O melhor conjunto apresentou os parâmetros no entor no dos seguintes valores:

$$E_4 = 1.07 \text{ eV}$$

$$E_5 = 1.29 \text{ eV}$$

$$s_4 = 3.0 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$$

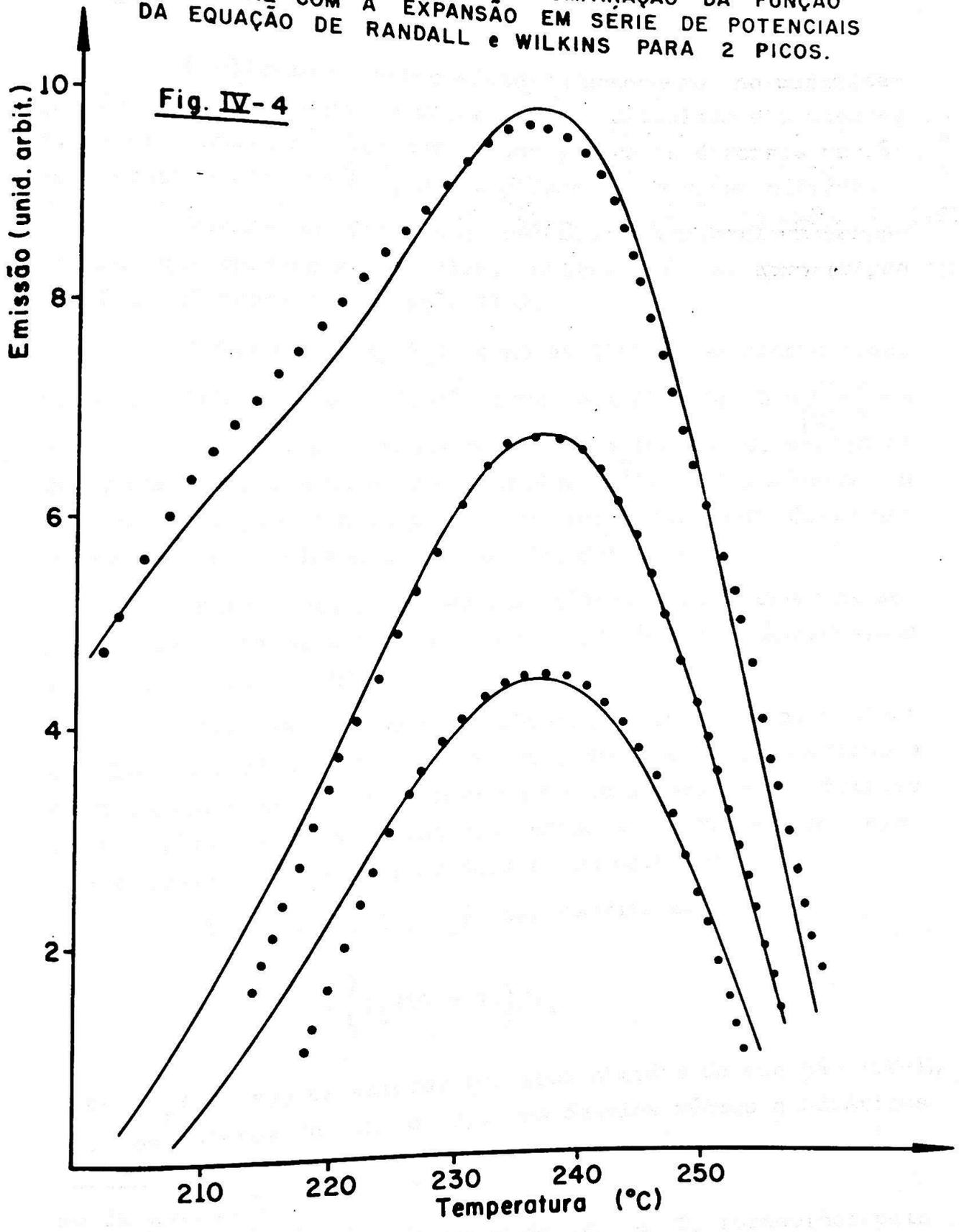
$$s_5 = 6.0 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$$

$$T_4 = 197^\circ\text{C}$$

$$T_5 = 237^\circ\text{C}$$

Na figura IV-4, vemos o ajuste obtido para este conjunto de valores.

