

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

***ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES E DE
ABSORÇÃO ÓPTICA DE OITO VARIEDADES DE QUARTZO***

THIAGO MICHEL DE BRITO FARIAS

Comissão examinadora:

Prof.Dr. Shiguelo Watanabe (IF-USP)
Prof.Dr. Walter Maigon Pontuschka (IF-USP)
Profa.Dra. Rosangela Itri (IF-USP)
Profa.Dra. Linda V. Ehlin Caldas (IPEN)
Profa.Dra. Helen Jamil Khoury (UFPE)

Orientador: Prof.Dr.Shiguelo Watanabe

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
para obtenção do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2008

“A primeira chave da sabedoria é chamada de interrogação...

Pela dúvida, somos levados à investigação...E pela investigação conhecemos a verdade.”

Pedro Abelardo (1079-1142)

Para meus pais

Edegar e Marlene

E minhas irmãs Elisandra e Alessandra.

Agradecimentos

Em especial ao **professor Shiguelo Watanabe**, pela sua orientação, carinho, paciência e dedicação a que teve comigo desde os meus primeiros passos na carreira acadêmica, auxiliando-me e ajudando a vencer obstáculos.

À Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo-**FAPESP** pelo apoio financeiro.

Aos **professores Masao Matsuoka e José Fernando Chubaci**, pelas sugestões e disposições em ajudar durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do **LACIFID**, em especial, **Roseli, Gilberto, José Roberto e Luís** que se tornaram mais do que amigos socorrendo-me nos momentos difíceis com carinho, apoio e solidariedade.

À **Edna A. Toledo**, sempre prestativa e disposta a nos ajudar.

À **Eng. Elisabeth S. Ribeiro** e ao **Eng. Carlos Gaia da Silveira** do **CTR-IPEN-SP**, pelas inúmeras vezes que se prontificaram a ajudar-me com irradiações durante os experimentos.

Ao **professor Carlos Suzuki**, da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da **UNICAMP**, por fornecer as amostras de quartzo sintético.

Aos amigos em especial **Marcelo** pela paciência e incentivos, **Kelly, Alan** e **Rodrigo**, que de colegas se tornaram grandes e valiosos amigos.

Aos meus pais **Edegar** e **Marlene** e minhas irmãs **Elisandra** e **Alessandra** pelo carinho, amor, compreensão e constante incentivo, principalmente nos momentos mais difíceis da minha vida.

RESUMO

No presente trabalho, foram investigadas propriedades de absorção óptica e termoluminescência para sete variedades de quartzo natural brasileiro (Azul, com enxofre, leitoso, rosa, verde, vermelho e preto). Para efeitos comparativos, empregou-se o quartzo hialino e o sintético, ambos na fase alfa. Ametista e citrino não foram estudados devido ao número grande de relatos na literatura destes materiais.

A difração de raios-X mostrou que todas as variedades de quartzo estudadas possuem a mesma estrutura padrão de quartzo. A composição das amostras obtidas por Fluorescência de Raios-X e Espectroscopia de Massas com Plasma (ICP-MS), revelam a presença de Al_2O_3 e Na_2O em todas as variedades além de concentrações de Ca, Zn, Zr e Ba.

Os picos TL nas curvas de emissão são discrepantes das curvas usualmente encontradas na literatura, com picos em 110°C , 220°C e 325°C . Apenas o pico em 110°C é comum a todas as amostras. Em relação à forma das curvas de emissão também existe discrepância. O comportamento da intensidade TL em função da dose, para picos em 220°C e 325°C é singular para cada amostra, de forma que o comportamento linear-supralinear-sublinear é observado apenas nos picos em 220°C para amostras de quartzo azul e hialino. O pico em 325°C , apresenta em praticamente todas as amostras, um terceiro estágio de crescimento com a dose. Admiti-se que o segundo estágio, que é da supralinearidade, é causado pela criação de novas vacâncias de oxigênio pela radiação, o segundo estágio é seguido de outro não-linear. Aqui se propõe um

modelo em que a radiação cria novas vacâncias, dentro do grupo de tetraedros SiO_4 , do qual se formou a vacância de oxigênio.

O germânio, no presente trabalho, possui concentrações baixíssimas em amostras como o quartzo leitoso e quartzo com enxofre, de maneira que não apresenta correlação com o pico de 110°C , conforme descrito na literatura, pois ambas amostras apresentam intensos picos nesta região de temperatura.

Estudos de absorção óptica revelam a existência de bandas de absorção em 620, 450 e 350nm. Conforme a literatura, estas bandas são causadas pela presença do alumínio, pois crescem rapidamente com a radiação, causando a transição do quartzo hialino para quartzo fumê. Ao se comparar com amostra de quartzo artificial, com concentrações de alumínio, próximas as do hialino, a amostra não apresentou as três bandas mencionadas anteriormente, de maneira que se pode concluir que o alumínio não é o responsável por elas.

Conclui-se que, as sete variedades de quartzo do presente trabalho, apresentam propriedades TL e de AO muito singulares para cada variedade, ao contrário do que se espera ao analisar os difratogramas das amostras.

