

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

*Modelo de armadilhas e centros de recombinação  
interativos de termoluminescência face a condições  
teóricas e dados experimentais*

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

SBI-IFUSP



305M810T3410

**Walter Elias Feria Ayta**

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Shiguelo Watanabe (IFUSP - Orientador)

Profa. Dra. Ana Regina Blak (IFUSP)

Prof. Dr. José Fernandes de Lima (UFS)

Prof. Dr. Keizo Yukimitu (UNESP-FEIS)

Profa. Dra. Letícia Lucente Campos Rodrigues (IPEN)



São Paulo - 2000

24.23/08/00

535.356

F356m

D  
ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Feria Ayta, Walter Elias

Método de Armadilhas e Centros de Recombinação  
Interativos de Termoluminescência Face a Condições  
Teóricas e Dados Experimentais. São Paulo, 2000.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.  
Instituto de Física – Departamento de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe  
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Termoluminescência;  
2. Centros de Recombinação;  
3. Modelos Termoluminescentes;  
4. Quase-Equilíbrio.

USP/IF/SBI-053/2000



Aos meus pais

*Elias Feria Avendaño e Francisca Ayta Aguilar*

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	VI
RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	IX
CAPÍTULO I .....	1
INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Fenômeno de termoluminescência .....	1
1.2 - Luminescência, fluorescência e fosforescência .....	3
1.3 - Rede cristalina e defeitos ou imperfeições .....	3
1.4 - Bandas de energia nos sólidos e nos cristais iônicos .....	4
1.5 - Níveis de energia na BP .....	5
1.6 - Fluorescência, fosforescência e termoluminescência .....	6
1.7 - Teoria de Randall e Wilkins .....	7
1.8 - Centros, centros de recombinação e as várias transições eletrônicas .....	8
1.9 - Coeficientes de transição .....	9
1.10 - Ordem de cinética no processo TL .....	11
1.11 - Picos TL e sua forma .....	11
1.12 - Cinética de ordem geral .....	12
1.13 - Supralinearidade .....	13
1.14 - Fenômeno de sensibilização .....	15
CAPÍTULO II .....	17
OUTROS MODELOS DE EMISSÃO TERMOLUMINESCENTE .....	17
2.1 - Modelos simples e fotocondutividade .....	17
2.2 - Modelo de uma armadilha e um centro de recombinação (UAUC) .....	17
2.3 - Cinéticas de primeira e segunda ordem dentro do quadro de UAUC .....	19
2.4 - Equações que governam o processo de preenchimento das armadilhas .....	20
2.5 - Modelo de vários centros (MVC) (de armadilhamento e de recombinação) .....	20
2.6 - Condição de quase equilíbrio (QE) e aproximações de ordem de cinética (OC) .....	22
2.7 - Sistema de armadilhas (ou centros) interativas (SAI) .....	25
2.8 - Métodos de determinação dos parâmetros da termoluminescência .....	31
2.8.1 - Parâmetros a serem determinados .....	31
2.8.2 - Método baseado no decaimento fosforescente .....	31
2.8.2.1 Método de Randall – Wilkins .....	31
2.8.2.2 - Método do decaimento isotérmico .....	32
2.8.3 - Método baseado em diferentes velocidades de aquecimento .....	34
2.8.4 - Método do crescimento (ou de subida) inicial .....	35
2.8.5 - Método baseado na forma da curva de emissão .....	35
CAPÍTULO III .....	39
OBJETIVOS .....	39
3.1 - OBJETIVOS DESTA TRABALHO .....	39
CAPÍTULO IV .....	41
APLICAÇÕES DO MODELO SAI – SISTEMAS DE ARMADILHAS INTERATIVAS .....	41

4.1 - Modelo de Sistema de Armadilhas Interativas e o comportamento de picos de termoluminescência.....	41
4.1.1 - Cálculos e resultados .....	43
4.1.3 - Discussões .....	44
4.1.4 - Conclusões.....	46
4.2 - O fator pré-exponencial e o fator de forma na cinética de ordem geral (COG) e sua influencia nas curvas de emissão TL .....	49
4.2.1 - O modelo COG.....	49
4.2.2 - Curvas de emissão e seus característicos.....	50
4.2.3 - Conseqüências de $b \neq 1$ nas aplicações dosimétricas de materiais TL .....	52
4.2.4 - Aplicabilidade do modelo COG .....	53
4.2.5 - Fator de forma e sua dependência com a razão $R=A_n/A_m$ e $b$ .....	55
4.2.6 - Ajuste dos picos TL no modelo COG.....	60
4.2.7 - Discussões .....	61
4.2.8 - Conclusões.....	68
4.3 - Cinética de Ordem Geral (COG) de Termoluminescência – uma comparação com modelos físicos.....	70
4.3.1 - Introdução.....	70
4.3.2 - Descrição de Ordem Geral (OG) .....	70
4.3.3 - O modelo UAUC.....	71
4.3.4 - Sistema de multi-armadilhas não-interativas (SMANI) .....	73
4.3.5 - Sistema de multi-armadilhas interativas (SMAI).....	75
4.3.6 - Discussão .....	79
4.4 - Limitação dos métodos de ajuste do pico e da forma do pico na determinação da energia de ativação dos picos de emissão TL .....	84
4.4.1 - Introdução.....	84
4.4.2 - Curvas de emissão no modelo UAUC e no SMAI .....	85
4.4.3 - Discussões e conclusões.....	88
4.5 - Anomalias na determinação da energia de ativação dos picos de emissão termoluminescente pelo ajuste de ordem geral .....	91
4.5.1 - Introdução.....	91
4.5.2 - Ajuste dos picos TL em vários modelos físicos.....	91
4.5.3 - Discussão .....	94
4.6 - Modelos teóricos de termoluminescência e sua relevância no trabalho experimental.....	97
4.6.1 - Introdução.....	97
4.6.2 - Curvas de emissão, $T_m$ , $\omega$ e $\delta/\omega$ nos modelos UAUC, SMANI, SMAI e COG .....	97
4.6.3 - Discussão .....	100
4.7 - A aproximação de quase – equilíbrio (QE) e sua validade na termoluminescência de fósforos inorgânicos.....	101
4.7.1 - Introdução.....	101
4.7.2 - As funções de quase-equilíbrio.....	103
4.7.3 - Modelo baseado no esquema de dois níveis (UAUC).....	104
4.7.4 - Sistema de armadilhas múltiplas .....	107
4.7.4.1 - Sistema de armadilhas múltiplas interativas (SMAI) .....	109
4.7.5 - Uma expressão analítica de termoluminescência sem a aproximação QE .....	112
4.7.6 - Discussão .....	114
4.7.7 - Conclusões.....	120

CAPÍTULO V .....	122
CONCLUSÕES .....	122
APÊNDICE .....	125
REFERÊNCIAS .....	130



## AGRADECIMENTOS

Expressamos nosso reconhecimento de modo especial:

Ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe pela oportunidade de fazer pesquisa, pelo seu interesse e orientação do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Chinta Mani Sunta pela efetiva co-orientação deste trabalho, conduzida com dedicação inestimável.

Aos Professores visitantes Dr. B. C. Bhatt e Dr. R. N. Kulkarni pelas discussões dos resultados deste trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro ao trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de doutoramento.

Aos Professores, colegas e amigos do grupo LACIFID do Departamento de Física Nuclear que de uma forma ou outra proporcionaram um ambiente agradável, fazendo com que este trabalho seja concretizado.

Ao pessoal técnico e administrativo do IFUSP pela presteza no atendimento aos serviços solicitados.

Especialmente a todos aqueles que estenderam a mão incentivando este trabalho.

## Resumo

Neste trabalho faz-se uma análise teórica das curvas de emissão termoluminescente (TL) e das intensidades TL em função da dose da radiação, utilizando o chamado modelo de Sistema de Multi-armadilhas Interativas (SMAI). Esse modelo considera a participação de várias armadilhas (de elétrons para visualizar, mas, que pode ser, de buracos), entre as quais aquelas termicamente ativas (ATA), que dão origem ao pico TL com máximo em temperatura  $T_m$ ; as armadilhas rasas (ARA), cujos picos TL ocorrem em  $T < T_m$ ; as armadilhas profundas termicamente desconectadas (APTD), cujas energias de ativação são maiores do que a das ATA, por isso, termicamente estáveis, daí o nome de desconectadas e, por fim, centros de recombinações (CR) de vários tipos, isto é, de diferentes profundidades. Sem perda de generalidade, nos cálculos numéricos foram restritos a uma ATA, a um tipo de APTD e a um de CR. As armadilhas ARA não afetam em nada a emissão TL em questão e não foram incluídas na análise.

A discussão do problema da emissão TL envolve, é claro, vários parâmetros; são eles: a energia de ativação  $E$ , o fator de frequência  $s$  e pré-exponencial  $s'$ , a ordem de cinética  $b$ , as concentrações das armadilhas ocupadas ou não e dos centros de recombinação, secções de choque de captura das cargas pelas armadilhas e pelos centros de recombinação e velocidade  $v$  de cargas livres durante suas transições. A atenção é concentrada no estágio da emissão da luz TL por aquecimento (esse é o processo de leitura TL), descrevendo, com um sistema de equações diferenciais, o movimento dos portadores de carga de armadilhas em que estão aprisionados até serem capturados pelos CR, passando, porém, pela banda de condução envolvendo os parâmetros acima listados.

A grande discussão que tem sido travada se refere ao estágio em que, os portadores de carga liberados das armadilhas, pelo calor, passam pela banda de condução. Foram introduzidas, então, por outros autores, as condições de quase-equilíbrio (QE), que permitem encontrar expressões analíticas da intensidade  $I$  da luz TL emitida. Sem QE, é necessário resolver numericamente o sistema de equações diferenciais. Na realidade, o que aqui foi feito consistiu em resolver numericamente essas equações diferenciais, usando o método de Runge-Kutta e comparar com as soluções analíticas obtidas com o uso das condições QE. Em particular, dessas comparações, foram analisadas quando e sob que condições, a aproximação QE é válida.

A supralinearidade observada experimentalmente é aqui explicada satisfatoriamente com hipótese de armadilhas profundas termicamente desconectadas, porém, capazes de capturar as cargas liberadas das armadilhas pelo aquecimento, durante a leitura TL. Sabe-se que a supralinearidade foi no início, considerado acontecer durante a irradiação. Há, porém, dados experimentais que mostram que a supralinearidade não pode acontecer na fase de irradiação do material, baseado na observação de que o mesmo centro responsável pela termoluminescência e pela absorção ótica cresce linearmente com a dose da radiação, fato comprovado pelo crescimento linear da banda de absorção resultante desses centros.



## Abstract

Theoretical analysis of thermoluminescence (TL) glow curves and TL intensity as function of radiation dose was carried out using the so called System of Interactive Multi-Traps (SIMT). In this model, interaction between different traps and different recombination centers during heating process for TL reading is considered. Thermally active traps (TAT) that give rise to TL peaks at temperature  $T_m$ , shallow traps (ST) with peak temperature  $<T_m$  and deep traps with peak temperature  $>T_m$  are the participating traps. Recombination centers, also, take part in the TL emission. Shallow traps are shown not to contribute, however, deep traps contribute in two senses: (i) through charge neutrality, (ii) they can capture charge carriers liberated during TL readout stage. Deep traps are, on the other hand, stable at TL readout temperature, hence, they are named thermally disconnected deep traps (TDDT). Although, there can be traps and recombination centers of different depths, without loss of generality only one kind of TDDT and one kind of CR are here considered in the numerical or analytical calculation.

Several parameters are involved in the thermoluminescence: activation energy  $E$ , frequency factor  $s$  and pre-exponential factor  $s'$ , kinetic order  $b$ , concentration of filled or non filled traps and recombination centers, capture cross section of traps and recombination centers and velocity  $v$  of free carriers during their transportation. The process of TL emission, involving above parameters, is described by a set of differential equations called rate equations, starting from liberation of charge carriers from traps until their capture by recombination centers. Passing through conduction band is an important step in the process. There has been a wide discussion on approximation called Quase-Equilibrium (QE) connected with the population of free carriers in conduction band during readout process. Such approximation enables one to obtain from the rate equations, analytical expression for TL intensity. Here, the rate equations within the frame of SIMT were solved numerically using Runge-Kutta method and detailed comparison was performed to discuss under which conditions QE conditions are valid.

The supralinearity found in most of actual TL phosphors is satisfactorily explained assuming interactive deep traps, which can capture free charges liberated by TAT traps. Initially, it was believed that the supralinearity is induced during the irradiation of the TL crystal. Experimental evidences were then found that a same center responsible for TL emission and optical absorption presented a linear growth with dose shown by its optical absorption band.



# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - Fenômeno de termoluminescência

A Termoluminescência (TL) ou luminescência termicamente estimulada em sólidos isolantes é um fenômeno físico, que envolve a emissão, principalmente de luz visível, quando esses sólidos são aquecidos depois de terem sido previamente irradiados com alguma fonte de radiação ionizante.

Este fenômeno começou a ser analisado, cientificamente, aproximadamente no século XVII quando Robert Boyle, em 1663, reportou à Royal Society of London a existência de luminescência no diamante, na escuridão, quando este era submetido a calor (McKeever, 1985). Assim, no decorrer do tempo foram encontrados muitos materiais que têm a propriedade de emitir luz sob aquecimento, desde que tenha havido uma excitação prévia com radiação ionizante. Dos vários milhares de materiais conhecidos, quase dois terços são sabidos que exibem TL. Wiedemann *et. al.* (1895) provavelmente foi o primeiro a fazer estudos científicos mais sistemáticos desse fenômeno em diversos materiais naturais e sintéticos. Na sua tese de doutorado, em 1904 (Curie, 1904), Curie observou a TL em  $\text{CaF}_2$  – natural exposto ao radium (Ra). Em 1925 foi Wick quem observou a TL em minerais naturais, fluoritas e carbonatos (Wick, 1925). As curvas de emissão TL de muitos materiais foram medidas por Urbach (1930) e foi Daniels (1953, 1968) quem fez menção das possibilidades de aplicações da TL na determinação de idades geológicas, dosimetria da radiação e física médica. Randall e Wilkins (1945 a) fizeram o primeiro estudo teórico e analítico da fosforescência nos materiais isolantes. Inúmeros trabalhos foram realizados e publicados desde então, que podem ser encontrados, por exemplo, no livro de McKeever (1985).

Num dado cristal a análise do fenômeno da TL abarca estudo de mecanismos que envolvem o papel de: i) defeitos nesses cristais que permitem o armazenamento de energia derivada de sua exposição à radiação ionizante; ii) liberação de energia armazenada na forma de luz, quando for submetida a uma estimulação térmica. A TL fornece uma técnica simples para estudar vários aspectos do papel dos defeitos intrínsecos e extrínsecos nos sólidos isolantes.

A TL depende criticamente das imperfeições na rede cristalina, imperfeições estas que criam os chamados centros de defeitos, que serão vistos depois em detalhe. Portanto, num cristal perfeito, sem defeitos, não se observa TL quando ele é aquecido. Mas, na natureza não existem tais cristais perfeitos.

A TL é usualmente observada em cristais inorgânicos ordenados, mas, também, pode ser observada em materiais amorfos e foi, ainda, observada também em cristais orgânicos.

Uma das tarefas dos que estudam o fenômeno TL consiste em descrever matematicamente a emissão TL (curva em função da temperatura, curva em função da dose da radiação, a composição espectral da luz TL emitida, etc.). Esse tipo de trabalho dá origem a modelo(s), em geral, fenomenológico(s). De fato, um estudioso desse fenômeno vai encontrar no seu caminho inúmeros modelos, alguns dos quais serão discutidos no presente trabalho.

Um modelo teórico, fenomenológico ou não, é traduzido em termos de uma ou mais equações. Além das grandezas, cujos valores são obtidos experimentalmente, dando origem, em geral, a uma curva que os relaciona, parâmetros são introduzidos e hipóteses são admitidas, a fim de, a partir do modelo, obter o que se chama de um “ajuste” da curva experimental em termos dos parâmetros admitidos.

A(s) equação(ões) que descreve(m) a(s) curva(s) de emissão TL num modelo está(ão) baseada(s) em parâmetros associados aos centros de defeitos do cristal. Este tratamento teórico pode estar baseado:

- a) em grandezas com significado físico microscópico, como a secção de choque de captura ou de liberação, velocidade térmica dos portadores de carga, transições eletrônicas, etc.,
- b) em uma aproximação empírica chamada de cinética de ordem geral (estudada em mais detalhe adiante), onde vários parâmetros são introduzidos, como a energia do nível de energia, o número de ocupação de armadilhas, etc., em termo dos quais a(s) equação(ões) acima mencionada(s) é(são) escrita(s).

Essa(s) equação(ões) é (são) resolvida(s), em geral, numericamente devido à sua complexidade e comparada(s) com dados experimentais. Frequentemente, são feitas aproximações baseadas em hipóteses fisicamente plausíveis, cujo detalhe será, também, visto depois.



## 1.2 - Luminescência, fluorescência e fosforescência

A luminescência é a emissão de luz por um material quando este tenha absorvido previamente energia de uma fonte externa. O estudo da TL em materiais isolantes começa a ser analisado a partir de alguns aspectos importantes da luminescência. Quanto à vida média do processo, a luminescência pode ser classificada em fluorescência e fosforescência, isto é, dependendo da vida média  $\tau$  entre a absorção da energia e emissão da luminescência. A emissão luminescente com  $\tau \leq 10^{-8}$  s é chamada de fluorescência, enquanto que para  $\tau > 10^{-8}$  s tem-se a fosforescência.

Isto significa que a fosforescência tem lugar quando a luminescência termina com uma vida média que pode ir de cerca de  $10^{-8}$  s a qualquer tempo bastante longo. Costuma-se, na prática, subdividir o fenômeno de fosforescência em dois tipos, seguindo Garlick e Wilkins (1945), Randall e Wilkins (1945 a,b) e Curie (1960), em fosforescência de curto período se  $\tau < 10^{-4}$  s e de longo período se  $\tau > 10^{-4}$  s. Entre este segundo coloca-se a termoluminescência, que pode ocorrer com  $\tau$  entre  $10^{-4}$  s e um tempo extremamente longo.

Note-se que, a vida média  $\tau$  depende da temperatura e, os valores acima considerados, referem-se à temperatura ambiente (TA).

## 1.3 - Rede cristalina e defeitos ou imperfeições

Um cristal ideal (perfeito) é formado de íons constituintes, que se distribuem regular e periodicamente no espaço, formando uma rede cristalina perfeita.

É sobejamente conhecido o fato de que, na realidade, mesmo um cristal crescido no laboratório a partir de compostos químicos “puros” apresenta imperfeições na sua rede cristalina. Termodinamicamente, em uma temperatura  $T > 0$ , um cristal apresenta os chamados defeitos intrínsecos que são, ou a ausência de alguns íons da sua posição normal chamadas *vacâncias*, ou presença de íons em posições intersticiais. Por outro lado, mesmo partindo de tais compostos “puros”, na realidade há sempre um traço de elementos estranhos ao cristal denominados impurezas. Sob certo ponto de vista esse cristal é “puro”, porém, essas poucas impurezas na rede cristalina constituem defeitos. Freqüentemente, contudo, por interesse do próprio estudo, o pesquisador introduz propositalmente impureza ou impurezas para investigar seu efeito. Aliás, é uma prática muito importante, não só nos estudos básicos, como também e, principalmente, nas aplicações práticas. O ato de introduzir impureza(s) é dito dopar e o cristal, no caso, se

diz dopado. É claro que os cristais naturais, isto é, aqueles que a natureza produziu, contém variedades de impurezas em concentrações variadas.

#### 1.4 - Bandas de energia nos sólidos e nos cristais iônicos

Quando se juntam um número muito grande íons ( $N$ ), por exemplo de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ , para formar um cristal sólido, enquanto os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  estão separados, os elétrons  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ , etc. estão separados  $2N$  vezes degenerados quando se aproximam suficientemente para dar origem ao sólido, passam a formar *bandas*  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ , etc. de níveis separados não mais degenerados devido ao princípio de Pauli. Voltando ao exemplo do cristal de  $\text{NaCl}$ , as bandas  $1s$ ,  $2s$ , e  $2p$  de  $\text{Na}^+$  estão cheias de elétrons e as bandas  $1s$ , ...,  $3p$  de  $\text{Cl}^-$  também estão cheias. Então, a última banda completa é a  $3p$  de  $\text{Cl}^-$ , chamada banda de valência, BV, e a próxima banda vazia será de elétrons  $3s$  de  $\text{Na}^+$ , chamada banda de condução, BC. Entre BV e BC há uma banda proibida, BP, que no caso do  $\text{NaCl}$  tem uma largura  $E_g$  de cerca de 10 eV. A energia  $E_g$  da BP é grande nos cristais iônicos caracterizando-os como sólidos isolantes. A estrutura de bandas nos cristais formados de íons ou moléculas mais complexos é mais complexa, porém, a idéia básica é a mesma, sendo as BV, BC e BP as que desempenham papel fundamental na descrição da maioria das propriedades físicas desses cristais iônicos. A Figura 1.1 ilustra a formação de bandas no cristal de Na.

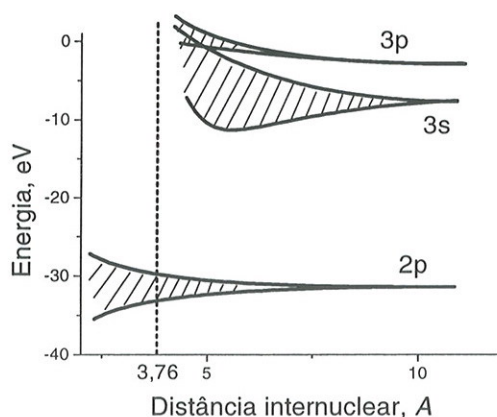


Figura 1.1 Transformação dos níveis de energia em bandas à medida que a distância internuclear diminui.



## 1.5 - Níveis de energia na BP

Os defeitos na rede cristalina têm a propriedade notável de criar níveis de energia na banda proibida, que podem ser populados por cargas elementares.

Quando um cristal iônico é irradiado com radiação ionizante (vuv, raio-x, radiação- $\gamma$ , etc.) energia suficiente é transferida aos elétrons da BV, permitindo a estes uma transição à BC, Figura 1.2.

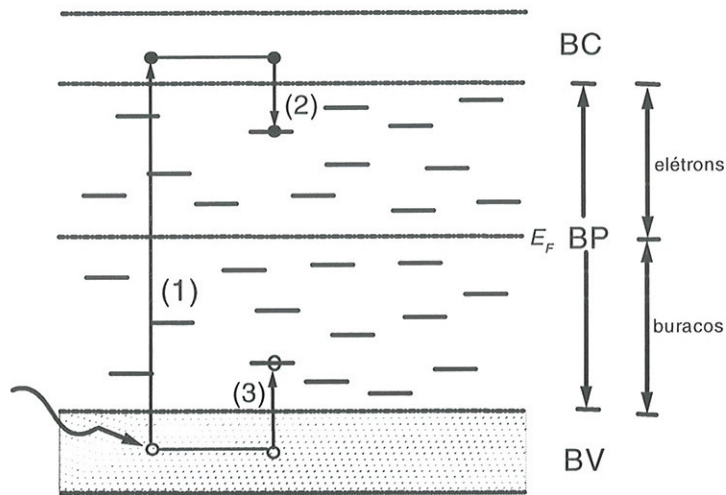


Figura 1.2 Transição (1) da BV à BC quando o cristal é irradiado, p. ex. com raios-x, deixando um buraco na BV.

Como é sobejamente conhecida, a saída de um elétron da BV deixa um *buraco*, que se comporta como uma partícula de carga  $+e$ , com todas outras características de um elétron. Assim, enquanto o elétron na BC se move livremente até ser capturado por um dos níveis de energia mais próximo à BC (transição (2) na Figura 1.2), o buraco se move, também, livremente, até ser capturado por um dos níveis perto da BV (transição (3) na Figura 1.2). Esse é um dos argumentos usados para classificar os níveis de energia na BP, mais comumente chamados de armadilhas, como armadilhas de elétrons, sendo aquelas que se situam entre o meio da BP e a BC, enquanto que, aquelas entre o meio de BP e a BV são armadilhas de buracos. A linha média entre BV e BC é a energia ou nível de Fermi,  $E_F$ .

As transições (1), (2) e (3) ocorrem, portanto, na fase da irradiação, também chamada de excitação ou indução da termoluminescência. Os elétrons e buracos assim armadilhados podem lá permanecer por até mais de milhões de anos, fato esse usado

na datação de materiais geológicos, claro quando a distância entre essas armadilhas e o fundo da BC ou o topo da BV for suficientemente grande.

### 1.6 - Fluorescência, fosforescência e termoluminescência

Jablonski (1935), segundo consta, parece ser o primeiro que tentou explicar a fluorescência e a fosforescência em termos de bandas de energia, numa descrição simplificada. A emissão luminescente é, então, uma transferência de energia de elétrons do sólido, que permite excitá-los do estado fundamental  $g$  (Figura 1.3) a um estado excitado  $e$  (absorção). Se o elétron retorna rapidamente ao estado fundamental  $g$  (emissão), tem-se a fluorescência.

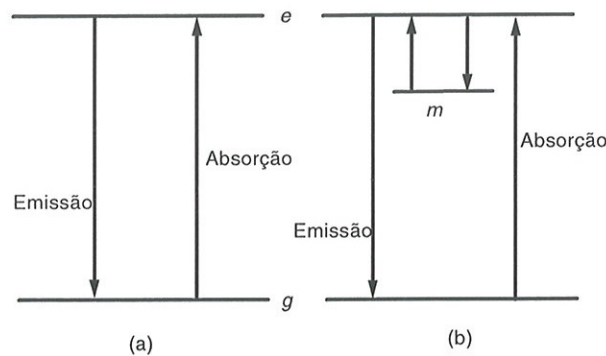


Figura 1.3 (a) Processo de fluorescência mostrando a absorção e emissão dos níveis de energia do estado fundamental e excitado  $g$  e  $e$  respectivamente, (b) processo de fosforescência onde se mostra o nível metastável  $m$ .

Para explicar a fosforescência, Jablonski (1935) introduziu um estado metaestável  $m$  (Figura 1.3(b)), cuja distância ao estado  $e$  em energia é  $E$ , de modo que, um elétron que transitou do estado  $g$  para o estado  $e$ , é agora capturado no estado  $m$ , onde permanece até receber uma energia (p. ex. o calor) suficiente para passar para o estado  $e$ , e daí para o estado  $g$ , emitindo a luz. É a fosforescência. Uma coisa se torna imediatamente evidente: a fluorescência não depende da temperatura, enquanto que a fosforescência sim. Se o cristal for aquecido a uma temperatura  $T$ , onde a energia  $E$  de separação entre  $m$  e  $e$  é de tal modo que  $E$  pode ser maior ou igual a vários  $kT$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann, o elétron pode ficar em  $m$  por um considerável período de tempo. Neste caso, admitindo uma distribuição Maxwelliana de energia, a probabilidade

para o elétron ser liberado de  $m$  segue a expressão de Boltzmann:  $\exp(-E/kT)$ ,  $k$  sendo a constante de Boltzmann. O elétron na armadilha é como se estivesse num poço de potencial, e a probabilidade por unidade de tempo de ser liberado para a BC é dada por:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.1)$$

onde  $s$  é uma constante, com dimensão recíproca de tempo, e significa o número de vezes de vai e vem por segundo entre as paredes do poço. Essa dependência com a temperatura devido à função exponencial na equação (1.1) mostra o caráter essencial do processo da fosforescência.

### 1.7 - Teoria de Randall e Wilkins

Um formalismo consistente para descrever a fosforescência, baseado na teoria de bandas de energia foi dado por Randall e Wilkins (1945 a, b). Como a termoluminescência é uma fosforescência de vida média muito longa, o formalismo de Randall e Wilkins é válido para a TL também. Eles escreveram a taxa de excitação térmica de elétrons do nível  $m$  a  $e$  na seguinte forma de uma equação diferencial:

$$-\frac{dn}{dt} = np = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1.2)$$

$n(t)$  é o número de elétrons armadilhados no instante  $t$  e o sinal negativo indica a perda de elétrons destas armadilhas. Sob condições de não rearmadilhamento de elétrons no estado  $m$ , a intensidade TL da luminescência, pelo decaimento do elétron do nível  $e$  ao estado fundamental  $g$ , é proporcional à taxa de transição de  $m \rightarrow e$ , portanto:

$$I(t) = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.3)$$

onde  $\eta$  é uma constante tomada igual a 1. A integração produz:

$$I(t) = I_0 \exp(-tp) \quad (1.4)$$

onde  $I_0$  é intensidade inicial no instante  $t = 0$ . O decaimento da fosforescência sob estas circunstâncias tem a forma de uma função exponencial de tempo numa temperatura constante. Se  $E \gg kT$  o tempo de residência no estado metaestável é extremamente longo, o qual significa que os elétrons no  $m$  podem permanecer lá por longo tempo.

A taxa de aquecimento  $\beta$  sendo igual a  $dT/dt$ , a equação (1.3) pode ser reescrita:



$$I(T) = -\frac{dn}{dT} \frac{dT}{dt} = n(T)s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.5)$$

Para  $\beta$  constante, a integração da equação (1.5) dá a muito conhecida equação de Randall e Wilkins:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (1.6)$$

onde  $T_0$  é a temperatura de partida para o aquecimento da amostra para obtenção de  $I(T)$ ,  $n_0$  é o número de elétrons armadilhados na temperatura  $T_0$ .

### 1.8 - Centros, centros de recombinação e as várias transições eletrônicas

Na secção 1.5 foi mencionada a divisão das armadilhas conforme seus ocupantes. Em primeiro lugar será lembrado, que uma armadilha com uma carga se chama centro. Assim, entre  $E_F$  e  $E_C$  (fundo da BC) estão localizados os centros de elétrons e entre  $E_F$  e  $E_V$  (topo da BV), os centros de buracos, quando estiverem preenchidos. Há, contudo, uma subdivisão adicional desses centros em centros TL e centros de recombinação. Já foi mencionado atrás que, um elétron (ou buraco) num centro, para ser liberado para a BC (BV), necessita receber certa energia, em geral proveniente de aquecimento. É possível produzir a luminescência estimulando oticamente, quando se tem a luminescência oticamente estimulada, OSL (OSL de optically stimulated luminescence). Após liberação para a BC (BV), o elétron (buraco) se move livremente até ser capturado por um centro de buraco (elétron) emitindo a luz TL. Esse processo é chamado de recombinação e o centro de buraco (elétron) no caso recebe o nome de centro de recombinação. Em outras palavras, tanto entre os centros de elétrons como os de buracos, alguns são centros TL, dos quais a carga é liberada para se recombinar com os centros de carga oposta e outros são centros de recombinação. De novo, sem entrar em detalhes, será mencionado que, há uma linha (energia) divisória  $D_e$  ( $D_h$ ) que divide os centros de elétrons (buracos) em centros TL e centros de recombinação. Os primeiros ficam entre  $D_e$  e  $E_C$  ( $D_h$ ) e os segundos entre  $D_e$  ( $D_h$ ) e  $E_F$ .

As transições dos portadores de carga entre os vários níveis de energia localizados fazem variar as ocupações (ou concentrações) de portadores nesses níveis e têm um papel importante na descrição da luminescência. Os diferentes tipos de transições dos elétrons ou dos buracos que podem acontecer são mostrados na Figura



1.4. As transições (1), (2) e (3) já foram vistas na Figura 1.2. Os elétrons e buracos armadilhados nos estados localizados em BP podem ser liberados por excitação óptica ou térmica, como já foi visto e podem movimentar-se livremente no cristal, transições (4) e (5). A recombinação, processos (6) e (7), de cargas opostas é acompanhada de emissão de luz. É o mecanismo da emissão da luz TL.

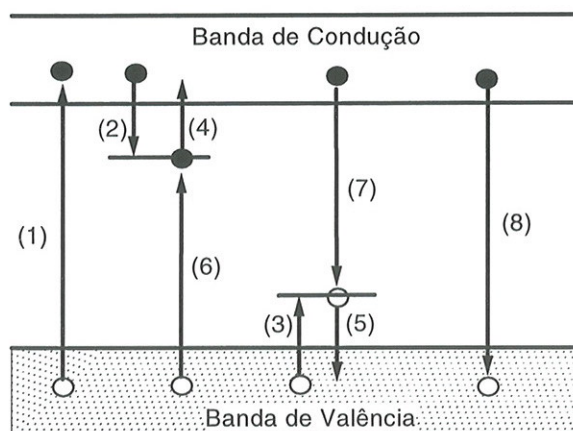


Figura 1.4 Modelo de bandas de energia mostrando as transições eletrônicas. (1) transição direta de BV  $\rightarrow$  BC por excitação dos portadores por uma fonte externa, (2) e (3) o armadilhamento, (4) e (5) a liberação de cargas das armadilhas por estímulo térmico (6) e (7) a recombinação produzindo luz, e (8) a recombinação direta elétron (BC) – buraco (BV).

### 1.9 - Coeficientes de transição

As transições (4) e (5) da Figura 1.4 ocorrem com probabilidade por unidade de tempo de  $s_e \exp(-E/kT)$  e  $s_h \exp(-E/kT)$ , respectivamente, na temperatura  $T$ , onde os significados de  $(s_e, E)$  para os elétrons e  $(s_h, E_h)$  para os buracos já foram vistos. A seguir será considerada somente a transição do elétron, mas, o tratamento vale para o buraco também.

Se  $n$  designar a concentração de elétrons armadilhados, o coeficiente  $A$  de transição (4) é definido pela equação:

$$s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = nA \quad (1.7)$$

onde  $A$  tem a dimensão de  $[\text{volume} \cdot (\text{tempo})^{-1}]$ . Sendo  $v$  a velocidade térmica de elétrons livres na BC e  $\sigma$  a secção de choque de captura de elétrons livres, Adirovitch (1956) argumentou que:

$$A = v\sigma \quad (1.8)$$

O valor de  $\sigma$  depende, é claro, da natureza e forma do potencial na vizinhança do defeito. Rose (1963) fez estimativas da secção de choque quando o potencial é coulombiano atrativo, neutro ou repulsivo. A Figura 1.5 mostra a distribuição  $\phi(r)$  para os três casos acima.

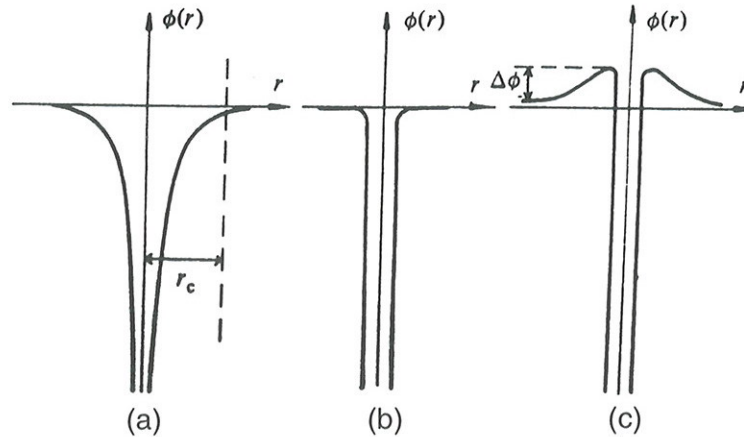


Figura 1.5 Distribuição  $\phi(r)$  do potencial: (a) coulombiano atrativo, (b) neutro, (c) repulsivo, Rose (1963).

Rose (1963) definiu o raio crítico para a captura  $r_c$  onde a energia de atração devido à força coulombiana é igual à energia cinética  $\theta$  do portador. Portanto

$$\theta = \frac{q^2}{r_c \epsilon} \quad (1.9)$$

onde  $q$  é a carga eletrônica e  $\epsilon$  a constante dielétrica. A secção de choque de captura é, então:

$$\sigma = \pi r_c^2 = \pi \left( \frac{q^2}{\theta \epsilon} \right)^2 \quad (1.10)$$

As análises de Rose para a secção de choque de captura para armadilhas e centros de recombinação com atração coulombiana dizem que  $\sigma$  deve depender da temperatura. A energia cinética dos portadores livres é aproximadamente igual a  $3KT/2$  e assim  $\sigma \propto T^{-2}$ .

### 1.10 - Ordem de cinética no processo TL

Ao escrever a equação (1.2), Randall e Wilkins admitiram um processo que na Química é chamada de cinética monomolecular ou de primeira ordem. Na emissão TL, está implícito que o elétron liberado pelo calor para a BC (transição (4) na Figura 1.4) não pode ser rearmadilhado, e sim recombinar-se com um buraco no centro de recombinação. Garlick e Gibson (1948) admitiram que as probabilidades de rearmadilhamento e de recombinação são comparáveis, de modo que:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = s'n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.11)$$

onde o fator pré-exponencial  $s'$  difere de  $s$ , tendo a dimensão  $s^{-1}m^3$  enquanto que  $s$  tem dimensão  $s^{-1}$ .

A solução da equação acima para  $\beta = dT/dt = \text{constante}$  é:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s'}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ 1 + \frac{n_0 s'}{N\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-2} \quad (1.12)$$

$N$  sendo o número total de armadilhas de elétrons. Tanto a equação de Randall e Wilkins de primeira ordem como a de Garlick e Gibson de segunda ordem são caracterizadas por um pico em uma temperatura  $T_m$ , que depende fortemente de  $E$ .  $T_m$  também depende da taxa de aquecimento  $\beta$ .

### 1.11 - Picos TL e sua forma

Como, na realidade, há mais de um grupo de armadilhas num cristal, cada um sendo originário de um tipo de defeitos, uma curva de emissão da luz TL contém, em geral, vários picos. Há alguns cristais, como  $\text{CaF}_2$  dopado com Mn, que apresenta um só pico. Cada pico é caracterizado pela posição, isto é, a temperatura  $T_m$  em que ocorre, altura  $I_m$  (intensidade) que depende da dose da radiação e a forma. No que se refere à forma, a largura  $\omega = T_2 - T_1$  para  $I_m/2$ , a meia-largura de temperatura baixa  $\tau = T_m - T_1$  ou a meia largura de temperatura alta  $\delta = T_2 - T_m$  (Figura 1.6) são parâmetros usados na análise da curva de emissão na região do pico TL.



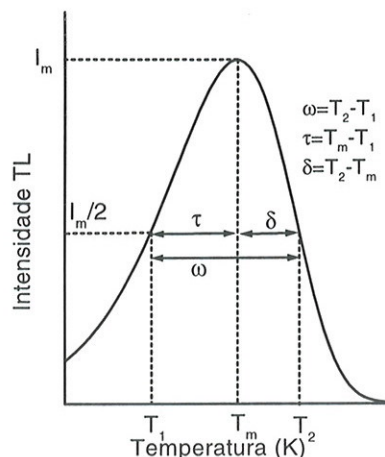


Figura 1.6 A largura  $\omega$  a meia altura em  $T_m$ , meia-largura  $\tau = T_m - T_1$  e meia largura  $\delta = T_2 - T_m$ .

Halperin e Braner (1960) introduziram a razão  $\mu_g = \delta/\omega$ , chamada fator de simetria, na análise da curva de emissão. Chen (1969 a) mostrou que um pico TL de primeira ordem tem  $\mu_g \cong 0,42$ , enquanto que o de segunda ordem,  $\mu_g \cong 0,52$ .

### 1.12 - Cinética de ordem geral

Em vários materiais termoluminescentes têm sido encontrados picos TL que nem obedecem à cinética de primeira ordem e nem à da segunda. May e Partridge (1964) estenderam as equações de primeira e segunda ordem à de ordem geral:

$$I(t) = n^b s'' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.13)$$

onde  $b \neq 1$  ou 2 é a ordem da cinética. A solução desta equação dá:

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT} \left[1 + (b-1) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]\right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (1.14)$$

onde o fator pré-exponencial  $s'' = s' n_0^{(b-1)}$ . Chen (1969b) mostrou que variando  $b$  de 1 e 2,  $\mu_g$  varia de 0,42 a 0,52.

Enquanto a cinética de primeira ordem corresponde ao caso monomolecular e a de segunda ordem, bi-molecular, que significado teria uma cinética de ordem fracionária?. Essa questão será retomada depois.

### 1.13 - Supralinearidade

Nas aplicações como a dosimetria, datação, etc., é desejável que haja linearidade entre a dose aplicada ao material e sua resposta TL por razões práticas. Mas, em muitos casos, essa dependência não é linear. Então, é preciso entender este comportamento para poder fazer uma avaliação da dose a partir da resposta TL.

Em muitos materiais termoluminescentes é observada a chamada *supralinearidade*, também chamada de superlinearidade. Como o próprio nome indica, trata-se de um aumento mais rápido do que linear da resposta da TL em função da dose. Uma outra forma de definir a superlinearidade consiste em analisar a intensidade  $S$  (que pode ser a área sob a curva de emissão ou intensidade máxima) do pico, que pode ser escrita como  $S=aD^k$  onde  $D$  é a dose. Se  $k>1$ , então o comportamento indica uma superlinearidade. O gráfico de  $S=aD^k$  na escala log-log:

$$\log S = \log a + k \log D \quad (1.15)$$

é uma linha reta com inclinação  $>1$ . Então  $d^2S/dD^2 > 0$ .

Cameron *et al.* (1965), Cameron *et al.* (1968 a) e Zimmerman e Cameron (1968) foram os primeiros a observar experimentalmente a supralinearidade, trabalhando com o LiF dopado com Mg (Figura 1.7)

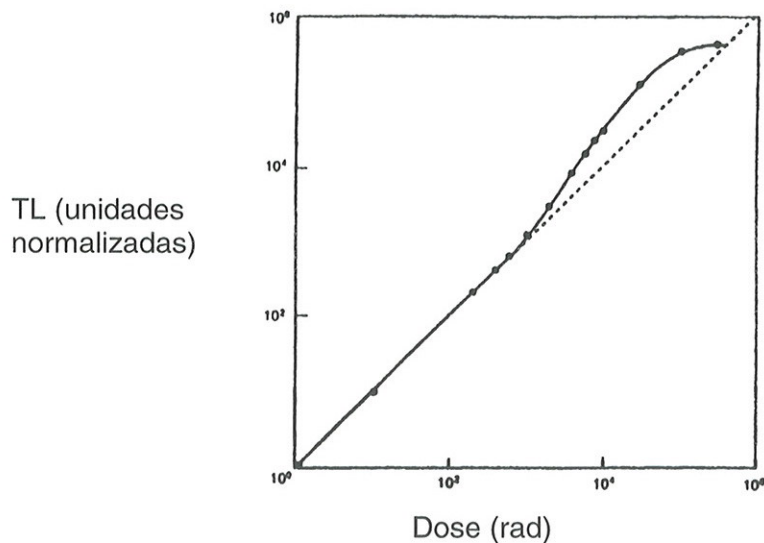


Figura 1.7 Curva mostrando a supralinearidade na resposta TL versus dose radiação  $\gamma$ . Linha tracejada representa a linearidade. (Zimmerman e Cameron, 1968). 1 rad = 10<sup>-2</sup>Gy.

Estes autores atribuíram o fenômeno de supralinearidade à criação, pela radiação, de armadilhas ou centros de recombinação adicionais. Cameron *et al.* (1968 b), propuseram outro modelo em que a supralinearidade é devido à competição durante a irradiação, que armadilhas profundas exercem sobre as que vão emitir TL. Vários outros modelos foram apresentados no decorrer do tempo, os quais não serão comentados aqui, exceto o chamado de “interação de traços”. Claffy *et al.* (1968) e Attix (1975) argumentaram que, enquanto a dose é inferior a um certo valor, os traços dos elétrons secundários no material (LiF:Mg, Ti por eles considerado) estão bastante separados entre si, tais que, os elétrons e buracos de ionização são armazenados em centros devido a Mg no traço em que são produzidos. Posteriormente, com o aquecimento para a leitura TL os elétrons (ou buracos) são liberados e só vão conseguir atingir os centros de recombinação no mesmo traço. Esta limitação é a fonte de linearidade. Quando, porém, a dose da radiação (para poder visualizar consideram-se os fótons de raios-gama) torna-se suficientemente elevada, p ex., acima de 10 a 15 Gy, a densidade de traços de elétrons secundários (de Compton) por unidade de superfície de incidência do cristal também aumenta. Dentro do cristal, a distância entre traços torna-se pequena e, elétrons liberados pelo aquecimento, agora podem atingir centros de recombinação em traços vizinhos, aumentando a quantidade de fótons TL emitidos dando a supralinearidade.

Note-se na Figura 1.7 que, a partir de outro valor  $\bar{D}$  (ou superior) de dose da radiação, a resposta TL torna-se sublinear até entrar em saturação. Nessa região de sublinearidade  $0 < k < 1$ ,  $d^2S/dD^2 < 0$ .

Outro tipo de não linearidade foi descoberto por Tite (1966) no quartzo extraído das cerâmicas, onde se pode observar que há uma dependência linear numa ampla faixa da resposta TL com a dose, exceto para doses muito baixas, onde a intensidade TL começa a aumentar lentamente com a dose até atingir um crescimento linear. Nessa região de baixas doses:  $S=aD^k$ ,  $k$  é uma função de  $D$  e varia entre  $k_0 > 1$  a 1, Figura 1.8.