AJUSTE SIMULTÂNEO DOS PICOS 4 e 5 COM O CÁLCULO DOS PARÂMETROS PELO MÉTODO DE COMPARAÇÃO DA FUNÇÃO POLINOMIAL COM A EXPANSÃO EM SÉRIE DE POTENCIAIS DA EQUAÇÃO DE RANDALL e WILKINS PARA 2 PICOS.



2. Estimativa dos parâmetros de uma função não linear de diversas variáveis com o "melhor-ajuste" calculado pelo método dos mínimos quadrados²⁷⁾

O cálculo numérico efetuado baseou-se na minimização da diferença entre o valor teórico calculado e o observado experimentalmente num certo ponto, para as diversas variáveis consideradas em função dos parâmetros a serem obtidos.

Para simplificação do cálculo da integral em temperatura que aparece em (II-12), utilizamos a aproximação (II-8), já descrita na seção II-2.

Tomando $g_i(x_n, \theta_l)$ como as diferenças consideradas para n variáveis e l parâmetros, e definindo $G = \sum_{i=1}^m g_i^2$ para os m pontos, procuramos o mínimo da função G , utilizando, para isso, o Método de Newton-Gauss²⁷⁾. Calculamos o mínimo da função em cada ponto, por intermédio das derivadas da função, com relação a cada um dos parâmetros.

Para diminuir o tempo de cálculo, adaptamos uma subrotina que limitou o intervalo de variação dos parâmetros, uma vez que ele era conhecido.

Consideramos como variáveis: a temperatura, o valor da TL no ponto, o tempo de recozimento e o erro associado a cada ponto; e como parâmetros: energias de ativação, fatores de frequência e a razão das concentrações iniciais de elétrons armadilhados, para os dois picos estudados.

A função $g_i(x_n, \theta_l)$ foi escrita como:

$$g_i = \left(I_i(T) - Y_i \right) / \sigma_i$$

onde $I_i(T)$ são os valores teóricos obtidos da equação (IV-1), Y_i , os valores de TL e σ_i , os desvios médios quadráticos variando de 3 a 5%, dependendo da distância do ponto ao máximo da curva.

Utilizamos os valores de T_4 e T_5 fornecidos pelo modelo anterior.

Na figura IV-5 temos, para um pós-recozimento a 127°C, o "melhor-ajuste" obtido com a aplicação desse método, fornecido pelo conjunto de parâmetros no entorno dos seguintes valores:

$$E_4 = 1.048 \text{ eV}$$

$$E_5 = 1.291 \text{ eV}$$

$$s_4 = 1.001 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$$

$$s_5 = 6.825 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$$

$$n(E_4, 0)/n(E_5, 0) = 1.136/3.025$$

A razão de aquecimento utilizada nos dois modelos foi de 2.3°C/seg e o valor referente à posição do pico 5 em temperatura coincidiu com o obtido por Gorbics e Nash²⁰⁾ no estudo da dependência da posição dos picos TL como função da razão de aquecimento, já mencionado na seção II-2.