ABSTRACT

Thermoluminescence and optical absorption properties of seven varieties of natural Brazilian quartz, namely, blue, sulphurous, milky, pink, green, red and black quartzs, have been investigated. For comparasion measurements were carried out also on natural alpha and synthetic quartz. Since gemological amethyst and citrine have been studied by several authors, they were not included in this work.

The X Ray diffraction analysis has shown that all seven varieties of quartz have a same crystal structure of a standard sample. X Ray fluorecence and Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) analysis reveal Al_2O_3 and Na_2O in all the quartz in fairly large amount, wich are essential in TL emission. Ca, Zn, Ba and Zr are also found in all the quartz samples, however several previous studies of silicate minerals indicated that they do not participate in the physical properties investigated.

It is commonly known that a natural alpha quartz presents in its glow curve, 110, 220 and 325°C (sometimes replaced by 375°C) peaks. Except for 110°C peak, the two others are found is some variety but not in others. No explanation was found yet. The shape of glow curves also vary considerably from one variety to others. A striking result was obtained concerning TL response as function of radiation dose of 220°C (245°C in black quartz) and 325°C peaks. The linear-supralinear-sublinear, commonly observed in alkali halides, oxides, sulphates, etc. crystals are not observed in quartz samples except for 220°C peak in blue quartz and hyaline quartz. If linear and supralinear behavior are called first and second

stage, the third stage in many of them is not sublinear, rather it keeps growing. In some cases, the first and second stages are strongly supralinear, sulphurous such as in quartz and pink quartz . In alkali halide crystal, for instance, the second stage is due to anion vacancy generated by radiation. In quartz it is due to generation of oxygen vacancy. For the third stage it is proposed that the radiation creates new oxygen vacancy in the group of SiO_4 tetrahedron generating oxygen vacancy for the second stage.

In the literature, one finds Ge being responsible for production of 110°C peak. The ICP-MS measurements has shown that Ge is found in all the varieties seven quartz, except in sulphurous one, but in less that 2 ppm concentration.

Furthermore it was found that the 110°C peak intensity, in these quartz, has no correlation to Ge concentration, the 110°C peak has a huge intensity. Therefore, it is proposed that the oxygen removed from its normal site ends up in an interstitial position as neutral oxygen. The irradiation liberating e-h pairs enable interstitial oxygen to capture electron and became O^- centre. This is the source of 110°C peak.

The optical absorption spectra of alpha quartz, particularly of heavily irradiated one, show bands at 620, 450 and 350nm. They were attributed to aluminum. Similar result was found in alpha quartz, but the synthetic one with a comparable concentration of aluminum as in the natural alpha quartz did not present such bands, even after irradiation to 20 to 25kGy gamma rays. It was concluded that 620, 450 and 350nm bands are not due to aluminum. It was not found the impurities responsible for there bands.

In conclusion, the seven varieties investigated, present quite different behaviour. Compared to that of the usual nature alpha quartz.

SUMÁRIO

1 Introdução	1
1.1 Origem do silício e ferro no universo e na Terra	1
1.2 Formação do sistema solar e da Terra	2
1.3 Trabalhos encontrados na literatura	4
2 Conceitos Básicos e Teóricos	15
2.1 Estrutura cristalina do quartzo	15
2.2 Estrutura cristalina de um sólido isolante	19
2.2.1 Teoria de banda dos sólidos	19
2.2.2 Defeitos ou imperfeições em um cristal	21
2.2.3 Defeitos intrínsecos nos cristais tipo haletos de metais	22
2.2.4 Defeitos intrínsecos no quartzo	26
2.2.5 Defeitos extrínsecos no quartzo	29
2.3 Termoluminescência	31
2.3.1 Mecanismo de emissão TL	32
2.3.2 Modelos matemáticos para curvas de emissão TL	36
2.4 Supralinearidade	40
2.4.1 Primeiras observações de supralinearidade	40
2.4.2 Modelo de Mische e McKeever (1989) e de Sunta et al. (1994 a,b)	43
2.4.3 Modelo de armadilhas interativas de sunta et al, (1994 a,b)	51
2.4.4 Formação de centros F em KCl	53
2.5. Absorção Óptica	59
3 OBJETIVOS	61
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	62
4.1-Amostras Utilizadas:	62
4-2 Preparação das amostras	64
4.3 Irradiação e tratamento térmico	64
4.4 Equipamentos Utilizados	67
4.4.1 Equipamento de Leitura de espectro de emissão TL.	67
4.4.2 Equipamento de Leitura de curvas de emissão TL	70
4.4 3 Espectrofotômetro	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1 Caracterização das amostras	73
5.1.1 Difração de Raios-x	73
5.1.2 Análise de concentração de SiO ₂ e impurezas através de fluorescência de Raios-X	78
5.1.3 Análise microcomponentes através de Espectroscopia de massas com fonte de plasma (ICP-MS)	79
5.2 Termoluminescência	81

5.2.1	Curvas de emissão termoluminescente (TL)	81
5.2.2	Picos TL	90
5.2.3	Espectros de emissão TL	93
5.2.4.	Resposta TL em função da dose de radiação gama	100
5.2.5	Mecanismo de formação e emissão do pico de 110°C	115
5.3	Absorção Óptica (AO)	120
6	CONCLUSÕES	130
6.1.	Conclusões gerais	130
6.2	Trabalhos futuros	134
7	REFERÊNCIAS	135

CAPÍTULO 01

INTRODUÇÃO

1.1 ORIGEM DO SILÍCIO E FERRO NO UNIVERSO E NA TERRA

“Descobrimos ser possível explicar de maneira geral, a abundância de praticamente todos os isótopos dos elementos, de hidrogênio ao urânio, através de sua síntese em estrelas novas.”