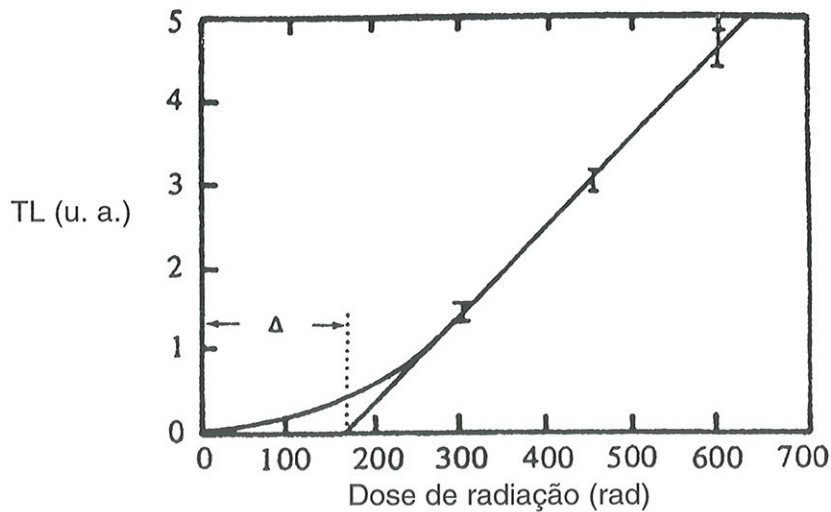


Figura 1.8 Resposta TL versus dose para amostras de quartzo extraído de cerâmicas. Mostra-se o parâmetro  $\Delta$  de supralinearidade para calcular a idade da cerâmica.

#### 1.14 - Fenômeno de sensibilização

A sensibilização de um cristal termoluminescente, previamente irradiado, está intimamente ligada à supralinearidade e, foi observada pela primeira vez por Cameron *et al.* (1965) que assim relataram: se amostras anteriormente irradiadas forem recozidas em 300°C por 5 minutos, o que é suficiente para remover toda termoluminescência armazenada, exceto de alguns picos que ocorrem em temperaturas mais altas do que 300°C, a resposta TL à irradiação subsequente é maior do que a original, Figura 1.9.

A sensibilização de um material TL só ocorre na região de dose que produz a supralinearidade. Em LiF:Mg,Ti (TLD-100) essa região vai de 15 Gy a 1500 Gy.

O fenômeno de sensibilização, que é observado em vários outros materiais, passou a ser usado, na prática, para tornar um dosímetro mais sensível a doses baixas, pois, são estas as mais importantes na monitoração de pessoal que trabalha num ambiente onde pode haver radiação. De fato, o TLD-100, por exemplo, previamente irradiado com uma dose de 100Gy, após tratamento térmico entre 200°C e 280°C, passa a detectar a radiação com uma sensibilidade cerca de 50 vezes maior.

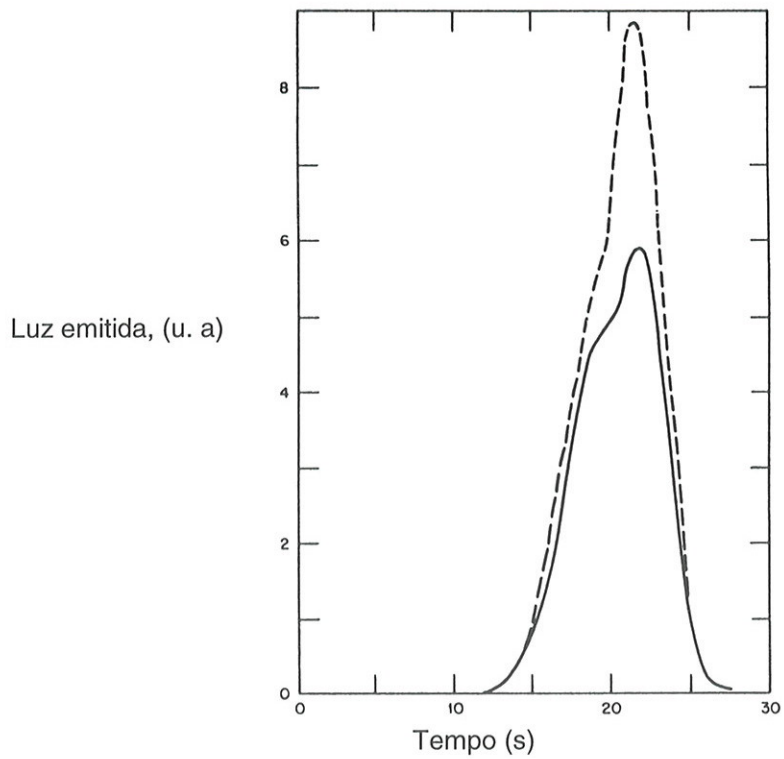


Figura 1.9 O efeito da irradiação prévia seguida de um recozimento em 300°C na curva de emissão de TLD-100. A linha cheia é obtida com uma dose de 1Gy, sem irradiação prévia. A linha tracejada é obtida, também, com uma dose de 1 Gy, porém, com 25 Gy de irradiação prévia, seguida de recozimento em 300°C. De Cameron *et al.* (1965).

## CAPÍTULO II

### OUTROS MODELOS DE EMISSÃO TERMOLUMINESCENTE

#### 2.1 - Modelos simples e fotocondutividade

Foram apresentados no capítulo I o modelo de Randall e Wilkins de primeira ordem, o de Garlick e Gibson de segunda ordem e o de May e Partridge de ordem geral. Eles são baseados na teoria de bandas de energia, mas, não fazem referência explícita a armadilhas das quais as cargas são liberadas pelo aquecimento e nem a centros de recombinação. Neste capítulo, serão vistos os modelos de emissão TL que admitem a presença explícita desses centros e as transições eletrônicas envolvendo-os. Antes de esses modelos serem apresentados, o seguinte comentário sobre a fotocondutividade pode ser ilustrativo. Garlick (1958) observou que há uma correlação entre a condutividade elétrica nesses cristais isolantes e a luminescência opticamente estimulada. Em outras palavras, a condutividade elétrica aumenta com a irradiação, principalmente com a luz UV. CdS e ZnS são exemplos mais comuns desses materiais. Esse é o fenômeno de fotocondutividade, porque a luz UV é capaz de liberar os elétrons capturados em armadilhas à BC.

#### 2.2 - Modelo de uma armadilha e um centro de recombinação (UAUC)

O modelo UAUC é o mais comumente usado e o mais simples de todos que pode descrever a curva de emissão TL com um pico isolado. Ele admite uma armadilha e um centro de recombinação (UAUC) como está ilustrado na Figura 2.1. Como foi descrito no Capítulo I, o processo termicamente estimulado ou TL, tem duas etapas, a primeira sendo aquela em que o material é irradiado e a segunda, quando esse mesmo material é aquecido para observar a luz TL. Uma amostra cristalina pode receber dose de radiação ionizante e promover portadores de carga diretamente para a BC onde eles poder-se-ão movimentar livremente até serem capturados (ou armadilhados) nos níveis localizados dentro do "gap" (BP). Quando o cristal é aquecido os portadores de carga são liberados da armadilha para a banda de condução com uma probabilidade  $p$  e podem movimentar-se livremente nessa banda até se rearmadilharem, novamente, com uma probabilidade  $A_n$  ou se recombinarem com cargas opostas com uma probabilidade



$A_m$  emitindo luz TL. Além de considerar explicitamente o centro de recombinação, a concentração de elétrons em trânsito na BC é, agora, contabilizada.

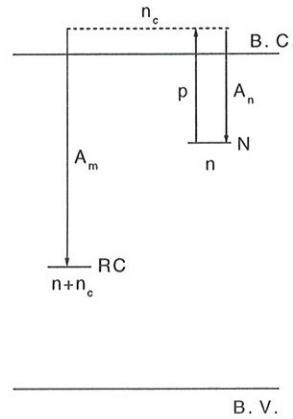


Figura 2.1 Esquema de níveis de energia no modelo UAUC.

As equações que descrevem o processo de emissão TL para este modelo se devem a Adirovitch (1956), Haering e Adams (1960) e Halperin e Braner (1960):

$$\frac{dn}{dt} = -ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + A_n(N-n)n_c \quad (2.1)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - A_n(N-n)n_c - A_m(n+n_c)n_c \quad (2.2)$$

a intensidade TL é dada por

$$I = A_m(n+n_c)n_c \quad (2.3)$$

onde  $N$  é a concentração total de armadilhas ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $n$  é a concentração de armadilhas preenchidas por elétrons;  $A_n$  e  $A_m$  são os coeficientes de transição dos centros de armadilhas e para os de recombinação, respectivamente, e têm valor de  $A_n = \sigma_t v$  e  $A_m = \sigma_r v$ , onde  $\sigma_t$  e  $\sigma_r$  são as secções de choque de captura e  $v$ , a velocidade dos portadores livres na BC e BV;  $n_c$  é a concentração de portadores de carga na BC. A taxa de excitação térmica é  $p = -s \exp(-E/kT)$ , onde  $s$  é a freqüência do intento de escape,  $E$  a energia de ativação térmica,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. A neutralidade de carga é dada por  $m = n + n_c$ , onde  $m$  é a concentração de buracos no centro de recombinação CR.

Admitindo por razão física a condição chamada de quase equilíbrio (QE):

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad \text{e} \quad n_c \ll n \quad (2.4)$$

obtemos para a intensidade TL:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{A_m n^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{[(N-n)A_n + nA_m]} \quad (2.5)$$

ou

$$I = \frac{n^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{[(1-R)n + NR]} \quad (2.6)$$

onde

$$R = \frac{A_n}{A_m} = \frac{\sigma_t}{\sigma_r} \quad (2.7)$$

Assim, a condição de QE permite obter uma solução analítica simples, enquanto que sem ela seria necessário resolver numericamente o sistema de equações (2.1) e (2.2). A condição QE será um assunto de discussão, neste trabalho, como será visto depois.

### 2.3 - Cinéticas de primeira e segunda ordem dentro do quadro de UAUC

Se nas equações (2.1) e (2.2) forem admitidas as seguintes relações:

$$A_m m \gg A_n (N-n), \quad m=n+n_c \quad (2.8 \text{ a})$$

$$N \gg n \quad (2.8 \text{ b})$$

$$\text{e} \quad m=n \quad (2.8 \text{ c})$$

além da condição QE, a equação (2.5) fica:

$$I = -\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

que é a equação de cinética de primeira ordem. Supondo o rearmadilhamento dado por  $A_n(N-n)$  dominante, isto, é,

$$A_m m \ll A_n (N-n) \quad (2.8 \text{ d})$$

ainda com  $N \gg n$  e  $n=m$ , obtém-se de (2.5):

$$I = -\frac{dn}{dt} = s \frac{A_m}{NA_n} n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

que é a equação de cinética de segunda ordem.

## 2.4 - Equações que governam o processo de preenchimento das armadilhas

Antes de descrevermos modelos mais complexos de emissão TL, segue abaixo uma rápida consideração de como é encarado no modelo de bandas de energia, o processo que segue à irradiação do cristal.

Durante a irradiação, como já foi mencionado na secção 1.5, elétrons da BV recebem suficiente energia para transitarem à BC.

Chen, McKeever e Durrani (1981a ) descreveram por meio das equações diferenciais abaixo o processo de preenchimento das armadilhas, incluindo a transição direta dos elétrons à BC:

$$\frac{dn_c}{dt} = f - A_m m n_c - A_n (N - n) n_c \quad (2.9)$$

$$\frac{dn}{dt} = A_n (N - n) n_c \quad (2.10)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = f - A_m (N_m - m) n_v \quad (2.11)$$

$$\frac{dm}{dt} = A_m (N_m m) n_v - A_n m n_c \quad (2.12)$$

Todos os símbolos já foram definidos, exceto  $f$  que é a taxa de produção de pares de “elétron”-“buraco” pela irradiação,  $n_v$  = concentração de buracos na BV,  $A_m$ =coeficiente de transição de buracos na BV para serem capturados por armadilhas de buracos,  $N_m$  = concentração de armadilhas disponíveis de buracos. A condição de neutralidade exige, por outro lado que:

$$n + n_c = m + n_v \quad (2.13)$$

## 2.5 - Modelo de vários centros (MVC) (de armadilhamento e de recombinação)

Os fósforos TL geralmente produzem curvas de emissão de múltiplos picos, isto é, na BP armadilhas de diferentes profundidades são encontradas. Considere-se o esvaziamento das armadilhas de energia  $E$ , que dá origem a um pico. Então é obvio que as armadilhas de energia  $<E$  estão esvaziadas na temperatura  $T$  em que as de energia  $E$  estão sendo esvaziadas. Há, por outro lado, armadilhas mais profundas que são estáveis termicamente nesta temperatura. Essas armadilhas são chamadas de Armadilhas Profundas Termicamente Desconectadas (APTD).



As APTD foram introduzidas e usadas por Dussel e Bube (1967), Saunders (1969) e Kelly e Bräunlich (1970). No MVC, as APTD podem atuar de duas maneiras: as armadilhas profundas termicamente desconectadas não capturam elétrons, mas, participam da equação de neutralidade de carga; as APTD são consideradas, no caso, “não interativas”. Se, porém, as APTD podem capturar elétrons liberados pelas armadilhas, durante a emissão TL em temperaturas abaixo da temperatura  $T_m$  do pico TL devido às APTD, estas são consideradas “interativas”. Sendo  $h$  a concentração de elétrons armadilhados nessas armadilhas profundas e,  $H$ , a concentração total de APTD, ocupadas ou não, a equação diferencial que dá a variação de  $h$  durante o processo TL pode ser escrita:

$$\frac{dh}{dt} = (H - h)v\sigma_h \quad (2.14)$$

onde  $\sigma_h$  é a secção de choque de captura das armadilhas profundas. A equação (2.14) deve ser escrita, então, acrescentada às equações de  $n$ ,  $n_c$  e  $m$  (concentração de centros de recombinação).

Tanto no caso de APTD interativas como não interativas, a condição de neutralidade de carga fica:

$$n_c + n + h = m \quad (2.15)$$

Com essa condição, ao invés da equação (2.5), tem-se:

$$I = \frac{ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)(n+h)A_m}{(N-n)A_n + (n+h)A_m} \quad (2.16)$$

Com a hipótese de rearmadilhamento desprezível comparado com a recombinação, isto é,  $(N-n)A_n \gg (n+h)A_m$ , a equação (2.16) acima reduz-se à de Randall e Wilkins. Se, porém,  $(N-n)A_n \gg (n+h)A_m$ , e  $n \ll N$ , tem-se:

$$I = \frac{ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)(n+h)A_m}{NA_n} \quad (2.17)$$

Em particular, se  $A_n \approx A_m$ , obtém-se:

$$I = \frac{ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)(n+h)}{(N+h)} \quad (2.18)$$

Pondo  $s' = s/(N+h)$ , a equação acima pode ser rescrita:

$$I = s'n(n+h)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

ou

$$I = s'nh\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + s'n^2\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.19)$$

Segundo Chen *et al.* (1981b), esse resultado é uma mistura de termo de cinética de primeira ordem e outro de segunda ordem. Em particular, quando  $h \ll n$  (que significa inexistência de armadilhas profundas), a equação acima se reduz à de Garlick e Gibson de cinética de segunda ordem.

Os tratamentos até aqui apresentados evidenciam o fato de que, o tamanho, a forma, a posição e o comportamento de um pico TL estão incorporados em uma das várias equações básicas vistas acima, dependendo sempre das hipóteses iniciais admitidas. Em cada caso, o pico TL pode ser caracterizado por quatro parâmetros fundamentais:  $n_0$ ,  $E$ ,  $s$  e  $b$ ;  $n_0$  sendo a população inicial das armadilhas antes do aquecimento.

Opanowicz (1989) tomou  $n^b s' = ns\gamma$  na equação de cinética de ordem geral de May e Partridge (1.13) e, comparando com a equação 2.16), obteve:

$$\gamma = \frac{(n+h)A_m}{(N-n)A_n + (n+h)A_m} \quad (2.20)$$

para o caso de  $h = H$ . admitindo condições adicionais  $n_0 = N$  e  $s'' = sn_0^{1-b}$ , Opanowicz mostrou que o parâmetro de ordem de cinética  $b$  é uma função de  $T$ :

$$b(T) = \frac{\ln\left(\frac{\gamma n}{N}\right)}{\ln\left(\frac{n}{N}\right)} \quad (2.21)$$

porque  $\gamma$  e  $n/N$  são fortemente dependentes de  $T$ . Como  $b$  é um parâmetro que define a forma da curva, um  $b$  dependente de  $T$  não permite uma interpretação física simples e clara.

## 2.6 - Condição de quase equilíbrio (QE) e aproximações de ordem de cinética (OC)

Com aproximações de quase-equilíbrio, como foi visto anteriormente, expressões analíticas da curva de emissão podem ser obtidas sem resolver numericamente as equações diferenciais. A aproximação de ordem de cinética ( $b=1$  ou  $2$ ), ligado aos processos de rearmadilhamento e de recombinação de portadores de carga liberados à BC se forem elétrons ou à BV se forem buracos, acompanhada de condições de QE e

da neutralidade de carga durante a emissão TL leva à equação de Randall e Wilkins ou à de Garlick e Gibson.

Para entender melhor quando um sistema tende ao quase equilíbrio durante a emissão TL, Lewandowski e McKeever (1991), McKeever, Markey e Lewandowski (1993) introduziram as funções  $q(T)$ ,  $Q(T)$  e  $P(T)$ :

$$q(T) \left( \frac{n_c}{\tau} \right) = \frac{dn_c}{dt} \quad (2.22)$$

$$Q(T) \left( \frac{n_c}{\tau} \right) = -\frac{dn}{dt} = q(T) + 1 \quad (2.23)$$

$$P(T) = \tau(N - n)Sv_e \quad (2.24)$$

onde  $\tau(T)$  é a meia vida da recombinação,  $S(T)$ , a secção de choque de captura de elétrons na temperatura  $T$ . A função  $P(T)$  está relacionada à ordem de cinética.  $v_e = [3kT/m^*]^{1/2}$ , onde  $m^*$  é a massa efetiva do elétron. Sendo  $R(T)$  a secção de choque de recombinação e  $h(T)$  a concentração total de armadilhas preenchidas de buracos, pode-se escrever:

$$\frac{1}{\tau(T)} = v_e(T)R(T)h \approx v_e(T)R(T)(n + H) \quad (2.24)$$

A condição de neutralidade de carga se escreve:  $n_c + n + H = h + h_v$ , onde  $h_v$  é a concentração de buracos livres na Banda de Valência e  $H$  a concentração total das armadilhas de elétrons termicamente desconectadas.

A equação diferencial de liberação térmica do elétron na temperatura  $T$  é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -nN_c(T)Sv_e \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + n_c(N - n)Sv_e \quad (2.25)$$

e

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} - \frac{n_c}{\tau} \quad (2.26)$$

onde  $N_c(T)$  é a densidade efetiva de estados para a banda de condução e é dada por:

$$N_c = 2 \left( \frac{kTm^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.27)$$

De (2.23) e (2.25) obtém-se:

$$n_c = \frac{n(N_c Sv_e)}{\frac{Q}{\tau} + (N - n)Sv_e} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.28)$$



Substituindo (2.28) em (2.25), tem-se:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} [Q + \tau(N - n)Sv_e] = -Q(N_c Sv_e) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.29)$$

Como se vê, a equação (2.29) é uma equação diferencial só de  $n(T)$ .

Com o uso da equação (2.24) para  $P(T)$  a equação (2.28) pode ser reescrita:

$$n_c = \frac{S}{R} \frac{N_c}{P + Q} \frac{n}{n + H} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.30)$$

e a equação (2.29) toma a forma:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = -\frac{Q}{\beta} \frac{N_c Sv_e}{Q + P} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.31)$$

como  $H$  é independente de  $T$ :

$$\frac{dn_c}{dt} + \frac{dn}{dt} = \frac{dh}{dt} = -\frac{I}{\eta}$$

ou

$$(q - Q) \frac{n_c}{\tau} = -\frac{I}{\eta}$$

onde

$$I = \eta \frac{n_c}{\tau} \quad (2.32)$$

A equação (2.32) pode ser resolvida e reescrita:

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{Q(\theta)}{Q(\theta) + P(\theta)} s(\theta) \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right] \quad (2.33)$$

Substituindo esta em (2.32),  $n_c(T)$  é obtida, donde  $I$  é a intensidade da termoluminescência. Lewandowski e McKeever consideraram vários casos numéricos para obter as curvas de  $I(T)$ ,  $n_c(T)$ ,  $Q(T)$  e  $P(T)$ . Aqui será apresentado o caso de  $H \gg N$ ,  $S \gg R$ ,  $H = 1,0 \times 10^{12} \text{m}^{-3}$ ,  $N = 1,0 \times 10^9 \text{m}^{-3}$ ,  $D = 1,0 \times 10^{-15} \text{K}^b \text{m}^2$ ,  $c = \text{K}^d \text{m}^2$ , onde  $R(T) = DT^b$  com  $b = 1,5$  e  $S(T) = CT^d$  com  $d = 1,5$ . O resultado é mostrado na Figura 2.2.

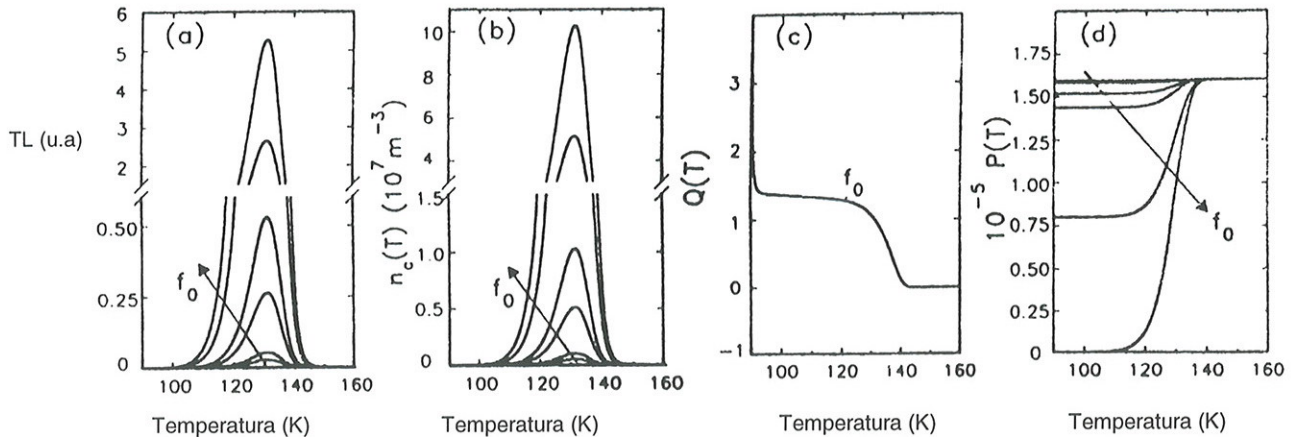


Figura 2.2 Curvas de: a) TL, b)  $n_c$ , c)  $Q(T)$  e d)  $P(T)$ . Pode-se observar que  $f_0 = n_0(T)/N$  está na faixa de 0,005 a 1,0. As curvas foram obtidas para os parâmetros com  $P(T) \ll 1$ . A função  $P(T)$  varia fortemente com  $T$  e  $f_0$ , o valor absoluto de  $P(T)$  é  $\ll 1$ . (Lewandowski e McKeever (1991)).

Esses autores concluíram que:

- 1) Os valores de  $Q(T)$  e  $P(T)$  dependem significativamente dos de  $H$ ,  $N$ ,  $S$ ,  $R$ ,  $f_0 = n_0/N$  e  $\beta$ .
- 2) A função  $P(T)$  começa com valor pequeno, determinado por  $f_0$  e razões  $H/N$  e  $S/R$ ; a medida que  $T$  aumenta,  $f = n/N$  decresce e  $P(T)$  cresce monotonicamente até o valor  $SN/RH$ , indicando um aumento do grau de rearmadilhamento.
- 3) Em todos os casos, onde  $H \gg N$ ,  $Q(T)$  é independente de  $f_0$ , qualquer que seja o valor de  $S/R$ . Contudo,  $P(T)$  varia linearmente com  $f_0$  na proximidade de  $T_0$ .

Esse resultado mostra a complexidade da condição QE de Quase Equilíbrio, bem como a da aproximação da ordem de cinética.

## 2.7 - Sistema de armadilhas (ou centros) interativas (SAI)

Já foi mencionado anteriormente o fenômeno de supralinearidade, observado em muitos cristais termoluminescentes e que, vários modelos têm sido propostos para explicá-los. Muitos deles atribuem a supralinearidade ao estágio de irradiação. Em alguns destes, são admitidos centros profundos não-termoluminescentes que competem com os centros TL que dão origem à termoluminescência quando aquecidos. Horowitz (1990) e McKeever (1990) mostraram que a supralinearidade acontece não na indução da termoluminescência e, sim no processo da leitura, isto é, de aquecimento. Essa prova

foi encontrada no LiF:Mg, Ti, pois, segundo dados existentes na época (Claffy *et al.*, 1968; Zimmerman e Cameron , 1968; Zimmerman J., 1971; Caldas *et al.*, 1983) as armadilhas são preenchidas linearmente com a dose. O argumento se baseia no seguinte: essas armadilhas são também, centros de cor e a banda de absorção ótica deles cresce linearmente com a dose. Hoje em dia, essa afirmação tem aceitação geral e que, a captura competitiva de cargas liberadas termicamente por alguns centros não-luminescentes dá origem à supralinearidade. Kristianpoller *et al.* (1974) demonstraram, porém, que essa competição dá lugar à supralinearidade para todos os valores da dose da radiação e, não como é observado experimentalmente, a saber, na região de doses baixas a resposta TL é linear, e só para doses acima de certo valor começa a supralinearidade. Na tentativa de explicar o comportamento experimentalmente observado, Mische e McKeever (1989) admitiram que certa fração de armadilhas TL está associada aos centros de recombinação luminescentes (CRL). Quando as cargas liberadas dessas armadilhas se recombinam localmente com os CRL correspondentes, tem-se uma resposta TL linear. As outras armadilhas e CRL estão distribuídas aleatoriamente, juntamente com uma população de centros de recombinação não-luminescentes (CRNL), que competem com CRL na captura de cargas liberadas durante a leitura TL. Isto dá lugar a supralinearidade. A composição das respostas de armadilhas e CRL espacialmente associados e de armadilhas e CRL e CRNL aleatoriamente distribuídos produz, assim, a resposta TL linear seguida de supralinear.

O modelo de Mische e McKeever vale para radiação gama e beta, que produzem uma irradiação uniforme dentro da amostra. As partículas carregadas e pesadas como as alfa e prótons ou fótons de baixa energia produzem traços densamente ionizados, com distribuição não uniforme dentro da amostra. A resposta TL resultante desse tipo de irradiação é dependente da energia da radiação incidente, da temperatura do pico TL e da direção da radiação incidente. A distribuição microscópica do produto da ionização e a distancia de migração dos portadores de carga liberados durante o aquecimento tornam-se importantes e devem ser levadas em conta. As respostas TL às radiações de partículas carregadas pesadas têm sido explicadas baseado no modelo de interação de traços (MIT) desenvolvido por Horowitz *et al.* (1982), Moscovitch e Horowitz (1988), Horowitz e Rosenkrantz (1990 a) e Rosenkranz e Horowitz (1993). Como já foi mencionado, o MIT foi inicialmente introduzido por Claffy *et al.* (1968) e Attix (1975). A prova clara do MIT foi dada experimentalmente por Rosenkranz e Horowitz (1993) mostrando que a supralinearidade da resposta TL produzida por partículas alfa de 4 MeV



aumenta consideravelmente, começando de doses baixas à medida que a fluência das partículas alfa muda de geometria quase – paralela à geometria quase – isotrópica.

A pesar da diferença das duas abordagens, uma de Mische e McKeever e outra de Attix e Horowitz, os dois modelos não são incompatíveis, pois, eles convergem para os seguintes pontos comuns:

- i) quando há uma correlação espacial entre as armadilhas e CRL, a resposta TL é linear;
- ii) a supralinearidade é fruto da competição entre os processos de recombinação luminescente e não-luminescente durante a leitura TL.

Sunta *et al.* (1994 a, b) introduziram o Sistema de Armadilhas Interativas (SAI) para explicar a supralinearidade e a sensibilização no fenômeno de termoluminescência.

A pesar de o sistema de armadilhas interativas ser válido para qualquer número de armadilhas e centros de recombinação, sem perda de generalidade, eles consideraram um SAI constituído de duas armadilhas e um tipo de centro de recombinação. Além do mais, foi admitido que as armadilhas são de elétrons, o que permite analisar o problema baseado na Figura 2.3. O modelo é aplicável também se as armadilhas forem de buracos.

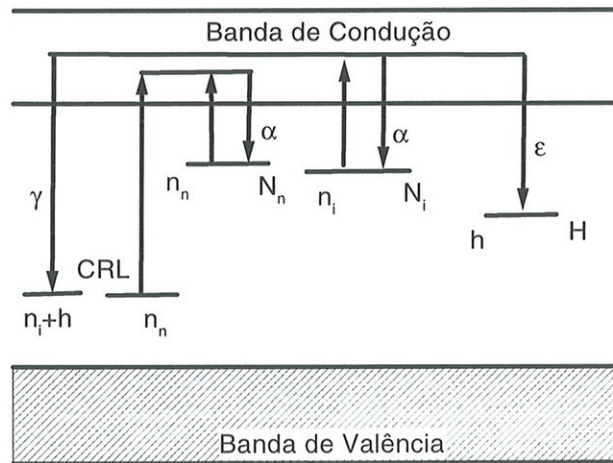


Figura 2.3 Transições no SAI.  $N_i$  e  $N_n$  são as concentrações totais das armadilhas TL do tipo interativo e não-interativo, respectivamente.  $n_i$  e  $n_n$  são as armadilhas correspondentes preenchidas.  $H$  é a concentração de armadilhas ocupadas interativas.  $\gamma$ ,  $\alpha$  e  $\epsilon$  são coeficientes de rearmadilhamento.

Em primeiro lugar, as armadilhas  $H$  não são afetadas pelas temperaturas em que as armadilhas  $N$  são esvaziadas. As armadilhas  $N$  são de dois tipos:  $N_i$  são interativas e  $N_n$ , não.  $h$ ,  $n_i$  e  $n_n$  são as concentrações de armadilhas preenchidas das  $H$ ,  $N_i$  e  $N_n$  existentes. Na descrição de Mische e McKeever (1989) as armadilhas  $N_n$  são aquelas especialmente associadas a CRL.

Note-se que, no modelo de Sunta *et al.* (1994c) os elétrons das armadilhas  $N_i$  além de alguns se recombinarem com outros centros CRL o restante é capturado por armadilhas  $H$ .  $\alpha$  e  $\varepsilon$  são probabilidades de rearmadilhamento nas armadilhas vazias  $N$  e  $H$ , respectivamente, enquanto que  $\gamma$  é a probabilidade de recombinação com CRL.

A condição de neutralidade de carga impõe que o número de centros de recombinação disponíveis é igual a  $n_i+n_n+h$ .

A afirmação de que, durante a irradiação as armadilhas  $N$  são preenchidas proporcionalmente à dose  $D$  da radiação, permite escrever:

$$dn = \alpha'(N-n)dD \quad (2.34)$$

onde  $\alpha'$  é a fração de armadilhas vazias que captura elétrons por unidade de dose. Se antes da irradiação não havia armadilhas com elétron, isto é,  $n=0$  para  $D=0$ , a solução de (2.34) pode ser escrita:

$$n(D) = N[1 - \exp(-\alpha'D)] \quad (2.35)$$

O mesmo desenvolvimento vale para as armadilhas  $H$ :

$$h(D) = H[1 - \exp(-\varepsilon'D)] \quad (2.36)$$

onde  $\varepsilon'$  é o equivalente de  $\alpha'$ , porém, para  $H$ .  $\alpha'$  e  $\varepsilon'$  são  $\ll 1$  e  $n(D)$  e  $h(D)$  são retas, isto é,  $n$  e  $h$  crescem linearmente com  $D$  por várias décadas.

A Figura 2.3 mostra os possíveis caminhos que os elétrons liberados pelo calor, seguirão durante a leitura TL. Admitindo, por hora, que as armadilhas preenchidas  $n$  sejam interativas (sem colocar o índice  $i$ ), na temperatura  $T_m$  do pico, omitindo os fatores constantes  $\exp(-E/kT_m)$ , a intensidade da luz TL emitida na recombinação de uma fração de  $n$  com CRL pode ser escrita:

$$I = \frac{n(n+h)\gamma}{(H-h)\varepsilon + (n+h)\gamma} \quad (2.37)$$

Supondo ainda que as armadilhas profundas não preenchidas  $(H-h)$  capturam muito mais elétrons do que aqueles que se recombinam com  $(n+h)$  – CRL, isto é, supondo  $\varepsilon(H-h) \gg (n+h)\gamma$ ,  $\varepsilon=\gamma$ , (2.37) pode ser reescrita:

$$I = \frac{N(a+1)[1 - \exp(-\alpha'D)]^2}{a+1 - e^{-\alpha'D}} \quad (2.38)$$

Para  $\alpha'D \ll 1$ ,

$$I = \frac{N(a+1)(\alpha'D)^2}{a + \alpha'D} \quad (2.39)$$

Na região de doses baixas, certamente  $\alpha'D \ll a$ , onde  $a$  é uma constante, e a intensidade TL dada por (2.39) cresce quadraticamente com a dose. A Figura 2.4 mostra curvas de  $I$  em função de  $D$ , obtidas de (2.38) para  $a=10, 1, 0,1, 0,01$  e  $0$ . Esse resultado mostra que as curvas 1 a 4 são supralineares para todo  $D$  e a 5, linear.

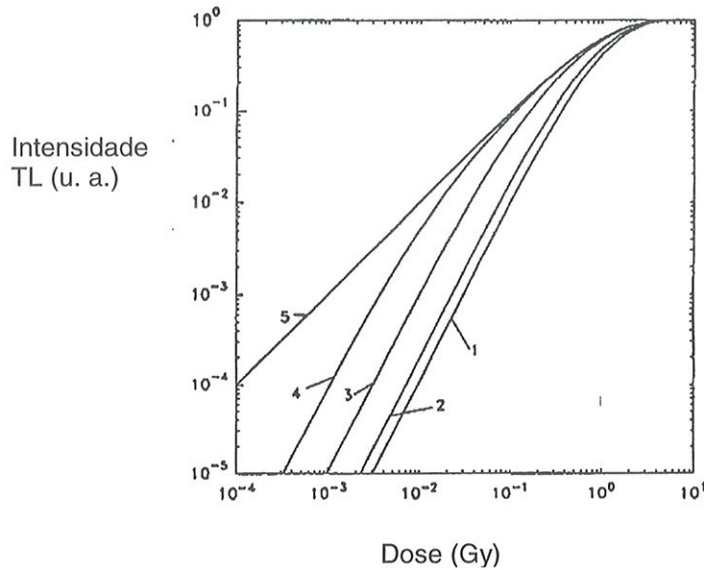


Figura 2.4 A intensidade TL em função da dose  $D$  no SAI. As curvas 1 – 5 se referem a valores de  $a=10,1, 0,1, 0,01$  e  $0$ , respectivamente. Os valores no eixo – x são de  $\alpha'D$  e o valor de  $I$  é normalizado a um na saturação.

A seguir será mostrado que a separação das armadilhas  $I$  em interativas ( $N_i, n_i$ ) e não interativas ( $N_n, n_n$ ) pode levar a intensidade TL crescendo linear e depois supralinearmente com a dose.

A equação (2.38) é fruto da hipótese de que, as armadilhas  $N$ , lá consideradas, são do tipo interativas. Para as armadilhas não interativas, quando  $\varepsilon=0$ , pode-se ver de (2.37) que a intensidade TL devido a  $n_n$  é dada por:

$$I_n = n_n = N_n [1 - \exp(-\alpha'D)] \quad (2.40)$$



onde a probabilidade de rearmadilhamento  $\alpha'$  é a mesma do caso interativo, pois, as armadilhas  $N_i$  e  $N_n$  são de mesma natureza. A intensidade TL total  $I_t = I_i + I_n$  e, pondo  $N_i = KN_n$ , tem-se:

$$I_t = N_n (1 - e^{-\alpha'D}) \left[ 1 + K \frac{(a+1)(1 - e^{-\alpha'D})}{a+1 - e^{-\alpha'D}} \right] \quad (2.41)$$

A Figura 2.5 mostra o resultado do cálculo usando a equação (2.41) para valores de  $a$  e  $K$  indicados na Figura 2.5. Há valores de  $a$  e  $K$  para os quais a seqüência linear – supralinear é visível.

Não será descrito aqui, mas vale a pena mencionar que, quando há supralinearidade, a sensibilização aparece como conseqüência.

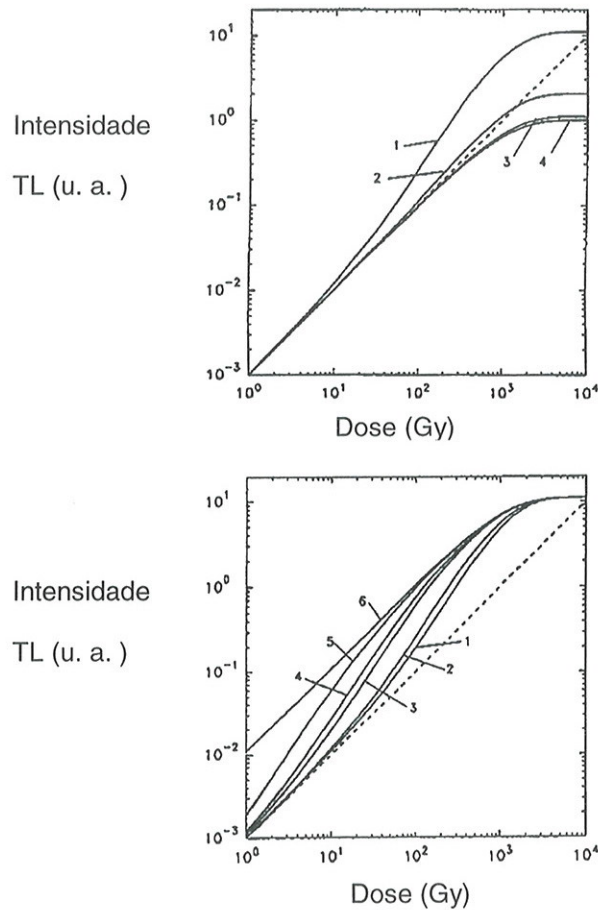


Figura 2.5 Intensidade TL em função da dose para: a) Intensidade TL em função da dose para o caso de  $a=1$  e diferentes valores de  $K= 10, 1, 0,1, 2, 0,01$  e  $0$  respectivamente; b) para  $K=10$  e diferentes valores de  $a=10, 1, 0,1, 0,05, 0,01$  e  $0$  respectivamente. Em ambos a linha da linearidade esta mostrada por a linha tracejada.

## 2.8 - Métodos de determinação dos parâmetros da termoluminescência

### 2.8.1 - Parâmetros a serem determinados

Os parâmetros mais importantes a serem determinados são: a ordem de cinética ( $b$ ), a profundidade da armadilha ( $E$ ), e o fator de frequência ( $s$ ), a partir dos dados experimentais.

Existem vários métodos experimentais que são comumente utilizados na determinação dos parâmetros acima e estão baseadas nas propriedades térmicas, taxas de aquecimento, forma do pico TL e da curva de emissão perto da temperatura inicial  $T_0$  da leitura TL.

O primeiro método para a estimativa da energia de ativação ou profundidade da armadilha foi proposto por Urbach (1930). Ele mostrou que pode ser obtida empiricamente uma estimativa razoável das profundidades das armadilhas em eV, usando a equação  $E = T_m/500$ , onde  $T_m$  é dada em K. Esse método não é mais usado. Existem outros métodos que serão analisados nas seções seguintes.

### 2.8.2 - Método baseado no decaimento fosforescente

#### 2.8.2.1 Método de Randall – Wilkins

O primeiro tratamento teórico do pico de emissão TL isolado foi feito por Randall e Wilkins (1945 a) e baseia-se, claro, na equação (1.6).

A temperatura  $T_m$  na qual o máximo da curva de emissão acontece, corresponde a uma temperatura ligeiramente abaixo daquela em que a probabilidade de escape de um elétron de sua armadilha é igual a 1. Assim a equação (1.3) se transforma em

$$s \exp \left[ \left( - \frac{E}{kT_m} \right) (1 + f(s, \beta)) \right] = 1 \quad (2.42)$$

A função  $f(s, \beta) \ll 1$  dá o valor  $E$  como:

$$E = T_m [1 + f(s, \beta) k \ln(s)] \quad (2.43)$$

Admitindo que existe um tempo médio de permanência dos portadores na armadilha a ser o recíproco da probabilidade de escape e fazendo o gráfico  $\ln(t)$  versus  $T_m$  obtemos uma relação linear:

$$\ln(t) = T_m \frac{1 + f(s, \beta) \ln(s)}{T} - \ln(s) \quad (2.44)$$

onde  $T$  é a temperatura na qual o material é deixado a decair por fosforescência. O valor de

$$\frac{1 + f(s, \beta) \ln(s)}{T} \quad (2.45)$$

corresponde à inclinação da linha reta e  $-\ln(t)$  à interseção.

A temperatura  $T_m$  na qual o máximo da curva de emissão ocorre é aquela em que a probabilidade de escape do elétron da sua armadilha é igual a 1. Assim,

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) = 1$$

Donde,

$$\ln(s) - \frac{E}{kT_m} = 0 \quad (2.46)$$

A equação (2.46) sozinha não pode fornecer o valor de  $E$ , pois, é necessário primeiro encontrar o valor de  $s$  por outro método, além disso,  $T_m$  depende da taxa de aquecimento  $\beta$  usada.

### 2.8.2.2 - Método do decaimento isotérmico

Este método é muito usado para determinar os valores de  $E$  e  $s$  de um pico TL. A seqüência experimental consiste em determinar as curvas da intensidade TL em função do tempo  $t$  de recozimento em quatro a cinco temperaturas  $T_r < T_m$ .

Na cinética de primeira ordem a uma dada temperatura  $T_r$ , a intensidade TL decresce com o tempo segundo a equação:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT_r}\right) \exp\left[-st \exp\left(-\frac{E}{kT_r}\right)\right] \quad (2.47)$$

Então,

$$\ln I = \ln(n_0 s) - \frac{E}{kT_r} - s \exp\left(-\frac{E}{kT_r}\right) t \quad (2.48)$$

O coeficiente angular dessa reta é então:

$$m(T_r) = -s \exp\left(-\frac{E}{kT_r}\right) \quad (2.49)$$

Portanto, o gráfico de  $\ln|m(T_r)|$  em função de  $1/T_r$  para diferentes  $T_r$  fornece o coeficiente angular  $(-E/k)$  e a intersecção da reta com o eixo vertical, o valor de  $\ln s$ .

Na maioria das vezes, porém, o gráfico de  $\ln|m(T_r)|$  não é uma reta. Para  $t$  pequeno tem-se uma inclinação e para  $t$  longo, outra. Muitos interpretam esse resultado



como sendo devido a dois processos com diferentes energias de ativação. Outros consideram uma distribuição de energia (uniforme ou gaussiana) para obter o comportamento acima. Por exemplo, Randall e Wilkins (1945 b) consideraram uma distribuição uniforme, com  $N_E$  armadilhas entre  $E$  e  $E+dE$  e obtiveram:

$$I(t) = n_0 k \frac{T_r}{t} \quad (2.50)$$

Por outro lado, como já foi visto, em muitos casos o pico TL em análise não obedece à cinética de primeira ordem, caso em que a curva de decaimento isotérmico não é exponencial como no de primeira ordem. De fato, considerando o caso de ordem geral:

$$-I(t) = \frac{dn}{dt} = -n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.51)$$

tem-se por integração:

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)^{1-b} = 1 + n_0^{b-1} (b-1) s' t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.52)$$

Usando  $I_0 = n_0^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ , obtém-se:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)^{\frac{1-b}{b}} = 1 + n_0^{b-1} (b-1) s' t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.53)$$

que mostra que o decaimento a uma dada temperatura de recozimento  $T_r$  não é exponencial, porém, os valores de  $\left(\frac{I}{I_0}\right)^{\frac{1-b}{b}}$  varia linearmente com  $t$ , por isso, o gráfico de  $\left(\frac{I}{I_0}\right)^{\frac{1-b}{b}}$  em função de  $t$  é uma reta de coeficiente angular  $n_0^{b-1} (b-1) s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ .

No caso de  $b=2$  (segunda ordem), a equação (2.53) dá:

$$I(t) = \frac{I_0}{\left(1 + n_0 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) t\right)^2}$$

Assim, o gráfico de  $\left(\frac{I_0}{I}\right)^{1/2}$  em função de  $t$  é uma reta e o coeficiente angular  $m(T_r) = n_0 s' \exp\left(-\frac{E}{kT_r}\right)$ . Para 4 ou cinco temperaturas  $T_r$  de recozimento, a reta de  $m(T_r)$  vs.  $T_r^{-1}$  fornece o coeficiente angular  $-E/k$ .

No caso de cinética de ordem geral, não se obtém  $E$  e  $s$  de modo simples, pois,  $b$  é desconhecido.