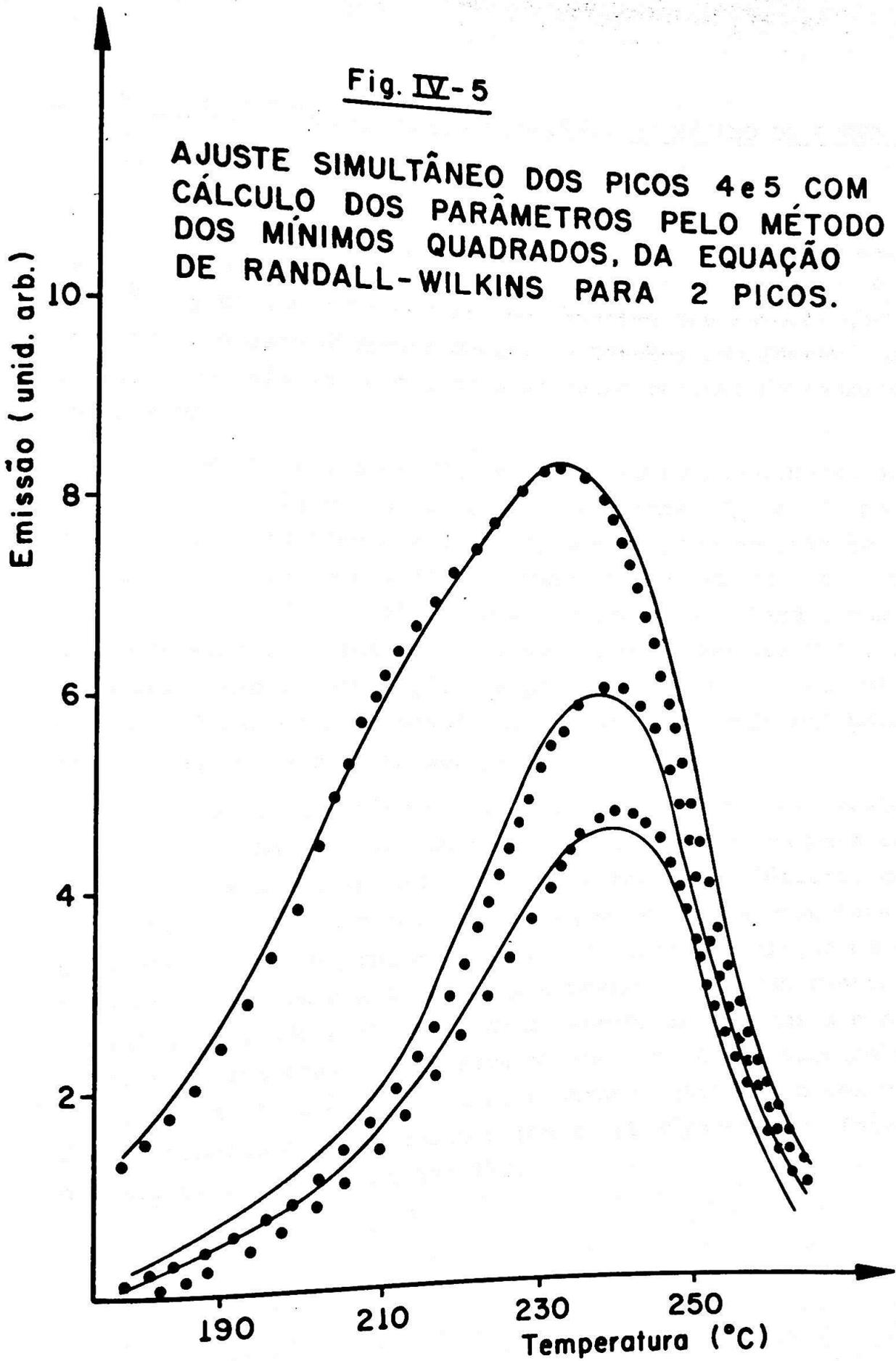
Diantes dos dois conjuntos de parâmetros obtidos, através dos dois métodos utilizados para o ajuste simultâneo dos picos 4 e 5, podemos notar alguma diferença.