Burbridge, E.M. et al.(1957).

Na citação de Burbridge et al (1957), pode-se ver que somos filhos das estrelas. Há dez bilhões de anos atrás, cada átomo em nossos corpos, bem como do nosso planeta Terra, estava no centro de uma estrela.

Acredita-se que inicialmente havia uma nuvem primordial de gás protogalático, que era constituída principalmente de hidrogênio, Gass (1984). A densidade elevadíssima dessa nuvem de gás, que deu origem ao universo, permitiu que se formassem aglomerações que originaram gás em colapso, cuja densidade tornou-se tão grande que as colisões atômicas superfrequentes começaram a irradiar energia e a temperatura chegou a cerca de 10.000K. À medida que aumentou a ionização desse gás de hidrogênio, os íons e elétrons foram provocando a ionização do gás de hidrogênio restante.

Um equilíbrio delicado entre a ionização e o esfriamento foi mantido pelo gás por algum tempo, e a temperatura se manteve em torno de 10.000 K, mas quando a força da gravidade prevaleceu sobre a pressão de expansão devido ao calor, essa massa gasosa não pôde mais irradiar e tornou-se opaca, criando condições para a formação de íons negativos de hidrogênio, H^- , que absorvem fortemente a luz. Enfim, a temperatura elevou-

se ainda mais, atingindo algumas dezenas de milhões de graus, dando início com isso ao processo de fusão nuclear do hidrogênio com o hélio, liberando uma quantidade enorme de energia nascendo então uma estrela.

É interessante observar que, as primeiras estrelas que se formaram no Universo só possuíam hidrogênio, ao qual foi se acrescentando o hélio por fusão, mas não havia nenhum elemento mais pesado. Além disso, essas estrelas eram cerca de vinte vezes mais maciças do que o sol e, talvez dez mil vezes mais brilhantes do que o sol.

Essas estrelas de primeira geração proporcionaram a formação de elementos pesados. O hidrogênio, em núcleos estelares, por fusão, deu origem a hélio, e o hélio ao carbono, e o carbono ao oxigênio e ao silício. O último elemento desta série é o ferro. Quando se chega a este ponto, não se processa mais a fusão e a energia nuclear, que era o elemento de equilíbrio contra a gigantesca atração gravitacional, perde função, a estrela entra então em colapso que, por sua vez, produz altíssima temperatura em um tempo muito curto, na escala astronômica, ocasionando a explosão de supernova. A explosão, de primeira geração, libera para o meio interstelar uma fração considerável de elementos pesados.

1.2 FORMAÇÃO DO SISTEMA SOLAR E A TERRA

Acredita-se que o colapso das nuvens interestelares produzido pela onda de choque causadas por explosões de supernovas, pôde formar um aglomerado como o nosso sistema solar. As nuvens interestelares são aquelas provenientes das explosões de supernovas, como mencionado anteriormente.

Os elementos mais comumente encontrados nas nuvens interestelares são de massa atômica par e, dentre estes, C, Na (gás), Mg, Si e Fe segundo Dana (1993).

Os planetas interiores (Mercúrio, Vênus, Terra e Marte) são ricos em metais enquanto que outros planetas maiores são ricos em hidrogênio. Na Terra, a maior parte do ferro localizou-se no núcleo, enquanto que o oxigênio, carbono, silício e o magnésio, na crosta terrestre. Esta é a razão pela qual, além do hidrogênio e do oxigênio, o silício é um dos elementos mais abundantes da Terra, assim como o óxido de silício é, também, muito abundante.

A palavra cristal é originada de *krystallos* (palavra grega que significa gelo). Porém, o nome "quartzo" é de origem incerta, sendo a mais provável a palavra alemã "Quarz".

O início dos estudos do cristal de quartzo é incerto. Segundo Evans (1966) Strabo 64 a.C. já havia estudado o "cristal de rocha". Na antiguidade acreditava-se que o cristal de rocha era um gelo eterno.

O quartzo (SiO_2), pertencente ao grupo dos tectossilicatos, é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre (aproximadamente 12% vol.), sendo encontrado em materiais geológicos como constituinte principal de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas ou artefatos arqueológicos e até mesmo em alimentos.

Possui diversas propriedades físicas sendo empregado em inúmeras áreas, desde datação arqueológica até em circuitos eletrônicos. O interesse no estudo por quartzo, não é apenas devido a suas diversas aplicações mas,

também devido às suas diversas variedades, originadas pelas impurezas inclusas durante sua formação.