### 2.8.3 - Método baseado em diferentes velocidades de aquecimento

Booth (1954) e Bohun (1954), que trabalharam independentemente, tem usado diferentes velocidades de aquecimento  $\beta$  para obter o valor de  $E$  baseando suas experiências na variação da  $T_m$  com a velocidade de aquecimento. Na posição do máximo do pico TL a derivada da equação de RW com relação a  $T$  é igual a zero, dando:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (2.54)$$

Resolvendo a equação (2.54) para duas diferentes velocidades de aquecimento se tem:

$$E = \left[ \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right] \ln \frac{\beta_1 \left( \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2}{\beta_2} \quad (2.55)$$

onde  $T_{m1}$  e  $T_{m2}$  são os valores das temperaturas correspondentes ao máximo da intensidade TL para  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , respectivamente. O valor de  $s$  pode ser calculado pela substituição de  $E$  na equação  $m_2 = (b-1)s \exp\left(-\frac{E}{kT_2}\right)$ , produzindo:

$$s = \frac{E}{k} \exp(T_{m2}) \ln \left( \frac{T_{m2}^2}{\beta_2} \right) - T_{m1} \ln \left( \frac{T_{m1}^2}{\beta_1} \right) (T_{m1} - T_{m2}) \quad (2.56)$$

Hoogenraten (1958) tem usado a equação (2.39) e várias velocidades de aquecimento para obter uma relação linear entre  $\ln(T_m/\beta)$  e  $1/T_m$  como segue:

$$\ln \left( \frac{T_m^2}{\beta} \right) = \frac{E}{k} \left( \frac{1}{T_m} \right) + \ln \left( \frac{sk}{E} \right) \quad (2.57)$$

A linha reta resultante tem uma inclinação igual a  $E/k$  e uma interseção com o eixo vertical de  $\ln(sk/E)$ . O valor de  $E$  pode ser determinado da inclinação e o valor de  $s$  da interseção acima. A equação (2.54) é válida para qualquer velocidade de

aquecimento, não necessariamente constante, desde que se substitua  $\beta$  por  $\beta_m$ , a velocidade de aquecimento instantânea em  $T_m$ . Este método pode ser usado como uma boa aproximação para calcular os parâmetros mesmo para casos de ordem diferente da primeira (Nicholas e Woods, 1964).

#### 2.8.4 - Método do crescimento (ou de subida) inicial

Este método é independente da ordem de cinética dos picos de emissão TL. De fato, em (1.6), (1.11) e (1.14), supondo  $T - T_0 \ll T_0$ , o fator  $\int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \approx 1$ ; neste caso  $I(T) \approx \alpha \exp(-E/kT)$ , onde  $\alpha = n_0 s$  na cinética de primeira ordem,  $\alpha = n_0^2 s / N$  na segunda e  $\alpha = s' n_0$  na de ordem geral. Então, desde que  $n$  tenha variação muito pequena, a energia de ativação pode ser obtida de:

$$E_{ci} = -k \frac{d(\ln I)}{d(1/T)} \quad (2.58)$$

O fator pré-exponencial pode ser dependente da temperatura pelo fator de  $T^a$  com  $-2 \leq a \leq 2$ , mas esta variação é comumente menor comparado ao rápido aumento com a temperatura de  $\exp(-E/kT)$ , assim é esperado uma linha reta, e a profundidade da armadilha pode ser expressada por  $E = E_r - akT$ . Usualmente, a dependência de  $s$  com  $T$  não é levada em conta. O método de crescimento inicial é válido enquanto  $n$  mantém-se aproximadamente constante, isto é, existe um valor crítico  $T_c$  além do qual o método produz erro considerável. Em particular, note-se que  $T_c \ll T_m$ . Kivits e Hagebeuk (1977) mostraram que a intensidade TL em  $T_c$  deve ser  $< 10$  a  $15\%$  da intensidade máxima.

#### 2.8.5 - Método baseado na forma da curva de emissão

Embora o método de subida inicial dependa da forma da curva de emissão, o termo "método da forma do pico" é reservado aqueles que extraem informação dos picos de emissão utilizando a temperatura máxima do pico  $T_m$  e duas temperaturas ( $T_1$  e  $T_2$ ) correspondendo à metade da altura máxima em ambos os lados do pico TL, assim como os parâmetros da largura total  $\omega$  na metade da altura máxima e as propriedades assimétricas. Os parâmetros relevantes são  $\omega = T_2 - T_1$ , a largura total na metade da máxima intensidade TL,  $\delta = T_2 - T_m$  é a largura na parte da temperatura acima de  $T_m$  na metade da altura máxima do pico e  $\tau = T_m - T_1$  é a parte baixa da temperatura na metade da altura máxima do pico (Figura 1.6) como já foi visto. As equações para relacionar  $E$



com todos ou alguns dos parâmetros tem sido desenvolvidos como são mostradas a seguir.

Este método foi desenvolvido por Grosweiner (1953) como um método para determinar os valores de  $E$  e  $s$  baseado no modelo de Randall e Wilkins; para  $T_1$  vale:

$$\frac{1}{2} = \exp\left(-\frac{E}{k}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_m}\right]\right) \times \exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_1}^{T_m} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (2.59)$$

Resolvendo esta equação para  $E$  se obtém retendo só o primeiro termo no desenvolvimento em série da integral em (2.59):

$$E = 1.51k \frac{T_m T_1}{\tau} \quad (2.60)$$

onde  $\tau = T_m - T_1$ . Na equação  $E = E_{ci} - akT$ , o  $E$  não depende explicitamente de  $s$  e  $\beta$ .

Para obter  $s$ ,  $E$  deve ser substituído na equação (2.54).

Dussel e Bube (1967) usando mais termos na série obtiveram:

$$E = 1.41k \frac{T_m T_1}{\tau} \quad (2.61)$$

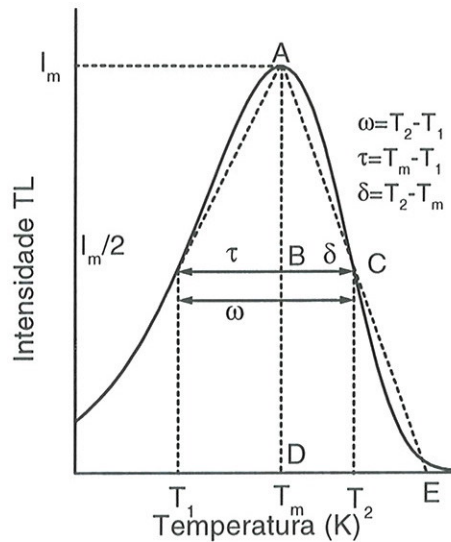


Figura 2.4 Curva de emissão TL mostrando esquematicamente os valores de  $\tau$ ,  $\delta$  e  $\omega$ .

Lushchik (1956) tem proposto um método admitindo que a área  $A_m$  debaixo da curva entre  $T_m$  e  $\infty$  é igual à área do triângulo ADE (Figura 2.4) de altura  $I_m$  e largura  $\delta$ .

Partindo da equação de Randall e Wilkins, escrita na forma:

$$I = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.62)$$

tem-se em  $T_m$ :

$$I_m = sn_m \exp\left(-\frac{T}{kT_m}\right) \quad (2.63)$$

Por outro lado de  $dn/dt=I$ , tem-se em  $T_m$  (ou  $t_m$ ):

$$n_m = \int_{t_m}^{\infty} I dt = \int_{T_m}^{\infty} I \frac{dt}{dT} dT = \frac{1}{\beta} \int_{T_m}^{\infty} I dT \quad (2.64)$$

Portanto, a área  $A_m$  debaixo da curva de emissão entre  $T_m$  e  $\infty$  é igual a  $\beta n_m$ . Por isso, a chamada “hipótese do triangulo” de Lushchik pode ser escrita:

$$\delta I_m = \beta n_m \quad (2.65)$$

Como em  $T=T_m$  a equação (2.62) tem um máximo, da condição  $dI/dT|_{T=T_m}=0$  e (2.63) tem-se:

$$\frac{I_m}{n_m} = \beta \frac{E}{kT_m^2} \quad (2.66)$$

De (2.65) e (2.66) obtém-se a fórmula de Lushchik:

$$E = \frac{kT_m^2}{\delta} \quad (2.67)$$

Para um pico de segunda ordem, Lushchik mostrou que vale

$$E = \frac{2kT_m^2}{\delta} \quad (2.68)$$

Chen (1969 a) questionou a validade da “hipótese do triangulo” e analisou vários dados tanto de primeira como de segunda ordem, incluindo a dependência com  $T$  do fator pré-exponencial  $s$ . Assim, escrevendo:

$$c_\delta = \frac{\delta I_m}{\beta n_m} \quad (2.69)$$

formulou as seguintes perguntas:

- 1) Até que ponto  $c_\delta$  é constante com variações em  $E$  e  $s$ ?
- 2) De quanto  $c_\delta$  difere de unidade ou seu valor médio num dado intervalo de valores de  $E$  e  $s$ ?

A dependência de  $s$  tem sido discutida por vários autores, admitindo, em particular, a seguinte forma:

$$s = T^a; \quad -2 < a < 2 \quad (2.70)$$

Os detalhes da análise podem ser encontradas na referencia: Chen (1969 a).  
Aqui será apresentada a conclusão.

A equação que o valor da energia  $E$  da armadilha que dá origem a um pico TL de temperatura  $T_m$  pode ser escrita:

$$E_{\alpha} = c_{\alpha} \left( \frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha} (2kT_m) \quad (2.71)$$

onde  $\alpha$  pode ser  $\delta$ ,  $\tau$  ou  $\omega$ . Os valores de  $c_{\alpha}$  e  $b_{\alpha}$  para os três métodos e para os três casos de  $\alpha$  e para a cinética de primeira ou segunda ordem estão apresentados na Tabela 2.1 abaixo.

Tabela 2.1 Valores de  $c_{\alpha}$  para  $\alpha=\tau, \delta$  e  $\omega$  e para cinética de primeira e segunda ordem.

$\alpha$	1ª ordem			2ª ordem		
	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$\tau$	$\delta$	$\omega$
$c_{\alpha}$	1,51	0,976	2,52	1,81	1,71	3,54
$b_{\alpha}$	$1,58+a/2$	$a/2$	$1+a/2$	$2+a/2$	$a/2$	$1+a/2$

Onde  $a$  vem de  $s=T^a$  com  $-2 \leq a \leq 2$ .



## CAPÍTULO III

### OBJETIVOS

#### 3.1 - OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Como foi mencionado na secção 2.7, Sunta *et al.* (1994 a, b) propuseram o chamado Sistema de Armadilhas (ou centros) Interativas (SAI), no qual, em temperaturas  $T$  em que um grupo de armadilhas produz um pico TL, há armadilhas mais profundas que, nessas temperaturas  $T$  são estáveis, por isso chamadas termicamente desconectadas, mas que participam capturando elétrons promovidos à BC, durante o aquecimento para a leitura do pico TL nas temperaturas  $T$ .

Quando se propõe um modelo novo de TL surgem várias questões como:

- qual é o comportamento dos picos TL neste modelo?;
- se a curva de emissão nesse modelo difere muito ou não daquelas produzidas por outros modelos existentes;
- se o comportamento dos picos TL é bem diverso daquelas até então conhecidos;
- como é visualizada a cinética de ordem geral;
- validade das condições de quase-equilíbrio (QE) em casos reais;
- qual é a importância das condições QE na luminescência e condutividade termicamente estimulada?.

Com o propósito de responder a essas perguntas, foram efetuados cálculos de expressões analíticas e cálculos numéricos das equações diferenciais, que descrevem as transições eletrônicas, durante o processo da leitura TL.

Duas abordagens são geralmente usadas para descrever teoricamente a curva de emissão termoluminescente. Numa, os parâmetros básicos dos centros associados de defeitos, a saber, suas concentrações e secções de choque de captura são usados. Essa é chamada de modelo de abordagem geral (AG). Na outra, que é empírica, um parâmetro chamado ordem de cinética é introduzido, que leva em conta as probabilidades relativas de transições de rearmadilhamento e de recombinação. Essa abordagem é denominada modelo de cinética de ordem geral (COG).

As equações diferenciais foram resolvidas usando o método de Runge-Kutta, descrito no Apêndice.

Os diferentes cálculos efetuados e seus resultados foram efetuados como segue abaixo, para facilitar a leitura.

- i) Comportamento dos picos TL no modelo do Sistema de Armadilhas Interativas (SAI), Sunta *et al.* (1997a),
- ii) o fator pré-exponencial na cinética de ordem geral (COG) e sua influência nas curvas de emissão TL, Sunta *et al.* (1997b),
- iii) a cinética de ordem geral da TL e seu significado físico, Sunta *et al.* (1997c).
- iv) a cinética de ordem geral da TL e a comparação com outros modelos físicos, Sunta *et al.* (1998b),
- v) a limitação dos métodos de ajuste do pico e da forma do pico na determinação da energia de ativação dos picos de emissão TL ; Sunta *et al.* (1999a),
- vi) a aproximação de quase – equilíbrio (QE) e sua validade na termoluminescência de fósforos inorgânicos, Sunta *et al.* (1999b).

São objetivos do presente trabalho, estudar, usando o modelo SAI:

- 1) o comportamento de picos de termoluminescência no sistema de armadilhas interativas;
- 2) a Cinética de Ordem Geral (COG) da Termoluminescência;
- 3) a Cinética de Ordem Geral (COG) de Termoluminescência – uma comparação com modelos físicos;
- 4) a limitação dos métodos de ajuste do pico e da forma do pico na determinação da energia de ativação dos picos de emissão TL;
- 5) cinética de ordem geral e a comparação com outros modelos físicos;
- 6) as anomalias na determinação da energia de ativação dos picos de emissão termoluminescente pelo ajuste de ordem geral;
- 7) a aproximação de quase – equilíbrio (QE) e sua validade na termoluminescência de fósforos inorgânicos.

## CAPÍTULO IV

### APLICAÇÕES DO MODELO SAI – SISTEMAS DE ARMADILHAS INTERATIVAS

#### 4.1 - Modelo de Sistema de Armadilhas Interativas e o comportamento de picos de termoluminescência

Como ficou evidente do Capítulo II, a termoluminescência (TL) é um fenômeno que depende criticamente dos defeitos pontuais na rede cristalina do material. Por isso, a TL é uma ferramenta útil para investigar esses defeitos, especialmente devido a esse fenômeno ser extremamente sensível à irradiação, à temperatura e, acima de tudo à concentração de defeitos.

Até o fim da década de 80, o tratamento teórico baseado nas bandas de energia e nas armadilhas criadas pelos defeitos na banda proibida (BP), era limitado às armadilhas termicamente ativas (ATA), mas, na década de 90, alguns autores passaram a considerar a possibilidade dessas armadilhas interagirem com outras, durante o processo de aquecimento para a leitura TL. O SAI é um dos modelos que leva em conta essas interações, como já foi visto anteriormente.

No presente capítulo serão examinadas as curvas de emissão que resultam do SAI, especialmente em comparação com os modelos de Randall e Wilkins e Garlick e Gibson.

As seguintes duas características observadas na termoluminescência de vários materiais devem ser lembradas:

- a) os picos TL seguem, em geral, a cinética de primeira ordem (às vezes de segunda ordem)
- b) a intensidade do pico TL cresce linearmente até certa dose, depois, supralinearmente.

O modelo de SAI baseia-se no esquema de bandas apresentado na Figura 2.1. Como já foi visto, os portadores de carga, liberados das armadilhas termicamente ativas, (ATA) são supostas ter três opções para relaxação:

- 1) recombinam-se com cargas de sinal oposto em centros de recombinação;
- 2) são recapturados pelas armadilhas vazias do mesmo grupo daquelas de onde vieram;



3) são armadilhados em outras armadilhas vazias, mais rasas ou mais profundas.

O processo 3) é o que caracteriza o modelo de SAI. É bom lembrar que, os motivos para admitir tal modelo são:

- i) quase todos os cristais termoluminescentes têm, em suas curvas de emissão, vários picos;
- ii) a fototransferência, isto é, a transferência por luz UV de cargas de armadilhas de alta para baixa temperatura é sempre observada ou o oposto.

Alguns experimentos cuidadosamente conduzidos demonstraram a fototransferência para comprimentos de onda selecionados. Isto significa que, durante o fotoesvaziamento das armadilhas, os portadores de carga liberados de determinadas armadilhas podem ser capturados por várias outras armadilhas mais rasas ou mais profundas. Infere-se então que, semelhante processo ocorre durante a liberação térmica também. É possível, ainda, que haja armadilhas de estabilidade térmica superior à daquelas que podem ser registradas experimentalmente.

O modelo que vai ser usado aqui admite:

- a) um tipo de ATA;
- b) um tipo de armadilhas mais rasas (ARA);
- c) um tipo de armadilhas profundas termicamente desconectadas (APTD);
- d) um tipo de centros de recombinação (CR).

É claro que as ARA estão vazias quando as ATA estão acionadas; as APTD podem estar parcial ou completamente preenchidas, dependendo da dose de radiação recebida. Esse é um ponto que difere de outros autores como Lewandowski e McKeever (1991), Saunders (1969) e Kelly *et al.* (1971), que supõem as APTD totalmente cheias. As hipóteses são suficientemente gerais para a análise de defeitos das interações acima mencionadas.

O transporte de cargas durante o aquecimento é descrito pelas seguintes equações:

$$\frac{dn}{dt} = -ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + n_c(N-n)A \quad (4.1)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + n_c(N_1-n_1)A_1 \quad (4.2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c(N_2-n_2)A_2 \quad (4.3)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + n_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) - n_c(N-n)A - n_c(N_1-n_1)A_1 - n_c(N_2-n_2)A_2 - n_c(n+n_1+n_2+n_c)A_h \quad (4.4)$$

Intensidade TL:

$$I = n_c(n+n_1+n_2+n_c)A_h \quad (4.5)$$

onde  $n$ ,  $n_1$  e  $n_2$  são as concentrações dos portadores armadilhados nas ATA, ARA e APTD.  $N$ ,  $N_1$  e  $N_2$  são as concentrações totais respectivas e  $A$ ,  $A_1$  e  $A_2$  são seus coeficientes de armadilhamento respectivos. O  $n_c$  é a concentração dos portadores livres na BC. A concentração do centro de recombinação (CR) dado por  $n+n_1+n_2+n_c$  satisfaz a neutralidade de carga entre todos os portadores de carga armadilhados mais os portadores livres e CR. O  $A_h$  é o coeficiente de armadilhamento do CR,  $E$  e  $E_1$  são as energias de ativação térmica e  $s$  e  $s_1$  os fatores de frequência das armadilhas  $N$  e  $N_1$ , respectivamente. O conjunto de valores de  $E$  e  $s$  foi escolhido de tal modo que os picos TL não se sobreponham.

#### 4.1.1 - Cálculos e resultados

As soluções numéricas da taxa das equações diferenciais (4.1) a (4.5) foram obtidas usando o método de Runge-Kutta (ver Apêndice).

As curvas de emissão foram calculadas para três tipos de sistemas, especificamente com uma ATA que interage com: 1) APTD, 2) ARA e APTD, 3) ARA. Os resultados são mostrados na Figura 4.1. Admite-se que os valores de  $N_1$  e  $N_2$  sejam duas ordens de grandeza maiores do que o de  $N$  com o objetivo de observar com mais clareza o efeito da interação. Todos os coeficientes de armadilhamento são mantidos iguais para o propósito de simplificar, apesar de que, na prática, tem diferentes valores, mas não é importante esse fato para a demonstração do efeito de interação. Também se supõe que o armadilhamento obedece à função exponencial de saturação:

$$n = N(1 - e^{-\alpha D}) \quad (4.6)$$

onde  $\alpha$  é a fração de armadilhas vazias que são preenchidas por unidade de dose  $D$ . A intensidade TL versus dose ( $\alpha D$  ou  $n_0/N$ ) pode ser visto na Figura 4.2.

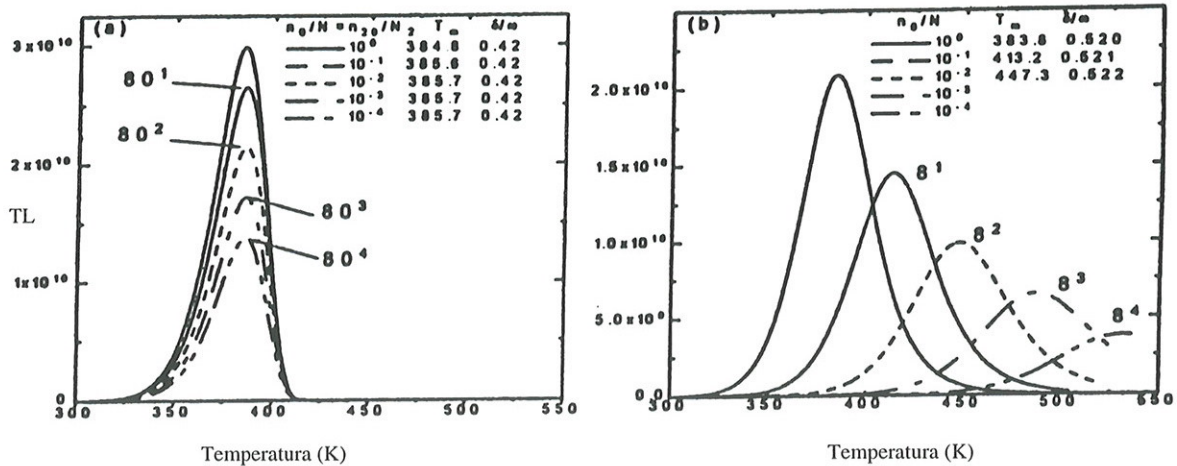


Figura 4.1 Curvas de emissão para: a) sistema 1 e 2, b) sistema 3). Os parâmetros utilizados são:  $E=1$  eV,  $E_I=0,5$  eV,  $s=s_I=10^{12}s^{-1}$ ,  $N=10^{12}$  cm,  $N_I=N_2=10^{13}$  cm<sup>-3</sup>,  $A=A_I=A_2=A_h=10^{-9}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. As curvas de emissão são para diferentes ocupações de armadilhas.

Como se observa em muitos materiais TL, os picos de emissão mostram uma região linear inicial. Isto tem sido interpretado por admitir que certas armadilhas ATA estão associadas aos CR (Mische e McKeever, 1989; Horowitz, 1990). Os portadores liberados das ATA associadas a CR (não interativas) sempre produzem uma resposta linear (curva 2). A curva 3 mostra o efeito combinado de armadilhas interativas e não interativas juntadas.

#### 4.1.3 - Discussões

A Figura 4.1(a) mostra curvas de emissão dos sistemas 1 e 2. Este resultado indica que a interação com ARA produz um efeito desprezível, porque ARA na temperatura em que ATA é ativa, captura portadores de carga com probabilidade extremamente pequena. A Figura 4.3 apresenta a variação das concentrações  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ , e  $n_c$ , durante o aquecimento, com as ocupações iniciais  $n_0$  e  $n_{20}$  satisfazendo  $n_0/N=n_{20}/N_2=10^{-2}$ . Enquanto  $n$  decresce continuamente durante o aquecimento em torno do pico TL,  $n_2$  aumenta (quando  $n_{20}/N_2 < 1$ ) e atinge um novo nível estacionário.  $n_1$  aumenta até certo valor (alto) e finalmente cai a zero junto com  $n$ . Observe-se que as curvas de emissão da Figura 4.1 (a) são similares em comportamento às da cinética de primeira ordem. O fator de forma  $\delta/\omega \approx 0,42$  confirma isto, além da estabilidade da posição do pico ( $T_m$ ) ao variar a dose  $n_0/N$ .



As curvas de emissão do sistema 3 aparecem na Figura 4.1 (b). Diferentemente dos sistemas 1 e 2, os picos TL se deslocam para temperaturas altas a medida que  $n_0/N$  decresce. As curvas de emissão são tipicamente da cinética de segunda ordem, com  $\delta/\omega \approx 0,5$ .

Essas curvas de emissão são as mesmas daquelas obtidas usando o modelo de Garlick e Gibson. De novo, a interação com ARA, na região de temperatura em que ATA é ativa, tem efeito desprezível.

Como se vê na Figura 4.3,  $n_1$  cresce e seu máximo é cerca de seis ordens de grandeza menor do que o do  $n$ , não produzindo impacto sobre a curva de emissão.  $n_c$ , também, no seu máximo é cerca de cinco ordens de grandeza menor do que o do  $n$ , o que mostra que a condição QE de quase-equilíbrio é satisfeita. A condição de QE é essencialmente para se ter a cinética de primeira ordem.

A supralinearidade (curva 1 da Figura 4.2) é o resultado da perda de portadores de carga armadilhados devido à sua recaptura não-radioativa pelas APTD vazias. A perda se reduz gradualmente à medida que a dose aumenta, pois, as armadilhas APTD vazias diminuem com o aumento da dose. Todas as cargas em ATA conseguirão se recombinar radiativamente, com sucesso, somente quando todas as APTD estiverem preenchidas. A curva de emissão resultante torna-se, assim, supralinear à medida que as APTD atingem a saturação. A presença de uma porcentagem pequena de armadilhas não interativas (pares de ATA e CR), ao lado da população ATA interativa produz, portanto, o comportamento típico “linear-supralinear-saturação” (curva 3 da Figura 4.2).

A sensibilização ( $s/s_0$ ) devido à pré-dose tem lugar como consequência de preenchimento das APTD devido à pré-dose. Uma curva de sensibilização devido à pré-dose obtida em função de  $\alpha D$  (é equivalente  $n_{20}/N$ ) é apresentada na Figura 4.4.

O presente modelo prevê a fototransferência de um dado pico TL tanto para os picos de temperaturas mais baixas como mais altas. Na prática, só pode ser observada, facilmente, a fototransferência de um dado pico TL para os de temperaturas mais baixas, embora seja possível detectar o efeito em picos de temperaturas mais altas.

A fototransferência de um dado pico TL não se dá para luz de frequência  $\nu$  tal que  $h\nu < E$ , onde  $E$  é para a profundidade da armadilha.

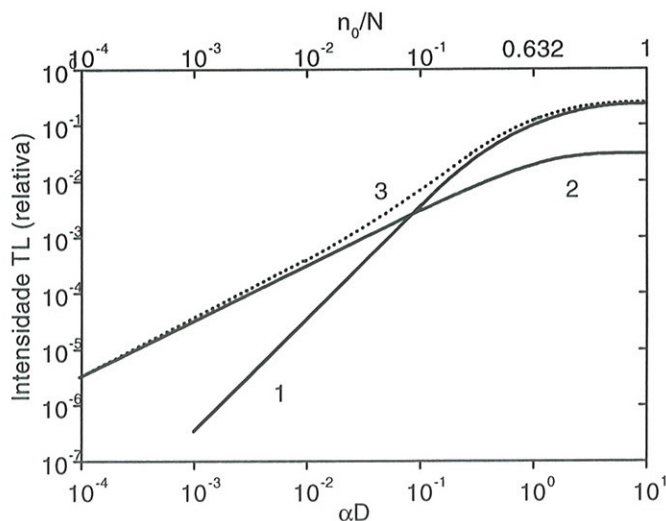


Figura 4.2 Intensidade TL como função de  $\alpha D$  (ou  $n_0/N$ ). A curva 1 é para a altura do pico TL dos sistemas (1) e (2). A curva 2 é para as ATA associadas às CR. A concentração das armadilhas  $N$  para a curva 2 é 10% daquela da curva 1. A curva 3 é a soma dos valores das intensidades das curvas 1 e 2.

#### 4.1.4 - Conclusões

As curvas de emissão TL do sistema 1 e 2 mostrados na Figura 4.1(a), demonstram que elas, sob a interação com as ARA, não sofrem conseqüências. Isto acontece porque as ARA são somente um estado transiente na faixa de temperatura ativa das ATA. A variação dos valores das ocupações  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_c$  é dada para ocupações típicas iniciais  $n_0$  e  $n_{20}$  mostradas na Figura 4.3.

Observa-se que quando  $n$  decresce continuamente durante a leitura TL,  $n_2$  aumenta e chega a atingir um novo nível, isso para o caso de  $n_{20}/N_2=10^{-2}$ . O valor de  $n_1$  adquire um alto valor para que no final ela decaia a zero conjuntamente com  $n$ . É importante observar que os picos de emissão TL mostrados na Figura 4.1(a) tem comportamento similar que aqueles da cinética de primeira ordem. Isto é observado pelo fator de forma dos picos  $\delta/\omega$  e que existe uma estabilidade na posição dos picos  $T_m$  com a variação da dose ( $n_0/N$ ).

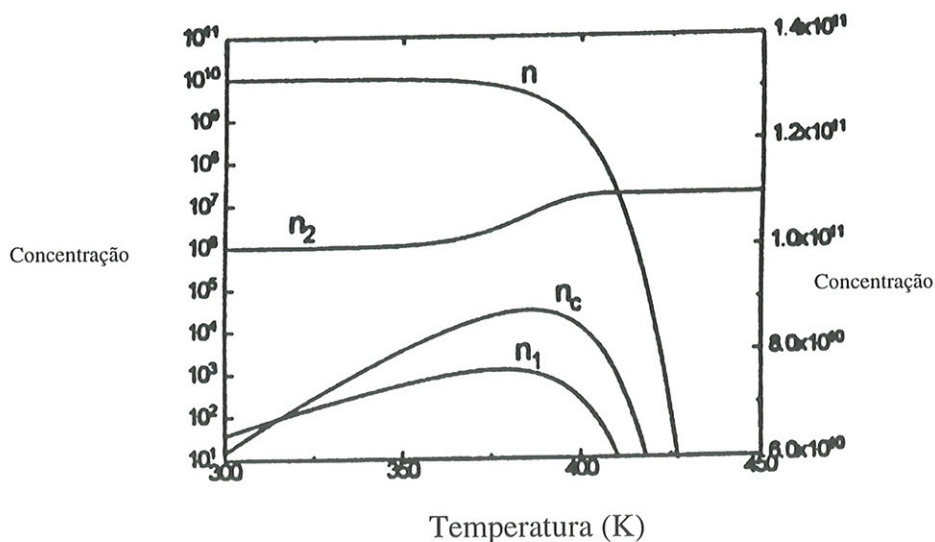


Figura 4.3 Variação típica de ocupações  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_c$  durante o aquecimento ou leitura TL. Este caso corresponde ao sistema 2 ( $n_0/N = n_{20}/N_2 = 10^{-2}$ ).

As curvas de emissão para o sistema 3 são mostradas na Figura 4.1(b). A diferença com os sistemas 1 e 2 está nos picos de emissão que mudam com a dose quando esta decresce e as formas das curvas de emissão são tipicamente de segunda ordem,  $\delta/\omega = 0.52$ , também se pode observar que essas curvas de emissão podem ser obtidas usando o modelo de Garlick e Gibson. Novamente isto significa que as ARA não influem nas curvas de emissão. Da Figura 4.3 vê-se que o valor máximo de  $n_1$  é quase 6 ordens de magnitude abaixo de  $n$ , sendo assim ela não tem impacto sobre as curvas de emissão. O valor máximo de  $n_c$  também não é maior que 5 ordens de magnitude abaixo de  $n$ , o que significa que a condição de QE é satisfeita.

O comportamento supralinear da curva 1 da Figura 4.2 é o resultado da perda de portadores armadilhados devido à sua recaptura não radiativa pelas APTD. Esta perda é progressivamente reduzida quando a dose é aumentada desde que as vacâncias nas APTD decrescem com o aumento da dose. Todos os portadores armadilhados conseguem a recombinação radiativa somente quando as APTD são preenchidas até a saturação. O crescimento da curva de emissão resultante é supralinear atingindo uma saturação finalmente. Se for adicionada uma pequena porcentagem de armadilhas não interativas (armadilhas + pares de CR) ao total de ATA, produz uma curva típica de linear – supralinear – saturação como é mostrado na curva 3 da Figura 4.2.



Sensibilização com pré-dose acontece como resultado do preenchimento das APTD por essa pré-dose. A curva típica de sensibilização com pré-dose é mostrada na Figura 4.4. O valor de  $n_{20}/N_2$  sobre o eixo superior da abscissa  $x$  representa o preenchimento das APTD por pré-dose ( $\alpha D$ ).

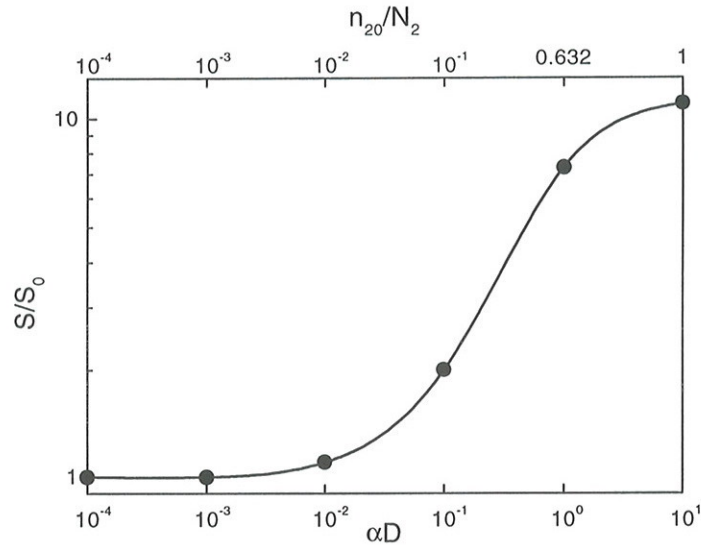


Figura 4.4 Curva típica de sensibilização  $s/s_0$  (fator de sensibilização) versus  $\alpha D$  ou  $n_{20}/N_2$  (pré-dose). A população dos centros emparelhados é suposto ser 10% das ATA. O  $n_0/N$  para a dose de prova =  $10^{-4}$ . Os valores dos outros parâmetros utilizados são como na Figura 4.1.

De acordo com o presente modelo, a transferência de cargas de um pico específico TL é possível para picos de mais baixas como para as mais altas temperaturas. Se os portadores de carga transferidos são estáveis em seus novos estados, e se manifestam como um pico de emissão que depende da profundidade de energia do novo estado. Também depende da temperatura no caso de transferência térmica e do comprimento de onda da luz incidente e temperatura da amostra no caso de fototransferência.

## 4.2 - O fator pré-exponencial e o fator de forma na cinética de ordem geral (COG) e sua influencia nas curvas de emissão TL

### 4.2.1 - O modelo COG

Um modelo de cinética da termoluminescência, baseado numa abordagem fisicamente significativa mostra que a forma da curva de emissão sofre mudanças sistemáticas com a variação da ocupação das armadilhas (isto é, com a dose). Em termos do modelo de cinética de ordem geral (COG), isto significa que a ordem de cinética varia com a dose. Paralelamente à ordem da cinética, o fator pré-exponencial também muda. Contrariamente a esses resultados, as curvas de emissão calculadas a partir do modelo de COG mostram que a forma do pico permanece praticamente constante, quando a dose é variada. O fator exponencial, quando é definido apropriadamente, tem também um valor fixo independente da ocupação das armadilhas. A esse respeito, embora seja empírico, o modelo de COG parece descrever o comportamento do pico TL bastante bem. Entretanto, em relação à temperatura do pico, os resultados teóricos, tanto do modelo físico como empírico, parecem divergir dos dados experimentais, quando a cinética determinada experimentalmente não é de primeira ordem. Em tais casos, de acordo com os modelos, a temperatura do pico se desloca com a variação da ocupação das armadilhas, enquanto que experimentalmente tais variações não são evidentes. O deslocamento do pico TL em casos de modelos teóricos não de primeira ordem é o resultado do fator pré-exponencial ter variado efetivamente pela variação na ocupação das armadilhas

Na seção 1.12, foi visto a equação (1.13) da cinética de ordem geral de May e Partridge (1964), que é empírica. Ela é geral no sentido de se reduzir à equação de Randall e Wilkins quando  $b=1$  e à de Garlick e Gibson quando  $b=2$ . Na cinética de primeira ordem, o fator pré-exponencial é o fator de frequência  $s$  e, na segunda ordem  $s' = s/N$ , onde  $N$  é a concentração total de armadilhas.

O fator pré-exponencial  $s''$  na equação (1.13) pode tomar forma diferente mesmo quando  $b=1$  (primeira ordem) ou  $b=2$  (segunda ordem).

Partindo, por exemplo, do modelo de uma armadilha e um centro de recombinação (UAUC), seção 2.2. impondo a condição de QE, Chen e Kirsh (1981) obtém a seguinte equação para a intensidade  $I$  do pico TL:

$$I = -\frac{dm}{dt} = \frac{A_m m n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{(N-n)A_n + mA_m} \quad (4.7)$$

Se, ademais, forem impostas as condições de  $m=n$  e rearmadilhamento ser muito mais provável que a recombinação, isto é,  $(N-n)A_n \gg mA_m$ , a equação (4.7) reduz-se a:

$$I = s'' n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (4.8)$$

que é de segunda ordem, com:

$$s'' = \frac{sA_m}{NA_n} \quad (4.9)$$

Se, por outro lado, for admitido que devido à presença de APTD em grande concentração há, também, uma concentração grande e fixa  $C$  de centros de recombinação e pode-se escrever:

$$m = n + C \quad (4.10)$$

Se  $C \gg n$ ,  $m \approx C$  e se, além disso  $NA_n \gg CA_m$ , a equação (4.7) reduz-se a:

$$I = s'' n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.11)$$

que é de primeira ordem, com:

$$s'' = \frac{sA_m C}{NA_n} \quad (4.12)$$

A pergunta é, que forma e valor toma  $s''$  quando  $b \neq 1$  ou 2?

A outra pergunta que se faz é, se se definir o fator de forma  $A$  como sendo a razão entre a área debaixo da curva em torno do pico TL da metade posterior ao pico e a área total, como ele varia com  $n_0/N$  (ocupação das armadilhas ou dose) e com a razão  $A_n / A_m$ , razão essa relacionada à ordem de cinética  $b$ ?

Paralelamente à variação de  $b$  com  $n_0/N$  há, também, variações no valor efetivo do fator pré-exponencial.

#### 4.2.2 - Curvas de emissão e seus característicos

A integração da equação (1.13) com  $s'' = sN^{1-b}$  dá:

$$I(T) = n_0 s \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left((b-1) \frac{s}{\beta} \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (4.13)$$



A Figura 4.5 é resultado do cálculo usando essa expressão para três valores de  $n_0/N=1, 10^{-2}$  e  $10^{-4}$  e fazendo variar os valores de  $b$ .

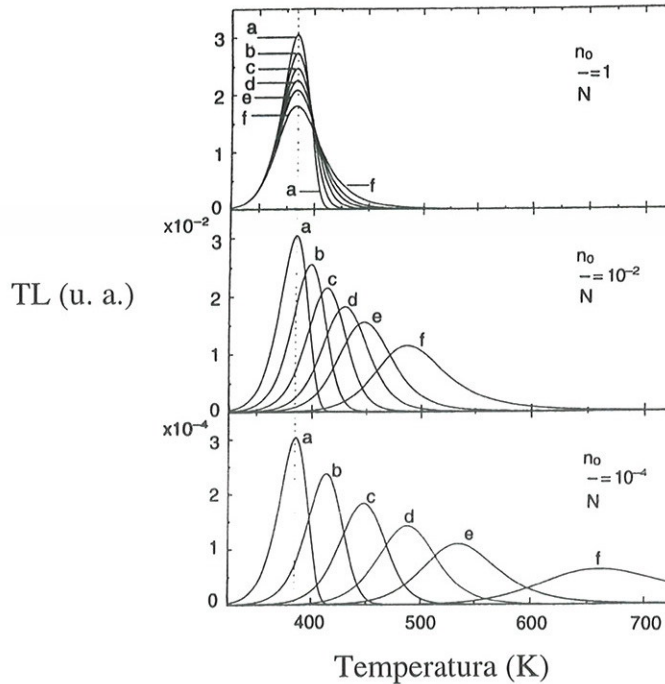


Figura 4.5 Curvas de emissão obtidas fazendo variar  $b$  e  $n_0/N$ . As curvas a, b, c, d, e, f corresponde a  $b = 1.01, 1.25, 1.5, 1.75, 2$  e  $2.5$  respectivamente. Os parâmetros utilizados são  $E = 1$  eV,  $s = 10^{12} \text{s}^{-1}$ , taxa de aquecimento de  $\beta = 1 \text{ Ks}^{-1}$ .

- (a) Como uma regra geral, a curva de emissão desloca-se para temperaturas altas com o aumento de  $b$  e decréscimo de  $n_0/N$ , exceto para  $n_0/N=1$ , quando o pico se mantém aproximadamente a mesma posição qualquer que seja o valor de  $b$ . Isto acontece, também, para  $b=1$ , independentemente do valor de  $n_0/N$ . A temperatura mais baixa de um pico TL tem-se para  $n_0/N=1$  quando  $b \neq 1$ . É fácil, de entender que o deslocamento do pico para temperaturas mais altas é uma conseqüência do aumento da rearmadilhamento, que tem lugar devido ao aumento de  $b$  e a diminuição de  $n_0/N$ .
- (b) O fator de forma  $A$  da curva de emissão é influenciado quase só pela variação de  $b$  e é independente de  $n_0/N$  (dose). A Tabela 4.1 dá os valores de  $T_m$  e  $A$  para valores diferentes de  $b$  e  $n_0/N$ . Os valores de  $s'' = s(n_0/N)^{b-1}$  também estão incluídos na Tabela 4.1. Vê-se, então, que se  $s''$  e mantido fixo,  $T_m$  também não varia muito mesmo que  $b$  varia. Na realidade isto acontece para  $n_0/N=1$ , quando  $s''=s$ . Em outras palavras, no material irradiado com uma dose de saturação,  $T_m$

não varia para valores diferentes de  $b$  (desde que  $E$  e  $s$  sejam fixos). Pode-se, no entanto, produzir picos TL com  $T_m$  quase constante para doses não saturantes, isto é,  $n_0/N < 1$ , selecionando valores individuais de  $s$  e  $b$  tais que, a quantidade  $s(n_0/N)^{b-1}$  é igual a uma constante. Isto, por outro lado, prejudicaria as informações de  $s$ ,  $b$  e  $n_0/N$  individualmente.

Tabela 4.1 Valores de  $s''$ ,  $T_m$  e  $A$  para vários valores de  $\frac{n_0}{N}$  e  $b$  obtidos dos cálculos utilizados para as curvas de emissão da Figura 4.5.

$b \backslash \frac{n_0}{N}$	1			$10^{-2}$			$10^{-4}$		
	$s''(s^{-1})$	$T_m(K)$	$A$	$s''(s^{-1})$	$T_m(K)$	$A$	$s''(s^{-1})$	$T_m(K)$	$A$
1.01	$10^{12}$	384.50	0.393	$10^{11.98}$	385.1	0.392	$10^{11.96}$	385.6	0.394
1.25	$10^{12}$	384.34	0.436	$10^{11.5}$	398.6	0.435	$10^{11}$	413.9	0.436
1.5	$10^{12}$	384.18	0.472	$10^{11}$	413.6	0.475	$10^{10}$	447.8	0.477
1.75	$10^{12}$	383.96	0.503	$10^{10.5}$	429.8	0.505	$10^9$	487.6	0.510
2.0	$10^{12}$	383.86	0.531	$10^{10}$	447.3	0.535	$10^8$	534.6	0.541
2.5	$10^{12}$	383.48	0.575	$10^9$	486.6	0.583	$10^6$	660.1	0.596

#### 4.2.3 - Conseqüências de $b \neq 1$ nas aplicações dosimétricas de materiais TL

Como se vê na Figura 4.5, há deslocamento dos picos TL de cinética de ordem diferente de um ( $b \neq 1$ ) com a dose ( $n_0/N$ ). Essa é uma propriedade indesejável para dosimetria, particularmente se houver vários picos superpostos, cada um com valor diferente de  $b$ . Nesses casos, a forma da curva de emissão toda pode variar com a dose, o que complica a relação dose-intensidade.

Outra propriedade de picos de ordem  $b \neq 1$ , segundo o modelo COG, é o fato de que a intensidade do pico TL cresce supralinearmente com a dose. Isto porque os picos TL alargam-se devido ao aumento de rearmadilhamento com o diminuir de  $n_0/N$ . A área debaixo do pico, entretanto, tem uma relação linear com a dose no modelo usado. A relação entre a intensidade  $I$  do pico TL e a ocupação  $n_0/N$  é, então:

$$I = \left( \frac{n_0}{N} \right)^x \quad (4.14)$$

antes de entrarem em saturação. O valor de  $x$  depende de  $b$ . A Tabela 4.2 mostra os valores de  $x$  correspondentes a diferentes valores de  $b$  nas curvas de emissão da Figura 4.5. Para  $b=2$ ,  $x=1,07$ , que concorda com o  $x=1,08$  de Chen *et al.* (1983).

Tabela 4.2 Valores do crescimento exponencial  $x$  para diferentes valores de  $b$  para as curvas de emissão do modelo COG.

b	1,01	1,25	1,5	1,75	2,0	2,5
x	1,001	1,016	1,032	1,05	1,07	1,14

#### 4.2.4 - Aplicabilidade do modelo COG

Os resultados apresentados acima indicam que, no modelo COG, um pico TL pode ser descrito por valores fixos de  $b$  e  $s''$  independentemente de  $n_0/N$ . Entretanto, o pico se desloca com a variação de  $n_0/N$  quando  $b \neq 1$ . Esse deslocamento é uma consequência da variação no valor de  $s''$ ,  $s''$  pode ser chamado de fator pré-exponencial efetivo; sua unidade sendo  $s^{-1}$  sua influência nas curvas de emissão é a mesma que a do fator de frequência  $s$  do modelo de Randall e Wilkins.