O primeiro modelo, apesar de menos refinado que o segundo, fornece tantos parâmetros quantos queremos calcular. Sua vantagem está no fato de podermos considerar a temperatura do pico também como parâmetro, ponto importante nos cálculos. Para um bom ajuste polinomial, necessitamos, porém, de um número muito grande de pontos experimentais e a limitação de utilizar apenas a região em torno do pico. Além disso, de posse do melhor conjunto de coeficientes para o polinômio, escrevemos o sistema de equações para o cálculo dos parâmetros. Como utilizamos a expansão em série da função teórica, podemos ter um número de equações maior do que o número de parâmetros. Devemos, para este caso, testar a auto-consistência entre as várias equações para os diversos valores obtidos.

Podemos utilizar os dois métodos como complementares, o primeiro fornecendo a temperatura do pico e, de posse desta, obter o ajuste global refinado através da aplicação do segundo método.

Fig. IV-5

AJUSTE SIMULTÂNEO DOS PICOS 4 e 5 COM
CÁLCULO DOS PARÂMETROS PELO MÉTODO
DOS MÍNIMOS QUADRADOS, DA EQUAÇÃO
DE RANDALL-WILKINS PARA 2 PICOS.



V. CONCLUSÕES

1. SOBRE A TEMPERATURA CORRESPONDENTE AO MÁXIMO DA CURVA DE EMISSÃO (T_M)

O parâmetro T_M caracteriza um pico TL. Existe discordância entre o seu valor obtido experimentalmente e o calculado, tornando necessária uma análise dos fatores que contribuem para essa diversificação. Devemos considerar dois fatores que influem na obtenção do valor correto da temperatura do pico:

a) Variação de T_M com a razão de aquecimento β .

Existe uma relação direta entre T_M e β para o caso em que o fósforo apresenta apenas um pico de emissão TL. Assim, é possível o cálculo dos parâmetros: energia de ativação e fator de frequência do pico em questão. Para o TLD-100, essa dependência direta não foi verificada, uma vez que o fósforo apresenta superposição dos picos 4, 5 e 6. Não foi possível utilizar esse desenvolvimento para o cálculo dos parâmetros relativos a cada um dos picos.

b) Atraso térmico durante o aquecimento da amostra.

Como o pico de emissão TL se desloca para temperaturas mais elevadas durante o aquecimento do fósforo, calculamos esse atraso térmico entre o aquecimento da prancheta e da amostra. A expressão obtida relaciona a variação em temperatura ΔT com a razão de aquecimento β quando conhecemos a condutibilidade térmica, o calor específico, a massa e a espessura da amostra. Verificamos que ΔT é diretamente proporcional a β e eliminamos esse atraso utilizando uma razão de aquecimento suficientemente lenta ($2.3^\circ/\text{seg}$) que forneceu o valor para ΔT menor que 1°C .

2. SOBRE O EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NOS PICOS 4, 5 E 6 DO TLD-100

Investigamos os efeitos da temperatura e do tempo de recozimento antes e depois da irradiação (seções III-4 e III-5) sobre as curvas de emissão do TLD-100.

Os resultados experimentais mostram que os tratamentos isotérmicos, tanto pré como pós-irradiação, causam efeitos definidos nas curvas de emissão TL. O recozimento pós-irradiação libera os elétrons de suas armadilhas, reduzindo a altura dos picos da curva de emissão. O pré-recozimento opera mais lentamente, mas, aumentando-se a temperatura ou o tempo desse tratamento, a partir de um certo valor diminui a altura absoluta e muda a altura relativa dos picos.