1.3 TRABALHOS ENCONTRADOS NA LITERATURA

Embora exista uma correlação entre as propriedades físicas de quartzo e sílica, neste estudo irá dar-se importância às de quartzo.

Segundo McKeever (1985), os haletos de alcalinos e alcalinos-terrosos receberam enorme atenção nos anos entre 1950 e 1970, tendo sido publicado um número muito grande de resultados experimentais e estudos teóricos correspondentes. McKeever ainda comenta que, segundo Evans (1966), Strabo no ano 64 a.C. tentou entender o que observou no “cristal de rocha”, que é o quartzo, mas estudos científicos dessa substância apareceram publicados somente por volta da década de 50 em diante.

Entre 1954 e 1967 ocorreu um grande avanço no entendimento das propriedades do quartzo. Griffiths et. al. (1954) e O'Brien (1955) relacionaram centros de cor e defeitos em cristais sólidos com sinais de EPR., Mitchell et. al. (1956), Weeks (1960), Silsbee (1961) e Weeks (1963) descobriram e estudaram o centro E'_1 . Levy (1960) e Nelson & Crawford (1960) relacionaram bandas de absorção ótica com centros de EPR.

Nessa mesma época muitos autores preocuparam-se também com a emissão termoluminescente do quartzo à temperatura ambiente ou em temperaturas superiores; pode-se destacar Chentsova et al. (1957), Batrak (1958), Grogler (1960), Kennedy et al. (1960), Schlesinger (1964) e Ichikawa (1967).

A partir de 1970, o número de publicações envolvendo estudos das propriedades do quartzo aumentou consideravelmente.

Levy (1960) e Nelson & Crawford (1960) observaram bandas em torno de 215 e 235 nm em sílica crescida em laboratório. Sigel (1973-1974) observou também essas bandas na sílica dopada com Na e com Na+Al. Além dessas bandas encontrou-se uma banda em 7,6 eV, que foi atribuída a buracos capturados por oxigênios intersticiais. A adição de alumínio foi relacionada com o aparecimento de bandas em 620nm (1,85eV,A₁), 480 nm (2,55eV,A₂) e em 355nm (2,85eV,A₃). As bandas A₁ e A₂ haviam sido observadas, também por Mitchell e Paige (1956). Schirmer (1976) propôs que esta absorção seja devido à transferência de buracos de um sitio de O²⁻ para outro equivalente. As medidas de EPR mostraram que estas bandas estão relacionadas ao chamado centro de alumínio (AlO₄/h)⁰, que é um íon Al³⁺, que substitui Si⁴⁺ e captura um buraco. A banda em 215nm está associada ao centro E'₁.

Em 1962, Kats iniciou o estudo de bandas de absorção óptica na região de 3000 cm⁻¹ em amostras de quartzo, sendo identificada a origem destas como devido às vibrações de alongamento do grupo OH na vizinhança de várias impurezas. As bandas largas e fracas em torno de 3200 cm⁻¹ e 3300 cm⁻¹ comumente presentes nos espectros são atribuídas à superposições e combinações de frequências das vibrações da rede Si-O.

Estudos com espectroscopia de infravermelho identificaram a presença de alumínio, associado ao hidrogênio, lítio ou sódio, que originam bandas entre 3200 e 3600cm⁻¹. Conforme estudos de vários autores (Markes & Halliburton, 1979; Koumvakalis, 1980; Jani, Halliburton & Kohke, 1983; Bahadur

& Parshad, 1985; Bahadur, 1989; Halliburton, 1989; Hashimoto, 2001; Enculescu et al., 2002, Itoh, Stonehan, 2002; Nunes, 2005), foram identificadas bandas de absorção de associação do hidrogênio ao alumínio na região de 3380 cm^{-1} , a associação do alumínio ao lítio na região de 3476 cm^{-1} , e bandas entre 3433 e 3450 cm^{-1} relacionadas com a associação do alumínio ao sódio ou ao hidrogênio. A identificação destas bandas sugeriu também que estava relacionada com o teor relativo desses três elementos.

Nunes (2005) comprovou a associação do alumínio ao lítio como elementos que aparecem como impurezas no quartzo incolor, sendo a condição necessária para o desenvolvimento de cor.

A utilização de espectroscopia de infravermelho associada a dados de emissão termoluminescente mostra resultados que correlacionam as bandas de OH com o tipo de emissão do quartzo. O quartzo natural exposto à radiação ionizante emite dois tipos diferentes de termoluminescência (TL) distintas entre azul e vermelho. A emissão TL azul é atribuída a centros de recombinação de buracos de alumínio com elétrons liberados. (Yang and Mckeever,1990). A formação do centro de TL azul foi correlacionada com alumínio e impurezas de OH em amostras de quartzo sintético segundo Hashimoto et al. 2003. Embora as emissões TL vermelha ainda não estejam claramente identificadas, alguns autores propõem que estas emissões estão correlacionadas com centros de buracos de oxigênios ou radicais peroxy (Fattahi e Stokes,2003).