O valor de  $s''$ , em um pico TL experimentalmente obtido, pode ser determinado usando a seguinte expressão de Chen (1969b):

$$s'' = \frac{\beta E \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right)}{kT_m^2 \left[1 + (b-1) \left(\frac{2kT_m}{E}\right)\right]} \quad (4.15)$$

No presente caso,  $s'' = s \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1}$ . Sendo dependente de  $n_0/N$ , o valor de  $s''$ , determinado para uma dose não especificada, é de pouca utilidade. Quando, porém,  $n_0/N=1$ ,  $s''$  torna-se igual a  $s$ . Assim, segundo o tratamento de COG analisado aqui, a medida do assim chamado fator pré-exponencial deveria ser efetuada dando à amostra uma dose de saturação de frequência  $s$ .

Ao irradiar a amostra com a dose de saturação, é necessário estar atento, pois, uma dose excessiva pode alterar os característicos normais do material.

Em diversos cristais, que têm sido estudados, com  $b \neq 1$ , não tem sido observado deslocamento de  $T_m$  com a variação da dose. Podem ser citados alguns exemplos como LiF:Mg,Ti [Kathuria e Sunta (1979), Satinger *et al.* (1996)], calcita (Tatumi *et al.* (1989) e CaSO<sub>4</sub>:Dy [Azorin e Gutierrez(1986), Sirivastava e Supe (1980)]. Pode haver outros exemplos.

Esse comportamento de  $T_m$  diverge totalmente do que é esperado no modelo COG, no qual como vimos há um deslocamento sistemático de  $t_m$  com  $n_0/N$ .



Insto significa que, nem o modelo fisicamente significativo com UAUC, nem o de COG de May e Partridge são capazes de descrever a curva de emissão real, no que se refere à forma e à temperatura do pico TL.

É prática comum dos pesquisadores ajustarem suas curvas de emissão TL, primeiro com a equação de Randall e Wilkins, se não conseguir, tentar a de Garlick e Gibson. Como já foi mencionado, se nenhuma delas ajustar a curva experimental, tenta-se a de ordem geral. Isto se deve ao fato de essa maneira de analisar as curvas experimentais, embora de certo modo trabalhosa, é "fácil", pois, os parâmetros envolvidos são a energia de ativação  $E$  e o fator pré-exponencial  $s$ ; a taxa de aquecimento é fixada pelo experimentador e as posições dos picos são dados experimentais.

No entanto, mesmo no modelo mais simples, descrito na 2.2, descreve-se a TL com equações diferenciais que contêm seis parâmetros que são: a energia de ativação  $E$ , a frequência de escape  $s$ , a concentração total de armadilhas  $N$ , a concentração inicial de armadilhas preenchidas  $n_0$  e a secção de choque de captura e de recombinação  $\sigma_t$  e  $\sigma_r$ , respectivamente. A implicação do ajuste das curvas TL sobre alguns parâmetros no modelo de cinética de ordem geral será analisada, em seguida, utilizando o modelo UAUC, descrito na secção 2.2.

As curvas de emissão TL foram calculadas numericamente usando o método de Runge-Kutta, utilizando as equações (2.1) – (2.4), admitindo as condições de quase-equilíbrio, que são  $\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|$ , e  $n_c \ll n$ , obtendo-se a expressão, deduzida na secção 2.2:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{A_m n^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{[(N-n)A_n + nA_m]} = \frac{n^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{[(1-R)n + NR]} \quad (2.6)$$

onde  $R = \frac{A_n}{A_m} = \frac{\sigma_t}{\sigma_r}$ .

Foram efetuados cálculos resolvendo numericamente as equações (2.1) a (2.4) para valores de  $n_0/N$  e para  $R = A_n/A_m = 0, 10^{-6}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-1}, 0,5, 1, 2$  e 10. Além disso, foram tomados  $E=1$  eV,  $s=10^{12}s^{-1}$ ,  $N=10^{12}m^{-3}$  e  $\beta=1Ks^{-1}$ .

A Figura 4.7 mostra o resultado desses cálculos. Vê-se que para  $b=1$  e  $b=2$ ,  $A$  é praticamente constante, mas, depende de  $n_0/N$  para outros valores de  $b$ . As curvas 1,2,..., 11 se referem aos valores de  $R$ .

A Figura 4.6 apresenta as curvas de emissão para os mesmos valores dos parâmetros  $E$ ,  $s$ ,  $N$  e  $\beta$  da Figura 4.7.

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 têm-se os valores da temperatura máxima e fator de forma para vários valores de  $R$  e de  $n_0/N$ . O fator de forma  $A$  é tradicionalmente usado para achar o valor de  $b$ . Fica, então, evidente da Figura 4.7 que  $b$  também varia com  $n_0/N$ .

Para esses cálculos não foram consideradas as dependências com a temperatura de  $s$ ,  $A_n$  e  $A_m$  porque sua influencia é insignificante e não é de importância para o presente estudo. Os resultados são mostrados na Figura 4.6:

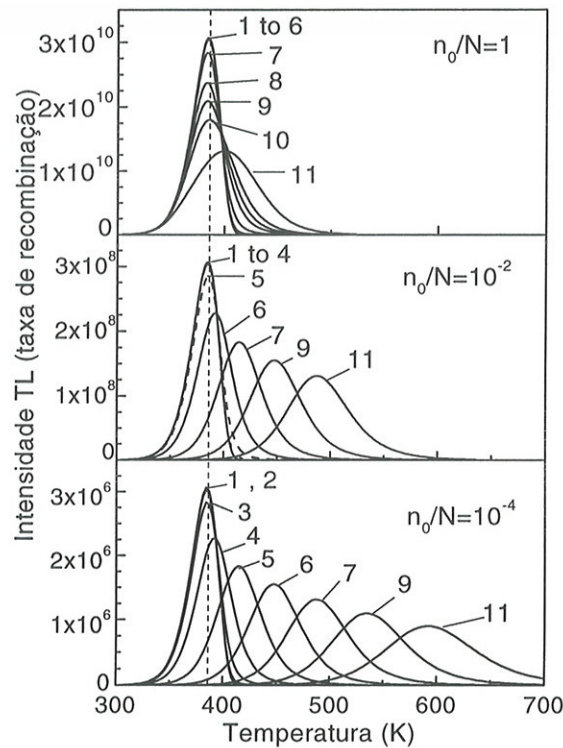


Figura 4.6 Curvas típicas de emissão mostrando sua variação com  $R$  e  $n_0/N$ . Os parâmetros usados são:  $E=1$  eV,  $s=10^{12}$  s $^{-1}$ ,  $N=10^{12}$  cm $^{-3}$  e  $\beta=1$  Ks $^{-1}$ . As curvas 1 – 11 são para  $R=0, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5, 1, 2$  e  $10$ , respectivamente. A curva de emissão de  $R=0$  se aplica ao modelo de Randall- Wilkins.

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 têm-se os valores da temperatura máxima e o fator de forma  $A$  para vários valores de  $R$  e  $n_0/N$ , onde  $A$  é o cociente da metade da área do lado direito do pico e a área total do pico.

#### 4.2.5 - Fator de forma e sua dependência com a razão $R=A_n/A_m$ e $b$

A Figura 4.7 mostra gráficos de  $A$  em função de  $n_0/N$  para vários valores de  $R$ . Enquanto que o fator de forma  $A$  é tradicionalmente usada para achar um valor de  $b$ , a



Figura 4.8 dá curvas de  $A$  em função de  $R$  e  $b$ , obtidas para diferentes valores de  $E$  e  $s$ , com o objetivo de ver a variação de  $A$  com as desses 2 parâmetros.

Tabela 4.3 Mostra os valores dos parâmetros ajustados das curvas TL achadas pela abordagem geral (AG), mostradas na Figura 4.6. As colunas (2) e (3) mostram os valores de  $T_m$  e  $A$  dos picos para vários valores de  $R$  para três valores diferentes de  $n_o/N$ . As colunas (4) - (7) dão os valores ajustados de  $E$ ,  $n_o$ ,  $s'$  e  $b$  com seus erros de ajuste entre parêntesis. A coluna (8) mostra por completo o desvio dos picos ajustados dos picos da abordagem geral. Os valores de entrada de  $E$ ,  $s$  e  $N$  da abordagem geral são mostradas na legenda da Figura 4.6.

i) $n_o/N=1$							
$R$	$T_m$ (K)	$A$	$E$ (% dE) (eV)	$n_o$ (%dn) ( $cm^{-3}$ )	$s'$ (%ds)	$b$ (%db)	<Dev>%
$10^{-6}$	384,5	0,392	1,000 (0,042)	$9,99 \times 10^{11}$ (0,02)	$9,69 \times 10^{11}$ (0,93)	1,001 (0,064)	0,311
$10^{-5}$	384,5	0,392	1,000 (0,035)	$9,99 \times 10^{11}$ (0,28)	$9,69 \times 10^{11}$ (5,28)	1,001 (0,000)	0,304
$10^{-4}$	384,5	0,392	1,000 (0,033)	$9,99 \times 10^{11}$ (0,29)	$9,69 \times 10^{11}$ (5,51)	1,001 (0,000)	0,288
$10^{-3}$	384,5	0,392	0,999 (0,051)	$1 \times 10^{12}$ (0,02)	$9,79 \times 10^{11}$ (1,07)	1,000 (0,076)	0,360
$10^{-2}$	384,4	0,397	1,014 (0,207)	$9,94 \times 10^{11}$ (0,08)	$5,43 \times 10^{11}$ (4,74)	1,038 (0,322)	1,482
$10^{-1}$	383,8	0,433	1,065 (0,577)	$9,84 \times 10^{11}$ (0,23)	$2,43 \times 10^9$ (16,75)	1,295 (0,874)	3,820
1.0	383,8	0,531	1,001 (0,031)	$1,00 \times 10^{12}$ (0,30)	1,00 (0,30)	2,001 (0,020)	0,296
2.0	385,8	0,549	0,892 (0,327)	$1,01 \times 10^{12}$ (0,15)	$2,05 \times 10^{-3}$ (9,86)	2,094 (0,290)	2,629

ii) $n_o/N=10^{-2}$							
$R$	$T_m$ (K)	$A$	$E$ (% dE) (eV)	$n_o$ (%dn) ( $cm^{-3}$ )	$s'$ (%ds)	$b$ (%db)	<Dev>%
$10^{-6}$	384,5	0,392	1,000 (0,032)	$1 \times 10^{10}$ (0,01)	$9,79 \times 10^{11}$ (0,55)	1,000 (0,048)	0,231
$10^{-5}$	384,5	0,392	1,000 (0,045)	$9,99 \times 10^9$ (0,02)	$9,69 \times 10^{11}$ (0,79)	1,001 (0,068)	0,332
$10^{-4}$	384,5	0,398	1,013 (0,202)	$9,94 \times 10^9$ (0,08)	$6,50 \times 10^{11}$ (3,79)	1,037 (0,305)	1,497
$10^{-3}$	384,9	0,432	1,064 (0,566)	$9,84 \times 10^9$ (0,22)	$1,25 \times 10^{10}$ (12,52)	1,277 (0,861)	3,751
$10^{-2}$	391,6	0,501	1,061 (0,315)	$9,90 \times 10^9$ (0,12)	$5,00 \times 10^4$ (10,59)	1,785 (0,438)	2,485
$10^{-1}$	414,3	0,529	1,010 (0,059)	$9,99 \times 10^9$ (0,02)	$2,16 \times 10^1$ (2,01)	1,976 (0,072)	0,434
1.0	447,3	0,535	1,000 (0,036)	$1 \times 10^{10}$ (0,01)	0,989 (1,59)	2,001 (0,051)	0,315
2.0	458,6	0,535	1,000 (0,027)	$1 \times 10^{10}$ (0,01)	0,477 (0,20)	2,002 (0,015)	0,323

iii) $n_o/N=10^{-4}$							
$R$	$T_m$ (K)	$A$	$E$ (% dE) (eV)	$n_o$ (%dn) ( $cm^{-3}$ )	$s'$ (%ds)	$b$ (%db)	<Dev>%
$10^{-6}$	384,5	0,398	1,013 (0,170)	$9,94 \times 10^7$ (0,07)	$7,70 \times 10^{11}$ (2,79)	1,037 (0,264)	1,761
$10^{-5}$	385,0	0,430	1,064 (0,472)	$9,84 \times 10^7$ (0,19)	$4,50 \times 10^{10}$ (8,39)	1,276 (0,717)	4,451
$10^{-4}$	391,7	0,500	1,062 (0,325)	$9,90 \times 10^7$ (0,13)	$1,91 \times 10^6$ (8,43)	1,786 (0,499)	2,523
$10^{-3}$	414,4	0,528	1,011 (0,070)	$9,99 \times 10^7$ (0,03)	$2,03 \times 10^3$ (1,95)	1,975 (0,100)	0,455
$10^{-2}$	447,5	0,534	1,000 (0,032)	$1,00 \times 10^8$ (0,01)	$1,08 \times 10^2$ (0,88)	1,996 (0,042)	0,312
$10^{-1}$	487,3	0,537	1,000 (0,029)	$1,00 \times 10^8$ (0,01)	$1,02 \times 10^1$ (0,65)	1,999 (0,032)	0,347
1.0	534,6	0,541	1,000 (0,022)	$1,00 \times 10^8$ (0,01)	0,987 (0,15)	2,001 (0,015)	0,350
2.0	550,7	0,541	1,000 (0,019)	$1,00 \times 10^8$ (0,01)	0,502 (0,00)	2,000 (0,011)	0,307



Tabela 4.4 Como na Tabela 4.3, com exceção de dois picos de cinética de ordem geral que são ajustados aos picos do modelo de abordagem geral. Os dados no da linha superior pertencem aos picos do modelo de abordagem geral onde dois picos são ajustados com o modelo de cinética de ordem geral (mostrados como picos No. 1 e 2). Os valores de  $T_m$  e A dos picos ajustados também são mostrados nesta tabela.

i) $n_0/N=1$ , $R=10^{-1}$ , $T_m=383,8$ K, $A=0,433$							
Pc No	$T_m$ (K)	A	$E$ (% dE) (eV)	$n_o$ (%dn) ( $\text{cm}^{-3}$ )	$s'$ (%ds)	$b$ (%db)	<Dev>%
1	381	0,407	1,006 (0,102)	$7,44 \times 10^{11}$ (0,24)	$7,42 \times 10^{11}$ (2,79)	1,114 (0,264)	0,288
2	391	0,519	1,780 (0,568)	$2,55 \times 10^{11}$ (0,68)	$5,15 \times 10^8$ (15,42)	2,172 (0,620)	

ii) $n_0/N=10^{-2}$ , $R=10^{-3}$ , $T_m=384,9$ K, $A=0,432$							
Pc No	$T_m$ (K)	A	$E$ (% dE) (eV)	$n_o$ (%dn) ( $\text{cm}^{-3}$ )	$s'$ (%ds)	$b$ (%db)	<Dev>%
1	382	0,418	1,003 (0,104)	$7,55 \times 10^9$ (0,25)	$1,19 \times 10^{11}$ (5,17)	1,106 (0,202)	0,255
2	392	0,515	1,755 (0,578)	$2,44 \times 10^9$ (0,08)	$7,65 \times 10^{10}$ (18,62)	2,152 (0,540)	

iii) $n_0/N=10^{-4}$ , $R=10^{-5}$ , $T_m=385$ K, $A=0,430$							
Pc No	$T_m$ (K)	A	$E$ (% dE) (eV)	$n_o$ (%dn) ( $\text{cm}^{-3}$ )	$s'$ (%ds)	$b$ (%db)	<Dev>%
1	382	0,419	1,005 (0,089)	$7,59 \times 10^7$ (0,26)	$1,72 \times 10^{11}$ (4,13)	1,116 (0,206)	0,349
2	391	0,552	1,802 (0,461)	$2,40 \times 10^7$ (0,81)	$2,35 \times 10^{13}$ (15,68)	2,212 (0,534)	

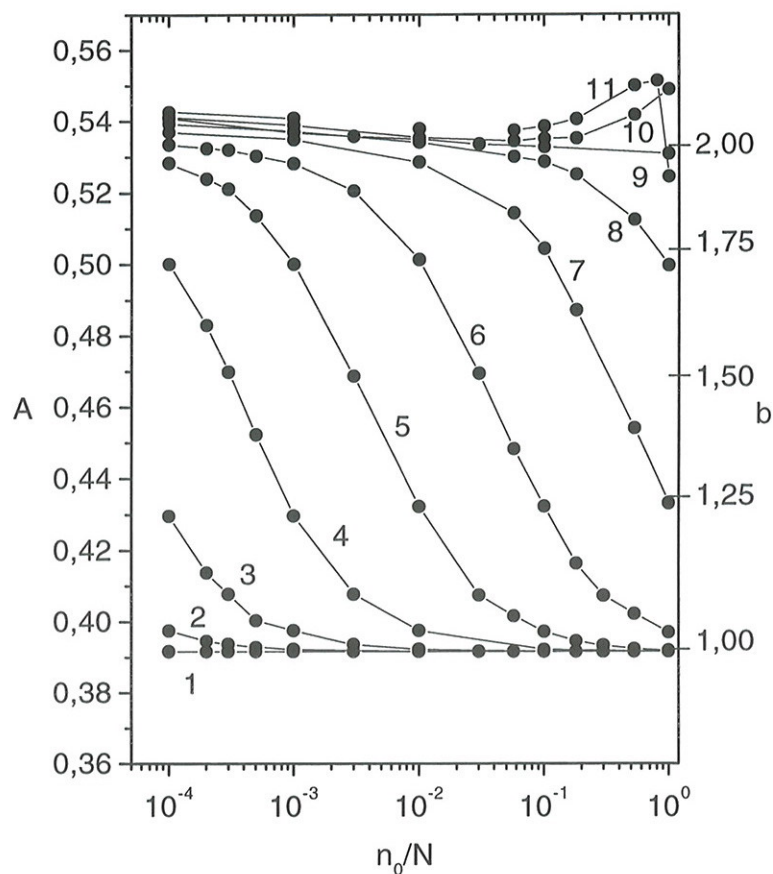


Figura 4.7 Fator de forma  $A$  em função de  $n_0/N$  para os valores de  $R$ . As curvas 1 –11 são para  $R=0, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5; 1,0; 2,0$  e  $10$  respectivamente. Sobre a escala das ordenadas do lado direito são marcados os valores de  $b$  derivados de curva de  $A$  versus  $b$  da Figura 4.8(a). Os valores dos parâmetros utilizados são as mesmas da Figura 4.6.

A Figura 4.8(a) mostra que essa dependência com  $E$  é desprezível para  $E=0,8 - 2,2$  eV quando  $s$  é mantido constante. A dependência de  $A$  com  $s$ , Figura 4.8(b), quando  $s$  varia na faixa de  $10^8 - 10^{20} \text{ s}^{-1}$  e  $E$  é mantida constante, está dentro de  $\pm 1,5\%$ . Estas variações são aplicáveis também a  $A$  versus  $R$  e  $b$  igualmente. Geralmente o efeito de mudanças em  $E$  e  $s$  estão dentro do  $\pm 1,5\%$ . A Figura 4.9 é um gráfico derivado das curvas 2 e 2' da Figura 4.8(b).

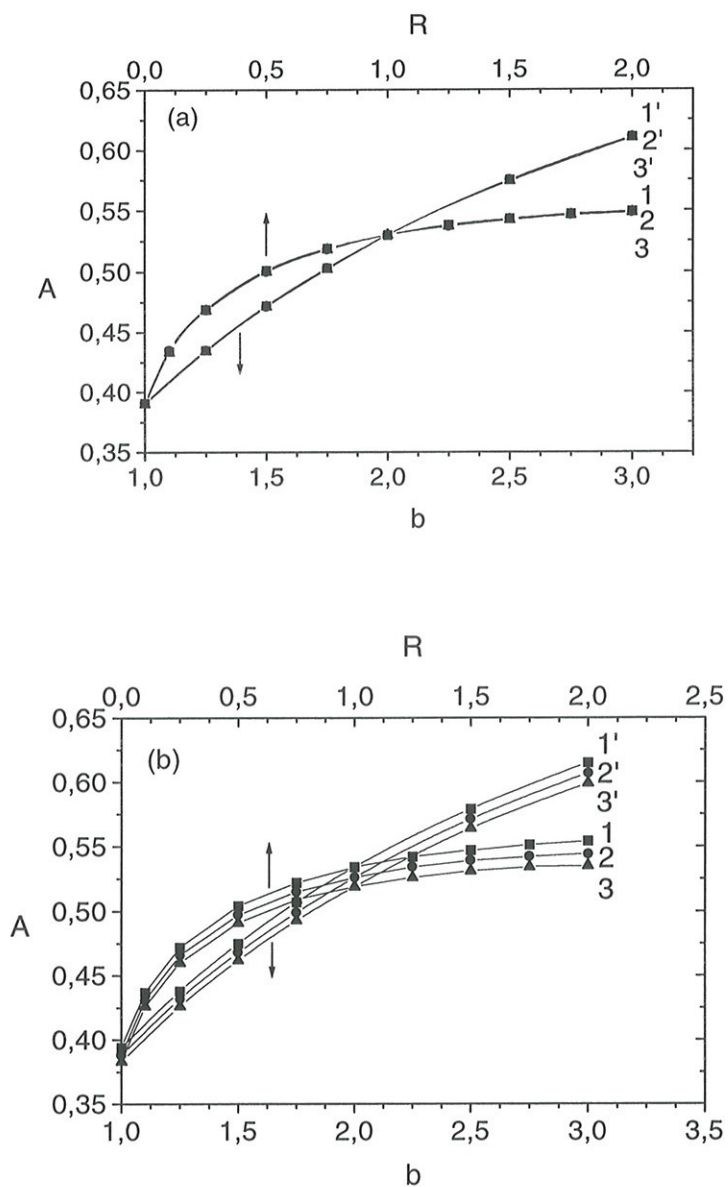


Figura 4.8 Mostra a dependência de  $A$  com  $R$  e  $b$ . (a) quando  $E$  varia e  $s$ , não; (b) quando  $s$  varia e  $E$ , não. As curvas 1, 2 e 3 correspondem a  $A$  versus  $R$  e as curvas 1', 2' e 3' a  $A$  versus  $s$ . Supõe-se que a ocupação das armadilhas é  $n_0/N=1$ . Na Figura 4.8(b) as curvas (1,1'), (2,2') e (3,3'), que coincidem dentro de 0,5%, são para  $E=1,75$  eV e  $s=10^{10}$ ,  $10^{14}$  e  $10^{20}$  s<sup>-1</sup>, respectivamente. O valor de  $s$  é o fator de frequência nas curvas de  $A$  versus  $R$ . Nas curvas de  $A$  versus  $b$ ,  $s=s'n_0^{b-1}$ .



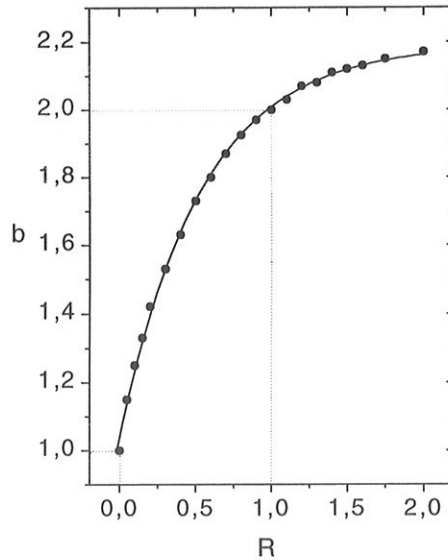


Figura 4.9 Uma relação gráfica entre  $b$  e  $R$  sob a condição de  $n_0/N=1$ . Os parâmetros usados são iguais aos da Figura 4.6.

#### 4.2.6 - Ajuste dos picos TL no modelo COG

As curvas da Figura 4.6 foram ajustadas no modelo de COG, usando o método de ajuste por mínimos quadrados. A Tabela 4.3 dá os valores de  $E$ ,  $n_0$ ,  $s'$  e  $b$  com os erros de ajuste. O erro de ajuste está baseado na curvatura de  $\chi^2$ , em torno do mínimo. O programa admite que, no mínimo,  $\chi^2$  pode ser expresso como uma função quadrática dos parâmetros. Os valores ajustados de  $E$  concordam razoavelmente bem com o valor de entrada, na maioria dos casos, usado nos cálculos o modelo de AG (abordagem generalizada) onde são utilizados os parâmetros básicos dos centros de defeitos como são, as suas secções de choque de captura e de recombinação (Dussel e Bube, 1967; Saunders, 1969). Entretanto, eles se desviam, de modo conspícuo, até cerca de 6,5% para certas combinações de  $R$  e  $n_0/N$ . Isto se reflete, de fato, no valor de erro em porcentagem de todos os três parâmetros e, no desvio médio da curva de emissão toda ajustada, na última coluna da Tabela 4.3. O desvio é grande quando a razão  $R/(n_0/N)$  está entre  $10^{-2}$  e 1. Vale notar que, nesse intervalo, o pico muda sua natureza de aproximadamente primeira ordem a perto de segunda ordem e, o valor de  $b$  varia acentuadamente com a variação de  $n_0/N$  (Figura 4.7). O valor elevado do desvio mostra que o modelo COG não é adequado para a intensidade TL computada nesse intervalo. Embora seja contrário aos fatos do caso, o desvio pode ser reduzido, ajustando num

pico extra. Como um exemplo, os resultados do ajuste COG de dois picos de três casos típicos de  $R/(n_0/N)=10^{-1}$  são listados na Tabela 4.4. Um dos picos ajustados aproxima-se da primeira ordem e o outro da segunda. A Figura 4.10 mostra um exemplo típico de melhor ajuste de um e de dois picos. Os exemplos do melhor ajuste do pico duplo mostram que a precisão do ajuste pode nem sempre representar a imagem verdadeira do processo de cinética subjacente para uma dada curva de emissão.

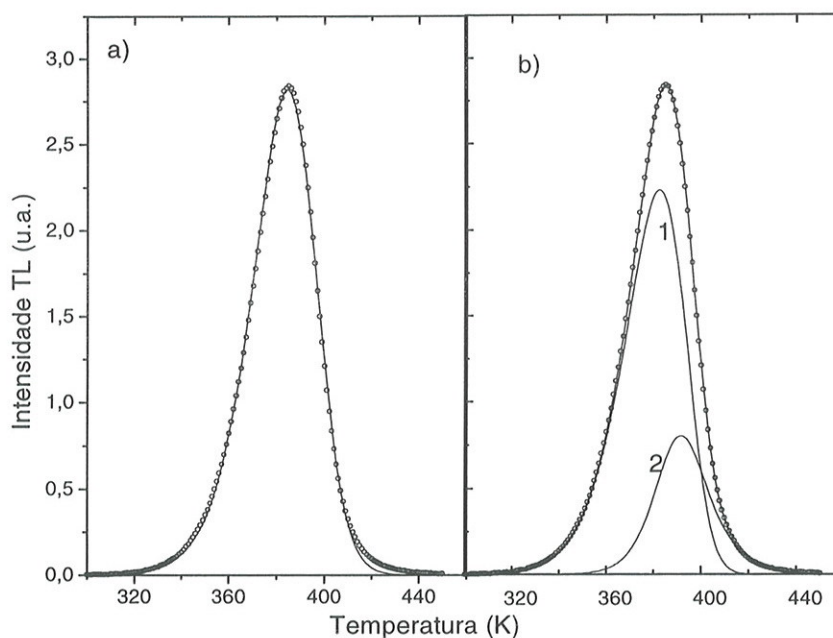


Figura 4.10 Ajuste computadorizado do pico TL do modelo AG de  $R=10^{-3}$  e  $n_0/N=10^{-2}$ : (a) o melhor ajuste de um só pico e (b) os dois picos (picos 1 e 2). Os círculos são os dados e as linhas são os ajustes. Em (b) a soma dos picos 1 e 2 coincide aproximadamente com os pontos de dados. Em (a) a diferença entre os dados e o ajuste está claramente visível sobre o pico máximo e no início e no fim dos picos. Os valores dos parâmetros melhor ajustados de ajuste dos dois picos deste caso são dados na Tabela 4.4 parte (ii).

#### 4.2.7 - Discussões

(a) Variação na temperatura  $T_m$  do pico e no fator  $A$  de forma

A Figura 4.6 e as Tabelas 4.3 e 4.4 mostram que o pico TL se desloca para temperaturas mais altas e, em geral, se alarga, isto é,  $A$  aumenta, à medida que a dose ( $n_0/N$ ) decresce enquanto  $R$  aumenta. O valor mais baixo de  $T_m$  se dá para  $R=0$  e para  $n_0/N=1$ , que é a dose de saturação. Para  $R=0$  e  $R \ll n_0/N$  não há efeito da dose sobre  $T_m$  e todos os picos TL coincidem com o de  $R=0$ . As variações, tanto em  $T_m$  como em  $A$ ,

são conseqüências de um aumento progressivo no re-armadilhamento com  $n_0/N$  decrescente e  $R$  crescente.

(b) Relação entre  $R$ ,  $b$  e  $s$

Baseado nos resultados apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7 e a Tabela 4.3 e 4.4, o comportamento da curva de emissão pode ser dividido em três categorias:

- (i) quando  $R \rightarrow 0$ ,  $T_m$  e  $A$  permanecem fixos para todos os valores de  $n_0/N$ ,
- (ii) quando  $R \geq 1$ ,  $T_m$  varia com  $n_0/N$  mas  $A$  mantém-se praticamente inalterado para todos os valores de  $n_0/N$ ,
- (iii) quando  $0 < R < 1$ , tanto  $T_m$  como  $A$  variam com  $n_0/N$ .

Esses característicos da curva de emissão no modelo AG tem os seguintes paralelos no modelo COG. Aqueles que se ajustam à cinética de primeira ordem,  $b=1$ , pertencem à categoria (i). Seria ideal se, de acordo com a equação (2.6),  $R$  fosse igual a zero para obter  $b=1$ , mas  $R$  não pode ser nulo, pois, isto significaria  $\sigma_i=0$ , o que, por sua vez, daria  $s=0$  e,  $s=0$  significa que o portador de carga está em repouso absoluto e nenhuma termoluminescência teria lugar. Assim,  $R$  tem que assumir algum valor finito não nulo. Esse valor de  $R$  pode-se ter idéia da Figura 4.7. Pode ser visto que para se ter  $A \approx 0,4$  (que significa  $b \approx 1$ ), o intervalo útil de  $R$  depende de  $n_0/N$ . O gráfico de  $A$  vs.  $n_0/N$  para a condição  $0 < R < 1$ , mostra que, se a TL mínima detectável aparece em uma dose que corresponde a certa concentração de armadilhas  $n_0/N$ , então o pico TL satisfaria  $b=1$  em todas as doses se  $R < 10^{-2} n_0/N$ , supondo que as armadilhas são preenchidas linearmente com a dose. Esse é o critério para o modelo usado neste trabalho. No entanto, se o modelo é modificado ao incluir APTD, o comportamento de  $b=1$  pode ser obtido sem exigir que  $R \rightarrow 0$ . De fato, isto parece ser uma razão mais provável pela predominância de a cinética ser de primeira ordem na natureza do que simplesmente  $R \rightarrow 0$ .

A segunda categoria do comportamento de curva de emissão concorda com  $b=2$ . Pode-se notar que todos os valores de  $R \geq 1$  levam a aproximadamente mesmo valor de  $A$  (ver Figura 4.7). Esse valor de  $A$  corresponde a  $b=2$ . Um valor estacionário de  $A$  para todos os valores de  $R \geq 1$  (ver também a Figura 4.8(a) e (b), curvas 1 – 3) parece mostrar que  $b > 2$ , fato que pode não ser relevante no contexto do modelo de AG. A Figura 4.8 é instrutiva em relação ao significado dos valores de  $b$  dentro do modelo de AG. Pode-se ver que, nas curvas de  $A$  vs.  $R$ ,  $A$  atinge um plateau em  $R \sim 1$ , enquanto que  $A$  continua subindo com  $b$  nas curvas de  $A$  vs.  $b$ . A subida do valor de  $A$  depois de  $b$  ter atingido um



valor igual a cerca de 2 em  $R \cong 1$ , torna-se sem sentido físico no modelo AG. Em base a esse comportamento de  $A$  vs.  $R$ , é razoável que não haja praticamente casos experimentais em que um valor de  $b$  tenha sido observado maior do que 2. Por outro lado, casos de  $b \cong 2$  são bastante comuns. Outro ponto de importância prática nas curvas de emissão, que satisfazem  $b \cong 2$ , é o fato de que  $T_m$  deve variar com a dose teste. Se, de fato, isto acontece com amostras experimentais será discutido mais adiante para todos os casos de  $b \neq 1$ .

A terceira categoria do comportamento da curva de emissão, a saber, os casos de  $0 < R < 1$ , são de uma importância grande em relação à cinética de ordem geral. Pode-se ver na Figura 4.7 que, quando  $n_0/N$  está dentro de cerca de uma ordem de grandeza de  $R$ , a ordem da cinética fracional,  $1 < b < 2$ , prevalece. Quando  $n_0/N$  está na região de valores altos, o valor de  $b$  torna-se mais próximo da primeira ordem e, quando está na região de valores baixos,  $b$  aproxima-se de 2. A Figura 4.7 mostra que todas as curvas de  $A$  em função de  $n_0/N$  converge para um valor limite de  $A$ , a medida que  $n_0/N$  decresce, desde que  $0 < R < 1$ . Esse valor de  $A$  corresponde a  $b \cong 2$ . isto significa que, para doses baixas, todos os valores não nulos de  $R$  levam a  $b=2$ . Entende-se esse resultado da expressão (2.6) da secção 2.2, a qual sob a condição  $n \ll N$  e  $n/N \ll A_r/A_m$  ( $=R$ ) reduz-se a uma expressão de segunda ordem ( $b=2$ ), a saber:

$$I = \frac{n^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{NR} \quad (4.16)$$

Assim, nos casos de  $0 < R < 1$ ,  $b$  torna-se dependente do número de ocupação das armadilhas. Em outras palavras, estritamente falando, a ordem de cinética estaria variando, também, durante o aquecimento na leitura TL. Nesse sentido, o valor de  $b$  que se pode obter para um dado valor inicial de  $n_0/N$  é uma espécie de um valor efetivo. Outro parâmetro ajustado, que é fortemente influenciado pela ocupação das armadilhas, quando  $0 < R < 1$ , é  $s'$ . Na Figura 4.11,  $b$  e  $s'$  são apresentados como funções de  $n_0/N$  para valores típicos de  $R$ . Enquanto  $b$  aumenta,  $s'$  decresce com  $n_0/N$  decrescente. No caso de  $s'$ , vale observar que este parâmetro varia não só quantitativamente, mas, também em suas unidades com variações em  $n_0/N$ . A variação em unidades é coincidente com a variação do valor de  $b$ . Por exemplo, pode ser visto das curvas 3 e 3' na Figura 4.11 que para  $n_0/N=1$ ,  $s' \cong s$  ( $\text{seg}^{-1}$ ) e  $b \cong 2$  (ver também a equação 4.16, usando os valores de  $s$  e  $N$  como na Figura 4.6). No meio do intervalo de  $n_0/N$ , o valor de  $s'$  estaria entre  $s$  e  $s/NR$  e teria as unidades  $\text{cm}^{3x} \text{s}^{-1}$ , onde  $0 < x < 1$ . Isto mostra que

nenhum valor fixo de  $b$  e  $s'$  que são válidos para todas as doses pode ser atribuído a um pico TL se o parâmetro  $b$  for encontrado ter qualquer valor que não seja 1 ou 2 para todas as doses.

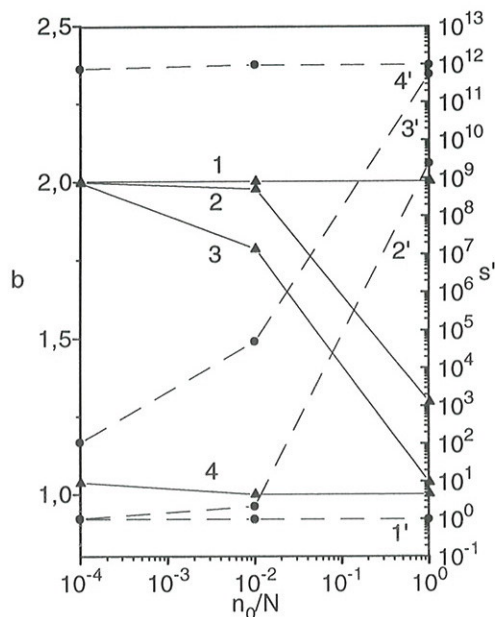


Figura 4.11 A variação de  $b$  e  $s'$  com a variação de  $n_0/N$  para valores típicos de  $R$ . As curvas cheias são para  $b$  vs.  $n_0/N$  e as curvas tracejadas para  $s'$  vs.  $n_0/N$ . As curvas (1,1'), (2,2'), (3,3') e (4,4') representa  $R = 1, 10^{-1}, 10^{-2}$  e  $10^{-6}$ , respectivamente.

Da discussão acima acerca do comportamento dos picos TL, uma maneira simples de verificar a ordem de cinética consistiria em registrar o pico TL para várias doses, de preferência uma diferindo da outra por uma ordem de grandeza. Se  $T_m$  varia com a dose, significa que  $b \neq 1$ ; se  $A$  também varia, então  $b$  não é nem 1 e nem 2, mas, variaria entre 1 e 2, a medida que o numero de ocupação varia. May e Partridge (1964) encontraram que a termoluminescência de suas amostras de KCl tem  $b \approx 1,5$ . Eles, porem, não registraram curvas de emissão para diferentes doses. Para explicar teoricamente seu resultado, propuseram tentativamente que as armadilhas continham dois portadores de carga, que são excitados simultaneamente à BC. De modo semelhante ao presente modelo, eles usaram um esquema de dois níveis com QE satisfeito. Para obter  $b=1,5$ , o modelo de May e Partridge requer as condições  $n \ll N$  e  $A_n \exp(-E/kT)/nA_m \gg 1$ . A ultima condição equivale efetivamente a  $A_n/A_m \gg 1$ . Por outro



lado, vê-se da Figura 4.7 que, sob uma delas ou ambas essas condições, isto é,  $n \ll N$  e/ou  $R=A_n/A_m > 1$ , o pico TL obedece a  $b=2$ , quando  $A \approx 0,54$  na Figura 4.7. Vê-se ainda dessa Figura 4.7 que, debaixo da condição  $0 < R < 1$ , pode resultar um valor de  $b=1,5$  de um número grande de combinações de  $R$  e  $n_0/N$ . De fato, a Figura 4.7 mostra que o modelo AG, como é usado neste trabalho, pode facilmente explicar todos os valores fracionários de  $b$  entre 1 e 2; veja, por exemplo o eixo das ordenadas do lado direito da Figura 4.7. De fato,  $1 < b \leq 2$  é a consequência natural do presente modelo de AG quando  $0 < R < 1$ .

(c) Significado físico dos parâmetros de  $b$  e  $s'$

Embora seja comum fazer o ajuste de picos TL experimentais ao modelo COG para determinar os parâmetros  $E$ ,  $b$  e  $s'$ , apesar de em muitos casos  $s' = s' n_0^{b-1}$  é determinado, ao invés de  $s'$ , somente  $E$  tem significado físico importante. Os parâmetros  $b$  e  $s'$  são meramente empíricos. Como foi descrito na seção anterior, as grandezas físicas que os determinam são  $A_n$ ,  $A_m$ ,  $N$ ,  $n_0$  e  $s$ .

Foi, ainda, demonstrado acima que, se o modelo empírico de cinética de ordem geral é reconciliado com o modelo AG, fisicamente significativo, os valores de  $s'$  e os valores não inteiros de  $b$ , que ficam entre 1 e 2, variariam com  $n_0/N$ , isto é, com a dose. Infelizmente, há uma escassez de informação experimental sobre a medida de  $b$  e  $s'$  para diferentes doses, embora vários casos com  $1 < b < 2$  tenham sido relatados. Kathuria e Sunta (1979) e Satinger *et al.* (1997), divulgaram, no entanto, valores não-inteiros de  $b$  para alguns picos TL de LiF:Mg,Ti, para diferentes doses.  $b$  foi determinado por um fator de forma e, também, pelo decaimento isotérmico do pico, depois de esvaziar os picos de temperaturas mais baixas. Esse resultado é conflitante com os resultados teóricos da Figura 4.7, em que  $b$  aparece variando com  $n_0/N$ , isto é, com a dose. Kathuria e Sunta (1979) encontraram, ainda, a posição do pico ( $T_m$ ) permanecendo invariável com a dose. Essa observação contradiz, também, os resultados teóricos (veja a Figura 4.6 e as Tabelas 4.3 e 4.4). Quando o método de ajuste de curva é aplicado à curva de emissão toda desse material, encontra-se,  $b=1$  como um resultado satisfatório. Assim, não só existe uma contradição entre a teoria e os experimentos, mas, também há uma divergência entre os resultados experimentais. Em vista dessa discussão, é aparente que a questão da cinética de ordem deve ser colocada dentro de uma perspectiva mais ampla do que, simplesmente, relacioná-la ao re-armadilhamento e recombinação.



A ordem de cinética  $b$  é, por assim dizer, um parâmetro macroscópico em todos fenômenos termicamente estimulados (Chen e Kirsh, 1981). Ele facilita a descrição do processo na forma matemática da equação:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s'n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Pode haver uma combinação de numerosos fatores microscópicos e macroscópicos, que levem a um valor efetivo dado de  $b$  para um dado fenômeno. Em TL,  $R$  é um desses fatores, a ocupação inicial de armadilhas  $n_0/N$  é outro. Outros processos podem ter lugar durante a preparação da amostra ou pode ocorrer concomitantemente com excitação térmica durante a fase de aquecimento. Por exemplo, os efeitos térmicos desempenham um papel importante na modificação dos centros de defeitos durante o recozimento pré-irradiação em LiF:Mg,Ti, como mostraram Taylor e Lilley (1982). Esse efeito pode acontecer durante o recozimento pós-irradiação (Yossian e Horowitz, 1995) e, mesmo, durante o aquecimento para a leitura (Lilley e McKeever, 1983). Há efeitos de impurezas que levam a valores diferentes de  $b$  em amostras diferentes do mesmo material (May e Partridge, 1964). O abafamento (quenching) térmico da luminescência pode ocorrer durante a leitura TL, alterando a forma do pico. O parâmetro  $b$  pode englobar todos esses efeitos. Há outras dificuldades teóricas e experimentais. Na maioria dos materiais TL, as curvas de emissão encerram vários picos. O isolamento do pico, ainda que seja o mais intenso deles, traz problema na determinação do fator de forma ou padrão de decaimento. Em muitos casos, nem é possível isolar os picos. O método de melhor ajuste é, muitas vezes, usado para curvas de emissão complexas, mas, mesmo esse método não está totalmente livre de ambigüidades. Contudo, não se pode superenfatizar que somente uma só medida não é suficiente. Qualquer determinação da ordem de cinética envolveria o registro de curvas de emissão para mais de uma dose. Isto ajudaria em compreender a parte desempenhada pelo rearmadilhamento na soma total de processos levando a um valor particular de  $b$  para uma dada amostra. Além disso, mais de um método deve ser usado antes de tirar uma conclusão.