Assim, o pré-recozimento a 80°C por 24 horas elimina os três picos de temperaturas mais baixas (1, 2 e 3), sem praticamente afetar os de números 4 e 5. (figura III-1)

Verificamos também que, com o aumento da temperatura de pré-recozimento no intervalo de 100 a 145°C, os picos 4 e 5 decaem rapidamente, enquanto que os picos 2 e 3 se tornam proeminentes. Há o surgimento do pico 6 que se desloca para temperaturas mais elevadas com o aumento do período de recozimento. (figuras III-2 a III-4)

Pós-recozimentos na faixa de temperaturas entre 125 e 135°C eliminam o pico 4, sugerindo o isolamento do pico 5. Tratamentos entre 135 e 165°C provocam o rápido decaimento deste último, evidenciando o pico 6. Com o decorrer do tempo de pós-recozimento, os três picos estudados decaem. Para temperaturas acima de 165°C, os picos desaparecem rapidamente, não permitindo o estudo do seu comportamento nessa região. (figuras III-11 a III-13)

Os resultados obtidos, quanto aos tratamentos térmicos efetuados, estão de acordo com os fornecidos por Zimmerman et al.³⁾.

3. SOBRE O COMPORTAMENTO DO PICO 6 DO TLD-100

O comportamento do pico 6, como foi visto, através dos resultados experimentais descritos no capítulo III, é totalmente distinto do apresentado pelos outros picos do TLD-100 estudados.

Com o decaimento dos picos 4 e 5, observamos o aparecimento do pico 6. Demonstramos que esse pico é independente do 5, não sendo, portanto, verdadeira a hipótese de que "o pico 6 nada mais é do que o 5 deslocado com tratamentos térmicos"⁵⁾.

Para o seu isolamento, são necessárias de 15 a 20 horas de pós-recozimento a uma temperatura fixa de 130°C ou então cerca de uma hora a 165°C. (figura III-10)

No intervalo de exposição entre 10^2 e 10^5 R, o pico 6 apresenta maior supralinearidade que o pico 5, confirmando a hipótese de que o grau de supralinearidade aumenta com a temperatura do pico²⁷⁾. (figura III-14)

Outra característica fundamental do pico 6 é o deslocamento de aproximadamente 10°C da sua posição original para temperaturas mais altas, com os tratamentos térmicos que proporcionam o seu surgimento. Este fato contribui bastante para os resultados relacionados com a distinção entre os picos e com a aplicação dos modelos. (figura III-6)

4. SOBRE A APLICAÇÃO DOS MODELOS AOS PICOS ISOLADOS

Como os picos 4 e 5 decaem, de maneira geral, exponencialmente, com o aumento do período de recozimento (figuras III-11 e III-12) e como não apresentam deslocamento da sua posição original em temperatura (figuras III-8 e III-9), obedecem ao modelo de Randall e Wilkins. Os parâmetros assim obtidos são:

$$E_4 = 1.10 \pm 0.05 \text{ eV} \quad , \quad s_4 = (1.0 - 10) \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$$

$$E_5 = 1.24 \pm 0.04 \text{ eV} \quad , \quad s_5 = (1.0 - 10) \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$$

Como vemos, temos a variação dos valores dentro de uma faixa bastante ampla para picos relativamente próximos, o que dificulta a reprodução da curva de emissão global com a presença simultânea dos dois picos.

O pico 6 não apresenta um decaimento exponencial (figura III-13) e se desloca para temperaturas mais elevadas, quando do aumento do tempo de recozimento. (figura III-6) As curvas de emissão, decaimento e deslocamento do pico foram, então, ajustadas com o emprego do modelo Contínuo de Energias das Armadilhas, que forneceu os parâmetros:

$$E_6 = 1.38 \text{ eV} \quad , \quad s_6 = 8.0 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1} \quad \text{e} \quad \sigma_6 = 0.06 \text{ eV}$$

para $T_6 = 272^\circ\text{C}$.

Os valores de energia referentes aos picos 4 e 5, comparados aos publicados por Zimmerman et al.³⁾, concordam em 7% para o primeiro e em 1% para o segundo. Quanto ao pico 6, discordam fundamentalmente, porque os autores utilizaram o modelo de Randall e Wilkins para a determinação dos valores, sem levar em conta o deslocamento do pico e aproximando o decaimento à forma exponencial.