Os efeitos de impurezas de OH na emissão TL azul em quartzos de Madagascar e quartzo brasileiro foram examinados através de espectroscopia de infravermelho e segundo Hashimoto (2007), mostra no mapeamento de padrões de infravermelhos que bandas de alta absorção de Li são

dependentes de OH, e radicais de hidrogênio e íons Li^+ , são os responsáveis pela eliminação do centro de buraco de alumínio na emissão de TL azul, durante a exposição às radiações em temperatura ambiente ou na natureza.

Hashimoto (2007), ao comparar as amostras de quartzo provenientes de Madagascar e do Brasil, observou que na amostra de rochas cristalinas de Madagascar havia pouca emissão TL vermelha e intensa na emissão TL azul, ao contrário do quartzo brasileiros.

Recentemente foram publicadas várias medidas de fotoluminescência, catodoluminescência, radioluminescência e luminescência induzida por feixe de íons. No entanto, não existe convergência de idéias quanto ao mecanismo dessas emissões, embora, é claro, essa série de medidas tem acrescentado informações úteis. Sigel (1973/74), em seu extensivo trabalho, mediu e analisou a emissão luminescente no azul, usando um pulso de elétrons de 2 MeV em 4.2 K, tanto para quartzo cristalino como para a sílica fundida. Pode-se observar na figura 1.1 os espectros de emissão cujos máximos ocorrem em torno de 460 nm na sílica e, em torno de 480 nm para o hialino conhecido também como quartzo- α .

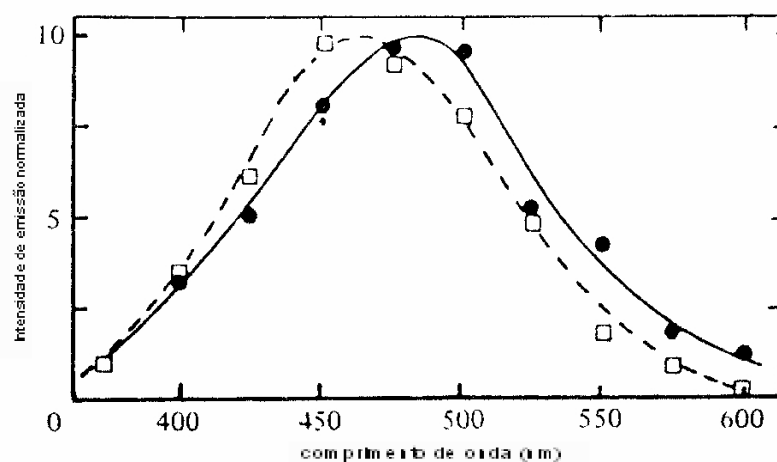


Figura. 1.1. Espectros de luminescência de SiO_2 com elétrons pulsados de 2MeV em 4.2K. A linha cheia mostra o quartzo cristalino e a linha tracejada a sílica- Sigel (1973/74).

A interpretação fornecida é a de que a emissão é devida à relaxação de um éxciton formado durante a irradiação eletrônica (Sigel (1973/74), Greaves (1978), Trukhin & Plaudis (1979)). Para o éxciton é suposto estar localizado na ligação Si-O rompida. Essa explicação é corroborada pela observação de uma luminescência azulada no aniquilamento do centro E'_1 (215 nm).

O máximo de radioluminescência do quartzo desloca-se do azul em 85K para 380-390nm em 210K, segundo Mattern et al (1975). Alonso et al. (1983) conseguiram separar a emissão azul em 3 bandas em 440, 425 e 380nm. Sugeriram ainda que a emissão em 380 nm é devida à recombinação do elétron com buracos instáveis, armadilhados nos íons de alumínio.

Uma outra banda em 640-670 nm tem sido observada na sílica, por fotoluminescência (Sigel(1973/74)), por radioluminescência (Sigel et al.(1981)), Sigel & Marrone(1981), por catodoluminescência Jones & Embree (1978) e também através de implante iônico por Chandler et al.(1979), Jaque & Townsend(1981). Essa banda tem sido atribuída a diferentes impurezas como Na^+ , H^+ ou OH^- ou ainda ao oxigênio sem ponte produzido por irradiação.

Uma banda em 260nm foi observada por Jones & Embree (1978) no quartzo- α e em 290nm na sílica. Chandler et al.(1979) e Jaque & Townsend (1981) também observaram esta banda que, segundo Jones & Embree (1978), atribuem a Ge a banda em 435nm no quartzo- α .

Em 1957 os pesquisadores russos Chentsova, Grechushnikov e Batrak, foram os primeiros a estudarem as propriedades do quartzo. Utilizaram a técnica de eletrodifusão, e eliminando ou introduzindo Li^+ e Na^+ mostraram que esses íons alcalinos participam do processo de termoluminescência e

concluíram, junto com Batrak (1958), que os ions de Li e Na substituem um ao outro, o que provoca diferentes profundidades de armadilhas, isto é, o valor de energia de ativação E , sendo que os picos característicos de TL aparecem na região de 300 a 350°C.