(d) Uma alternativa à ordem de cinética

Segundo Lewandowski e McKeever (1991), qualquer tratamento de um processo de emissão TL, baseado numa ordem de cinética fixa, é duvidoso. O argumento contra

uma ordem de cinética fixa está baseado na premissa de que a razão da taxa de rearmadilhamento pelo da recombinação é variável durante a fase de aquecimento e a ordem de cinética variaria ao longo da curva de emissão. Sugeriram, então, que a ordem de cinética fosse substituída por uma função  $P(T)$  dependente de  $T$ :

$$P(T) = \frac{(N-n)A_n}{mA_m} \quad (4.17)$$

onde  $m$  é a concentração de centros de recombinação. Essa expressão leva em conta a variação de  $n$  e  $m$  com  $T$  que, por sua vez, afeta a razão entre a taxa de rearmadilhamento e a taxa de recombinação. Há, porém, situações em que um valor efetivo fixo da ordem de cinética é válido para todos os valores iniciais da ocupação de armadilhas, embora  $P(T)$  varie com  $T$ . Por exemplo, no modelo de Garlick e Gibson de cinética de segunda ordem, em que  $m=n$ ,  $P(T)$  varia de  $N/n_0=1$  a  $\infty$ , mas,  $b$  num valor fixo de 2. Pode, também, ser visto das Figuras 4.7 e 4.8 que, quando  $R \geq 1$ , o fator de forma  $A$  é aproximadamente independente do número de ocupação das armadilhas e, tem um valor correspondente a  $b=2$ . Além disso,  $b=2$  se torna válido, também, quando  $n_0/N < 0,1R$  nos casos em que  $0 < R < 1$ , como se vê na Figura 4.7. A objeção de Lewandoswky e McKeever contra uma ordem de cinética fixa para um dado pico TL numa amostra é, no entanto, legítima para a condição geral  $0 < R < 1$ , como foi já discutido na secção 4(b). De qualquer modo, em algumas situações no modelo à parte, ao fator  $b$  não pode sempre ser atribuído um significado físico. Tem sido, por isso, sugerido por Moharin e Kathuria (1983) que, ao invés de  $b$  deve ser determinado  $R$ , que é uma quantidade fisicamente significativa. A Figura 4.8 mostra que, como  $b$ ,  $R$  pode ser determinado do fator  $A$  da forma do pico. Pode ser visto da Figura 4.8 que  $A$  é aproximadamente independente de  $E$  e  $s$  e depende quase só de  $R$ . Os cálculos usando  $E$  no intervalo de 0,8 – 2,2 eV e  $s$  no de  $10^{10} - 10^{20} \text{ s}^{-1}$  mostram que a dependência de  $A$  com  $E$  está dentro de  $\pm 0,1\%$  e com  $s$ , de  $\pm 1,5\%$ . O comportamento de  $A$  em função de  $R$  é bastante similar ao de  $A$  em função de  $b$ . Há, porém, uma diferença visível entre os dois casos.  $A$  vs.  $b$  é válida para todas as doses, enquanto que a outra é dependente da dose, isto é, de  $n_0/N$  quando  $0 < R < 1$ , ver a Figura 4.7. A independência com a dose de  $A$  vs.  $b$  pode ser entendido do resultado de que  $A$  é independente de  $s$ , quando  $s' = sn_0^{b-1}$  na cinética de ordem geral (Chen, 1969b). Para a determinação de  $R$ ,  $A$  tem sido medido para um dado valor de  $n_0/N$ . devido à dependência de  $A$  com  $n_0/N$  em  $A$  vs.  $R$ . Uma maneira conveniente é, no entanto, medir  $A$  na dose de saturação  $n_0/N=1$ . As curvas de  $A$  vs.  $R$  na Figura 4.8 são para  $n_0/N=1$ . Contudo, deve tomar cuidado para não usar dose



excessivamente alta, além daquela que é necessária para produzir o máximo da intensidade máxima, porque a amostra pode sofrer danos de radiação, afetando o perfil da curva de emissão. Ademais, o pico TL deve ser “limpo” de quaisquer picos satélites, de modo que  $A$  possa ser medido com precisão. Na prática, pode haver dificuldades, pois, em muitos casos os vários picos se superpõem. Pode usar, nesses casos, o método de ajuste dos picos. O valor de  $R$  obtido desse modo está sujeito, porém, à aplicabilidade do modelo particular aqui usado. Como já foi comentado atrás, há dificuldades no uso de modelos para a análise de resultados experimentais.

#### 4.2.8 - Conclusões

A relação entre os parâmetros empíricos  $b$  e  $s'$  usados no modelo COG e os parâmetros físicos usados no modelo AG foram estudados. Foi mostrado que há uma correspondência entre o parâmetro de ordem de cinética  $b$  e a quantidade  $R$  fisicamente significativa quando  $b=1$  e  $b=2$ , que correspondem a  $R=0$  e  $R\geq 1$ , respectivamente. No entanto, para  $0 < R < 1$ , um pico TL deduzido do modelo AG parece obedecer a uma cinética de ordem com  $b$  próximo a 1 ou fracional entre 1 e 2 para valores médios a altos de dose e, muda para segunda ordem para doses baixas. Do mesmo modo,  $s'$  varia com a dose, mas, na direção oposta à de  $b$ . O parâmetro  $s'$  varia com a dose não só quantitativamente, mas, também em unidades. Assim, os valores fixos de  $b$  e  $s'$  para todas as doses, exceto quando  $b$  é igual a 1 ou 2, não são interpretáveis em termos de parâmetros físicos, dentro do quadro do modelo usado.

À luz dos dois tipos de modelos discutidos, AG (abordagem generalizada) e COG (cinética de ordem geral), as seguintes afirmações gerais podem ser enunciadas quanto à suas aplicabilidades às curvas de emissão experimentais.

- a) Quando a temperatura  $T_m$  e o fator  $A$  de forma do pico variam com a dose, o processo de emissão TL pode ser explicado usando o modelo AG com  $0 < R < 1$ . Isto pareceria ser um caso de ordem não-inteira no modelo de COG ( $1 < b < 2$ ) e aproximar-se-ia da segunda ordem ( $b \cong 2$ ) para doses baixas decrescentes, Figura 4.7. Se, entretanto, não houver a dependência de  $A$  com a dose, ou  $T_m$  é também, independente da dose, mesmo quando  $1 < b < 2$ , fatores adicionais a  $R$  e  $n_0/N$  pode ser que tenham que ser considerados, a fim de interpretar o processo de emissão, como já foi indicado anteriormente. Isto pode diferir de amostra a amostra. O modelo deve ser, também, modificado.



- b) Se só  $T_m$  varia com a dose, mas,  $A$  permanece mais ou menos constante,  $A \approx 0,52-0,54$  dependendo de  $E$  e  $s$ , isto significa que  $R \geq 1$  no modelo AG. Isto corresponde a  $b=2$  no modelo COG. Em todos os casos de  $b \neq 1$ , o valor de  $R$  pode ser determinado medindo  $A$  na dose de saturação. Isto oferece um meio de relacionar  $b$  com  $R$  para  $n_0/N=1$ . A Figura 4.9 mostra graficamente essa relação, que pode ser ajustada à expressão

$$b = c + a \exp(-gR) \quad (4.18)$$

onde  $c = 2,190 \pm 0,009$ ;  $a = -1,152 \pm 0,010$  e  $g = 1,847 \pm 0,048$ .

- c) Quando  $T_m$  e  $A$  permanecem invariantes com a dose ( $A \approx 0,39-0,40$  dependendo de  $E$  e  $s$ ; Figura 4.7 e 4.8), isto significa que o processo de emissão pode ser explicado em termos do modelo de Randal e Wilkins, que em termos do modelo de cinética de ordem geral significa primeira ordem,  $b=1$ . No modelo AG esse comportamento da curva de emissão pode ser obtido incluindo uma concentração alta de APTD no esquema de níveis de energia. Nesse esquema, a condição  $R=0$  não é necessária para obter curvas de emissão com  $b=1$ .

### 4.3 - Cinética de Ordem Geral (COG) de Termoluminescência – uma comparação com modelos físicos

#### 4.3.1 - Introdução

Já foi visto que um modelo simples de termoluminescência consiste de uma armadilha e um centro de recombinação (UAUC). Há seis variáveis neste modelo que determinam os característicos de um pico TL:

- i) a energia de ativação  $E$ ,
- ii) o fator de frequência  $s'$ ,
- iii) a concentração total  $N$  de armadilhas,
- iv) a concentração inicial  $n_0$  de armadilhas preenchidas,
- v) a secção de choque de captura  $\sigma_t$  das armadilhas,
- vi) a secção de choque de captura  $\sigma_r$  dos centros de recombinação.

No modelo de sistema de armadilhas interativas, em discussão, são acrescentadas as armadilhas profundas termicamente desconectadas (APTD) que, sendo interativas, introduzem três parâmetros variáveis.

#### 4.3.2 - Descrição de Ordem Geral (OG)

Já foi visto, também, a expressão de OG para a intensidade introduzida por May e Partridge (1964):

$$I = -\frac{dn}{dt} = s'n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.13)$$

onde  $n$  é a concentração de armadilhas preenchidas no instante  $T$  e  $s' = s/N^{b-1}$ . A pesar desses autores terem tentado interpretar os resultados desta equação, usando um modelo do tipo UAUC, a equação acima é puramente empírica. Vários autores utilizaram-na admitindo ser ela universalmente aplicável a qualquer tipo de esquema de níveis de energia.

Como a indução TL e os processos de estímulo são teoricamente explicados com o auxílio de modelos fisicamente significativos, e a expressão OG é a mais comumente usada para determinar os parâmetros cinéticos dos picos TL experimentais, é relevante examinar se a expressão OG pode descrever os resultados dos modelos físicos. Com esse propósito, os picos TL deduzidos de alguns modelos físicos bem conhecidos serão analisados aqui, em termos da expressão OG.

### 4.3.3 - O modelo UAUC

O mais simples dos modelos de termoluminescência, este é, também, o mais comumente usado para explicar a emissão de um pico isolado. O esquema de níveis de energia está ilustrado na Figura 2.1:

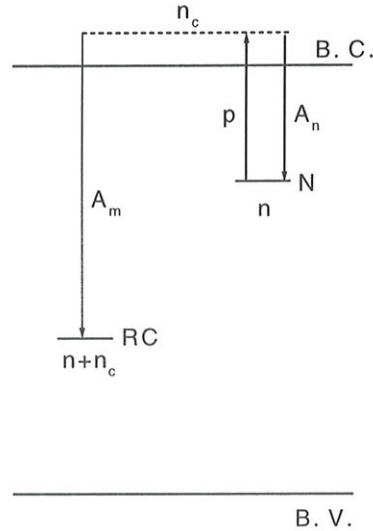


Figura 2.1 Diagrama de níveis de energia do modelo UAUC.  $n_c$  é a concentração das cargas livres na BC.

A expressão analítica geral da intensidade TL, neste modelo, é dada por:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{[(1-R)n + NR]} \quad (2.6)$$

onde  $R = \frac{\sigma_t}{\sigma_r}$ . O significado de outros parâmetros foi descrito na secção 2.2. O modelo admite que:

- i) a concentração das armadilhas preenchidas e a dos centros de recombinação são iguais;
- ii) a recombinação se dá via BC;
- iii) as condições de quase-equilíbrio QE se aplicam na BC para toda temperatura envolvendo a leitura TL.

O fato de a equação (2.6) reduzir-se à de Randall e Wilkins ( $b=1$ ) para  $R \rightarrow 0$  e à de Garlick e Gibson ( $b=2$ ) para  $R \rightarrow 1$ , mostra a faceta do significado físico do modelo. A



correspondência entre as equações (1.13) e (2.6), entretanto, encontra uma dificuldade quando  $0 < R < 1$ .

Igualando os segundos membros das equações (1.13) e (2.6), usando  $s' = s/N^{b-1}$ , obtém-se

$$\left(\frac{N}{n}\right)^{b-1} = R\left(\frac{N}{n} - 1\right) + 1 \quad (4.19)$$

e, por tanto,

$$b = \left\{ \frac{\ln \left[ R \left( \frac{N}{n} - 1 \right) + 1 \right]}{\ln \left( \frac{N}{n} \right)} \right\} + 1 \quad (4.20)$$

Como  $n = n(T)$ ,  $b$  estaria variando enquanto a curva de emissão está sendo registrada. É óbvio que, para  $R \rightarrow 0$ ,  $b = 1$  e para  $R = 1$ ,  $b = 2$ , para todos os valores de  $N/n$ , o que quer dizer que vale para todas as temperaturas durante a leitura TL.  $n_0 \ll N$  e  $n_0 \ll NR$  são outras condições para que  $b$  seja constante, como pode ser visto da equação (2.6). De fato, nesses casos, ter-se-á  $b = 2$  durante a leitura TL. Em outras palavras, sob essas condições, o modelo UAUC reduzir-se-á ao de segunda ordem para todos os valores de  $R$ . Essas condições valem para doses muito pequenas e, o valor correspondente de  $s'$  seria  $s/N^{b-1}$  a não ser para  $b = 1$  e  $b = 2$ .

Assim, a relação  $s' = s/N^{b-1}$  não tem validade geral, mesmo no modelo simples UAUC. Por outro lado, como  $s$  e  $N$  são quantidades sempre grandes, a influência de  $R$  sobre  $s'$  não seria grande, a menos que  $R$  seja muito grande ou muito pequeno.

A Figura 4.12 mostra  $b$  e  $s'$  em função de  $T$  durante a leitura TL, para valores típicos de  $R$  e  $N/n_0$ . A equação (4.20) e  $s' = s/N^{b-1}$  foram usadas. Os valores de  $N/n$  foram obtidos de (2.6)

Os resultados mostram que as curvas de emissão terminam em  $b = 2$  e  $s' = s/N$  sem se relacionar às condições iniciais dos parâmetros. Como foi apontada anteriormente, as dimensões também mudam no caso de  $s'$  o que significa que os valores quantitativos de  $s'$  não podem ser comparados um com outro. Convencionalmente os valores de  $s'$  e  $b$  para um dado pico TL são especificados como sendo resultado do ponto terminal, da forma do pico e da posição (temperatura).

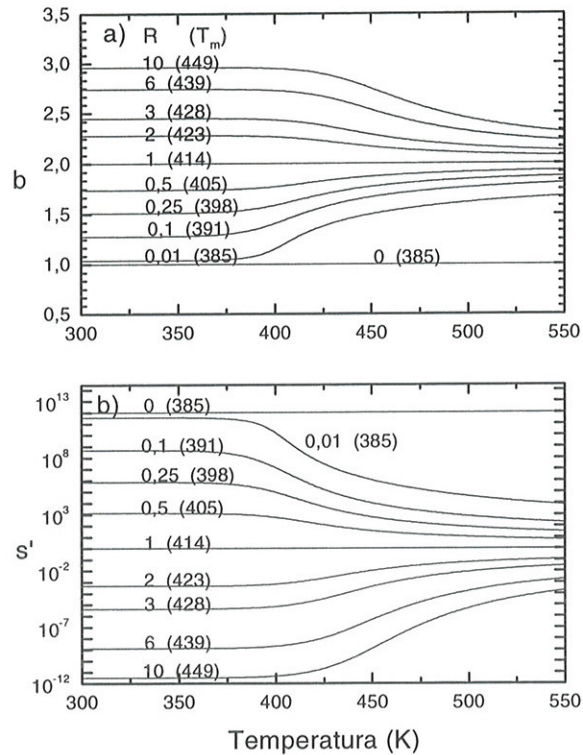


Figura 4.12 (a) A variação de  $b$  ao longo da curva de emissão TL. Os valores dos parâmetros usados são:  $E=1$  eV,  $s=10^{12}s^{-1}$ ,  $N=10^{12} cm^{-3}$ ,  $n_0=10^{11} cm^{-3}$  e a taxa de aquecimento  $\beta=1Ks^{-1}$ . Valores de  $R$  usadas nas curvas de emissão e as temperaturas máximas são indicadas para cada uma das curvas. (b) A variação de  $s'$  durante a curva de emissão. Os valores dos parâmetros são os mesmos do caso (a).

#### 4.3.4 - Sistema de multi-armadilhas não-interativas (SMANI)

A pesar do nome, para simplificar, será usado o sistema de duas armadilhas (ATA e APTD) e um centro de recombinação (CR), como mostra a Figura 4.13. O nome “não-interativo” vem da hipótese de que as armadilhas profundas não capturam os portadores de carga livres. Kelly *et al.* (1971) e Lewandowski e McKeever (1991) estudaram curvas de emissão usando esse esquema não-interativo.

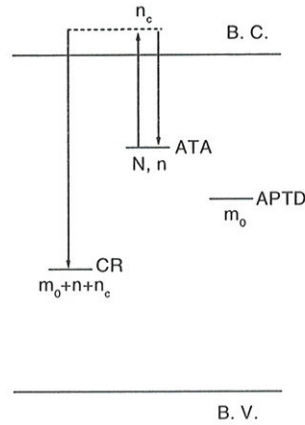


Figura 4.13 Diagrama de níveis de energia do modelo SMANI. As designações dos parâmetros são mostradas no texto.

O modelo admite que a recombinação se dá via BC e que, a neutralidade de carga é satisfeita envolvendo as cargas nas armadilhas, na BC e no CR:

$$m_{CR} = m_0 + n + n_c$$

onde  $m_{CR}$ ,  $m_0$ ,  $n$  e  $n_c$  são as concentrações de carga em CR (+), APTD (-), ATA (-) e BC (-). Admitindo as condições QE, a intensidade TL toma a forma já vista:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{ns(n+m_0)\sigma_r \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{[(n+m_0)\sigma_r + (N-n)\sigma_t]} \quad (4.21)$$

Se  $m_0 \gg n_0$  e  $m_0\sigma_r \gg N\sigma_t$ , a equação acima se reduz à cinética de primeira ordem, portanto,  $b=1$  e  $s'=s$ . Se  $m_0 \gg n_0$ ,  $n_0 \ll N$  e  $N\sigma_t \gg m_0\sigma_r$ , novamente se tem  $b=1$  para toda  $T$  e,  $s'=m_0s/(NR)$ . Por outro lado, se a concentração de APTD é muito pequena, isto é,  $m_0 \ll n$  é válido até que se complete o pico TL e, também,  $(N-n)\sigma_t \gg (n+m_0)\sigma_r$  e  $n_0 \ll N$ , tem-se  $b=2$  e  $s'=s/(NR)$  para toda  $T$ .

A dificuldade de aplicar os parâmetros da expressão (1.13) mostrada acima para a expressão (4.21) surge quando as condições especiais acima não são aplicáveis e em consequência nem  $b=1$  e nem  $b=2$  são satisfeitos para toda a curva. Num tal caso geral pode se ver da Figura 4.12 que  $b$  e  $s'$  variariam com a  $T$  e num certo estágio, quando  $n \ll N$  e  $n \ll m_0$  chega a ser aplicável, a intensidade TL começará obedecer  $b=1$  e  $s'=sm_0/(m_0+NR)$ . A Figura 4.14 mostra a curva de emissão e do decaimento isotérmico de tal caso geral. Na faixa de temperatura antes do ponto marcado  $A$ ,  $b$  e  $s'$  estaria variando com  $T$  enquanto que além do ponto  $A$ , essas quantidades tem valores estáveis, já mencionados.



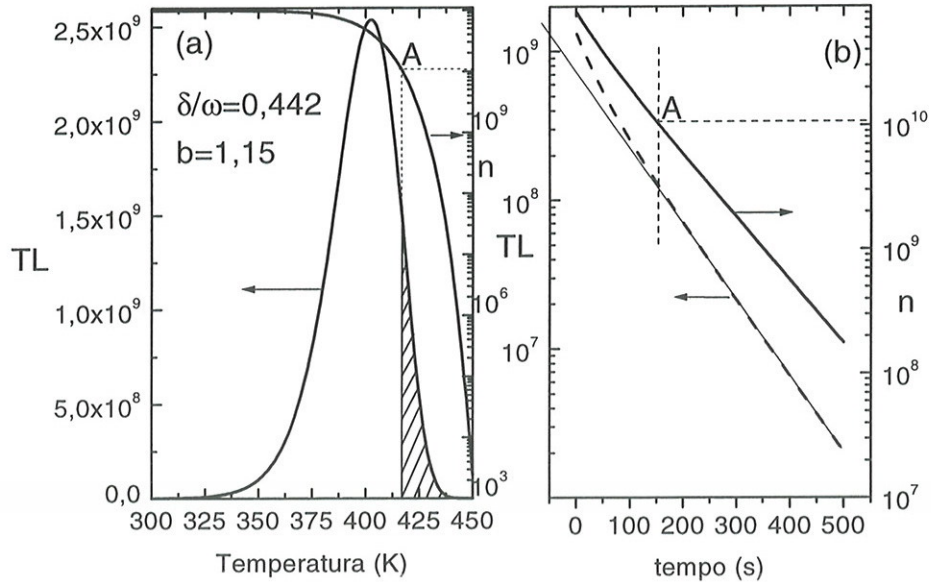


Figura 4.14 (a) A curva de emissão TL e  $n$  versus  $T$  e (b) intensidade TL isotérmica e  $n$  versus tempo  $t$ . Os valores dos parâmetros usados são  $n_0=10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ,  $m_0=2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  e  $\sigma_i = \sigma_r$ . Os valores de  $E$ ,  $s$ ,  $N$  e  $\beta$  são os mesmos como da Figura 4.8. O decaimento isotérmico é calculado na temperatura  $T_i$  supondo que a taxa de aquecimento foi de  $\beta=1 \text{ Ks}^{-1}$ , observando que o decaimento se comporta como uma queda exponencial até o ponto marcado A in (b). A parte hachurada da curva de emissão TL em (a) mostra a parte onde  $b=1$  é utilizável de acordo com o decaimento isotérmico. Isto se baseia no fato de que o valor de  $n$  no ponto marcado com A é o mesmo na curva de emissão e na de decaimento isotérmico. Esse valor de  $n$  está indicado pelos pontos de A na escala do eixo - ( $n$ ).

O valor de  $b$  se calculou baseado na forma final do pico,  $\delta/\omega$ , e se encontrou o valor de 1,15 onde  $\omega$  e  $\delta$  é a largura total e meia largura do pico de emissão do lado descendente da TL, respectivamente.

#### 4.3.5 - Sistema de multi-armadilhas interativas (SMAI)

A diferença entre este sistema e o anterior está no fato de que, agora as APTD podem capturar portadores de carga, v. a Figura 4.15.

Kristianpoller *et al.* (1974) e Levy (1985) fizeram uso desse esquema para discutirem a supralinearidade. Supondo, como sempre, a neutralidade de carga e as condições QE, a equação da intensidade TL escreve-se agora:

$$I = -\frac{dn}{dt} - \frac{dm}{dt} = \frac{\sigma_r (n+m) n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{(N-n)\sigma_i + (M-m)\sigma_d + (n+m)\sigma_r} \quad (4.22)$$

$M$  e  $m$  são a concentração total e a das APTD preenchidas, respectivamente;  $\sigma_d$  é a secção de choque de captura das armadilhas profundas. Devido à complexidade dessa equação, foi efetuado cálculo numérico para várias combinações paramétricas, usando as equações diferenciais do esquema escrito por Sunta *et al.* (1994c) e o método de Runge – Kutta. Nesse modelo SMAI, os picos TL resultaram ser de  $b=1$  para todas ocupações de armadilhas, isto é, para todas os valores de  $n_0/N$  (doses) e para todas as temperaturas do pico TL, Sunta *et al* (1998 a). Por exemplo, para  $\sigma_r=\sigma_d=\sigma_r$  e  $M \gg N$ ,  $m \gg n$  para todas as temperaturas, pois,  $m_0 \gg n_0$ , quando as armadilhas ATA e APTD são supostas se preencherem segundo a lei exponencial e  $m+n \cong m_0$ , a equação (4.22) se reduz a:

$$I = \frac{nm_0s}{N+M} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.23)$$

que tem  $b=1$ .

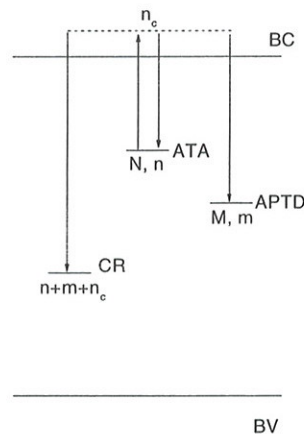


Figura 4.15 Diagrama de níveis de energia do modelo SMAI.

Nenhuma condição pode ser visualizada que possa conduzir a um valor fixo de  $b$ , porém  $\neq 1$ , que possa ser usado para todos os valores de ocupação das armadilhas. A Figura 4.16 apresenta as curvas de emissão e de decaimento isotérmico para dois casos, em que  $b$  e  $s'$  variam com a densidade de população das armadilhas. Os valores dos parâmetros usados nos cálculos aparecem na legenda da Figura 4.16. As ocupações iniciais  $n_0$  e  $m_0$  são calculados supondo que as armadilhas, ATA e APTD, são preenchidas exponencialmente. Os valores de  $b$  e  $s'$ , obtidos de  $\delta/\omega$  e do ajuste do pico com auxílio do computador, aparecem também na legenda da Figura 4.16. Observa-se, em geral, que, quando as concentrações das armadilhas ocupadas são baixas,  $n_0/N < 0,1$

e  $m_0/M < 0,1$ , os picos TL têm  $b=1$ . Isto pode ser visto do fator de forma, bem como do decaimento isotérmico.

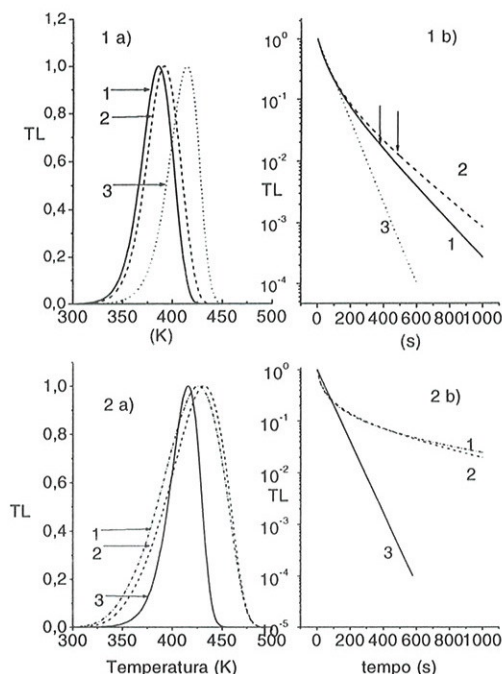


Figura 4.16 Curvas de emissão e de decaimento isotérmico para dois casos do modelo SMAI. No caso 1,  $\sigma_{t,v} = \sigma_{r,v} = 10^{-9}$  e  $\sigma_{d,v} = 10^{-10}$  (tudo em  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ). No caso 2,  $\sigma_{t,v} = 10^{-9}$ ,  $\sigma_{d,v} = 10^{-10}$  e  $\sigma_{r,v} = 10^{-11}$  (em  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ).  $v$  é a velocidade das cargas livres na BC.  $N=M=10^{12} \text{ cm}^{-3}$  em ambos casos.  $E$ ,  $s$  e  $\beta$  são os mesmos da Figura 4.12. As curvas de emissão são apresentadas na parte (a) e, as de decaimento isotérmico em (b) para vários valores de  $n_0$  e  $m_0$ , tabulados abaixo. As flexas para o caso 1(b) indicam os pontos além dos quais, o decaimento isotérmico tem uma queda exponencial, nas curvas respectivas. Isto mostra que, a ordem de cinética tende à primeira ordem no fim dos picos TL 1 e 2. Para o pico TL 3, o decaimento isotérmico é exponencial desde o começo, nos dois casos 1 e 2, o que significa que esses picos seguem a cinética de primeira ordem o tempo todo. A tabela abaixo dá os valores de  $b$  e  $s'$  a partir da forma final dos picos TL para cada concentração de cargas nas armadilhas.

Curva de TL No.	Parâmetro de entrada		$\delta/\omega$	Parâmetros calculados		
	$n_0(\text{cm}^{-3})$	$m_0(\text{cm}^{-3})$		$b_1$	$b_2$	$s'$
Caso 1						
1	$1 \times 10^{12}$	$0,632 \times 10^{12}$	0,447	1,15	1,22	$1,03 \times 10^8$
2	$0,5 \times 10^{12}$	$0,67 \times 10^{11}$	0,500	1,65	1,30	$1,03 \times 10^7$
3	$10^{10}$	$10^9$	0,423	1,0	1,01	$5,95 \times 10^{10}$
Caso 2						
1	$1 \times 10^{12}$	$0,993 \times 10^{12}$	0,403	0,85	0,89	$2,36 \times 10^5$
2	$1 \times 10^{12}$	$0,632 \times 10^{12}$	0,399	0,85	0,84	$1,74 \times 10^6$
3	$10^{10}$	$10^9$	0,410	$\sim 1,00$	1,00	$8,04 \times 10^{10}$

$b_1$  é deduzido de  $\delta/\omega$ .  $b_2$  e  $s'$  do ajuste de GO das curvas TL.

Quando a ocupação das armadilhas entra em saturação,  $b$  se desvia de 1. O decaimento isotérmico, em tais casos, tem um comportamento típico de  $b > 1$  na parte inicial da curva de decaimento. A medida que o decaimento tem andamento, a



intensidade começa a cair exponencialmente, indicando que o estabelecimento do processo de primeira ordem. O ponto em que  $b$  começa se tornar  $\sim 1$  depende de  $n_0/N$  e  $m_0/M$ . O valor de  $b$  obtido da forma final do pico TL não representa necessariamente o estado dinâmico da ordem de cinética durante o esvaziamento térmico das armadilhas. Por, exemplo, no caso (1), os valores de  $b$ , baseados na forma do pico, na vizinhança ou na saturação da ocupação, são  $>1$ . Isto é, claro, uma espécie de valor médio. Em contraste, no caso (2), os valores de  $b$ , na vizinhança da saturação da ocupação, são do mesmo modo  $<1$ .  $b < 1$  é considerado fisicamente incompatível na termoluminescência. É, ainda, incompatível quando é visto no contexto do decaimento isotérmico isolado do mesmo caso. Partridge e May (1965) explicou o resultado  $b < 1$ , admitindo arbitrariamente que um processo não-radiativo de ordem zero está tendo lugar simultaneamente com o de primeira ordem. A razão de ocorrer  $b < 1$ , no caso presente, é a seguinte. Porque  $\sigma_r \ll \sigma_t$  e  $m_0 = M$ , o caminho principal para relaxação dos portadores de carga livres, durante o aquecimento é o re-armadilhamento em ATA. Isto torna lento o esvaziamento das ATA, o que leva a um valor grande da largura  $\omega$  do pico. Ao mesmo tempo, na parte descendente do pico TL, o esvaziamento das armadilhas é mais rápido devido a desarmadilhamento e relaxação mais rápidos devido a temperaturas mais altas. O resultado é um valor relativamente menor da meia largura  $\delta$ , dando um valor  $\delta/\omega < 4,2$  e  $b < 1$ .

Para ocupação mais baixa das armadilhas,  $n_0/N \ll 1$  e  $m_0/M \ll 1$ , o comportamento da curva de emissão adquire uma natureza de primeira ordem, em termos tanto da forma final como do decaimento isotérmico, apesar do fato de que  $\sigma_t \gg \sigma_r$  e  $\sigma_t \gg \sigma_d$ . Isto porque, nesses casos, há uma relaxação rápida das cargas, incluindo o re-armadilhamento nas APTD (há tantas vagas em ATA e APTD), que conduz a um comportamento líquido de primeira ordem. Uma relaxação rápida dá também, origem a um valor pequeno da largura do pico, em comparação com aqueles do caso de saturação (compare as curvas de emissão 1, 2 e 3 na Figura 4.16).

O comportamento de  $b$ , obtido com ajuste do pico por cálculo no computador, como uma função de  $m_0/M$  é mostrado na Figura 4.17. No caso 1,  $b = 1$  para valores pequenos de  $n_0/N$  e  $m_0/M$ .  $b$  passa por um máximo quando as ATA aproximam-se da saturação. Finalmente, na saturação o valor de  $b$  decresce mais uma vez. No caso 2, de novo  $b \approx 1$  para doses baixas, cresce então ligeiramente, mas, cai a  $b < 1$  quando as ATA se saturam. Como se vê na legenda da Figura 4.16, os valores de  $b$  obtidos do fator de forma e do ajuste do pico TL não são idênticos. A diferença entre os dois meios

acontece porque no primeiro usa-se um valor médio de  $\delta/\omega$  para todos os valores de  $E$  e  $s$ , enquanto que o segundo é para caso individual. Ambos, porém, estão baseados na forma do pico TL. Juntamente com  $b$ , o valor de  $s'$  ajustado varia, também, na Figura 4.17.

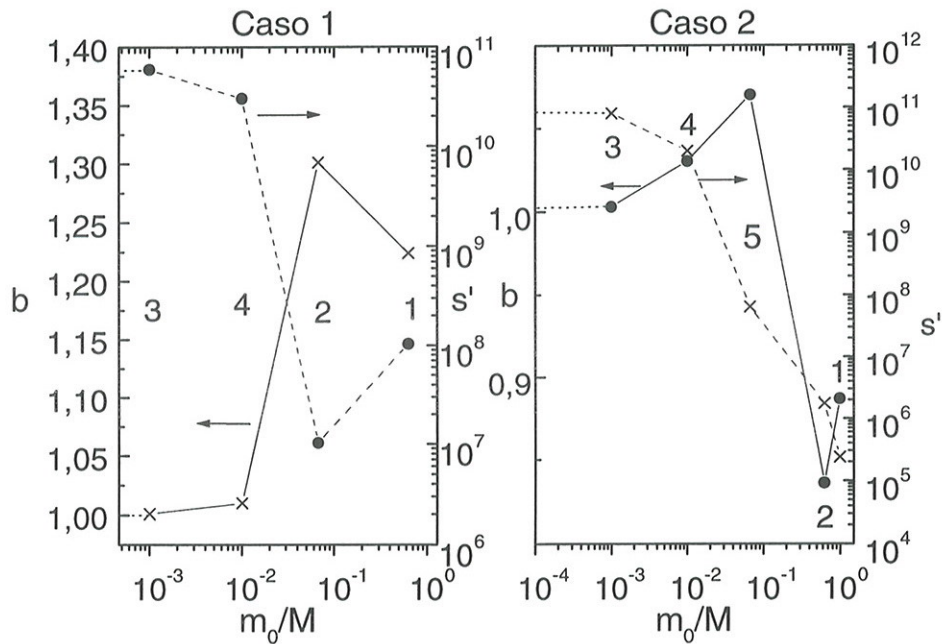


Figura 4.17 Variações de  $b$  e  $s'$  para os casos 1 e 2 da Figura 4.16 com variação nas ocupações iniciais. O eixo dos  $x$  é para  $m_0/M$ . Os números 1, 2 e 3 indicados perto dos pontos da figura são para curvas de emissão identificadas pelos mesmos números da Figura 4.16. Os pontos marcados 4 e 5 são para as curvas de emissão adicionais, calculados usando  $n_0=10^{11}$ ,  $m_0=1,05 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  e  $n_0=5 \times 10^{11}$  e  $m_0=6,7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente, mas não aparecem na Figura 4.16. Vê-se que  $b$  e  $s'$  não variam, quando  $n_0/N < 0,1$  e  $m_0/M < 0,1$ . Isto está indicado com linhas pontilhadas horizontais nos gráficos de  $b$  e  $s'$  para ocupações pequenas.

#### 4.3.6 - Discussão

Opanowitz (1989) tentou calcular valores de  $b$  em função de  $T$  num modelo que é igual ao de SMANI. Segundo Chen (1969b) e supondo que  $n_0=N$ , a definição de  $s'$  em seu tratamento é a mesma que  $s'=s/N^{p-1}$ . Assim, Opanowitz (1989) obteve uma

expressão para  $b$  em termos de  $n/N$ ,  $m_0/M$  e  $R$ , que mostra que  $b$  varia com  $T$  ao longo da curva de emissão.

Os resultados, aqui obtidos, estão resumidos no que segue.

- i) No modelo UAUC, independentemente do valor de  $R$ ,  $b$  converge para 2 a medida que o pico TL aproxima-se do fim – ver Figura 4.17(a). Para os casos de  $R < 1$ , tem-se  $(R+1) < b < 2$  em quase toda faixa de temperatura. Por outro lado, quando  $R > 1$ ,  $2 < b < (R+1)$ . Os valores reais de  $b$  dependem dos valores iniciais de  $n_0/N$ . Por exemplo, para  $n_0=N$ ,  $b=R+1$  como se vê da equação (4.20). Os valores de  $b$  variam, aproximando-se finalmente do valor limite 2. Dois exemplos típicos são mostrados na Figura 4.18 para ilustrar os perfis reais de  $b$  ao longo da curva de emissão.
  
- ii) No caso de  $s'$ , parece ser relevante comparar os valores, pois, suas dimensões não variam. Contudo, quantitativamente falando, os valores de  $s'$  estão no intervalo  $s/(NR) < s' < s/N^R$  para os casos em que  $R < 1$  e,  $s/N^R < s' < s/(NR)$  para os casos em que  $R > 1$ . O limite de  $s'=s/(NR)$  corresponde a  $n \ll N$  e  $n \ll NR$ , independentemente do valor  $R$ , como se vê da equação (1.13) e da Figura 4.12(b). O limite  $s'=s/N^R$  corresponde a  $b=R+1$  para  $n=n_0=N$ , cf. equações (4.20) e  $s'=s/N^{b-1}$ . Os perfis de  $s'$  ao longo da curva de emissão estão apresentados na Figura 4.18, juntamente com os de  $b$  para um conjunto selecionado de parâmetros. Os valores de  $b$  e  $s'$  para o pico TL completo, baseados no seu fator de forma  $\delta/\omega$  estão dados na legenda da Figura 4.18. O sentido da variação de  $s'$  é sempre oposto do de  $b$ , como se vê da expressão  $s=s/N^{b-1}$ .



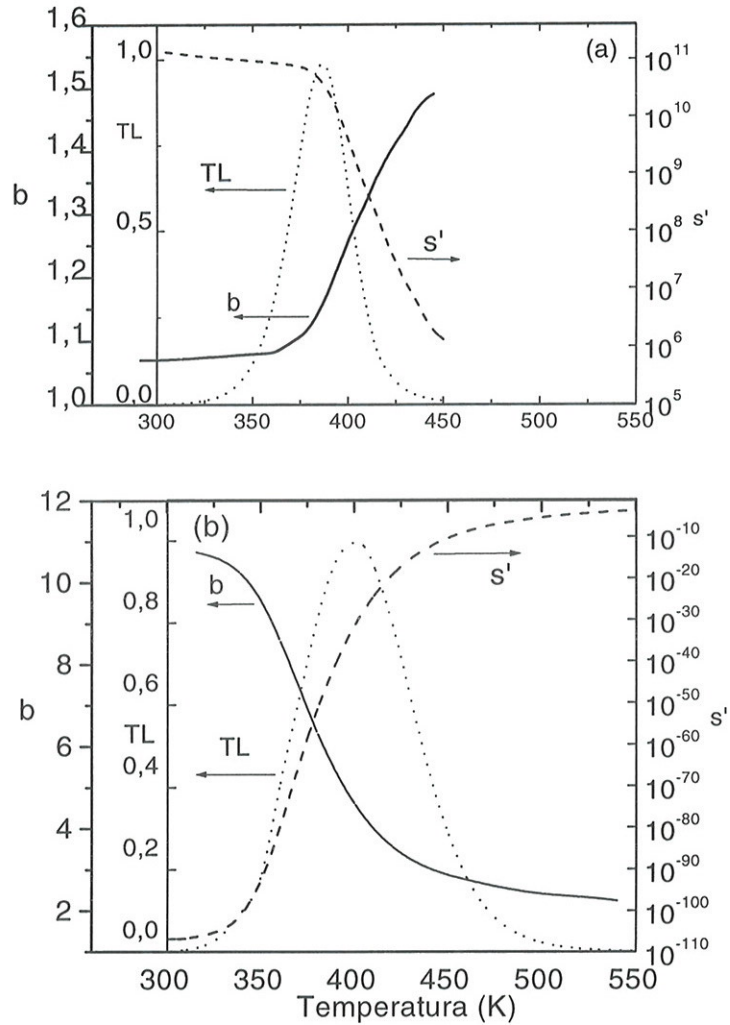


Figura 4.18 Perfis de  $b$  e  $s'$  ao longo da curva de emissão no modelo UAUC. Os valores de  $E$ ,  $s$ ,  $N$  e  $\beta$  são os mesmos daqueles da Figura 4.12. Em (a),  $n_0=3,3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  e  $R=10^{-2}$ . Em (b),  $n_0=N=10^{12} \text{ cm}^{-3}$  e  $R=10$ . Os fatores de forma  $\delta/\omega$  para os picos em (a) e em (b) são, respectivamente 0,46 e 0,58, que correspondem a  $b=1,3$  e 2,8. Os valores correspondentes de  $s'$  deduzidos da equação (4.20) são  $10^7 \text{ cm}^{1,2} \text{ s}^{-1}$  e  $10^{-6} \text{ cm}^{4,5} \text{ s}^{-1}$ .

- iii) Diferentemente do que acontece no modelo UAUC, no sistema de multi-armadilhas não-interativas, não é possível formular relações explícitas para  $b$  e  $s'$  em termos dos parâmetros físicos. Portanto, mostraram-se as variações de  $b$  e  $s'$  como função das concentrações iniciais. As medidas de  $\delta$  e  $\omega$  ou o ajuste dos picos com a expressão de OG (ordem geral) são usadas para

obter os valores de  $b$  e  $s'$ , isto em termos quantitativos somente. Uma exceção a essa relação inversa parece ser o caso em que  $b$  varia de  $<1$  a  $\cong 1$ . Entretanto, a principal diferença entre o modelo UAUC e os dois outros modelos (SMANI e SMAI) está no fato de que no primeiro caso  $b$  converge para 2, enquanto que no segundo converge para 1 quando a concentração de armadilhas preenchidas torna-se pequena.

Convencionalmente, valores de  $b$  diferentes de 1 e 2, particularmente, aqueles entre 1 e 2, são sinônimos de ordem geral. Os resultados desta seção mostram que, se a emissão TL é devido aos processos de liberação, recombinação e rearmadilhamento, nenhum valor de  $b$  é válido como parâmetro constante para todas as temperaturas num pico TL ou para todas as doses numa amostra. Em outras palavras, pode-se afirmar que, dentro da descrição de modelos físicos, a ordem geral (OG) é uma ordem variável e que, estritamente falando, a expressão (1.13) não pode descrever fielmente um pico TL de um modelo físico, se  $b$  for diferente de 1 ou 2. A maioria dos autores, porém, admite o sentido de OC – ordem de cinética para impor simplesmente o fator de forma  $\delta/\omega$ , que resulta do decaimento completo da TL. O valor da OC obtido desse modo é somente um resultado terminal. O decaimento térmico, por outro lado, mostra a cinética como uma função de  $T$  continua durante o esvaziamento das armadilhas. É apto para sentir o efeito dos processos, que não sejam a liberação e rearmadilhamento, que podem ocorrer devido ao aquecimento durante a leitura TL. Assim, pode fornecer maior informação sobre a cinética do que  $\delta/\omega$ .

Um ponto importante, que emerge dos resultados acima discutidos é o fato de que, teoricamente não é fora do comum obter formas do pico TL que indiquem valor de OC não-inteiras ou valor de OC  $<1$  ou  $>2$ . A análise acima mostra que tais valores são produzidos no curso normal do assunto, quando picos TL dos modelos físicos são analisados em termos de  $\delta/\omega$  ou são ajustados numa expressão de ordem geral (OG).

Contrariamente à proposta de May e Partridge, parece não haver necessidade de admitir a existência de dois elétrons numa armadilha ou, processos de decaimento de ordem zero, para explicar tais valores de  $b$ .

Se se examinar o problema de OC, do ponto de vista experimental, parece que as curvas de emissão observadas de vários materiais viriam sob cinética de primeira ordem, pois os deslocamentos sistemáticos esperados dos máximos do pico TL, no caso de cinética de ordem  $\neq 1$ , não são vistos quando a dose é variada num intervalo amplo.

Não obstante, é muito comum na literatura, a menção de  $b \neq 1$ . Ao lado disso, não é comum a análise de curvas de emissão em diferentes doses de radiação para ver o deslocamento da temperatura do pico, que é coincidente com o valor encontrado de OC. Um caso isolado parece ser o dos estudos do LiF:Mg,Ti. Nesse caso, Kathuria e Sunta (1979) e Satinger *et al.* (1997) encontraram valor não inteiro de  $b$  ( $1 < b < 2$ ), que é independente da dose na amostra. A posição da temperatura do pico permanece, no entanto, invariável. Yossian e Horowitz (1995) encontraram, por outro lado, o valor de  $b$  variando com o recozimento depois da irradiação, no mesmo material. Esses resultados foram baseados na forma do pico e decaimento isotérmico e, não são explicáveis, teoricamente, dentro do quadro dos modelos discutidos nesta seção.

Em vista desse fato, é necessário lembrar que a OC é um parâmetro macro, usado em todos os fenômenos termicamente estimulados para facilitar a descrição do processo na forma matemática da expressão (1.13).

No caso de TL, a OC é independente da concentração das armadilhas preenchidas, quando  $OC \neq 1$  ou 2, e parece ser uma aproximação macroscópica, quando vistos em termos de modelos físicos acima discutidos. Pode haver uma combinação dos fatores macro e microscópicos, que conduzam a um valor efetivo de  $b$  para um dado fenômeno.

Em TL, os fatores que influem são os valores relativos das seções de choque de captura das armadilhas e de centros de recombinação, as abundâncias relativas dos CR, ATA e APTD e suas ocupações. Efeitos desses fatores foram aqui examinados.

Em amostras reais, pode haver outros processos ocorrendo concomitantemente com a excitação e a relaxação dos transportadores de carga durante o aquecimento. Aí podem estar incluídas as modificações dos centros de defeitos relacionados à emissão TL, abafamento térmico e outros efeitos conhecidos e não-conhecidos de aquecimento da amostra.



## 4.4 - Limitação dos métodos de ajuste do pico e da forma do pico na determinação da energia de ativação dos picos de emissão TL

### 4.4.1 - Introdução

Os métodos de ajuste do pico e da forma do pico, baseados na cinética de ordem geral (OG), foram desenvolvidos para analisar as curvas de emissão TL para as quais a ordem de cinética (OC) é desconhecida. Assim como o método de subida inicial, esses métodos são, também de aplicabilidade geral para determinar a energia de ativação  $E$ . Bräunlich (1967) comentou, contudo, que o método de subida inicial falha se a probabilidade de rearmadilhamento é bem maior do que a de recombinação e se as armadilhas estiverem completamente preenchidas. Nesta seção, será demonstrado também, que sob semelhantes condições, os métodos de ajuste do pico e da forma do pico, também, falham. Como no caso do método de subida inicial, para o qual Bräunlich mostrou que os valores de  $E$  obtidos são pequenos demais em comparação com o valor verdadeiro, para os dois outros acontece o mesmo resultado.