5. SOBRE O AJUSTE SIMULTÂNEO DOS PICOS 4 E 5 DO TLD-100

Como os resíduos dos picos eliminados, quando do isolamento de um pico, interferem no pico em questão, principalmente na sua posição em temperatura, e como a aplicação do modelo de Randall e Wilkins para os picos isolados fornece intervalos de variação dos parâmetros muito amplos, torna-se necessário um ajuste da curva de emissão completa, com os picos 4 e 5 presentes desde o início.

Para esse estudo, utilizamos dois métodos que nos

forneceram os parâmetros procurados.

a) O método que compara o ajuste polinomial de uma curva com a expansão em série de potências do modelo teórico, permite obter bons resultados. Apresenta as seguintes desvantagens: necessidade de um número muito grande de pontos experimentais e limitação de utilizar apenas a região de máximo da curva. Este método permite o cálculo do valor de T_M . Os parâmetros obtidos, através da aplicação deste método, estão no entorno dos seguintes valores:

$$E_4 = 1.07 \text{ eV} \quad , \quad s_4 = 3.0 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1} \quad , \quad T_4 = 197^\circ\text{C}$$

$$E_5 = 1.29 \text{ eV} \quad , \quad s_5 = 6.0 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1} \quad , \quad T_5 = 237^\circ\text{C}$$

$$n(E_4, 0) / n(E_5, 0) = 1/3$$

Os valores de E e s estão dentro dos intervalos dos parâmetros obtidos da utilização do modelo de Randall e Wilkins para os picos isolados, confirmando a aplicabilidade do modelo.

b) O método que permite o cálculo dos parâmetros de uma função não linear de diversas variáveis, através de um melhor ajuste obtido por mínimos quadrados, fornece resultados mais precisos que o método anterior, mas utiliza a temperatura como variável. Assim, determinamos o melhor conjunto de parâmetros no entorno dos seguintes valores:

$$E_4 = 1.048 \text{ eV} \quad , \quad s_4 = 1.001 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$$

$$E_5 = 1.291 \text{ eV} \quad , \quad s_5 = 6.825 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$$

$$n(E_4, 0) / n(E_5, 0) = 1.136/3.025$$

Utilizando esses valores para o cálculo dos coeficientes da expansão em série de potências do modelo de Randall e Wilkins para os picos 4 e 5, retornamos ao polinômio para verificar o ajuste das curvas experimentais. Para ajustar uma região de 50°C no entorno do pico 5, a função poli-

nomial que mais se aproxima à curva de emissão deve atingir o 8º grau, o que torna os cálculos do primeiro método bastante complexos.

Os dois métodos desenvolvidos podem ser aplicados para uma análise de curvas de emissão TL de qualquer fósforo, fornecendo a posição do pico em temperatura, energia de ativação, fator de frequência e concentração inicial de elétrons armadilhados.

SUGESTÕES

1) Existem evidências de que o grau de supralinearidade aumenta com a temperatura do pico, mas sabe-se muito pouco acerca desse assunto. Sugerimos a elaboração de estudos sistemáticos que forneçam um conhecimento mais amplo dos picos de emissão.

2) O deslocamento na posição do pico para temperaturas mais altas pode estar relacionado com as várias fases de agregação de complexos do tipo impureza divalente-vacância catiônica. Um estudo através de condutividade iônica, submetendo o cristal aos mesmos tratamentos térmicos que motivaram o deslocamento não explicado, pode esclarecer esse ponto.

3) O modelo contínuo mostrou-se satisfatório para o ajuste dos resultados experimentais. Entretanto, isso não elimina a possibilidade de que um outro modelo, mesmo indicando um mecanismo diferente, venha a ser desenvolvido, apresentando um ajuste ainda melhor do que aquele obtido neste trabalho.

4) A relação direta entre a temperatura do pico TL (T_M) e a razão de aquecimento (β), fornecida pela expressão (II-7), não se verificou para o TLD-100. Sugerimos um estudo da variação de T_M com β para fósforos que não apresentam estrutura de pico único.