Chentsova & Butuzov (1962), Schlesinger(1964) e McMorris (1971) sugeriram que o Ge desempenha o papel de armadilha de elétrons, e que origina um pico em torno de 300°C, enquanto Bohm,Peschke & Scharmann (1980) afirmam que o Ge está relacionado ao pico em 57°C. Ichikawa (1967) mostrou a importância do Al, juntamente com a importância do Li e Na, em especial relaciona o pico em 380°C com a vacância de oxigênio e o alumínio.

O quartzo fumê atraiu o interesse de alguns físicos desde o começo. Por exemplo Chentsova &Butuzov (1962) e McMorris (1971) observaram que, a coloração escura do fumê pode ser eliminada por luz ultravioleta sem afetar os picos TL. Este resultado contradiz a hipótese de que o centro de alumínio (AlO_4/h)⁰ é o responsável pelo escurecimento fumê e é também o centro de recombinação da termoluminescência. McMorris (1971) sugere, por isso, que o Ge é o centro de recombinação, modelo este que, por sua vez, apresenta dificuldades face ao resultado de Chentsova & Butuzov (1962), que mostraram que a luz ultravioleta remove a banda de absorção ótica relacionada ao Ge, porém, não afeta o pico TL em 300°C devido ao Ge. A figura 1.2 mostra o pico em 308°C (0,06°C/s) no quartzo fumê e o decaimento com a temperatura das bandas A_1 (630nm) e A_2 (450nm).

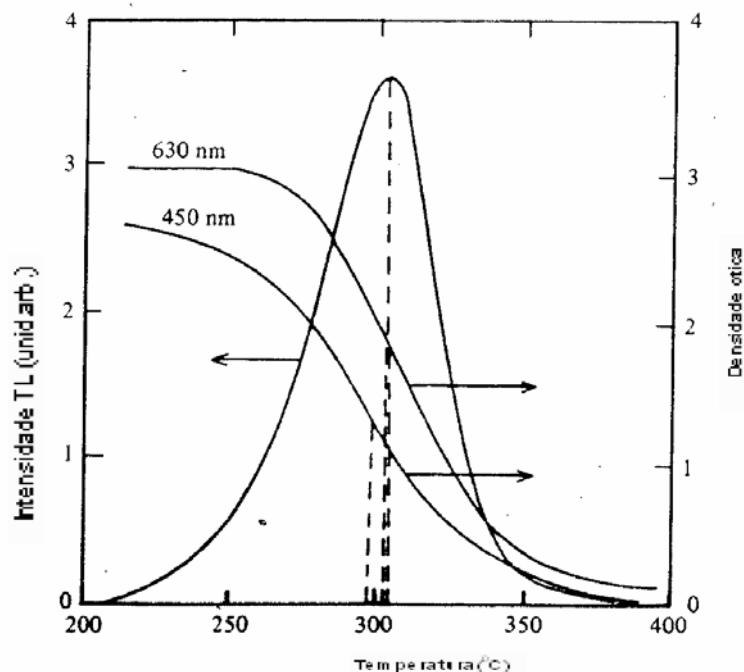


Figura 1.2. Curva de emissão TL de amostra de quartzo fumê com pico em 308°C, e recozimento térmico das bandas A₁(630 nm) e A₂(450nm). Batrak (1958)

Recentemente Souza(2008) mostrou através de medidas de absorção óptica do quartzo de Solonópole, irradiado com raios gama e doses entre 5kGy e 35kGy, que os responsáveis pela cor fumê são as bandas A₁,A₂ e uma terceira banda A₃.

Lee (1969) observou que em algumas variedades de quartzo, a coloração fumê pode ser eliminada termicamente, sem estimular a termoluminescência. Existem sugestões de que esse processo está associado ao Fe³⁺, o qual é conhecido como o redutor da luminescência segundo Medlin (1968).

Vários autores têm notado que existem variedades de quartzo, que apresentam curvas de emissão bastante distintas umas das outras. A figura 1.3 mostra estas diferenças no quartzo- α natural brasileiro ,Durrani et al.(1977(a)), quartzo rosa natural David &Sunta (1981 (a)), quartzo- α dopado

com Ge, Schlesinger,(1965), quartzo fumê e citrino, Maschmeyer et al.,(1980) e silica Mckeever (1985).