Em princípio, o método de subida inicial deve ser válido mesmo nas condições acima citadas, como foi visto na seção 2.8.4. A falha resulta do uso da região não-apropriada da curva de emissão para a "subida inicial". A causa da falha dos métodos de ajuste do pico e da forma do pico está, porém, na forma do pico. Dois tipos de modelos físicos serão usados aqui para discutir esse problema: (1) o modelo UAUC que foi, também, usado por Bräunlich e, (2) o sistema de multi-armadilhas interativas (SMAI).

Por fim, lembre-se que Chen (1969b) deduziu a seguinte expressão, no método da forma do pico, para o cálculo da energia de ativação:

$$E_{\alpha} = c_{\alpha} \left( \frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha} (2kT_m) \quad (2.71)$$

onde  $\alpha$  é um dos parâmetros  $\tau$ ,  $\delta$  ou  $\omega$ , cujos significados, assim como os valores de  $c_{\alpha}$  e  $b_{\alpha}$  podem ser encontrados na seção 2.8.5.

No método de ajuste do pico, a expressão a ser usada é dada por:

$$I(T) = s'n_0 \exp \left( -\frac{E}{kT} \left[ 1 + (b-1) \frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (1.14)$$

#### 4.4.2 - Curvas de emissão no modelo UAUC e no SMAI

Para facilitar o leitor serão rerepresentadas as equações de transporte de portadores de carga durante a leitura TL e a das intensidades da luz TL.

$$\frac{dn}{dt} = -ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + A_n(N-n)n_c \quad (2.1)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - A_n(N-n)n_c - A_h(n+n_c)n_c \quad (2.2)$$

$$I = A_h(n+n_c)n_c \quad (2.3)$$

Os significados de  $N$ ,  $n$  e  $n_c$  já foram vistos anteriormente.  $A_n$  e  $A_h$  são, respectivamente, os coeficientes de captura das armadilhas e dos centros de recombinação. As curvas de emissão numericamente calculadas para um caso típico de rearmadilhamento intenso,  $A_n/A_h=10^2$ , aparecem na Figura 4.19(a). Outras curvas de emissão para outros valores de  $A_n/A_h$  variando entre  $10^{-2}$  e  $10^2$  foram, também, obtidas numericamente. A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros de entrada, os valores característicos do pico de emissão resultante e os valores de  $E$  obtidos usando os parâmetros da forma do pico, bem como do método de melhor ajuste.

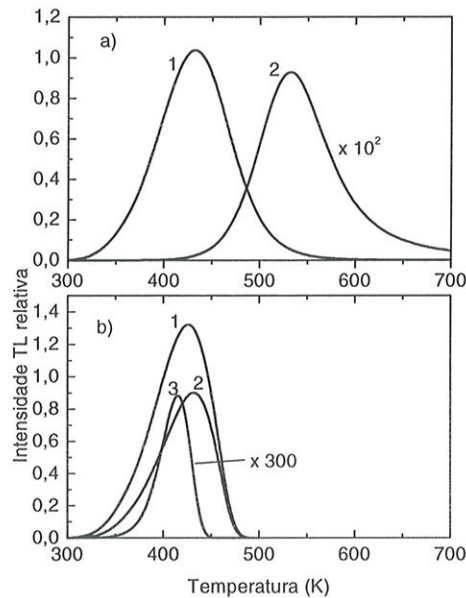


Figura 4.19 Curvas típicas de emissão TL no caso de alto rearmadilhamento, (a) modelo UAUC, (b) modelo SMAI. Os valores dos parâmetros usados são  $E=1$  eV,  $s=10^{12}$  s $^{-1}$ ,  $N=10^{10}$  cm $^{-3}$ ,  $A_n=10^{-7}$  cm $^3$  s $^{-1}$ ,  $A_h=10^{-9}$  cm $^{-3}$  s $^{-1}$ , velocidade de aquecimento  $\beta=1$  Ks $^{-1}$  para os dois modelos. Na Figura (a) curva 1 é para o  $n_0=N$ , e a curva 2 para  $n_0=10^{-2}N$ . Em (b)  $M=N=10^{10}$  cm $^{-3}$ ,  $A_m=10^{-8}$  cm $^3$  s $^{-1}$ . As três curvas de emissão são para: 1)  $n_0/N=1$ ,  $m_0/M=0,993$ , 2)  $n_0/N=1$ ,  $m_0/M=0,632$ , e 3)  $n_0/N=10^{-1}$ ,  $m_0/M=1,05 \times 10^{-2}$ .

Foram, em seguida, obtidas as curvas de emissão no modelo de multi-armadilhas interativas. A Figura 4.20 ilustra o esquema de níveis de energia neste modelo.

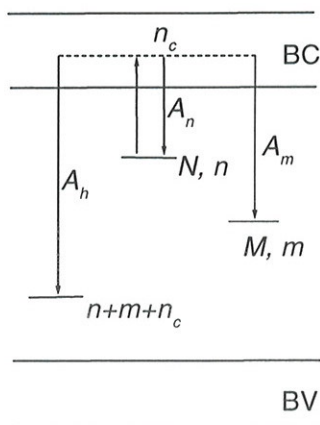


Figura 4.20 Esquema de níveis de energia para o sistema de multi-armadilhas interativas.

Tabela 4.5 Características das curvas de emissão e os valores achados de  $E$  por variação dos valores de  $A_n/A_h$  e  $n_0/N$  no modelo de UAUC. Os parâmetros comuns para o conjunto de dados são:  $E=1\text{eV}$ ,  $s=10^{12}\text{s}^{-1}$ ,  $N=10^{10}\text{cm}^{-3}$ ,  $A_n=10^{-7}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  e a velocidade de aquecimento  $\beta=1\text{Ks}^{-1}$ .  $n_0$  é o valor inicial de  $n$  antes de começar a leitura TL ou aquecimento. S. No. 1 a 6 mostra o efeito da variação de  $A_n/A_h$ , para  $n_0/N=1$ . S. No. 7 a 10 mostra o efeito da variação de  $n_0/N$ , para  $A_n/A_h=10^2$ .

S. No.	Parâmetros de entrada		Características dos picos TL				Valores calculados de $E$			melhor ajuste
	$A_n/A_h$	$n_0/N$	$T_m$	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$E_\tau$	$E_\delta$	$E_\omega$	
1	$10^{-2}$	1	384,4	17,34	12,53	29,87	1,004	0,989	1,006	1,014
2	$10^{-1}$	1	383,8	17,49	13,60	31,09	1,024	1,029	1,035	1,065
3	1	1	383,8	19,95	20,26	42,10	1,000	0,986	0,997	1,001
4	10	1	400	34,90	35,86	70,76	0,565	0,619	0,595	0,613
5	$10^2$	1	432,1	45,16	42,70	87,86	0,470	0,549	0,510	0,487
6	$10^3$	1	469,1	52,76	50,59	103,35	0,466	0,556	0,512	0,511
7	$10^2$	1	432,1	45,16	42,70	87,86	0,470	0,549	0,510	0,487
8	$10^2$	$5 \times 10^{-1}$	449,9	30,82	36,16	66,97	0,897	0,893	0,897	0,891
9	$10^2$	$10^{-1}$	485,5	32,18	36,04	62,22	0,986	0,994	0,994	0,987
10	$10^2$	$10^{-2}$	532	38,65	46,56	85,21	0,998	0,994	0,998	1,047

A presença de vários picos de emissão nas curvas de emissão TL experimentais mostra que há, ainda, outras armadilhas mais profundas, termicamente desconectadas em relação a TL das ATA que está sendo lida. O efeito das APTD sobre o pico TL



produzido pelas ATA foi examinado, anteriormente, considerando apenas as ATA, um tipo de APTD interativas e de centro de recombinação. As armadilhas APTD vazias capturam portadores de carga liberados de ATA. A presença de APTD interativas, cuja concentração total é  $M$  e a de armadilhas preenchidas é  $m$ , acrescenta às diferenças já vistas, a seguinte equação:

$$\frac{dm}{dt} = n_c(M - m)A_m \quad (4.24)$$

$A_m$  sendo o coeficiente de captura das armadilhas profundas APTD. A equação diferencial de  $n_c$  é, também, modificada:

$$\frac{dn_c}{dt} = n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c(N - n)A_n - n_c(M - m)A_m - n_c(m + n + n_c)A_h \quad (4.25)$$

A intensidade TL é dada por:

$$I = n_c(m + n + n_c)A_h \quad (4.26)$$

As curvas de emissão, neste modelo, para  $A_n/A_h=10^2$  são mostradas na Figura 4.18(b), para três valores de ocupação de armadilhas. Outros parâmetros encontrados aparecem na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Características dos picos de emissão e os valores calculados de  $E$  pela variação de  $A_r/A_h$  e  $n_0/N$  no modelo SAMI. Os parâmetros comuns ao todo o conjunto de dados são as mesmas como na Tabela 4.4.  $M=N=10^{10}\text{cm}^{-3}$ . Os parâmetros de armadilhamento (valores iniciais de  $n_0$  e  $m_0$ ) são admitidos que se comportam como a função de saturação exponencial. S. No. 1 a 5 mostram o efeito de  $A_r/A_h$  e  $A_m/A_h$  quando  $n_0/N=1$  ou 0,5 e S. No. 6 até 10 exibem o efeito de mudança de  $n_0/N$  e  $m_0/M$  para o  $A_r/A_h=10^2$  e  $A_m/A_h=10$ .

S. No.	Parâmetros de entrada				Características dos picos de emissão				Valores calculados de $E$			
	$A_m/A_h$	$A_r/A_h$	$n_0/N$	$m_0/M$	$T_m$	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$E_\tau$	$E_\delta$	$E_\omega$	Melhor ajuste
1	1	$10^{-2}$	1	1	384,5	17,87	12,07	29,93	0,94	0,90	0,94	0,99
2	1	$10^{-1}$	1	1	384,5	17,62	12,95	30,56	0,99	0,99	1,00	0,99
3	$10^{-1}$	1	1	$6,32 \times 10^{-1}$	386,4	19,60	17,74	37,35	0,97	0,99	0,99	0,98
4	1	$10^1$	0,5	$6,7 \times 10^{-2}$	406,0	23,38	19,60	42,98	0,86	0,89	0,88	0,85
5	10	$10^2$	1	$6,32 \times 10^{-1}$	432,0	40,17	26,75	66,89	0,47	0,50	0,48	0,50
6	10	$10^2$	1	$9,93 \times 10^{-1}$	425,9	41,79	30,30	72,10	0,45	0,51	0,47	0,47
7	10	$10^2$	1	$6,32 \times 10^{-1}$	432,0	40,0	26,6	66,6	0,48	0,50	0,48	0,50
8	10	$10^2$	0,5	$6,7 \times 10^{-2}$	415,0	25,3	20,3	45,6	0,81	0,85	0,83	0,89
9	10	$10^2$	$10^{-1}$	$1,05 \times 10^{-2}$	415,0	20,7	14,9	35,6	0,99	0,99	1,01	0,99
10	10	$10^2$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	416,2	20,3	14,6	34,9	0,99	0,99	1,00	0,99

#### 4.4.3 - Discussões e conclusões

Os resultados apresentados na Tabelas 4.5 e 4.6 mostram que:

- 1) os valores de  $E$  obtidos pelos métodos de forma do pico e de ajuste do pico são menores do que os valores verdadeiros quando  $A_r/A_h \gg 1$  e as armadilhas são preenchidas no seu máximo ( $n_0=N$ ),
- 2) para um dado valor de  $A_r/A_h \gg 1$ , o desvio de  $E$  de seu valor verdadeiro decresce, progressivamente, a medida que  $n_0/N$  decresce da saturação até cerca de 10% da saturação. Para  $n_0=0,1N$ , o valor de  $E$  calculado permanece constante e, é igual ao seu valor verdadeiro. Esse resultado não depende do modelo usado. Exceto por diferenças pequenas, os resultados são próximos, obtidos pelo método da forma do pico e do ajuste do pico. Isto porque, os dois métodos estão baseados na expressão (1.14) de cinética de ordem geral.

É interessante, por outro lado, observar que a diferença nos resultados é muito pequena, apesar de no método da forma do pico, somente três pontos do pico são usados, enquanto no outro, a curva inteira do pico é usada.

Em resumo, os métodos de forma do pico e do ajuste do pico falham sob condições para as quais o método de subida inicial tem falhado.

Ademais, foi mostrado aqui na Tabela 4.4, S. No. 6 a 10 e Tabela 4.6, S.No. 7 a 10, que usando ocupações baixas das armadilhas, isto é, doses bem abaixo das de

saturação, obtém-se valores corretos de  $E$ . É a primeira vez que este resultado é obtido usando os métodos de forma do pico e do ajuste do pico.

O método de subida inicial é, em princípio, independente da cinética e, o valor de  $E$  obtido com seu uso só é correto somente na região de temperatura onde o crescimento da intensidade é exponencial puro. Nos casos em que  $A_r/A_f \gg 1$  e  $1 \geq n_0/N > 0$ , nessa região de temperatura a intensidade TL é tão pequena que o efeito do ruído do aparelho pode causar erros consideráveis. Assim, o método torna-se difícil de ser usado (v. a curva 1 na Figura 4.19(a) e as curvas 1 e 2 na Figura 1.19(b)). Isto mostra que a chamada “regra do polegar” que permite o uso da região até 10% da intensidade do pico como sendo a “subida inicial” não é válida em tais casos. Bräunlich fez uso da região similar (que pode parecer uma subida exponencial) para calcular o valor de  $E$ , que no caso em estudo é errôneo.

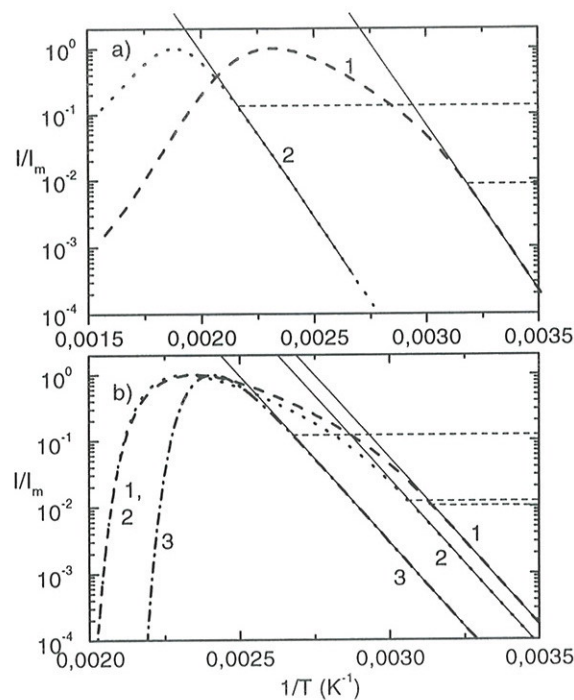


Figura 4.21 Gráficos de  $\ln(I/I_m)$  vs.  $1/T$  para os picos de emissão de : ( a) da Figura 4.19(a) e (b) da Figura 4.19(b). As linhas pontilhadas horizontais indicam o limite superior de  $I/I_m$  até qual parte da “subida inicial” cresce exponencialmente e, também, válida para utilizar o método de subida inicial.



Só quando  $n_0/N$  é diminuída para menos de 10% a intensidade cresce exponencialmente até 10% do valor do pico (v. curvas 2 e 3 da Figura 4.21(a) e (b), respectivamente).

Contrastando com o método de subida inicial, a falha dos métodos de forma do pico e do ajuste do pico não se deve ao uso inapropriado dos métodos, mas sim por razões intrínsecas da forma do pico. Aqui, nos casos citados acima, os picos são largos em demasia, devido a elevado rearmadilhamento e relaxação lenta dos portadores de carga na banda de condução. Os valores grandes de  $\tau$ ,  $\delta$  e  $\omega$ , acoplados ao valor menor de  $T_m$  para  $n_0 \approx N$ , levam a um valor pequeno de  $E$  no modelo UAUC (v. Figura 4.19(a)). A medida que  $n_0/N$  decresce a um valor menor do que 0,1, o pico atinge a forma da cinética da segunda ordem, com o valor de  $T_m$  maior e os de  $\tau$ ,  $\delta$  e  $\omega$  menores do que no caso de  $n_0 \approx N$ . O valor de  $E$  obtido da equação (2.71) é, então, igual ao valor verdadeiro (v. Tabela 4.4). Do mesmo modo, no modelo SMAI, os picos são largos demais para  $n_0 \approx N$  e, tem uma assimetria do tipo primeira ordem. Como consequência dos valores grandes de  $\tau$ ,  $\delta$  e  $\omega$ , o valor de  $E$  obtido é pequeno (v. Figura 4.19(b) e a Tabela 4.6). A medida que  $n_0/N$  diminui até  $<0,1$ , os picos tomam uma forma própria do tipo primeira ordem.

O valor de  $T_m$  não varia, significativamente, com a variação de  $n_0/N$  neste caso (v. Figura 4.19(b)). O resultado líquido é que para  $n_0/N < 0,1$ , o valor encontrado de  $E$  é igual ao valor verdadeiro dentro do erro computacional.

Os resultados do ajuste do pico são similares aos do método da forma do pico (v. Tabelas 4.5 e 4.6). Obviamente, no método de ajuste do pico, também, a razão de obter valores pequenos de  $E$  para  $1 \geq n_0/N > 0,1$  é a largura grande do pico. Muitas vezes, os experimentais analisam os picos TL dando uma dose arbitraria. Não é improvável que em alguns casos, a dose teste esteja na região de saturação. Isto pode ser particularmente verdadeiro no caso de pesquisadores, que estudam TL puramente do ponto de vista de estudos dos defeitos nos sólidos e, não tem acesso às instalações de dosimetria. Uma vez que o processo cinético nas amostras experimentais é raramente conhecido, é importante que a análise do pico usando os métodos acima seja efetuada usando somente doses baixas.

## 4.5 - Anomalias na determinação da energia de ativação dos picos de emissão termoluminescente pelo ajuste de ordem geral

### 4.5.1 - Introdução

Os valores da energia de ativação  $E$  e do fator de frequência são de especial importância, pois, eles determinam a estabilidade do sinal armazenado, usado na dosimetria da radiação e cronologia dos materiais arqueológicos e geológicos. São ainda básicos na modelagem do processo de emissão TL em qualquer amostra dada. Ao usar a expressão da cinética de ordem geral (COG), como é uma prática comum, presume-se que esta expressão englobe todos os tipos de modelos fisicamente plausíveis, que possam ser utilizados para diferentes materiais.

Na realidade, é uma hipótese arbitrária e, portanto, é lógico perguntar até que ponto são confiáveis os valores dos parâmetros obtidos desse procedimento.

### 4.5.2 - Ajuste dos picos TL em vários modelos físicos

Partindo de valores fixos de  $E$ ,  $s$ ,  $N$  e  $\beta$  (cujos significados estão descritos nas seções anteriores), mas variando  $n_0$ ,  $m_0$  e os coeficientes  $A_n$ ,  $A_m$  e  $A_h$  (esses parâmetros, também, foram apresentados anteriormente), foram primeiro calculados os picos de emissão, isto é, os valores de  $T_m$ ,  $E$  e  $b$  foram obtidos nos modelos UAUC, SMANI e SMAI.

Em seguida, a seguinte equação da intensidade TL no modelo de cinética de ordem geral (COG) de May e Partridge (1964), obtida sob as condições QE:

$$I(T) = s'n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\left[1 + (b-1)\frac{s'}{\beta}\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right)dT'\right]\right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (1.14)$$

foi usada para ajustar aos picos TL acima calculados.

Os valores de  $T_m$ ,  $E$ ,  $b$  e da diferença  $\Delta E$  entre o valor obtido e o de entrada estão listados na Tabela 4.7. Foram, também, calculados e incluídos na Tabela 4.7 a chamada Figura de Mérito (FM) para o melhor ajuste.

Tabela 4.7 Ajuste de ordem geral (OG) dos picos TL de simulação em três tipos de modelo físico. Os parâmetros de entrada são comuns:  $E=1\text{eV}$ ,  $s=10^{12}\text{s}^{-1}$ ,  $N=10^{12}\text{cm}^{-3}$ ,  $\beta=1\text{Ks}^{-1}$ . NO caso do modelo de multi-armadilhas interativas,  $M=10^{12}\text{cm}^{-3}$  exceto em Sr. No. 12 e 13, onde  $M=10^{13}$  e  $10^{10}\text{cm}^{-3}$ , respectivamente. Outros parâmetros de entrada estão listados juntamente com os parâmetros ajustados de picos TL individuais.

S.No	Modelo	Parâmetros de entrada					$T_m$ (K)	Parametros ajustados		
		$n_0$ $\text{cm}^{-3}$	$m_0$ $\text{cm}^{-3}$	$A_n$ $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	$A_m$ $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	$A_h$ $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$		$E$ eV	$b$	FOM %
1	UAUC	$10^{12}$	0	$10^{-10}$	-	$10^{-7}$	384,5	0,999	1,000	0,360
2		$10^{10}$	0	$10^{-10}$	-	$10^{-7}$	384,9	1,064	1,277	3,751
3		$3 \times 10^9$	0	$10^{-10}$	-	$10^{-7}$	387,0	1,080	1,546	3,750
4		$2 \times 10^9$	0	$10^{-10}$	-	$10^{-7}$	388,5	1,078	1,644	3,277
5		$10^8$	0	$10^{-10}$	-	$10^{-7}$	414,4	1,011	1,875	0,455
6		$10^{12}$	0	$10^{-7}$	-	$10^{-7}$	383,8	1,001	2,001	0,296
7		$10^{12}$	0	$10^{-7}$	-	$5 \times 10^{-8}$	385,8	0,812	2,094	2,639
8	SMANI	$10^{12}$	$10^{10}$	$10^{-7}$	0	$10^{-7}$	384	1,001	1,993	0,056
9		$10^{11}$	$10^{10}$	$10^{-7}$	0	$10^{-7}$	413	0,951	1,736	3,686
10		$10^{10}$	$10^{10}$	$10^{-7}$	0	$10^{-7}$	439	0,917	1,161	3,326
11		$10^9$	$10^{10}$	$10^{-7}$	0	$10^{-7}$	447	0,986	1,018	0,727
12	SMAI	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{-9}$	$10^{-9}$	$10^{-9}$	386	0,999	1,001	0,054
13		$10^{11}$	$10^9$	$10^{-9}$	$10^{-9}$	$10^{-9}$	413	0,953	1,742	3,499
14		$3,94 \times 10^{11}$	$9,93 \times 10^{11}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	390,1	0,955	1,066	1,685
15		$5 \times 10^{12}$	$6,7 \times 10^{10}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	390,6	0,908	1,301	4,133
16		$10^{10}$	$10^9$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	414	0,990	1,011	0,333
17		$10^{12}$	$9,93 \times 10^{11}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	427,5	0,468	0,887	3,264
18		$10^{12}$	$6,32 \times 10^{11}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	432	0,500	0,836	2,723

Os resultados mostram, em geral, que o valor ajustado de  $E$  se desvia gradualmente do valor de  $E$  de entrada, a medida que o valor ajustado de  $b$  se afasta de 1 e 2. O valor de FM segue, em correspondência, o mesmo comportamento. A Figura 4.22 mostra os gráficos de  $\Delta E$  e de FM versus  $b$ .



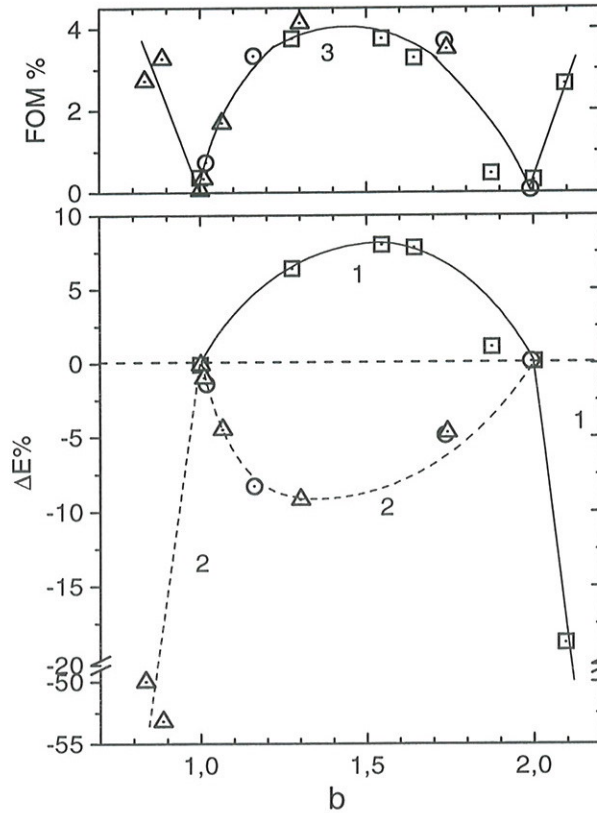


Figura 4.22 Gráfico de  $\Delta E$  vs.  $b$  e de FM vs.  $b$ . Os quadrados são para o modelo UAUC (S nos. 1 – 7 na Tabela 4.7), os círculos para o modelo SMANI (S. nos. 8 – 11) e os triângulos para o modelo SMAI (S.nos. 12 – 18). As curvas 1 e 2 correspondem, respectivamente, aos dados para S. nos. 1 – 7 e 8 – 18 na Tabela 4.7.

Um ponto importante que pode ser levantado, quanto à legitimidade do ajuste OG dos picos de emissão numericamente calculados nos modelos físicos, está relacionado à hipótese de quase-equilíbrio QE imposta no modelo OG. Logicamente, a condição QE deve ser válida nos modelos físicos, aos quais o modelo OG está sendo aplicado. A validade da condição QE, num modelo físico, depende do efeito conjunto de concentrações, ocupações e coeficientes de captura das armadilhas e centros de recombinação.

A aproximação QE seria válida no modelo UAUC dentro de cerca de 1% se  $n_0/n \leq 10^{-2}$ , e

$$\left| \frac{dn_c/dt}{dn/dt} \right| \leq 10^{-2}$$

Nos modelos que incluem APTD, a primeira condição deve ser substituída por  $n_c/(n+m_0) \leq 10^{-2}$  e  $n_c/(n+m) \leq 10^{-2}$ , respectivamente, nos casos não-iterativos. A segunda condição no modelo não-iterativo é a mesma da do modelo UAUC, mas no SMAI, pode ser escrita

$$\left| \frac{dn_c/dt}{dn/dt - dm/dt} \right| \leq 10^{-2}$$

Quando esses critérios são aplicados aos picos de emissão listados na Tabela 4.7, o resultado obtido mostra que a aproximação QE é válida ao longo do pico TL todo, exceto para S.nos. 13, 17 e 18. Nesses casos, as razões acima excedem  $10^{-2}$  na região de temperatura alta da curva de emissão, quando a intensidade TL cai para 1,6%, 23,6% e 27,0%. Vale observar que,  $b$  é diferente de 1 e 2 em todos esses casos, portanto FM é grande.

#### 4.5.3 - Discussão

O resultado notável é o fato de que, o valor ajustado de  $E$  coincide com o valor verdadeiro somente quando o melhor ajuste do pico se tem para  $b=1$  e  $b=2$ . Nesses casos, em geral  $FM < 0,5\%$ .

Quando  $1 < b < 2$ , o valor do desvio  $\Delta E$  se afasta rapidamente de seu valor verdadeiro. O valor de FM também se torna grande. O porque dessas anomalias dos valores ajustados de  $E$  quando  $b \neq 1$  ou 2, pode ser explicado do seguinte modo

A intensidade TL em qualquer dos modelos físicos, como a de UAUC e de SMANI, pode, geralmente, ser escrita:

$$I = f(n)sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.27)$$

No caso de multi-armadilhas interativas,

$$I = f(n,m)sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.28)$$

$f(n)$  e  $f(n,m)$  são as frações dos portadores de carga liberados pelo calor e que vão recombinar-se com cargas opostas para emitir luz TL. Na equação de ordem geral,

$$I = s'n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad f(n) = s'n^{b-1}/s. \text{ Então,}$$

$$b = n \frac{f'(n)}{f(n)} + 1 \quad (4.29)$$

nos modelos UAUC e SMANI, onde  $f'(n)$  é a derivada primeira de  $f$  em relação a  $n$ . Assim,  $b$  é dependente de  $n$  e, por sua vez, dependente de  $T$  durante o processo de leitura. No modelo de SMAI,  $b$  depende de  $n$  e  $m$  que, em seu turno, dependem de  $T$ . Assim,  $b$ , em geral, não pode ser constante, só pode ser constante se  $f(n)$  e  $f(n,m)$  são iguais a  $cn$ ,  $c$  sendo constante; nesse caso  $b=2$ .

A questão é com que segurança podem ser aceitos os valores de  $E$  dos picos TL experimentais, obtidos ajustando a expressão da cinética de ordem geral, quando o valor de  $b$  de ajuste não é nem 1, nem 2. É obvio que, os valores encontrados estariam sujeitos à dúvida se o mecanismo de emissão TL da amostra segue um modelo físico, como aqueles descritos acima.

Observe-se, no entanto, que os modelos físicos estão baseados somente nos processos de liberação, recaptura e recombinação, enquanto que num sistema real, pode haver outros processos microscópicos tendo lugar durante o aquecimento da amostra, que possam intervir na forma do pico TL resultante. Nesse último caso, a argumentação parece extemporânea, não improvável que o pico possa ter um valor fixo de  $b$  que não seja nem 1 e nem 2. Nesse caso, o ajuste de ter  $FM \approx 0$ , se a precisão no valor de  $E$  tem uma tolerância até cerca de 1%, e a FM não deve exceder de cerca de 0,3%, como pode ser visto na Tabela 4.7 e Figura 4.22.

Infelizmente, a maioria dos ajustes das curvas de emissão na literatura não cita o valor de FM. Yossian e Horowitz (1995) analisaram o pico TL numero 5 de LiF:Mg;Ti (TLD-100) recozido após a irradiação, calculando valores de FM, juntamente com o melhor ajuste de  $E$  e  $b$ . Os resultados mostraram um aumento nos valores de  $E$  e  $b$  com a duração de recozimento em 165°C. Os valores de FM foram 1% sem recozimento, 2% após cinco minutos de recozimento, e cerca de 4% após 10 minutos ou mais. O melhor ajuste de  $b$  é igual a 1 sem recozimento, cerca de 1,2 após 5 minutos e aumenta para 1,72, após 30 minutos de recozimento. A tendência da relação entre os valores ajustados de  $b$ ,  $E$  e FM é semelhante à que foi vista nos resultados teóricos da Tabela 4.7 e Figura 4.22. Esses resultados mostram que as variações em  $E$  obtidas do ajuste



com cinética de OG podem não ser inequívoca. A dúvida é sustentada, também, pelo achado de que a vida média do pico em 165°C não é dependente do tempo de recozimento, segundo Yossian e Horowitz. É possível que a variação de  $E$  seja devido a um efeito secundário da mudança na forma.

O recozimento pós-irradiação produz uma mudança na forma do pico, pois, por uma razão ainda desconhecida, dele resulta uma variação de  $b$ .  $E$  e  $b$  são correlatos pela seguinte relação na cinética de ordem geral (Chen, 1969 a):

$$b = \frac{E}{2kT_m} \left[ \frac{\beta E}{skT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) - 1 \right] + 1 \quad (4.30)$$

Essa relação mostra que, segundo a cinética de ordem geral, um aumento em  $b$  causaria um aumento em  $E$  quando  $T_m$  é a mesma. No caso presente, encontrou-se que  $T_m$  é a mesma. Encontrou-se ainda que  $T_m$  não varia com o recozimento pós-irradiação, o que teria tido lugar na cinética de primeira ordem.

Para investigar, em continuação, a questão da variação em  $E$  com o recozimento, as curvas de emissão de amostras de TLD-100 foram registradas, do mesmo modo como Yossian e Horowitz efetuaram, isto é, tratamento em 400°C por uma hora antes da irradiação com 0,40 Gy de uma fonte  $\beta$ . As curvas de emissão foram obtidas com taxas de aquecimento de 1°Cs<sup>-1</sup> e 3°Cs<sup>-1</sup> para amostras sem recozimento após irradiação e para aquelas com 5 minutos e 20 minutos de recozimento em 165°C. O pico 5 apresentou alargamento e mudança na simetria do pico com o tempo de recozimento a uma dada taxa de aquecimento. O máximo do pico se deu em 209±0,5°C para uma taxa de 3°Cs<sup>-1</sup>, para as 3 amostras, demonstrando assim que o método para diferente taxa de aquecimento não apresenta variação em  $E$  com recozimento pós-irradiação. Esse resultado está em clara contradição com a variação definida de  $E$  no método de ajuste de ordem geral. Há outros aspectos intrigantes de TL nessa amostra; os perfis de decaimento isotérmico são não-exponenciais e dependentes da dose teste, comportamento que é típico de um processo não de primeira ordem (Kathuria e Sunta, 1979; Satinger *et al.*, 1997). Por outro lado, a posição do pico é independente da dose teste e do tempo de recozimento pós-irradiação, que é típico de um processo de primeira ordem. Essas observações não podem ser explicadas dentro do contexto ou dos modelos físicos convencionais ou do de cinética de OG empírico. Talvez, seja fazer ou conjectura de que, o pico 5 não seja um pico de uma só energia definida e, que o recozimento pós-irradiação modifique a distribuição dos defeitos concernentes e, ao

mesmo tempo, a intensidade máxima observada aparece, por acaso na mesma temperatura.

#### **4.6 - Modelos teóricos de termoluminescência e sua relevância no trabalho experimental**

##### **4.6.1 - Introdução**

Os trabalhos teóricos da termoluminescência são de dois tipos:

- a) aqueles baseados em quantidades, fisicamente significativos, tais como as secções de choque e concentrações de centros de defeitos relacionados à emissão TL,
- b) aqueles com uma abordagem empírica chamada de cinética de ordem geral (COG).

Os modelos fisicamente significativos usam equações diferenciais que descrevem o que acontece com estímulo térmico seguido de relaxação de portadores de cargas. Esse conjunto de equações diferenciais pode ser resolvido numericamente para obter soluções exatas ou, admitindo aproximações de quase-equilíbrio (QE), obter soluções analíticas.

Nessa seção, as propriedades características das curvas de emissão, calculadas em diferentes modelos como funções de ocupação de armadilhas (dose), são comparadas com aquelas comumente observadas experimentalmente. As quantidades estudadas são a temperatura  $T_m$  do pico, a largura  $\omega$  do pico na meia intensidade máxima e  $\delta/\omega$ , onde  $\delta$  é a meia largura na meia intensidade máxima do lado descendente do pico. Com isso será avaliada a aplicabilidade prática dos diferentes modelos teóricos.

As propriedades de supralinearidade, a sensibilização devido à pré-dose e o processo de fototransferência serão usados, também, nessa avaliação.

##### **4.6.2 - Curvas de emissão, $T_m$ , $\omega$ e $\delta/\omega$ nos modelos UAUC, SMANI, SMAI e COG**

Nas seções anteriores deste Capítulo, foram introduzidos os modelos UAUC, SMANI, SMAI e COG.

As curvas de emissão foram calculadas nesses modelos, tomando como parâmetros de entrada,  $E=1\text{eV}$ ,  $s=10^{12}\text{s}^{-1}$ ,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $M=10^{16}\text{m}^{-3}$ ,  $\beta=1\text{Ks}^{-1}$  e  $A_r/A_i=10^{-3}$ . No modelo de armadilhas não-interativas foram usados os valores de  $A_r=A_i=10^{-13}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ;



no de armadilhas interativas  $M=10^{20}\text{m}^{-3}$  e  $A_n=A_h=A_m$ . No modelo de cinética de ordem geral, foram adotados  $b=1,5$  e  $s'=s/N^{b-1}=10^3\text{m}^{1,5}\text{s}^{-1}$ . Na Figura 4.23, os valores de  $T_m$ ,  $\omega$  e  $\delta/\omega$  foram representados graficamente em função de  $n_0/N$  (dose): ( a) no modelo UAUC, (b) SMANI, (c) COG e (d) SMAI. No caso de armadilhas não-interativas, os valores de  $T_m$ ,  $\delta$  e  $\omega$  foram extraídas da Figura 4.24 e, no caso de armadilhas interativas, da Figura 4.25. A Figura 4.24 dá as curvas de emissão obtidas, numericamente, no modelo SMANI, enquanto que na Figura 4.25, têm-se as curvas de emissão no modelo SMAI.

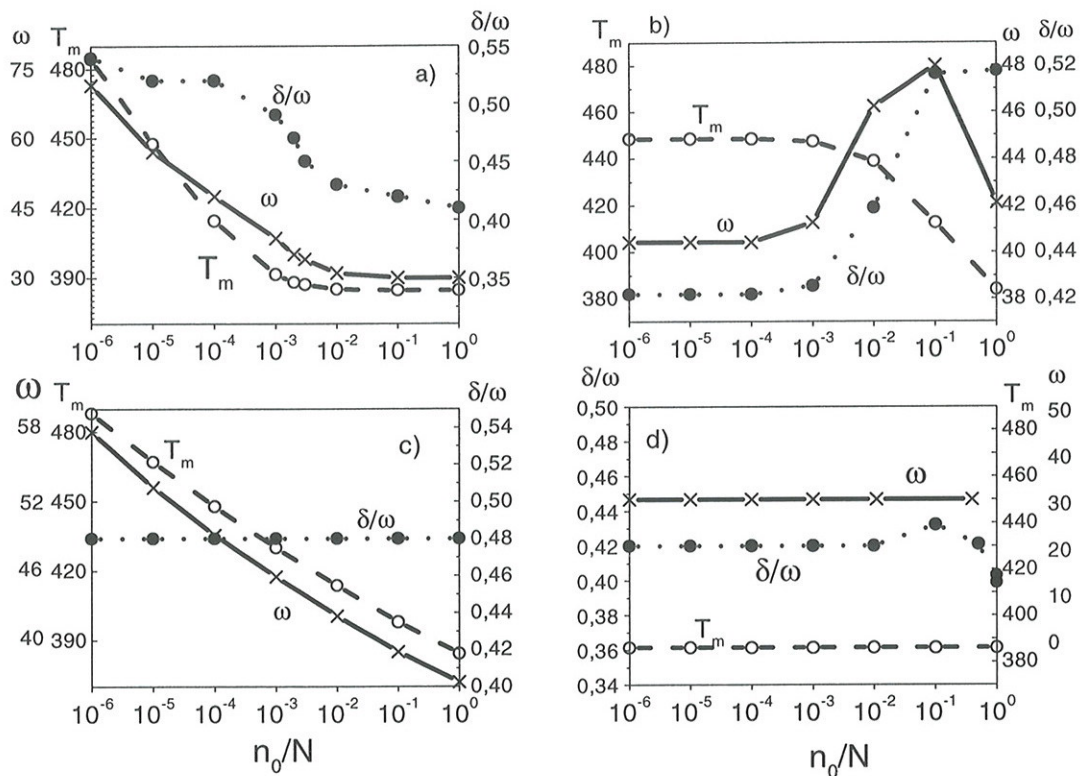


Figura 4.23  $T_m$ ,  $\omega$  e  $\delta/\omega$  em função de  $n_0/N$  nos modelos: ( a) UAUC, (b) SMANI, ( c) COG e (d) SMAI. Os valores de parâmetros de entrada são comuns:  $E=1\text{eV}$ ,  $s=10^{12}\text{s}^{-1}$ ,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $\beta=1^\circ\text{Cs}^{-1}$ . No modelo UAUC,  $A_n/A_h=10^{-3}$ ; no modelo SMANI, os dados foram extraídos da Figura 4.24 e no de SMAI, da Figura 4.25. No modelo COG,  $b=1,5$  e  $s'=s/N^{b-1}=10^3\text{m}^{1,5}\text{s}^{-1}$ .



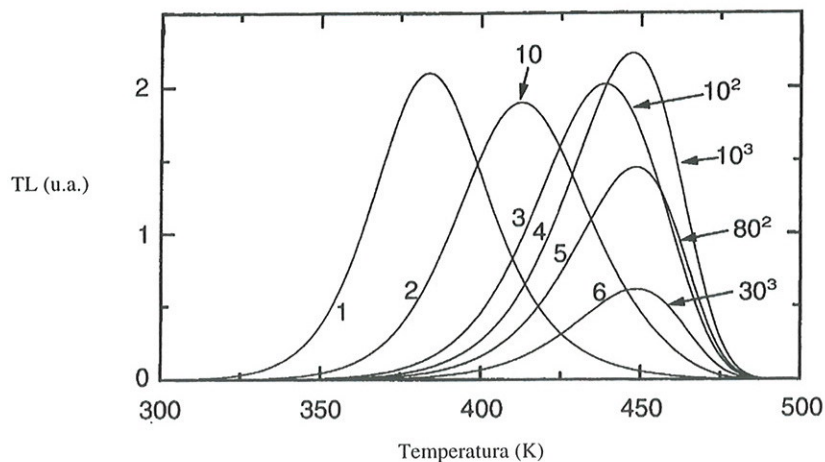


Figura 4.24 Curvas de emissão no modelo SMANI, com  $E=1\text{eV}$ ,  $s=10^{12}\text{s}^{-1}$ ,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $M=10^{16}\text{m}^{-3}$ ,  $\beta=1^\circ\text{Cs}^{-1}$  e  $A_n=A_h=10^{-3}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ . Os números com as flexas são os fatores com que as intensidades foram multiplicadas.

Curva TL No.	$n_0/N$	$T_m$ (K)	$\delta/\omega$
1	1	384	0,515
2	$10^{-1}$	412,5	0,500
3	$10^{-2}$	439	0,453
4	$10^{-3}$	447,5	0,433
5	$10^{-4}$	448,5	0,432
6	$10^{-5}$	448,5	0,432

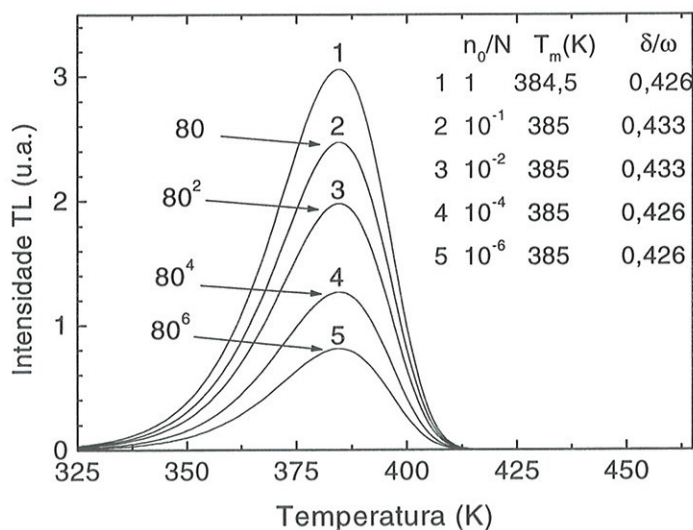


Figura 4.25 Curvas de emissão no modelo SMAI, com  $E=1\text{eV}$ ,  $s=10^{12}\text{s}^{-1}$ ,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $M=10^{20}\text{m}^{-3}$ ,  $\beta=1^\circ\text{Cs}^{-1}$  e  $A_n=A_h=A_m=10^{-13}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ , onde  $A_m$  é o coeficiente de captura e  $M$  a concentração total de APTD. Os números com as flexas são os fatores com que as intensidades foram multiplicadas.

### 4.6.3 - Discussão

Os cálculos apresentados na seção anterior, foram efetuados para examinar a relevância dos vários modelos usados. Os resultados mostram:

- i) a temperatura  $T_m$  de cada pico numa curva de emissão contendo vários picos permanece, praticamente, constante num intervalo relativamente amplo de dose,
- ii) não há variação sistemática na forma dos picos de emissão, isto é, nos valores de  $\omega$  e  $\delta/\omega$ , num intervalo considerável de dose,
- iii) a curva do crescimento de intensidade TL com a dose, na maioria das amostras TL, tem uma região supralinear,
- iv) a pré-irradiação (pré-dose) acompanhada de um recozimento apropriado aumenta a sensibilidade do material,
- v) praticamente todos os fósforos TL apresentam o fenômeno de fototransferência.

As propriedades das curvas de emissão nos modelos teóricos UAUC e COG são bastante diferentes das experimentais, porque  $T_m$  e  $\omega$  apresentam uma variação sistemática com  $n_0/N$  (dose) nesses modelos, como pode ser visto na Figura 4.23 (a) e (c). A intensidade TL cresce sempre linearmente, tanto no modelo UAUC como no COG, quando muitos dos fósforos TL reais apresentam supralinearidade. No modelo SMANI, também,  $T_m$  e  $\delta/\omega$  variam, geralmente com  $n_0/N$  (v. Figura 4.24 e Figura 4.23(b)), exceto quando  $NA_n \ll MA_h$  (Lewandowski e McKeever, 1991). McKeever *et al.* (1993) explicaram a predominância da cinética de primeira ordem, quando é satisfeita a condição  $NA_n \ll MA_h$ . Isto requer, porém, que as armadilhas profundas termicamente desconectadas estejam totalmente preenchidas, condição esta nem sempre obedecida, principalmente, num material virgem ou termicamente tratado em temperaturas muito altas. Além disso, esse modelo é, também incapaz de explicar a supralinearidade, pois, como nos modelos UAUC e COG, a luz TL total emitida é diretamente proporcional a  $n_0$ .