REFERÊNCIAS

1. Randall, J.T. and Wilkins, M.H.F. - Proc. Roy Soc. (London), 184, 365 (1945)
2. Curie, D. - "Luminescence in Crystals" - Methuen Co. Ltd. 1963.
3. Zimmerman, D.W., Rhyner, C.R. and Cameron, J.R. - Health Phys., 12, 525 (1966)
4. Harris, A.M. and Jackson, J.H. - Health Phys., 15, 457 (1968)
5. Watanabe, S. - Publicação I.E.A. nº 233.
6. Christy, R.W., Johnson, N.M. and Wilbarg, R.R. - J. Appl. Phys., 38, 2099 (1967)
7. Mayhugh, M.R., Christy, R.W. and Johnson, N.M. - J. Appl. Phys., 41, 2968 (1970)
8. Grant, R.M., Jr. and Cameron, J.R. - J. Appl. Phys., 37, 3791 (1966)
9. Claffy, E.W. - Luminescence Dosimetry - Proc. Int. Conf. Stanford, 74 (1965)
10. Jackson, J.H. and Harris, A.M. - Brit. J. Phys. C: Solid State Phys., 3, 1967 (1970)
11. Spurný, Z. - Atomic Energy Review, 3, 61 (1965)
12. Daniels, F. and Hecklesberg, L. - Final Report to the U.S.A.E.C., Contract nº AT (11-1) 27 (1951)
13. Daniels, F., Boyd, C.A. and Saunders, D.F. - Science 117, 343 (1953)
14. Cameron, J.R., Suntharalingan, N. and Kenney, G.N. - "Thermoluminescent Dosimetry" - The University of Wisconsin Press, Madison (1968)
15. Ginther, R.J. and Kirk, R.D. - J. Electrochem. Soc. 271, 243 (1963)

16. Morato, S.P. - Modelo Contínuo para Armadilhas Termolumi-
nescentes - Tese de Mestrado, USP (1970)
17. Urbach, F. - Wiener Ber. IIa, 139, 363 (1930)
18. Mott, N.F. and Gurney, R.W. - "Electronic Processes in
Ionic Crystals" - Dover Publications, Inc. (1964)
19. Chen, R. - J. Appl. Phys., 40, 570 (1969)
20. Gorbics, S.G., Nash, A.E. and Attix, F.H. - Int. J. Appl.
Rad. Isotopes 20, 829 e 843 (1969)
21. Chen, R. - J. Computational Phys., 4, 415 (1969)
22. Bonfiglioli, G., Brovotto, P. and Cortese, C. - Phys. Rev.,
114, 951 (1959)
23. Medlin, W.L. - Phys. Rev., 123, 502 (1961)
24. Okuno, E. - Propriedades Termoluminescentes do Fluoreto
de Cálcio Natural - Tese de Doutorado, USP (1970)
25. Facey, R.A. - Health Phys., 12, 717 (1966)
26. Sunta, C.M., Bapat, V.N. and Kathuria, S.P. - Luminescence
Dosimetry - Proc. Int. Conf. Risø, 146 (1971)
27. Bard, Y. - Nonlinear Parameter Estimation and Programming -
Catalog of Programs for IBM Data Processing Systems (1967)
28. Bevington, P.R. - "Data Reduction and Error Analysis for
Physical Sciences"
29. Thomson, R.M. and Wert, C.A. - "Physics of Solids" - McGraw-
Hill Book Co. Inc. (1964)
30. American Institute of Physics Handbook - McGraw-Hill Book
Co. Inc.
31. Stoebe, T.G. and Watanabe, S. - Thermoluminescence and
Lattice Defects in LiF - (a ser publicado)
32. Kreith, F. - Princípios da Transmissão de Calor - Ed. Edgard
Blücher Ltda.