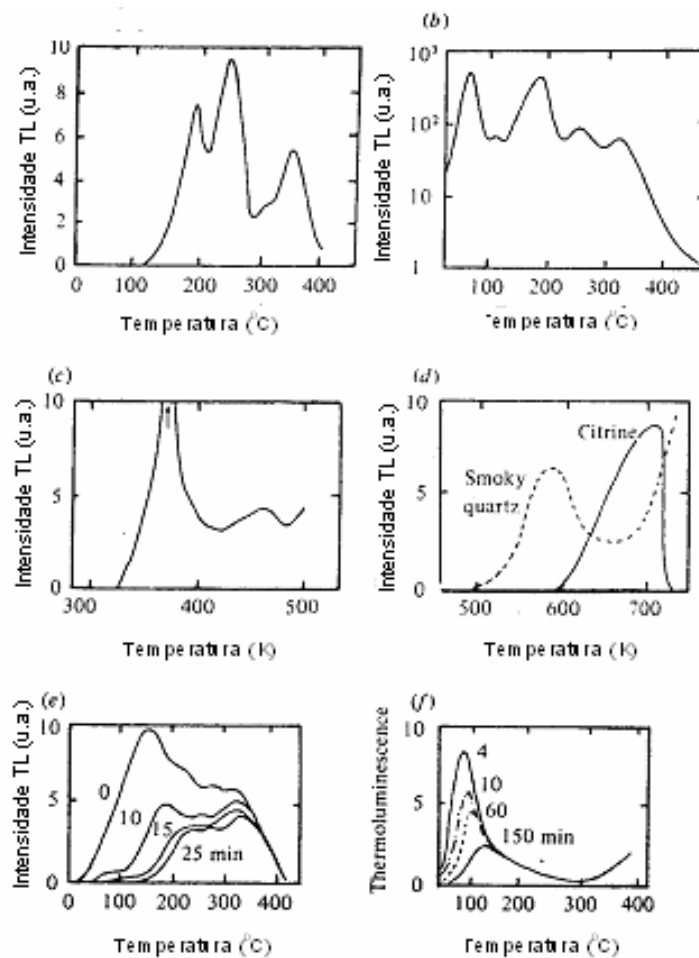


Figura.1.3. Exemplos de curvas de emissão TL em temperatura ambiente de diferentes formas de SiO_2 . (a) quartzo- α natural brasileiro. (b) Quartzo rosa natural com dose 2,5 kGy,. (c) Quartzo- α dopado com Ge, irradiado 10 minutos. (d) Quartzo fumê e citrino, irradiado com raios-X,. (e) e (f)-Silica. Mckeever (1985).

Vários autores efetuaram estudos do efeito de recozimento pré-irradiação, entretanto, muitos não possuem adicionados dados que esclareça a estrutura dos defeitos essenciais para o entendimento da TL no quartzo. Excetua-se o trabalho de David et al (1977-b), que mostra que os tratamentos térmicos acima dos pontos de transição de α - β (573°C) produzem alterações consideráveis na sensibilidade TL do cristal. Esse tratamento aumenta a

sensibilidade da TL na região de 350°C da curva de emissão e parece estar associada à formação de um aglomerado metastável.

Gamarra (1996) estudou o comportamento de curvas TL em função da dose de amostras de quartzo e comparou com as curvas de crescimento da concentração dos centros-F, em cristais de haletos de alcalinos, e propôs um modelo em que admite a existência de vacâncias de oxigênio em cristais naturais de quartzo, e que a irradiação das amostras produz elétrons que são capturados pelas vacâncias existentes, formando os centros E'_1 , sendo proposto ainda que a intensidade de luz TL é proporcional à concentração total de centros E'_1 .

Embora vários autores tenham investigado os defeitos em cristais de quartzo, ainda não está completamente conhecida a correlação de determinadas impurezas que levam à ocorrência de uma ou outra cor nesses cristais.

Nassau (1983) e Frazier (1998) estudaram a cor do quartzo fumê, devido a sua maior ocorrência natural, e descobriram que sua cor é estável a temperaturas abaixo de 180°C, e que tratamentos térmicos a temperaturas próximas de 400°C podem descolorir ou clarear sua tonalidade. Segundo estes autores, o quartzo fumê deve sua coloração à presença de alumínio substitucional na estrutura cristalina. As concentrações de alumínio no quartzo fumê alcançam até alguns milhares de átomos de Al para cada milhão de átomos de silício, considerando-se uma estrutura iônica Al^{3+} substituirão íons Si^{4+} . (Nassau,1983, Rossman,1994).

Quartzo na fase alfa, segundo Cohen (1964) e Cortezão (1996) com a presença de Fe como impureza, na proporção de algumas dezenas de ppm

até 350 ppm, apresenta cor violeta, a qual é denominada ametista. A cor violeta está intimamente associada à presença de íons de Fe^{3+} substituindo íons Si^{4+} , e tratamentos térmicos acima de 400°C (Rossman, 1994) descolorem a ametista, resultando no quartzo incolor, ou às vezes em citrino. (Nassau, 1983; Rossman, 1994).

O citrino, variedade de quartzo com cor amarelada, inicialmente teve sua cor associada à presença de íons de Fe^{3+} , semelhante ao processo do Al^{3+} no quartzo fumê, porém estudos posteriores indicaram que o centro de cor do Fe^{3+} não seria suficiente para causar as tonalidades e então foi proposto que a cor natural era devida à presença de partículas submicroscópicas de um óxido de ferro, possivelmente Fe_2O_3 , com tamanhos próximos de 100nm, ou também a cor dos citrinos pode ser originada de tratamentos térmicos de cristais de ametista (Hosaka, 1990; Rossman, 1994).

Rossman (1994) identificou a cor do quartzo verde como sendo originada por íons de Fe^{2+} em sítios octaédricos intersticiais do quartzo, e visíveis em duas bandas de absorção, centradas em 741nm e 950nm.