Contrariamente aos modelos acima, os picos TL no modelo SMAI, como podem ser vistos na Figura 4.25, tem  $T_m$  e forma independente de  $n_0/N$  e  $m_0/M$ . A intensidade TL apresenta supralinearidade. Em suma, os característicos são qualitativamente os mesmos dos materiais TL naturais ou artificiais.

A estabilidade de  $T_m$ ,  $\omega$  e  $\delta/\omega$  são as propriedades características do modelo de Randal e Wilkins (RW). Entretanto, há diferenças importantes entre esse modelo e o de SMAI.



- i) A curva da intensidade TL em função da dose no modelo RW é linear, enquanto que a do modelo SMAI é quadrática (Figura 4.25).
- ii) O modelo de RW pressupõe que a recombinação é predominante sobre a recaptura; no modelo SMAI, quando a ocupação inicial das armadilhas é pequena, a recaptura domina sobre a recombinação (v. as curvas 4 e 5 na Figura 4.25), a taxa de recaptura  $R_{ret}$  é  $10^2$  a  $10^4$  vezes a taxa de recombinação  $R_{rec}$ .
- iii) Num material TL com vários picos, esvaziando aqueles que têm temperaturas do pico abaixo de certo  $T_m$ , por tratamento térmico em temperaturas do primeiro pico de temperatura  $T'_m$  abaixo de  $T_m$  e, expondo à luz UV, parte dos portadores de carga das armadilhas não esvaziadas (de temperatura dos picos acima de  $T_m$ ) será transferida para as armadilhas mais rasas (fototransferência). Esse fenômeno é, na realidade, uma prova cabal da interação entre as armadilhas de diferentes profundidades. É claro que, a fototransferência se dá, também, de armadilhas rasas para as profundas. A ocorrência, no modelo SMAI, de regiões: linear, supralinear e saturação, foi vista na secção 1.13.

Enfim, o sistema de multi-armadilhas interativas é capaz de reproduzir as principais propriedades TL da maioria dos materiais TL reais, naturais ou artificiais.

#### 4.7 - A aproximação de quase – equilíbrio (QE) e sua validade na termoluminescência de fósforos inorgânicos

##### 4.7.1 - Introdução

Nos modelos analíticos de termoluminescência, os quais supõem que os portadores de carga, liberados por aquecimento durante a leitura TL, quando atingem a BC, não são localizados em níveis definidos de energia; admitem, ainda que esses portadores de carga sofrem relaxações quase instantaneamente aos centros de recombinação (CR) ou algumas armadilhas vazias. Na dedução de expressões analíticas, esta condição é aproximada supondo que  $n_c \ll n$  e  $\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|$ , onde  $n$  é a concentração de armadilhas preenchidas (as ativas e as termicamente desconectada) e  $n_c$  é a das cargas livres na BC. Como já foi visto, essas hipóteses são chamadas de condições de quase-equilíbrio (QE) e, tem um papel importante no processo TL.

Embora as condições QE tenham permitido interpretações pertinentes dos picos de emissão, não se pode afirmar que a população de cargas livres na BC possa sempre



ser desprezada. Isto porque as cargas na BC têm um tempo de vida finito e, o acúmulo temporário delas é inevitável. O fato de ter havido medidas de condutividade elétrica termicamente estimulada (CETE) prova que a quantidade de cargas na BC no processo de leitura TL não é nada desprezível. Além disso, o fato de que, a corrente elétrica dessas cargas em função da temperatura produz um pico, significa que  $dn_c/dt$  não é tão desprezível. Shenker e Chen (1972) calcularam as curvas de emissão TL e da corrente elétrica para conjuntos selecionados de parâmetros, sem o uso de QE. Seus resultados mostraram que a aproximação QE só é válida quando  $\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \leq 10^{-3} \left| \frac{dn}{dt} \right|$  ao longo do intervalo de temperatura de leitura do pico. Kelly *et al.* (1971) examinaram a validade de QE em maiores detalhes, usando várias combinações paramétricas num modelo contendo um tipo de ATA na presença de outras mais profundas, termicamente desconectadas. A conclusão a que chegaram foi a de que a validade das condições QE depende criticamente da concentração  $N$  total das armadilhas termicamente ativas. Em particular, mostraram que a hipótese QE é boa se  $N > 10^{21} \text{m}^{-3}$ . Os critérios, como aqueles propostos por Shenker e Chen e Kelly e seus colaboradores são, no entanto, de uso pouco prático, pois, no caso real eles não são verificáveis.

Lewandowski *et al.* (1991, 1994) fizeram uma descrição analítica da TL e da CETE “sem a aproximação QE”. Usando um modelo com uma concentração grande e fixa de APTD, eles supuseram que a concentração de CR disponíveis é muito maior do que a concentração  $n_c$  de cargas livres, para toda temperatura. Na realidade, ela é uma das condições inerentes à própria aproximação QE. Assim, a análise por eles conduzida só exclui a condição  $\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|$ . Eles admitiram, ainda, que a concentração das armadilhas termicamente ativas é muito pequena comparada à das APTD, supostas inicialmente totalmente cheias. A equação “geral” para a intensidade TL que eles obtém desse modo, reverte-se à equação de primeira ordem de Randall e Wilkins, quando se impõe a condição QE, acoplada à taxa de recaptura ( $R_{ret}$ ) muito menor do que a taxa de recombinação ( $R_{rec}$ ). Não se sabe se a equação pode, também, reduzir-se à de segunda ordem, sob condição QE associada a  $R_{ret} \gg R_{rec}$ . Eles argumentaram, por outro lado, que QE e  $R_{ret} \gg R_{rec}$  não formam um conjunto autoconsistente de condições e, que as armadilhas não se esvaziariam ainda que essas prevalecessem. Em outras palavras, nenhum pico de emissão seria possível.

Concluíram, por isso, que o uso da aproximação QE na dedução das equações do rearmadilhamento rápido ( $R_{ret} \gg R_{rec}$ ) em TL ou CETE é inteiramente, sem mérito, portanto, as equações tradicionais de TL e CETE com recaptura rápida (cinética de segunda ordem) deveriam ser consideradas sem valor.

Estendendo ainda mais o argumento, eles explicaram a aparente dominância da cinética de primeira ordem em TL, sob a premissa de QE acoplada a  $R_{ret} \ll R_{rec}$ .

#### 4.7.2 - As funções de quase-equilíbrio

A condição QE de  $dn_c/dt \approx 0$  pode, também, ser expressa como:

$$R_{ex} \cong R_{rel} \quad (4.31)$$

onde  $R_{ex}$  e  $R_{rel}$  são as taxas de excitação e relaxação, respectivamente, com

$$R_{rel} = R_{rec} + R_{ret} \quad (4.32)$$

Essas relações podem ser usadas para se obter a definição quantitativa de QE, tendo sido representada por  $Q(T)$  por Lewandowski e McKeever (1991):  $Q(T)$  pode ser escrita ou na forma:

$$Q(T) = \frac{R_{ex}}{R_{rec} - R_{ret}} \quad (4.33)$$

ou

$$Q(T) = \frac{R_{ex} - R_{ret}}{R_{rec}} \quad (4.34)$$

O sistema sendo mais sensível à temperatura, a segunda forma parece ser mais adequada.

$Q(T)$  é a chamada função de QE.

$R_{ex}$ ,  $R_{rec}$  e  $R_{ret}$  são funções de temperatura e, portanto,  $Q(T)$  é também.

Quando a igualdade em (4.32) prevalece,  $Q(T)=1$ . O quanto  $Q(T)$  se afasta de 1 é a medida da aproximação envolvida no tratamento analítico dos picos de emissão TL e CETE.  $Q(T)=1$  vale somente para o máximo de  $n_c$  durante o aquecimento; nesse ponto  $dn_c/dt=0$ .

Lewandowski e McKeever definiram ainda, a função  $P(T)$ , que é a alternativa de tratar a ordem da cinética. Ela é definida por:

$$P(T) = \frac{R_{ret}}{R_{rec}} \quad (4.35)$$

Na seção seguinte os valores de  $Q(T)$  e  $P(T)$  serão calculados em três modelos conhecidos de TL, usados nas seções anteriores.

#### 4.7.3 - Modelo baseado no esquema de dois níveis (UAUC)

Foram calculados três conjuntos de curvas de emissão utilizando as equações:

$$\frac{dn}{dt} = -ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + n_c(N-n)\sigma_t v \quad (4.36)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c(N-n)\sigma_t v - n_c(n+n_c)\sigma_h v \quad (4.37)$$

A intensidade TL foi calculada de:

$$I = -\frac{dn}{dt} - \frac{dn_c}{dt} = n_c(n+n_c)\sigma_h v \quad (4.38)$$

onde  $\sigma_t$  e  $\sigma_h$  são as secções de choque para as armadilhas e centros de recombinação, respectivamente.

Os resultados são mostrados nas Figuras 4.26 – 4.28. Os cálculos são repetidos para três casos de ocupações de armadilhas para cada conjunto de parâmetros para poder mostrar a influência da ocupação. Estas curvas de emissão calculadas anteriormente são comparadas com aquela calculada da expressão analítica:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{s}{N} n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.39)$$

que é a equação de Garlick e Gibson (1948) com  $s' = s/N$ , com a finalidade de verificar se a suposição de QE nas equações diferenciais acima tem influência na análise dos resultados.



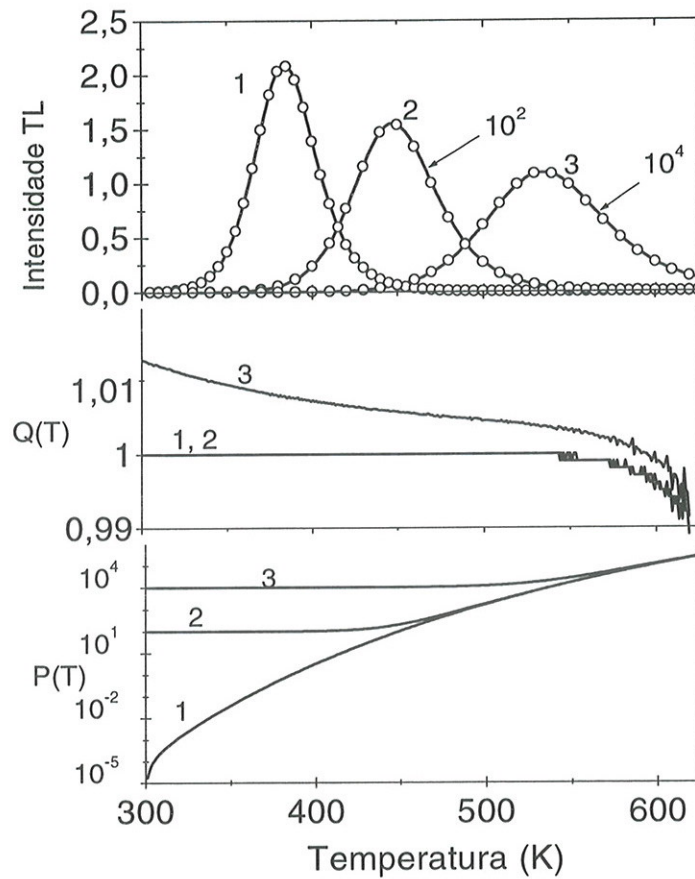


Figura 4.26 Curvas de emissão TL,  $Q(T)$  e  $P(T)$  para o modelo de Garlick e Gibson. Os parâmetros utilizados para os cálculos foram:  $E=1$  eV,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $\sigma=10^{-18}\text{m}^{-2}$  e  $\beta=1\text{Ks}^{-1}$ . As curvas 1, 2 e 3 são para  $n_0/N=1$ ,  $10^{-2}$  e  $10^{-4}$  respectivamente. As curvas de emissão TL de linha continua são obtida da solução das taxas de equações 4.36 – 4.38 e os valores mostrados com círculos são obtidos pelo uso da expressão analítica. Os números com flechas são os fatores com que as curvas foram multiplicadas para fazer ampliação das curvas.

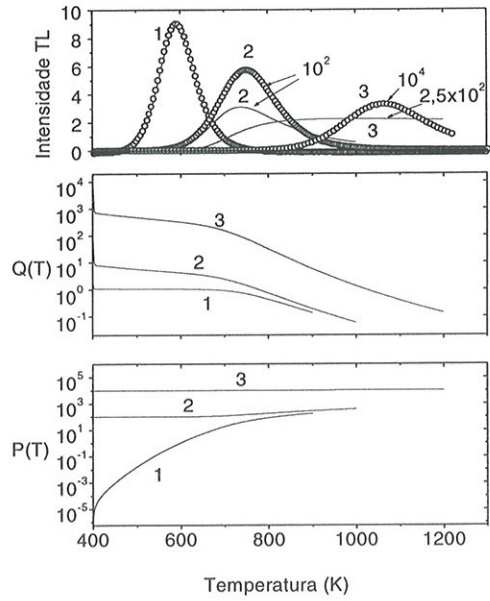


Figura 4.27 Como no caso da Figura 4.26 mas com a mudança no parâmetro da secção de choque que neste caso é  $\sigma = 10^{-23} \text{ m}^2$ .

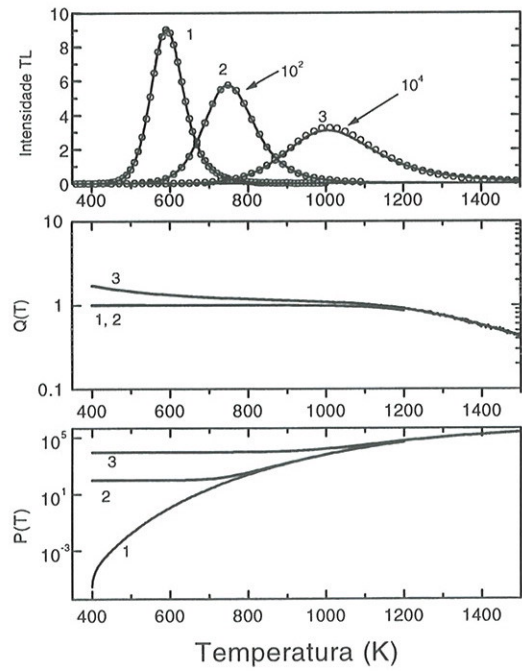


Figura 4.28 Com as mesmas características da Figura 4.27, mas com uma mudança no parâmetro  $N$  que agora tem o valor de  $N=10^{21} \text{ m}^{-3}$ .

A Figura 4.26 mostra  $Q(T)$  e  $P(T)$  juntamente com as curvas de emissão. As funções  $Q(T)$  e  $P(T)$  neste modelo, utilizadas em nossos cálculos são:

$$Q(T) = \frac{n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - (N-n)n_c \sigma v}{(n+n_c)n_c \sigma v} \quad (4.40)$$

$$P(T) = \frac{N-n}{n+n_c} \quad (4.41)$$

onde as diferentes grandezas estão descritas nos parágrafos anteriores,  $v$  descreve as velocidades térmicas dos portadores de cargas livres,  $\sigma$  é a secção de choque de captura e recombinação dos portadores de carga na temperatura  $T$ .

É importante observar o que mostram as Figuras 4.26 – 4.28 onde obtemos  $P(T) \gg 1$  menos quando  $n/N \geq 0,5$ , isto é, na primeira metade da curvas dos casos em que  $n_0/N = 1$ . As curvas para  $P(T)$  na Figura 4.26 – 4.28 são similares. As curvas para  $Q(T)$  nesses três gráficos diferem uma da outra. Também é importante apontar que quando  $Q(T) \cong 1$ , o valor de  $P(T)$  varia de  $10^{-5}$  até cerca de  $10^4$ . Para as curvas 2 e 3 da Figura 4.25 e 4.27 temos que  $Q(T) \cong 1$  e  $P(T) > 10^2$ . A conclusão de Lewandowski e colaboradores de que  $Q(T) \cong 1$  e  $P(T) \gg 1$  constitui um conjunto auto-consistente de condições, por isso, não é válido para este modelo.

#### 4.7.4 - Sistema de armadilhas múltiplas

A existência de APTD juntamente com as ATA é uma expectativa lógica para que as amostras apresentem picos múltiplos de emissão em suas curvas de emissão. Para mostrar o efeito de APTD nos picos TL de ATA, é suficiente supor um tipo de cada uma das armadilhas ATA e APTD e um de centros de recombinação. Duas situações podem ser consideradas:

- 1) as APTD são não-interativas,
- 2) as APTD são interativas.

Nesse sistema, as APTD, quando estão cheias, provocam um aumento na concentração dos CR para a neutralidade de carga. As armadilhas APTD ou são não interativas intrinsecamente, ou são porque estão totalmente preenchidas. O problema de QE num sistema assim foi tratado anteriormente por Kelly *et al.* (1971) e Lewandowski e McKeever (1991).



Nesse sistema, os valores de  $R_{ret}$  e  $R_{rec}$  são, respectivamente,  $n_c(N-n)\sigma_t v$  e  $n_c(M+n+n_c)\sigma_t v$ , onde  $M$  é independente de  $T$ . As expressões de  $Q(T)$  e  $P(T)$  são, então, dadas por:

$$Q(T) = \frac{n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c(N-n)\sigma_t v}{n_c(M+N+n_c)\sigma_h v} \quad (4.42)$$

$$P(T) = \frac{(N-n)\sigma_t}{(M+n+n_c)\sigma_h} \quad (4.43)$$

Levandowski e colaboradores (1994) demonstraram que os picos de emissão têm um comportamento de primeira ordem usando o caso de  $Q(T) \cong 1$  e  $P(T) \ll 1$  ao longo de toda a curva de emissão para todos os valores de  $n_0$  (dose) e, com as condições de  $N \ll M$  e  $N\sigma_t/(M\sigma_h) \ll 1$ . Neste trabalho foram usadas as condições de  $N \gg M$  e  $N\sigma_t/(M\sigma_h) \gg 1$  com a finalidade de reproduzir todos os valores de  $P(T)$  inclusive o valor diferente de 1. Os resultados mostram que se obtêm picos de emissão TL de primeira, segunda ordem e ordem intermediária com a condição de  $Q(T) \cong 1$  satisfeita como se mostra na Figura 4.29 e com  $P(T)$  que varia sobre todo o intervalo de  $P(T) \ll 1$  a  $P(T) \gg 1$ . A expressão analítica pode ser obtida para este caso sob as condições usuais de QE impostas sobre as equações diferenciais e incluindo a condição de  $n_0 \ll N$  (baixa dose):

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{s\sigma_h}{N\sigma_t} n(n+M) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.44)$$

Esta equação é chamada de cinética de ordem mista (COM) e é um caso na qual  $R_{ret} \gg R_{rec}$ . As curvas 2 e 3 de emissão TL da Figura 4.29 pertencem ao caso COM. Observa-se que a expressão (4.44) se reduz à de primeira ordem quando  $n_0 \ll M$  e são representadas pelas curvas 4 - 6 na Figura 4.29. Estes resultados nos mostram que é justificável usar as aproximações de QE na dedução da expressão analítica para o caso de um rearmadilhamento rápido. Também se pode observar que  $Q(T) \cong 1$  junto com  $P(T) \gg 1$  são autoconsistentes assim como  $Q(T) \cong 1$  com  $P(T) \ll 1$ . Além disso, este exemplo mostra que os picos de primeira ordem são possíveis de se obter mesmo sob a condição de um rápido rearmadilhamento, ( $P(T) \gg 1$ ).

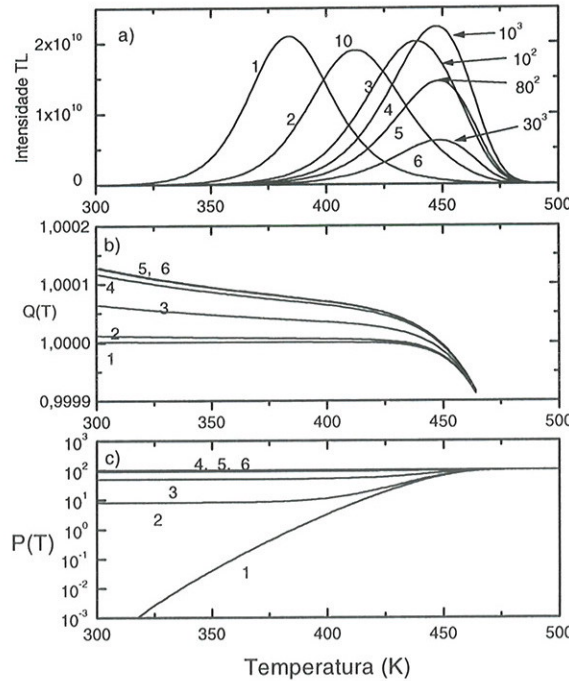


Figura 4.29 Mostra: a) curvas de emissão TL, b)  $Q(T)$  e c)  $P(T)$  para o modelo de SMANI. Os parâmetros utilizados para os cálculos foram:  $E=1$  eV,  $N=10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $M=10^{16} \text{ m}^{-3}$ ,  $\sigma_t = \sigma_n=10^{18} \text{ m}^2$  e  $\beta=1\text{K/s}$ . As seis curvas de emissão tem valores de  $n_0/N=1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$  e  $10^{-5}$  respectivamente. Os números mostrados com flechas são o fator de multiplicação para mostrar melhor as curvas TL. Os números de 1 – 6 nos gráficos de  $Q(T)$  e  $P(T)$  mostra seus correspondentes da curva de emissão TL.

	Numero de curva de Emissão					
	1	2	3	4	5	6
$T_m(\text{K})$	384	412,5	439	447,5	448,5	448,5
$\delta/\omega$	0,515	0,500	0,453	0,433	0,423	0,423

#### 4.7.4.1 - Sistema de armadilhas múltiplas interativas (SMAI)

Neste sistema considera-se que as armadilhas profundas termicamente desconectadas e as armadilhas ativas são preenchidas de acordo suas secções de choque de captura durante a irradiação, portanto, com a irradiação com doses menores que a da saturação, as APTD não são totalmente preenchidas. Durante o aquecimento, as APTD recapturam os portadores de carga que foram liberados das armadilhas ativas (ATA); obtém-se, então, as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dm}{dt} = n_c(M - m)\sigma_m v \quad (4.45)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c(N - n)\sigma_t v - n_c(M - m)\sigma_m v - n_c(m + n + n_c)\sigma_h v \quad (4.46)$$

A intensidade TL é dada por:

$$I = n_c(m + n + n_c)\sigma_h v \quad (4.47)$$

onde  $M$  e  $m$  são a concentração total e a preenchida das APTD, respectivamente, e  $\sigma_m$  é a sua secção de choque de captura. As expressões para  $Q(T)$  e  $P(T)$  neste caso são:

$$Q(T) = \frac{ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c(N - n)\sigma_t v}{n_v v [(M - m)\sigma_m + (m + n + n_c)\sigma_h]} \quad (4.39)$$

$$P(T) = \frac{(N - n)\sigma_t}{(m + n + n_c)\sigma_h} \quad (4.49)$$

A taxa de recaptura das cargas pelas APTD está incluída no denominador da equação (4.48). Essa maneira de relaxação das cargas livres tem o mesmo efeito sobre  $Q(T)$  como sobre  $R_{rec}$ . Os resultados são mostrados na Figura 4.30 onde se pode observar que  $Q(T) \cong 1$  é obtido independentemente de se  $P(T) \ll 1$ ,  $P(T) = 1$  ou  $P(T) \gg 1$ . Em geral, para baixas ocupações de armadilhas ( $n_0 \ll N$  e  $m_0 \ll M$ ),  $P(T) \gg 1$  se torna uma condição dominante. Neste exemplo, tem-se a condição  $N\sigma_t / (M\sigma_h) \ll 1$ , que produz curvas de emissão do tipo de primeira ordem para todos os valores de ocupação de armadilhas ( $n_0$  e  $m_0$ ). Contudo, esta condição não é exclusiva para obter  $Q(T) \cong 1$  independentemente de se  $P(T)$  começa a ser diferente de 1. Os valores de  $Q(T) \cong 1$ , sem dependerem de se  $P(T)$  é diferente de 1, podem ser obtidos mesmo quando  $N\sigma_t / (M\sigma_h) \geq 1$ . A única diferença é que, para altas ocupações das armadilhas, os picos não serão do tipo da primeira ordem. Para baixas ocupações das armadilhas ( $n_0 \ll N$  e  $m_0 \ll M$ ), os picos de emissão reverter-se-iam a tipo de primeira ordem e a condição  $P(T) \gg 1$  prevaleceria. No modelo de SMAI, sob a aproximação de QE, a expressão para a intensidade TL pode ser obtida das equações (4.45), (4.46) e (4.47):

$$I = -\frac{dn}{dt} - \frac{dm}{dt} = \frac{n(n + m)\sigma_h s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{(N - n)\sigma_t + (M - m)\sigma_m + (n + m)\sigma_h} \quad (4.50)$$

Com  $n \ll N$  e  $m \ll M$ , tem-se também  $(n + m)\sigma_h \ll (N\sigma_t + M\sigma_m)$  supondo que  $\sigma_h \approx \sigma_t \approx \sigma_m$ . Assim, a equação (4.38) se reduz a:

$$I = -\frac{dn}{dt} - \frac{dm}{dt} = \frac{n(n + m)\sigma_h s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N\sigma_t + M\sigma_m} \quad (4.51)$$



Cálculos numéricos usando as equações (4.36) e (4.45) - (4.47) mostram que com  $n_0 \ll N$  e  $m_0 \ll M$ ,  $n+m$  chega a ser próximo de um valor constante ( $\cong n_0+m_0$ ) para todos os valores de  $T$  da curva de emissão. Isto acontece porque um decréscimo de  $n$  produz um aumento quase igual de  $m$  (a recombinação é desprezível em comparação com a recaptura por ATA e APTD). Assim, as curvas de emissão obedecem às cinética de primeira ordem e cresce supralinearmente com a dose ( $n_0, m_0$ ) (ver Figura 4.30).

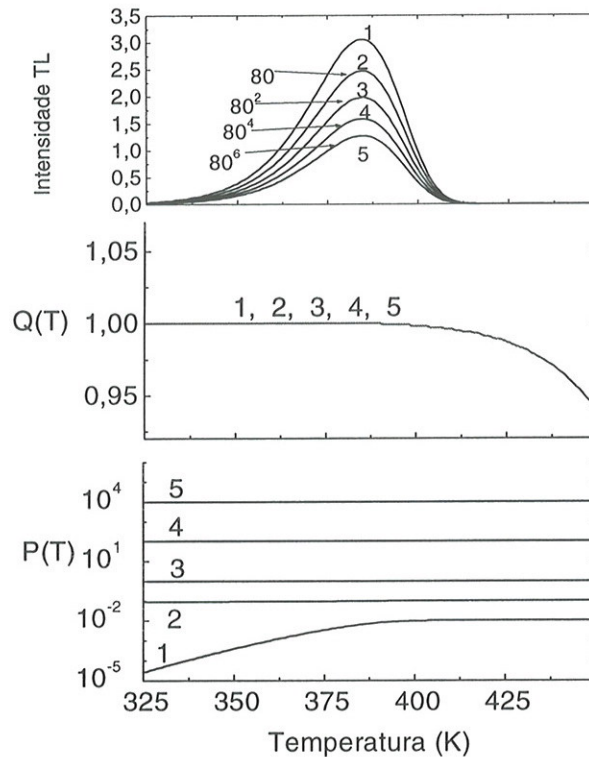


Figura 4.30 Curvas de emissão TL,  $Q(T)$  e  $P(T)$  para o modelo SMAI. Os valores dos parâmetros utilizados são:  $E=1$  eV,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $M=10^{20}\text{m}^{-3}$ ,  $\sigma_h = \sigma_m = \sigma_i = 10^{-18}\text{m}^2$  e  $\beta=1\text{K/s}$ . As cinco curvas de emissão são para  $n_0/N=1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-4}$  e  $10^{-6}$ , respectivamente. Os números mostrados com flechas são o fator de multiplicação para ver melhor as curvas TL. Os números 1 – 5 nos gráficos de  $Q(T)$  e  $P(T)$  mostram a correspondência com as curvas de emissão.

	Numero de curva de Emissão				
	1	2	3	4	5
$T_m(\text{K})$	384,5	385	385	385	385
$\delta/\omega$	0,426	0,423	0,423	0,424	0,425

Na seguinte Tabela 4.8 se faz um resumo dos resultados obtidos usando os modelos anteriores.

Tabela 4.8 Mostra-se a dependência de  $Q(T)$  e  $P(T)$  sobre a concentração das armadilhas ( $N$ ,  $M$ ,  $n_0$  e secção de choque de captura das armadilhas ( $\sigma_i$ ) e CR ( $\sigma_h$ ). Os três valores na coluna de  $Q(T)$  e  $P(T)$  têm valores para  $I_m/100$  na subida inicial, em  $I_m$  e em  $I_m/100$  no lado da queda da curva de emissão TL respectivamente onde  $I_m$  é a intensidade máxima do pico. A tabela também mostra a temperatura do pico máximo TL  $T_m$  e o fator de forma  $\delta/\omega$ . As S. No. 1 até 6 pertencem para o sistema UAUC do modelo de Garlick e Gibson, onde  $\sigma=\sigma_i=\sigma_h=10^{-23}\text{m}^2$ ,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$  em S. No. 1 até 3 e  $N=10^{21}\text{m}^{-3}$  em S. No. 4 até 6. As S. No. 7 até 12 são para o sistema SMANI onde  $N = 10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $M=10^{16}\text{m}^{-3}$  e  $\sigma_i=\sigma_h=10^{-18}\text{m}^2$ .  $\beta=1\text{s}^{-1}$  para todos os casos.

S. No.	$n_0$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$Q(T)$			$P(T)$			$T_m$ (K)	$\delta/\omega$
		1	1	0,34	$10^{-3}$	1	$10^2$		
1	$10^{18}$	1	1	0,34	$10^{-3}$	1	$10^2$	592	0,53
2	$10^{16}$	5	1,6	$<10^{-1}$	$10^2$	$10^2$	$>10^2$	738	0,62
3	$10^{14}$	370	2	$<<1$	$10^4$	$10^4$	$10^4$	*	*
4	$10^{21}$	1	1	0,999	$1,5 \times 10^{-3}$	0,85	$2 \times 10^2$	592	0,52
5	$10^{19}$	1	1	0,994	$10^2$	$1,8 \times 10^2$	$>10^3$	748,5	0,54
6	$10^{17}$	1,3	1,09	$<0,6$	$10^4$	$1,7 \times 10^4$	$>10^5$	1005,5	0,55
7	$10^{18}$	1	1	1	$1,6 \times 10^{-3}$	0,89	$>70$	384	0,52
8	$10^{17}$	1	1	1	8,2	15	$10^2$	412,5	0,50
9	$10^{16}$	1	1	1	50	70	$>10^2$	438	0,45
10	$10^{15}$	1	1	1	90	96	$10^2$	447	0,43
11	$10^{14}$	1	1	1	99	$10^2$	$10^2$	448	0,43
12	$10^{13}$	1	1	1	$10^2$	$10^2$	$10^2$	448	0,43

#### 4.7.5 - Uma expressão analítica de termoluminescência sem a aproximação QE

Lewandowski e McKeever (1991) deduziram a seguinte expressão geral da intensidade TL no modelo aqui chamado de SMANI – Sistema de multi-armadilhas não-interativas:

$$I = \frac{n_0 s}{Q(T) + P(T)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{Q(T')}{Q(T') + P(T')} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (4.52)$$

Como já foi comentado antes, a dedução evita o uso da aproximação  $\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|$ , que é usado normalmente nesse tipo de dedução. Entretanto, no fim eles admitem que  $n_c \ll (n+M)$ , que é das aproximações usadas para se chegar às equações convencionais de TL. Além disso, eles impõem a hipótese simplificadora de que  $n \ll M$ , que significa, também,  $N \ll M$  quando as ATA são completamente preenchidas. A conseqüência dessas hipóteses será discutida a seguir. Porém, antes de iniciar essa discussão, é válido afirmar que o modelo, no qual essa equação está baseada, não é aplicável ao caso geral de uma amostra virgem ou aproximadamente recozida, pois, o modelo admite que as APTD estão previamente preenchidas. Além



disso, a equação é de pouco uso prático, porque as funções  $Q(T)$  e  $P(T)$  não podem ser obtidas dos parâmetros experimentalmente mensuráveis.

A equação (4.52) se torna de primeira ordem de Randall e Wilkins sob as condições  $Q(T) \cong 1$  e  $P(T) \ll 1$ . Essas duas condições valem se  $N\sigma_t \ll M\sigma_h$  no modelo usado. Por outro lado, se se tem,  $N\sigma_t \gg M\sigma_h$ , aquelas condições alteram-se para  $Q(T) \cong 1$  (desde que  $N\sigma_t + M\sigma_h \geq 10^{-1} \text{m}^{-1}$ ), com  $P(T)$  variando de  $\ll 1$  a  $\gg 1$  (v. Figura 4.29). Para ocupações baixas ( $n_0 \ll N, M$ ),  $P(T)$  se torna constante ( $P(T) = N\sigma_t / (M\sigma_h)$ ) e  $\gg 1$ , (veja Figura 4.29, curvas 4 – 6 de  $P(T)$ ). É fácil de ver, portanto, que a equação (4.52) converte-se na de primeira ordem, a única diferença sendo o fato de que o fator pré exponencial é agora  $s/P$ , ao invés de  $s$  onde  $P = N\sigma_t / (M\sigma_h)$ . Diferentemente do modelo UAUC, a equação (4.52) não se reduz à de segunda ordem, quando  $P(T) \gg 1$ . Isto é devido à restrição  $n \ll M$  usada na dedução da equação (4.52). O fato de que, debaixo dessas hipóteses, o modelo não-interativo, no qual a equação (4.52) está baseada, levaria somente à cinética de primeira ordem, pode ser visto, também da equação (4.44). Se a condição  $n \ll M$  é aplicada à equação (4.44), então, a integração conduziria-a à equação da mesma forma de (4.52), com  $P(T) = N\sigma_t / (M\sigma_h)$  e  $P(T) \gg Q(T)$ . Assim, ao contrário das conclusões de Lewandowski e McKeever (1991, 1994) e McKeever *et al.* (1993 a), a equação (4.52) leva à compreensão de que  $P(T) \gg 1$  e  $Q(T) \cong 1$  constituem um conjunto perfeitamente legítimo de condições e, que curvas de emissão do tipo de primeira ordem são possíveis, independentemente de se  $P(T) \ll 1$  ou  $\gg 1$ . O único requisito no ultimo caso é que  $P(T)$  seja constante.

Para achar as razões de conclusões totalmente opostas, é necessário examinar a lógica usada por aqueles autores. As equações (4.34) e (4.35) podem ser combinadas para darem:

$$\frac{Q(T)}{P(T)} + 1 = \frac{R_{ex}}{R_{ret}} \quad (4.53)$$

Lewandowski *et al.* (1994) argumentaram que, se se usa  $Q(T) \cong 1$  e  $P(T) \gg 1$  na equação (4.53) obtém-se  $R_{ret} \cong R_{ex}$ , cuja implicação é que as armadilhas não se esvaziariam, portanto nenhum pico TL seria produzido. Embora esse argumento parece lógico, superficialmente, a lógica falha porque o valor absoluto de  $R_{rec}$  é ainda bastante grande, mesmo quando  $R_{ret} \cong R_{ex}$ . A possibilidade de esvaziar a armadilha não está impedida, embora possa ser pequena. Para entender isto, é possível descrever o processo de esvaziar a armadilha em termos do tempo de vida  $\tau_{rec}$  de recombinação.



Tomando o exemplo do modelo de Garlick e Gibson, vê-se que o valor de  $\tau_{rec}$  estaria entre  $1/(n_0\sigma v)$  e  $1/[(n_0/100+n_c)\sigma v]$ , enquanto que 99% das armadilhas se esvaziam durante a emissão TL. Na Figura 4.28, a curva 3, por exemplo, para a qual  $P(T)\geq 10^4$ ,  $\tau_{rec}$  estaria entre 0,1 e cerca de 10s. As cargas na BC são capazes de se recombinarem bastante rapidamente em comparação com o tempo de registro da curva de emissão de cerca de 700s para  $\beta=1\text{Ks}^{-1}$ .

O argumento de Lewandowski e colaboradores vale somente nos casos extremos, em que  $\tau_{rec}$  é bem mais longo que o tempo normal de registro de um pico TL. Um caso desses aparece ilustrado na Figura 4.27, a curva 3 continua. Neste caso, também,  $P(T)\cong 10^4$ , mas  $\tau_{rec}=10^4\text{s}$ . Os cálculos mostram que as cargas armadilhadas, simplesmente executam o movimento de vaivém entre a BC e as armadilhas durante o aquecimento e, dificilmente 4% delas sejam capazes de sofrer recombinação, quando a temperatura tenha atingido cerca de 1200K. Esses resultados mostram que é o tempo de vida de recombinação das cargas livres, que controla o esvaziamento das armadilhas.  $P(T)\gg 1$  por si só pára o processo de esvaziamento das armadilhas.

#### 4.7.6 - Discussão

a) A dependência de QE com a concentração e secção de choque dos centros relacionados com a TL

Nos cálculos acima, foi usada a relação  $s=N_c\sigma_l v$ , onde  $N_c$  é a densidade efetiva de estados na BC. Essa definição de  $s$  segue do principio de balanço detalhado. A influencia da  $T$  sobre  $N_c$ ,  $\sigma_l$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_m$  e  $v$  é ignorada, uma vez que ela não altera muito os perfis de  $I(T)$ ,  $Q(T)$  e  $P(T)$  que afetem nossas conclusões.

Em todos os cálculos aqui, os valores de  $E$ ,  $N_c$ ,  $v$  e de taxa de aquecimento  $\beta$  são admitidos serem os mesmos, e que são, respectivamente, 1eV,  $10^{25}\text{m}^{-3}$ ,  $10^5\text{ms}^{-1}$  e  $1\text{Ks}^{-1}$ . As concentrações das armadilhas, as secções de choque de captura e as ocupações são variadas, a fim de poder examinar seus efeitos sobre  $I(T)$ ,  $Q(T)$  e  $P(T)$  e, desse modo, as condições paramétricas exigidas para QE serão identificadas. Esses resultados são depois discutidos nesta seção, em relação a fósforos reais. Em particular, a questão de se as combinações paramétricas otimizadas para QE são aplicáveis a fósforos reais é discutida.

No caso da Figura 4.26, vê-se que as intensidades de emissão numericamente computadas (taxas de recombinação) coincidem com aquelas calculadas usando a

equação (4.39) com aproximação de três dígitos significativos. O cálculo foi continuado até que as armadilhas estivessem vazias, pelo menos, até 0,3% da ocupação inicial e, até que a intensidade  $I$  tivesse caído a menos de 1% do valor do seu pico. No caso de  $n_0/N=1$  (curvas 1),  $Q(T)$  foi encontrada ter valor 1 até que o pico tivesse decaído a 0,01% de seu máximo. No caso de  $n_0/N=10^{-2}$  (curvas 2),  $Q(T)=1$  até que o pico tivesse decaído a 1% do seu máximo. No caso  $n_0/N=10^{-4}$  (curvas 3),  $Q(T)=1$  quando a intensidade TL está dentro de 70% do valor do pico de um lado ou do outro lado do pico. Para intensidades menores,  $Q(T)=1,01$  do lado crescente. Do lado decrescente varia entre 0,99 para 70% da intensidade do pico e 0,99 em cerca de 1% da intensidade do pico.

Na Figura 4.27, exceto para  $n_0/N=1$  (curva 1), as intensidades TL numericamente calculadas são completamente diferentes daquelas esperadas da expressão analítica. Em correspondência, os valores de  $Q(T)$  para os casos de  $n_0/N$  pequeno (curvas 2 e 3) são muito elevados. Na Figura 4.28, curvas 1 e 2, as intensidades analiticamente calculadas concordam com aquelas calculadas numericamente dentro de 1% ao longo da curva de emissão toda. Para a curva 3, os valores da intensidade analítica são maiores por pelo menos 5%. Os valores de  $Q(T)$  variam de 1,20 em  $I_m/100$  do lado crescente a cerca de 0,6 em  $I_m/100$  do lado decrescente do pico, onde  $I_m$  é a intensidade do pico. Esses resultados mostram a concordância dos resultados analíticos convencionais com aqueles dos valores de  $N$ ,  $\sigma$  e  $n_0/N$ . Quanto maior os valores de  $N$ ,  $\sigma$  e  $n_0/N$ , melhor é a concordância ou, em outras palavras, a condição QE é melhor satisfeita. Além disso, vê-se que se  $N$  e  $\sigma$  são suficientemente grandes, a condição QE é satisfeita mesmo para valores pequenos de  $n_0/N$ . Isto significa que, para que a condição QE seja satisfeita para toda temperatura  $T$ , ao longo do pico de emissão, incluindo em baixa ocupação de armadilhas ( $n_0/N$ ),  $N$  e  $\sigma$  deveriam ser apropriadamente grandes.

A seguir, será feita a tentativa de achar limites inferiores aproximados desses parâmetros para que a condição QE seja válida. A importância dos valores numéricos de  $N$  e  $\sigma$  para conseguir as condições QE, isto é,  $dn_0/dt \approx 0$  e  $n_c \ll n$ , pode ser entendida do fato de que a condições QE ( $dn_0/dt \approx 0$ ) significa que  $R_{ex}/R_{ref} \approx 1$ .

Dessa maneira, no modelo UAUC (Garlick e Gibson),

$$\frac{N_c \sigma v n}{n_c N \sigma v} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \approx 1 \quad (4.54)$$

ou

$$\frac{n_c}{n} \approx \frac{N_c}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.55)$$



Essa relação parece ser independente de  $\sigma$ . Essa é a razão porque Kelly *et al.* (1971) concluíram que a validade da aproximação QE depende criticamente de  $N$ . Na realidade, não é  $N$  e sim o produto de  $N\sigma$  que é importante. O intervalo da temperatura ativa do pico de emissão depende de  $\sigma$ . Quanto maior  $\sigma$ , mais baixa é a temperatura, pois  $\sigma$  maior significa maior  $s$ . Abaixando a temperatura o termo exponencial na equação (4.55) se reduz, diminuindo o valor da razão  $n_c/n$ .

De modo semelhante, no modelo SMANI, para  $n \ll N$  e  $n \ll M$  (considera-se ocupação baixa, porque quando QE é satisfeita para ocupações baixas, a condição estaria satisfeita, também, em ocupação altas – v. Figura 4.26 a 4.27), tem-se:

$$\frac{n_c}{n} \cong \frac{N_c \sigma_t}{N \sigma_t + M \sigma_t} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.56)$$

No modelo de armadilhas interativas, para  $n \ll N$ ,  $n \ll M$  e  $(n+m+n_c)\sigma_h \ll (N\sigma_t + M\sigma_m)$  (a terceira desigualdade prevalece normalmente quando as duas primeiras estão satisfeitas, desde que  $\sigma_h$  esteja no mesmo intervalo de valores de  $\sigma_t$  e  $\sigma_m$ ), tem-se:

$$\frac{n_c}{n} \cong \frac{N_c \sigma_t}{N \sigma_t + M \sigma_m} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.57)$$

Assim, para que  $n_c/n \ll 1$  e  $dn_c/dt \approx 0$ , é necessário que tenham valores elevados de  $N\sigma$  no modelo de Garlick e Gibson, de  $N\sigma_t$  e  $M\sigma_h$  no de armadilhas não-interativas, e  $N\sigma_t$  e  $M\sigma_h$  no de armadilhas interativas.

Vê-se, portanto, que a validade da aproximação QE depende fortemente dos produtos de  $N$  ou  $M$  por  $\sigma$ ,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_h$ , ou  $\sigma_m$ . Se for indicado  $N$  e  $M$  com  $N_i$ , e os  $\sigma$ 's por  $\sigma_i$ , os produtos tipo  $N\sigma_t$ ,  $M\sigma_h$  podem ser indicados com  $\sum_i N_i \sigma_i$ , somatória esta que pode incluir a soma  $N\sigma_t + M\sigma_h$ , etc.

Os limites inferiores aproximados de  $\sum_i N_i \sigma_i$  para cada modelo podem ser obtidos, usando os critérios de que a aproximação QE é válida quando

A)  $\frac{n_c}{n} < 10^{-3}$  e  $\left| \frac{\dot{n}_c}{\dot{n}} \right| < 10^{-3}$  no modelo de Garlick e Gibson,

B)  $\frac{n_c}{n+M} < 10^{-3}$  e  $\left| \frac{\dot{n}_c}{\dot{n}} \right| < 10^{-3}$  no modelo SMANI,

C)  $\frac{n_c}{n+m} < 10^{-3}$  e  $\left| \frac{\dot{n}}{-\dot{n}-\dot{m}} \right| < 10^{-3}$  no modelo SMAI.



Para isso, os valores das razões de A), B) e C) são representados graficamente em função de  $\Sigma_i N_i \sigma_i$  para curvas de emissão típicas dos modelos. Indicando com:

- i)  $C$ , as razões  $n_c/n$ ,  $n_c/(n+M)$  e  $n_c/(n+m)$ ,
- ii)  $D$ , as razões  $\dot{n}_c/\dot{n}$ ,  $\dot{n}_c/(\dot{n} + \dot{M})$  e  $\dot{n}_c/(\dot{n} + \dot{m})$ ,

a Figura 4.31 dá as curvas de  $C$  e  $D$  para os modelos de Garlick e Gibson de multi-armadilhas interativas.

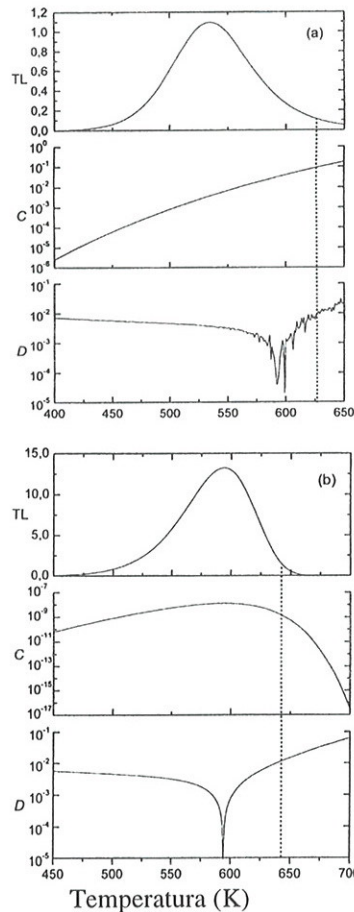


Figura 4.31 (a) Curvas de  $C(=n_c/n)$  e  $D(=|\dot{n}_c|/|\dot{n}|)$  no modelo de Garlick e Gibson. A curva de emissão é a mesma que a curva 3 da Figura 4.26. (b) Curvas de  $C(=n_c/(n+m))$  e  $D(=|\dot{n}_c|/|\dot{n} - \dot{m}|)$  no modelo de armadilhas interativas. Os parâmetros de entrada são  $E=1\text{eV}$ ,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $M = 10^{21}\text{m}^{-3}$ ,  $\sigma_t = \sigma_m = \sigma_h = 10^{-23}\text{m}^2$  e  $\beta=1\text{Ks}^{-1}$ . As linhas pontilhadas verticais indicam a temperatura em que a intensidade TL cai para 10% do seu máximo.

$C$  e  $D$  variam com  $T$  ao longo da curva de emissão. O valor máximo de  $C$  nos modelos SMANI e SMAI foram representados como função de  $\Sigma_i N_i \sigma_i$ . No modelo de Garlick e Gibson,  $C$  cresce monotonicamente. Para  $D$  também, não há máximo em nenhum dos modelos e, seu valor cresce monotonicamente depois de passar por um

mínimo, que é zero no pico  $n_c$ . Nesses casos, foram usados, arbitrariamente, valores de  $C$  e  $D$  na temperatura em que a intensidade TL é 10% do seu máximo. Isto tem como consequência o fato de que, se o critério para a aproximação QE for válido nessa temperatura, ele é válido, também, para temperaturas mais baixas, uma vez que  $C$  e  $D$  têm valores menores em temperaturas inferiores.

A Figura 4.32 mostra os gráficos de  $C$  e  $D$  para casos típicos em vários modelos. No modelo de Garlick e Gibson,  $C$  e  $D$  são dados em função de  $n_0\sigma$ , enquanto que no modelo SMAI, em função de  $N\sigma_i + M\sigma_h$ .

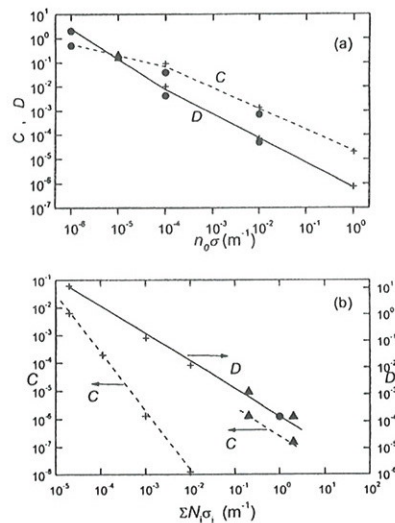


Figura 4.32 ( a )  $C$  e  $D$  vs.  $n_0\sigma$  para curvas de emissão no modelo UAUC, em temperatura em que a intensidade TL caiu para 10% do seu máximo. Os pontos + são para os picos de emissão da Figura 4.26; ● para os picos TL da Figura 4.28; ▲ para a curva 1 da Figura 4.27. (b)  $C$  e  $D$  vs.  $\sum_i N_i\sigma_i$  nos modelos SMAI e SMANI. Os valores de  $C$  são aqueles no máximo da curva  $C$  vs.  $T$  (Figura 4.31 (b)). Os valores de  $D$ , na temperatura em que a intensidade TL caiu para 10% do seu máximo. Os pontos + são para curvas de emissão no modelo SMAI; ▲ no modelo SMAI e ● no modelo SMANI.

Na Figura 4.32 (b), os pontos + foram obtidos para são  $E=1\text{eV}$ ,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $\sigma_i=\sigma_m=\sigma_h=10^{-23}\text{m}^2$  e  $\beta=1\text{Ks}^{-1}$ .  $M$  é válido em décadas desde  $10^{18}$  a  $10^{21}\text{m}^{-3}$ , de modo que  $(N+M)\sigma$  varia de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$ . Os pontos ▲ foram calculados para são  $E=1\text{eV}$ ,  $\beta=1\text{Ks}^{-1}$ ,  $N=M=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $\sigma=10^{-18}\text{m}^2$ , respectivamente, para os pontos em  $\sum_i N_i\sigma_i=2$  e  $0,2$ . Os pontos ● são resultado de  $E=1\text{eV}$ ,  $\beta=1\text{Ks}^{-1}$ ,  $N=10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $M=10^{16}\text{m}^{-3}$  e  $\sigma=10^{-18}\text{m}^2$ .  $n_0/N=m_0/M=10^{-2}$  para todos esses pontos.

Em resumo, pode-se dizer que:

- i) no modelo de Garlick e Gibson, a condição de  $D < 10^{-3}$  vale quando  $n_0 \sigma \geq 10^{-3}$ , o que significa que, se a aproximação QE é para ser válida para  $n_0$  variando de  $N$  a  $10^{-6}N$ ,  $N\sigma$  deve ser  $\geq 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ . Assim, o critério de validade da aproximação QE para o modelo de Garlick e Gibson pode ser posto como sendo  $N\sigma \geq 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ .
- ii) Nos modelos SMAI e SMANI,  $D < 10^{-3}$  vale quando  $\sum_i N_i \sigma_i > 10^{-1} \text{ m}^{-1}$ ; no modelo SMAI pode-se notar que  $C \gg D$ , contra o que acontece nos dois outros modelos, nos quais  $C < D$ . Assim, o critério de validade da aproximação QE nos modelos SMAI e SMANI é  $\sum_i N_i \sigma_i \geq 10^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Não há nesses modelos limite inferior de  $n_0$  como no de Garlick e Gibson, porque as armadilhas APTD oferecem um caminho de relaxação para as cargas livres, independentemente de se elas estão vazias, elas capturam as cargas livres sem emitir radiação. Isto quer dizer que, a presença de APTD evita o acúmulo de  $n_c$  na BC.

O sentido da aproximação QE estar sendo válido sob a condição de  $C$  e  $D \leq 10^{-3}$ , está no fato de que as intensidades TL calculadas com uso de expressões analíticas baseadas em QE, concordam com os valores exatos calculados numericamente, dentro de uma precisão melhor do que 0,1 a 1%. A precisão experimental das medidas de TL é quando muito, 1%. Nesse sentido, pode-se supor que a condição QE é válida quando  $C$  e  $D$  são  $\leq 10^{-2}$ . Isto abaixaria ainda mais o valor de  $\sum_i N_i \sigma_i$  para a validade da aproximação QE.

- b) A validade da aproximação QE para a TL dos fósforos inorgânicos

As conclusões teóricas acima, ressaltando o papel de  $N$  e  $\sigma$  para satisfazer a condição de QE, podem ser usadas para responder a pergunta de se a condição QE prevalece no processo de emissão TL de vários fósforos isolantes e, daí à pergunta de se as expressões analíticas baseadas na aproximação QE podem ser usadas legitimamente.

A resposta depende diretamente da extensão dos valores de  $N$  e de  $\sigma$  válida para esses materiais.

Os fósforos TL têm, em geral, concentrações de dopantes de centenas a milhares de ppm; em conseqüência, as concentrações de centros de TL devem ser da mesma ordem de grandeza. A concentração de centros-F em haletos alcalinos dopados com cátions divalentes é, por exemplo, bem elevada, da ordem de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ , de acordo com Rose (1963)]. É possível introduzir centros de defeitos com concentração tão



elevada da ordem de  $10^{25} \text{m}^{-3}$  em materiais de banda proibida larga. Nesse caso, pode-se esperar que os valores de  $N$  em fósforos TL sejam da mesma ordem mesmo um valor menor por 5 a 7 ordens de grandeza é suficientemente grande para que QE seja válida, como pode ser visto nos resultados teóricos dados nas Figuras 4.26, 4.29, 4.30 e 4.31.

O valor de  $\sigma$ , como já foi mencionado, está relacionado a  $s=N_c\sigma v$ . Se  $s$  é da ordem de frequência de Debye, isto é,  $\approx 10^{12}$  a  $10^{13} \text{s}^{-1}$ ,  $\sigma=10^{-18}$  a  $10^{-7} \text{m}^2$ . Os valores de  $\sigma$  de vários centros de defeitos em semicondutores, dopados com impurezas, têm sido, calculados por Rose (1963) e Lax (1960); eles vão de  $10^{-6}$  a  $10^{-24} \text{m}^2$ . Desses, os valores maiores provem de centros atrativos Coulombianos, os baixos de centros repulsivos e os intermediários, de centros neutros.

Espera-se que os materiais TL eficientes tenham armadilhas com eficiências grandes de armadilhamento.

Esta discussão sobre os valores plausíveis de  $N$  e  $\sigma$  em materiais dopados mostra que estes estão na região em que a condição QE é rigorosamente obedecida, em particular, quando o material em questão é um fósforo TL de banda proibida larga.

Usando o maior valor de  $N=10^{23} \text{m}^{-3}$  e  $\sigma=10^{-16} \text{m}^2$  acima vistos, obtém-se  $\sum_i N_i \sigma_i \cong 10^9 \text{m}^{-1}$ . Para obter o limite crítico de  $\sum_i N_i \sigma_i \geq 10^{-1} \text{m}^{-1}$ , ambos  $N$  e  $\sigma$  podem ser diminuídos por até cinco ordens de magnitude e, ainda a aproximação QE continua válida.

Os fósforos TL são, em geral, otimizados com aumento de concentrações elevadas de armadilhas por dopagem e recozimentos. Por exemplo, se a densidade de armadilhas é  $10^{23} \text{m}^{-3}$ ,  $\sigma$  pode pequeno  $\sim 10^{22} \text{cm}^2$  para chegar ao limite crítico de  $N\sigma$ .

Essa discussão mostra que o pessimismo exibido por autores anteriores, como Kelly *et al* (1971), com relação à validade da aproximação QE, na análise dos picos experimentais de emissão, não é justificado e, que o uso das expressões analíticas baseadas na aproximação QE é bastante legítimo nos fósforos reais.

#### 4.7.7 - Conclusões

Foram examinados aqui dois aspectos do problema de QE.

- a) A condição QE é muito possível sob o rearmadilhamento rápido, bem como sob recombinação rápida e, que as curvas de emissão do tipo primeira

ordem são produzidas, também, debaixo de condições de rearmadilhamento rápido nos sistemas de multi-armadilhas. Esses resultados contrariam as conclusões de Lewandowski e colaboradores.

- b) Chegou-se a um critério simples de  $\sum_i N_i \sigma_i \geq 10 \text{ m}^{-1}$  para que a condição QE seja válida. Além disso, foi discutido o fato de que os valores plausíveis de  $N$  e  $\sigma$  nos fósforos TL são os mais prováveis para que a condição QE seja observada.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

1. As armadilhas rasas (ARA), como era de se esperar, não produzem efeito sobre a emissão TL devido às armadilhas termicamente ativas.
2. Enquanto a concentração  $n$  das armadilhas ATA diminui durante a leitura TL, a concentração  $n_2$  das APTD cresce para se tornar constante além das temperaturas da leitura, indicando que as APTD capturam parte das cargas liberadas das ATA. O cálculo numérico mostra que, durante a leitura TL, há rearmadilhamento de elétrons nas ARA, sua concentração no pico não passando de  $10^{-7}$  da concentração dos elétrons na ATA, também, no pico. A concentração  $n$  de elétrons na BC atinge no máximo  $0,5 \times 10^{-5}$  de  $n$ .
3. A supralinearidade é essencialmente devido às armadilhas profundas interativas e que, a sensibilidade devido à pré-dose é, também, devido a essas armadilhas.
4. Como uma regra geral o pico TL se desloca para temperaturas altas a medida que  $b$  aumenta e  $n_0/N$  diminui, exceto quando  $n_0/N=1$  (saturação), caso em que o pico permanece praticamente fixo.
5. O fator de forma  $A$  depende só de  $b$  e não de  $n_0/N$ .
6. O fato de os picos TL de ordem diferente de 1 (um) se deslocarem com  $n_0/N$  (dose) é inconveniente para a dosimetria, principalmente, num material com os picos superpostos, cada um com  $b$  diferente.
7. No modelo de cinética de ordem geral (COG), o fator exponencial varia com  $n_0/N$ , porém, torna-se igual a  $s$  na saturação.
8. A razão  $R=A_r/A_m$  entre os coeficientes de transição  $A_r$  das armadilhas e  $A_m$  de recombinação está relacionada à ordem de cinética  $b$ . Quando  $R \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow 1$  e quando  $R \geq 1$ ,  $b=2$ . Quando, no entanto,  $0 < R < 1$ , o pico TL deduzido usando o modelo de abordagem generalizada (AG) possui ordem de cinética próxima a 1 ou valor fracionário entre 1 e 2. para doses médias ou altas, e tende a 2 para doses baixas. Do mesmo modo, o fator exponencial varia com a dose, porém, no sentido oposto à da variação de  $b$  e, varia não só quantitativamente, mas, sua unidade varia. Assim, os valores fixos de  $b$  e do fator pré-exponencial para todas as doses (exceto quando  $b=1$  ou 2) não permitem uma interpretação em termos de parâmetros físicos, dentro dos quadros dos modelos AG e COG.



9. Na dose da saturação,  $n_0=N$ , a ordem de cinética  $b$  varia com a  $R$  entre a secção de choque de captura  $\sigma_t$  e a de recombinação  $\sigma_r$  segundo a equação:

$$b = c + a \exp(-g R)$$

onde  $a = 1,152 \pm 0,010$ ,  $c = 2,190 \pm 0,009$  e

$$g = 1,847 \pm 0,048$$

$b = 1$  para  $R = 0,0$  e  $b = 2$  pra  $R = 1,0$ .

10. No modelo de UAUC, o mais simples dos modelos AG, independentemente de  $R$ , o valor de  $b$  converge para 2 a medida o pico TL aproxima-se do seu fim. Quando  $R < 1$ , em quase todo o intervalo de temperatura  $(R+1) < b < 2$ , porém, para  $R > 1$ ,  $2 < b < (R+1)$ . Os valores reais de  $b$  dependem dos valores iniciais da ocupação das armadilhas  $n_0/N$ . No caso do fator de pré-exponencial  $s'$ , como, sua dimensão varia, não é totalmente válido comparar seus valores em diferentes situações. Contudo, quantitativamente falando, para  $R < 1$ ,  $s/(NR) < s' < s/N^R$  e para  $R > 1$ ,  $s/N^R < s' < s/(NR)$ . O limite  $s' = s/(NR)$  corresponde a  $n \ll N$  e  $n \ll NR$ , independentemente do valor de  $R$ . O limite  $s' = s/N^R$  corresponde a  $b = R+1$  quando  $n = n_0 = N$ .
11. Diferentes do modelo UAUC, nos modelos de multiarmadilhas não interativas (SMANI) ou interativas (SMAI), não é possível formular relações explícitas de  $b$  e  $s'$  em função de  $n_0/N$ . Usam-se as medidas de forma dos picos ou ajustes dos picos usando expressão de ordem geral para obtenção dos valores de  $b$  e  $s'$ . Como no caso de UAUC, nesses dos modelos, também, em geral, existe uma relação inversa entre  $b$  e  $s'$  (somente em termos quantitativos). Uma exceção a essa relação inversa parece acontecer quando  $b$  varia de  $< 1$  para  $\approx 1$ . A grande diferença reside no fato de que,  $b$  converge para 2 no modelo UAUC e para 1 nos dois outros modelos quando  $n_0/N$  torna-se pequeno.
12. As curvas de emissão, experimentalmente observadas, deveriam ser de primeira ordem, pois, o deslocamento sistemático dos picos, que devem ocorrer com picos TL de ordem  $\neq 1$ , não é observado em muitas curvas experimentais, quando a dose é variada num amplo intervalo de valores. No entanto, na literatura encontram-se vários casos de  $b \neq 1$ . Kathuria e Sunta (1979) e Satinger *et al* (1997) encontraram no LiF:Mg,Ti  $1 < b < 2$ , independente da dose. A posição do pico TL é a mesma. Yossian e Horowitz (1995) encontraram, por sua vez,  $b$  no mesmo material variando com o recozimento depois da irradiação. Esses resultados são baseados na forma do pico e no decaimento isotérmico. Esses

resultados não podem ser explicados teoricamente com os modelos discutidos na seção 4.3. É necessário lembrar que a ordem de cinética é um parâmetro macroscópico. É possível haver uma combinação de fatores macro e microscópicos que levem a um valor efetivo de  $b$  num dado processo físico.

13. Os valores de energia de ativação  $E$  obtidos pelos métodos de forma do pico ( $\delta/\omega$ ) e de ajuste do pico são menores do que os valores verdadeiros, quando  $A_r/A_h \gg 1$  (rearmadilhamento grande) e na saturação,  $n_0=N$ . Os valores de  $E$  calculados aproximam do valor verdadeiro a medida que  $n_0/N$  decresce abaixo do valor 1
14. Contrariamente à proposta de May e Partridge, no SMAI não há necessidade de admitir a existência de dois elétrons numa armadilha ou, processos de decaimento de ordem zero, para explicar valores de  $b < 1$  ou  $> 2$  ou não interativos.
15. O modelo de SMAI (ou SAI) parece mais bem apropriado para explicar as propriedades de termoluminescência de materiais reais. Esse modelo produz picos TL de forma bem ajustada aos picos experimentalmente observados num intervalo amplo de combinações paramétricas de  $N, M, n_0, m_0, \sigma_t, \sigma_d, \sigma_r$ . Isto se deve ao fato de que a condição QE de quase equilíbrio é mais facilmente satisfeita neste modelo, uma vez que a captura pelas armadilhas mais profundas vazias oferece um caminho alternativo de relaxação dos portadores de carga livres. Além disso, quando o modelo SMAI é modificado para incluir (admitir) uma fração de armadilhas termicamente ativas não-interativa, o comportamento linear-supralinear da intensidade TL em função da dose, bem como, o efeito da sensibilização da pré-dose pode ser facilmente explicado. O modelo SMAI é perfeitamente compatível com o processo de TL fototransferida. Os picos TL obtidos com várias combinações de parâmetros são do tipo de primeira ordem tendo  $T_m$  estável mesmo quando  $n_0/N$  varia muito. Assim, os picos TL se ajustam bem ao modelo de Randall e Wilkins para todas as doses.



## APÊNDICE

### Método de Runge-Kutta

O método da série de Taylor tem características desejáveis na avaliação numérica particularmente na sua habilidade de manter os erros pequenos, mas isso traz também a desvantagem grande de requerer uma avaliação de derivadas de ordens mais elevadas da função  $f(x,y)$ . No método da série de Taylor, cada uma destas derivadas de ordem mais alta é avaliada no ponto  $x_i$  no começo do passo, com a finalidade de avaliar  $y(x_{i+1})$  ao término do passo. Observe-se que no método de Euler a aproximação pode ser melhorada computando a função  $f(x,y)$  num ponto a uma distância  $h$  do passo em  $x$  onde  $h$  é o acréscimo a  $x$ . A aproximação de Runge-Kutta consiste em manter as características desejáveis do método de série de Taylor, mas, com a substituição da exigência de avaliar  $f(x,y)$  e as derivadas de ordens mais altas em alguns pontos dentro do  $x_i$  e  $x_{i+1}$ . Desde que não é conhecido, no início, em quais pontos do intervalo estas avaliações deveriam ser feitas, é possível escolher estes pontos de tal modo que o resultado seja consistente com a solução de série de Taylor até os termos de ordem  $h^p$ .

Para começar, considere-se um caso simples da série de Taylor de 1ª ordem. Embora a derivação seja direta, este caso não é particularmente útil na prática, porém, é útil para entender os métodos de Runge-Kutta. Começa-se escrevendo a série de Taylor para a solução  $y(x)$  na forma:

$$y(x+h) = y(x) + hf(x,y) + \frac{h^2}{2} y''(x) + O(h^3)$$

Para avaliar  $y'(x)$ , usa-se a equação diferencial  $y'(x) = f(x,y)$  mas, é necessário ainda calcular  $y''(x)$ . Usando o resultado do primeiro cálculo para a diferenciação da função colocada na forma  $f(x,y(x))$ , obtém-se:

$$y''(x) = f_x(x,y) + f_y(x,y)y'(x)$$

onde  $f_x(x,y)$  indica a derivada parcial com relação a  $x$ , mantendo  $y$  constante, e similarmente para  $f_y(x,y)$ . Desde que  $y'(x) = f(x,y)$ , tem-se:

$$y''(x) = f_x(x,y) + f_y(x,y)f(x,y)$$

e a série de Taylor fica:

$$y(x+h) = y(x) + hf(x,y) + \frac{h^2}{2} [f_x(x,y) + f_y(x,y)f(x,y)] + O(h^3)$$



O método de Runge-Kutta admite que o valor correto da inclinação pode ser escrito no ponto  $x$  como uma combinação linear do  $f(x,y)$  avaliado em certos pontos entre  $x$  e  $x+h$ . No método de segunda ordem este resultado resulta por escrever o passo de iteração na forma:

$$y(x+h) = y(x) + Ahf_0 + Bhf_1$$

onde:

$$f_0 = f(x,y) \text{ e } f_1 = f(x+Ph, y+Qhf_0)$$

As constantes  $A$ ,  $B$ ,  $P$ , e  $Q$  ainda serão determinadas, o qual será feito comparando a fórmula de Runge-Kutta com a série de Taylor de segunda ordem dado acima. Enquanto  $f_0$  envolve só informação já disponível na posição inicial  $(x,y)$ ,  $f_1$  deve ser avaliado desenvolvendo a expansão de Taylor de  $f(x,y)$  entorno do ponto  $x$ . Desde que  $f(x,y)$  é uma função de ambas  $x$  e  $y$ , a série de Taylor de primeira ordem para  $f(x,y)$  pode ser escrito como:

$$f_1 = f(x,y) + f_x(x,y)Ph + f_y(x,y)Qhf_0 + O(h^2)$$

Isto pode ser usado na fórmula de Runge-Kutta para obter  $y(x+h)$ :

$$y(x+h) = y(x) + (A+B)hf(x,y) + Bh^2Pf_x(x,y) + Bh^2Qf_y(x,y)f(x,y) + O(h^3)$$

Com a comparação direta com a série de Taylor para  $y(x)$ , obtém-se:

$$A+B=1, \quad BP = \frac{1}{2} \text{ e } BQ = \frac{1}{2}$$

Tem-se assim três condições envolvendo quatro constantes tal que a série de Taylor direta e a fórmula de Runge-Kutta concordarão na segunda ordem em  $h$ .

Há várias escolhas interessantes que podem ser feitas, desde que só há três condições envolvendo quatro constantes  $A$ ,  $B$ ,  $P$ , e  $Q$ . Sim se escolhe  $A = 1/2$ , obtém-se  $B = 1/2$  e  $P = Q = 1$ , conduzindo à fórmula de Runge-Kutta:

$$y(x+h) = y(x) + \frac{1}{2}[f(x,y) + f(x+h, y+hf(x,y))]$$

A escolha de  $A = 0$  conduz a  $B = 1$  e  $P = Q = \frac{1}{2}$ , e que a fórmula de Runge-Kutta

toma a forma:

$$y(x+h) = y(x) + hf\left(x + \frac{h}{2}, y + \frac{h}{2}f(x,y)\right)$$

que é um novo método relacionado ao método de Euler, às vezes chamado de método do ponto central, por razões óbvias.

#### Runge-Kutta de ordem 4

O esquema de segunda ordem de Runge-Kutta ilustra a obtenção de um esquema simples, de integração previamente desenvolvida. Os esquemas de ordem superior de Runge-Kutta permitem uma precisão maior, e a obtenção das constantes é semelhante, mas mais complicado. Se se considera um esquema de quarta ordem de Runge-Kutta, pode-se escrever isto na forma:

$$y_{i+1} = y_i + w_1 k_1 + w_2 k_2 + w_3 k_3 + w_4 k_4$$

onde os  $w_1, \dots$  são os pesos, e os  $k_1, \dots$  são as  $h$  vezes as diferentes aproximações à inclinação nos pontos como estão indicados nas equações abaixo:

$$k_1 = hf(x_i, y_i)$$

$$k_2 = hf(x_i + a_1 h, y_i + b_1 k_1)$$

$$k_3 = hf(x_i + a_2 h, y_i + b_2 k_1 + b_3 k_2)$$

$$k_4 = hf(x_i + a_3 h, y_i + b_4 k_1 + b_5 k_2 + b_6 k_3)$$

onde os  $a_1, \dots$  e  $b_1, \dots$  são as constantes a serem determinadas usando técnicas semelhantes aos usados no método de Runge-Kutta de segunda ordem. Na ordem 4 em  $h$ , mostra-se que há 11 equações a serem satisfeitas pelas 13 constantes.

A escolha freqüentemente mais usada das constantes conduz ao esquema de repetição:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6}(f_1 + 2f_2 + 2f_3 + f_4)$$

onde:

$$f_1 = f(x_i, y_i)$$

$$f_2 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{h}{2} f_1\right)$$

$$f_3 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{h}{2} f_2\right)$$

$$f_4 = f(x_i + h, y_i + f_3)$$

A inclinação efetiva usada é a média ponderada da inclinação em quatro pontos diferentes no intervalo do passo, com os valores de  $y$  usados em pontos sucessivos que estão baseados em duas diferentes aproximações do ponto central. Os pesos são  $\left\{ \frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{2}{6}, \frac{1}{6} \right\}$  de forma que os dois valores de ponto central contribuem predominantemente ao valor da rampa efetiva.

Formalmente, a solução da equação diferencial  $y'(x) = f(x, y)$  pode ser expressa em termos da integral:

$$y(x_1) = y(x_0) + \int_{x_0}^{x_1} f(x, y(x)) dx$$

A integral pode ser aproximada pela regra de "Simpson  $\frac{1}{3}$ " usando dois intervalos, cada um de comprimento  $\frac{h}{2}$ , de modo que:

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x, y(x)) dx \approx \frac{h}{6} [f(x_0, y_0) + 4f(x_{mid}, y(x_{mid})) + f(x_1, y(x_1))]$$

A escolha é feita de modo que  $f(x_0, y_0)$  seja  $f_1$ , e  $f(x_1, y(x_1))$  seja  $f_4$ , enquanto que para  $f(x_{mid}, y(x_{mid}))$  pode-se escolher a média de  $f_2$  e  $f_3$ . Com estas identificações, pode-se entender a fórmula de Runge-Kutta dada como sendo aproximadamente o resultado da regra de integração de Simpson como foi descrita.

Para se obter a solução numérica de um sistema de equações diferenciais acopladas é adequado utilizar o método de Runge-Kutta de quarta ordem. Uma descrição do procedimento para o cálculo dessas equações diferenciais pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem é apresentada a seguir.

Na entrada dos dados para o cálculo, é necessário fixar as condições iniciais:

Se se tem um sistema de  $(n+1)$  equações diferenciais definidos como,

$$y'_i(x) = f_i(y_0(x), y_1(x), \dots, y_n(x)), \quad i = 0, 1, 2, \dots, n,$$

$$\text{com } y'_0(x) = f_0 = 1$$

$$\text{As condições iniciais são, } y_i(x_0) = y_{i0}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n.$$

Os seguintes passos devem ser, então:

(1)  $j = 1$

(2)  $i = 0$



(3) calcula-se:  $y'_{ij} = k_{ij} = f_i(y_{0,j-1}, y_{1,j-1}, \dots, y_{n,j-1}) = f_{i,j-1}$

(4) repete-se o passo (3) para  $i=1, 2, \dots, n$ .

(5) Com o valores computados anteriormente e fazendo  $i=0$  novamente

(6) Calcula-se:

$$y'_{ij} = y_{i,j-1} + h[a_j(k_{ij} - b_j q_{i,j-1})]$$

$$q_{ij} = q_{i,j-1} + 3[a_j(k_{ij} - b_j q_{i,j-1})] - c_j k_{ij}$$

onde

$$a_1=1/2; a_2=1-\sqrt{1/2}; a_3=1+\sqrt{1/2}; a_4=1/6; b_1=2; b_2=1; b_3=1; b_4=2; c_1=1/2; c_2=1-\sqrt{1/2};$$

$c_3=1+\sqrt{1/2}; c_4=1/2$ . Inicialmente se toma  $q_{i0}(x)=0$  para qualquer  $i$ , e conforme avança a solução, tem-se:

$$q_{i0}(x) = q_{i4}(x_{i-1}), \quad i = 1, 2, \dots$$

(7) repita-se o passo (6) para  $i = 1, 2, \dots, n$ .

(8) repita-se os passos (2)-(7) para  $j = 2, 3, e 4$ .

Na saída dos resultados teremos:  $y_{i4} = \bar{y}_i(x_0 + h)$ . Para avançar com a solução, se repete os passos (1)-(8), deixando o valor encontrado  $y_{i4}$  como condição inicial do próximo passo\*.

---

\* Existe na bibliografia uma ampla discussão sobre os métodos utilizados para fazer cálculos numéricos (Abramowitz, 1972; Lambert, J.D. and Lambert, D., 1991; Cartwright, J.H.E. and Piro, O., 1992), e as bibliotecas prontas para seu uso nos cálculos numéricos, como Press, W.H.; *et al.*, 1992; Runge, C., 1895.

## REFERÊNCIAS

- Abramowitz, M. and Stegun, C. A. (1972). *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, 9th printing*. New York: Dover, pp. 896-897.
- Adirovich, E. I. (1956), La formule de Becquerel et la loi élémentaire du déclin de la luminescence des phosphores cristallins, *J. Phys. Rd.*, **17**, 705
- Attix, F.H. (1975). Further consideration of the track interaction model for TL in LiF (TLD-100), *J. Appl. Phys.*, **46**, 81
- Bohun, A. (1954). Thermoemission and Photoemission of NaCl, *Czech. J. Phys.* **4**, 91
- Booth, A. H. (1954). Calculation of Electron Trap Depths from Thermoluminescence Maxima, *Can J Chem.* **32**: (2) 214-215
- Braunlich, P. (1967). Comment on initial rise method for determining trap depths, *J. Appl. Phys.* **38**, 2516 - 2519
- Bube, R. H. (1960). *Photoconductivity of Solids*. Wiley & Sons, New York
- Caldas, L. V. E., Mayhugh, M. R., Stoebe, T. G. (1983). Optical-Absorption and Thermoluminescence in LiF TLD-100, *J. Appl. Phys.* **54**: (6) 3431-3437
- Cameron, J.R., Zimmerman, D.W. and Bland, R.W. (1965). TL vs. R in LiF:A proposed mathematical model, *Rept. C00-1105-102*, USAEC
- Cameron, J.R., Suntharalingam, N. and Kenney, G.N. (1968). *Thermoluminescence dosimetry*, The University of Wisconsin Press
- Cartwright, J.H.E. and Piro, O. (1992). "The Dynamics of Runge-Kutta Methods." *Int. J. Bifurcations Chaos* **2**, 427-449.
- Chen, R. (1969a), On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves, *J. Appl. Phys.*, **40**, 570
- Chen, R.(1969b). Glow Curves with General Order Kinetics, *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci.* **116**, 1254-1257
- Chen R. and Kirsh Y. (1981). *Analysis of Thermally Stimulated Processes* (Oxford: Pergamon)
- Chen, R., Mckeever, S. W. S., Durrani, S. A. (1981a). Solution of the Kinetic-Equations Governing Trap Filling - Consequences Concerning Dose Dependence and Dose-Rate Effects, *Phys. Rev. B* **24**: (9) 4931-4944

- Chen, R., Kristianpoller, N., Davidson, Z., Visocekas, R. (1981b). Mixed 1st and 2nd Order Kinetics In Thermally Stimulated Processes, *J. Lumin.* **23**: (3-4) 293-303
- Claffy, E.W., Klick, C.C. and Attix, F.H. (1968). TL processes and color centers in LiF:Mg, *Proc. Gatlinburg Conf.*, USAEC CONF 680920
- Curie, D. (1960). *Luminescence in Crystals*, Methuen London.
- Curie, M., (1904). *Recherches sur les substance radioactive*, Gauthier-Villars, Paris
- Daniels, F., Boyd, C. A. and Saunders, D. F. (1953). TL as a research tool, *Science*, **117**, 343
- Daniels, F. (1968). *In Thermoluminescence of Geological Materials*, (ed. McDougall, D.J.) p. 3. Acad. Press, London.
- Dussel, G. A. and Bube, R. H. (1967). Theory of Thermally Stimulated Conductivity in a Previously Photoexcited Crystal, *Phys. Rev.* **155**: (3) 764
- Garlick, G. F. J., Wilkins, M.H.F. (1945). Short Period Phosphorescence and Electro Traps, *Proc. R Soc. Lon. Ser-A* **184**: (999) 408-433
- Garlick, G. F. J. and Gibson, A. F. (1948). The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors, *Proc. Phys. Soc.* **60**, 574-590
- Garlick, C.F.J. (1958). *Luminescence, Enciclopedia of Phys.*, XXVI, Springer Verlag, Berlin
- Grossweiner, L. I. (1953), A Note on The Analysis of 1st-Order Glow Curves, *J. Appl. Phys.* **24**: (10) 1306-1307
- Haering, R.R. and Adams, E.N. (1960). Theory and application of TSC in photoconductors, *Phys. Rev.* **117**, 451
- Halperin, A. and Braner, A. A. (1960). Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves, *Phys Rev.* **117**: (2) 408-415
- Hoogenstraaten, A. (1958). Electron Traps in Zinc-Sulphide Phosphors, *Philips Res. Rep.* **13**, 515
- Horowitz, Y. S., Moscovitch, M., Dubi, A. (1982). Response Curves for the Thermo-Luminescence Induced by Alpha-Particles - Interpretation using Track Structure-Theory, *Phys. Med. Biol.* **27**: (11) 1325-1338
- Horowitz, Y. S. (1990). Mathematical-Modeling of TL Supralinearity for Heavy Charged-Particles, *Radiat. Prot. Dosim.* **33**: (1-4) 75-81
- Horowitz, Y. S., Rosenkrantz, M. (1990 a). Track Interaction Theory for Heavy Charged Particle-TL Supralinearity, *Radiat. Prot. Dosim.* **31**: (1-4) 71-76



- Jablonski, A. (1935). Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren, *Z. Phys.*, **94**, 38
- Kathuria, S. P. and Sunta, C. M. (1979). Kinetics and Trapping Parameters of Thermoluminescence in LiF TLD-100-Dependence on Dose, *J. Phys. D Appl. Phys.* **12**: (9) 1573-1587
- Kelly, P. and Braulich, P. (1970). Phenomenological Theory of TL, *Phys. Rev.* **B1**, 1587
- Kelly, P., Laubitz, M. J. and Braunlich, P. (1971). Exact Solutions of the Kinetic Equations Governing Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity, *Phys. Rev.* **B4**, 1960-1968
- Kivits, P., Hagebeuk H. I. L. (1977). Evaluation of Model for Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity - Reliability of Trap Depth Determinations, *J. Lumin.* **15**: (1) 1-27
- Kristianpoller, N., Chen, R. and Israeli, M. (1974). Dose Dependence of Thermoluminescence Peaks, *J. Phys. D Appl. Phys.* **7**: (7) 1063-1072
- Kutta, M. W. *Z. für Math. u. Phys.* (1901). **46**, 435
- Lambert, J.D. and Lambert, D. Ch. 5 in *Numerical Methods for Ordinary Differential Systems: The Initial Value Problem*. New York: Wiley, 1991
- Lax, M. (1960), Cascade Capture Of Electrons In Solids, *Phys. Rev.* **119**: (5) 1502-1523
- Levy, P. W. (1985). Recent Developments in Thermo-Luminescence Kinetics, *Nucl. Tracks Rad. Meas.* **10**: (1-2) 21-32
- Lewandowski, A. C. and McKeever, S. W. S. (1991). Generalized Description of Thermally Stimulated Processes Without the Quasi-Equilibrium Approximation, *Phys. Rev. B* **43**: (10) 8163-8178 Part B Apr 1
- Lewandowski, A. C., Markey B. G. and McKeever S. W. S. (1994). Analytical Description of Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity without the Quasiequilibrium Approximation, *Phys. Rev.* **B49**, 8029-8047
- Lilley, E. and McKeever, S. W. S. (1983). On the Order of Kinetics for Thermo-Luminescence in LiF(TLD-100), *J Phys D Appl Phys* **16**: (2) L39-L44
- Lindelöf, E. *Acta Soc. Sc. Fenn.* **2**, 1938.
- Lushchik, C. B. (1956). The Investigation of Trapping Centers in Crystals by the Method of Thermal Bleaching, *Sov Phys JEFT-USSR* **3**: (3) 390-399
- May, C. E. and Partridge, J. A. (1964). Thermoluminescence Kinetics of Alpha irradiated Alkali Halides, *J. Chem. Phys.* **40** 1401-1409

- McKeever S. W. S. (1985). *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press.
- McKeever, S. W. S. (1990). Modeling Supralinearity in Gamma-Irradiated TL Dosimeters, *Radiat. Prot. Dosim.* **33**: (1-4) 83-89
- McKeever, S. W. S., Markey, B. G., Lewandowski, A. C. (1993). Fundamental Processes in the Production of Thermally Stimulated Luminescence, *Nucl. Tracks Rad. Meas.* **21**: (1) 57-64 Jan
- McKeever, S. W. S., Lewandowski, A. C., Markey B. G. (1993a). A New Look At Thermoluminescence Kinetics, *Radiat. Prot. Dosim.* **47**: (1-4) 9-16
- Mische, E. F., McKeever, S. W. S. (1989). Mechanisms of Supralinearity in Lithium-Fluoride Thermoluminescence Dosimeters, *Radiat. Prot. Dosim.* **29**: (3) 159-175
- Moharil, S. V. and Kathuria, S. P. (1983). On the General Order Kinetics in Thermoluminescence, *J. Phys. D Appl. Phys.* **16**: (3) 425-429
- Moscovitch M., Horowitz Y. S. (1988). A Microdosimetric Track Interaction-Model Applied to Alpha-Particle-Induced Supralinearity and Linearity in Thermoluminescent LiF-Mg, Ti, *J. Phys. D Appl. Phys.* **21**: (5) 804-814 May 14
- Nicholas, K. H., Woods, J. (1964). Evaluation of Electron Trapping Parameters from Conductivity Glow Curves in Cadmium Sulphide, *Brit. J. Appl. Phys.* **15**: (7) 783
- Opanowicz, A. (1989). On the Kinetics Order of Thermoluminescence in Insulating Crystals, *Phys. Status Solidi A* **116**: (1) 343-348 Nov 16
- Partridge, J. A. and May, C. E. (1965). Anomalous Thermoluminescence Kinetics of Irradiated Alkali Halides, *J. Chem. Phys.* **42**: (2) 797
- Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; and Vetterling, W.T. "Runge-Kutta Method" and "Adaptive Step Size Control for Runge-Kutta." §16.1 and 16.2 in *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing, 2nd ed.* Cambridge, England: Cambridge University Press, pp.704-716, 1992
- Randall J. T. and Wilkins M. H. F. (1945a). Phosphorescence and electron traps. I. The study of distribution, *Proc. R. Soc. (London)*, **A184**, 366
- Randall J. T. and Wilkins M. H. F. (1945b). The phosphorescence of various solids, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A184**, 390
- Rose, A. (1963). *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Interscience, New York



- Rosenkrantz, M., Horowitz, Y. S. (1993). Alpha-Particle Induced TL Supralinearity in TLD-100 - Dependence on Vector Properties of the Radiation-Field, *Radiat. Prot. Dosim.* **47**: (1-4) 27-30
- Runge, C. *Math. Ann.* **46**, 167, 1895
- Satinger, D. Oster, L., Horowitz, Y. S. Yossian, D. (1997). Study of the Kinetics of Peak 5 in LiF:Mg,Ti: Dose Dependence of the Thermoluminescence Isothermal Decay at 165 Degrees C, *MATER SCI. FORUM* **239**: 737-740
- Saunders I. J. (1969). Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity of Insulators, *J. Phys. Part C Solid* **2**: (12) 2181
- Shenker, D. and Chen, R. (1972). Numerical Solution of the Glow Curve Differential Equations. *J. Comput. Phys.* **10**, 272-283
- Sunta, C. M., Yoshimura, E. M., Okuno, E. (1994a), An Analytical Method for the Thermoluminescence Growth Curve and its Validity, *J. Phys. D Appl. Phys.* **27**: (6) 1337-1340 Jun 14
- Sunta, C. M., Yoshimura, E. M., Okuno, E. (1994b). Sensitization and Supralinearity of CaF<sub>2</sub> - Natural Thermoluminescent Phosphor - Interpretation Based on Partially Interactive Traps, *Phys. Status Solidi A* **142**: (1) 253-264 Mar 16
- Sunta, C. M., Yoshimura, E, M, and Okuno, E. (1994c) , Supralinearity and Sensitization Factors in Thermoluminescence, *Radiat. Meas.* **23**: (4) 655-666 Oct
- Sunta, C. M. Ayta, W. E. F. and Watanabe, S. (1997a). Interactive trap system model and the behavior of thermoluminescence glow peaks. *Materials Science Forum*, Vols. 239-241, p. 745-748
- Sunta, C. M; Ayta, W. E. F; Kulkarni, R. N; Chen, R. And Watanabe, S. (1997b). Pre-Exponential Factor in General Order Kinetics of Thermoluminescence and its Influence on Glow Curves, *Radiation Protection Dosimetry*, Nuclear Technology Publishing U. K, v.71-n.2 - p.93-97
- Sunta, C.M; Ayta, W. E. F; Kulkarni, R.N; Pipers, T. M; And Watanabe, S. (1997c). General Order Kinetics of Thermoluminescence and its Physical Meaning, *J. Phy. D: Appl. Phys*, **30**, pp. 1234-1242
- Sunta, C. M., Kulkarni, R. N., Ayta, W. E. F., Chubaci, J. F. D., Watanabe, S. (1998 a). Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity - Theoretical Models and their Applicability to Experimental Results, *Radiat. Eff. Defect.* **146**: (1-4) 261-276



- Sunta, C. M.; Kulkarni, R. N.; Piters, T. M.; Feria Ayta, W. E. F. And Watanabe, S. (1998b); General Order Kinetics of Thermoluminescence - a Comparison with Physical Models, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, p. 2074 – 2081
- Sunta, C. M.; Ayta, W. E. F.; Piters, T. M. And Watanabe, S. (1999a). Limitation of Peak fitting and Peak Shape Methods for determination of Activation Energy of thermoluminescence glow peaks, *Radiation Measurements*. **30**, pp. 197-201
- Sunta, C. M.; Ayta, W. E. F.; Kulkarni, R. N.; Chubaci, J. F. D. and Watanabe, S. (1999b). The Quasi-equilibrium Approximation and its Validity in the thermoluminescence of organic Phosphors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, pp. 717-725
- Taylor, G. C. and Lilley, E. (1982). Clustering and Precipitation in LiF (TLD-100) Crystals. 1, *J. Phys. D Appl. Phys.* **15**: (7) 1243-1251
- Tite, M.S. (1966). Thermoluminescent Dating of Ancient Ceramics - Reassessment *Archaeometry*, **9**, 155
- Urbac, F. (1930). Sitzungsber, Akad. Wiss. Wien Math, *Naturwiss. Kl. Abt.* **2A**, 139, 349
- Wick, F. W. (1925). Themoluminescence of fluorites and calcites, *Phys. Rev.*, **25**, 588
- Wiedemann, E. and Schmidt, G.C.; Ueber Luminescenz, (1895). *Ann. Phys. Chem. Neue Folge*, **54**, 604
- Yossian, D. and Horowitz, Y. S. (1995). Computerised Glow Curve Deconvolution Applied to the Analysis of the Kinetics pf Peak 5 in LiF:Mg, Ti (TLD-100), *J. Phys. D:Appl. Phys.* **28**, 1495-1508
- Zimmerman, D.W. and Cameron, J.R. (1968). Superlinearity of TL LiF versus dose, TL of geological Matrerials, *Proc. Adv. Res. Inst.*, Spoleto, Italy, 1966. Academic Press
- Zimmerman, J. (1971). Radiation-Induced Increase of Thermoluminescence Sensitivity of Dosimetry Phosphor LiF(TLD-100), *J Phys Part C Solid* **4**: (18) 3277