Uma das amostras mais complicadas para o entendimento de sua cor é o quartzo rosa. Rossman (1984) associou a banda de absorção óptica de 490 nm à presença de titânio substitucional, sendo o Ti^{3+} oxidado para Ti^{4+} por efeito de radiação ionizante, originando a banda de absorção por um mecanismo de transferência de carga entre o Ti^{4+} substitucional e íons Fe^{2+} e sítios intersticiais. Segundo Balitsky (1998) a cor rosa-translúcida é estável até temperaturas próximas de 575°C .

Estudos espectroscópicos mostraram que a cor do quartzo rosa é devida a inclusões fibrosas no quartzo (Goreva et al., 2001). As fibras são

aluminoborosilicato denominadas dumortierita. Recentemente Kibar (2007) associou a cor rosa com impurezas como $Al_{6.5-7} (BO)_3(SiO_4)_3(O,OH)_3$ e $Ca_5(PO_4)_3Cl$.

Como foi mencionado anteriormente, muito deve ser feito ainda com a finalidade do entendimento do mecanismo de coloração no quartzo, salientando que existem inúmeras variedades de quartzo ainda não estudadas.

Por fim deve ser mencionada a Luminescência Óticamente Estimulada (LOE). A LOE é um método popular nas datações, devido ao fato do quartzo ser um cristal muito sensível à luz, como foi mencionado anteriormente; os grãos de quartzos são encontrados abundantemente nos solos, o que os tornam um dos componentes importantes em cerâmicas e sedimentos. O método de LOE ficou conhecido, a partir de Huntley et al. (1985).

CAPÍTULO 02

CONCEITOS BÁSICOS E TEÓRICOS

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO QUARTZO

Existe um número impressionante de variedades de quartzo. A distinção mais importante entre tipos de quartzo é entre as variedades macrocristalinas (com cristais individuais visíveis a olho nú) e microcristalinas também chamadas criptocristalinas (neste caso trata-se de agregados de cristais apenas visíveis sob grande ampliação).

Segundo Mckeever (1985), enquanto o quartzo é cristalino, seu parente amorfo é chamado de sílica. Existindo vários polimorfos de SiO_2 .

- Quartzo- α : estável até cerca de 573°C .

- Quartzo- β : estável de 573°C a 870°C . Pode existir no estado metaestável acima de 870°C .

- Tridimita- α : pode existir de temperatura atmosférica até aproximadamente 117°C , não é estável.

- Tridimita- β : Pode existir de temperatura acima de 117°C e, é uma forma estável de 870°C a 1.470°C . Acima de 1.470°C é instável e se funde em 1.670°C .

- Cristobalita- α : Pode existir de temperatura ambiente a $200\text{-}275^\circ\text{C}$, sem ser estável.

- Cristobalita- β : Entre $200\text{-}275^\circ\text{C}$ e 1.470°C é estável e seu ponto de fusão é de 1713°C .

- Sílica vítrea: Pode existir de temperatura ambiente até 1.000°C , quando começa a cristalização.

- Coesita: É uma fase sob alta pressão, produzida em temperaturas entre 450 a 800°C e 38 kbar.

- Stishorita: É uma forma de alta densidade de sílica.

-Sílica criptocristalina ou calcedônia: Variedades compactas contendo cristais minúsculos de quartzo com poros submicroscópicos.

A forma alfa do quartzo possui uma estrutura romboédrica, e sua forma beta possui estrutura hexagonal. Nas duas formas os átomos de oxigênio são compartilhados na forma de um tetraedro formado pelos átomos de silício.

Um tetraedro SiO_4 pode ser considerado baseado num cubo, com o silício no centro e os íons de oxigênio nos quatro vértices dos tetraedro do centro, figura 2.1.

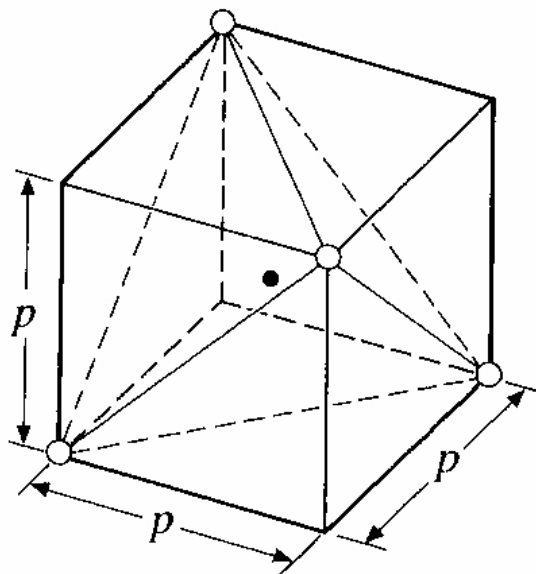


Figura 2.1. Um tetraedro inscrito num cubo

Como foi mencionado anteriormente, existem inúmeras variedades de quartzo na natureza. À primeira vista, todas essas variedades são quartzo e, a pergunta que surge é “se as propriedades delas varia pouco ou mais do que esperado das propriedades do quartzo comum na fase alfa?”.

Numa estrutura tri-dimensional, cada íon de Si^4 possui quatro oxigênios e cada oxigênio, dois silícios como seus vizinhos mais próximos, conforme a figura 2.2.

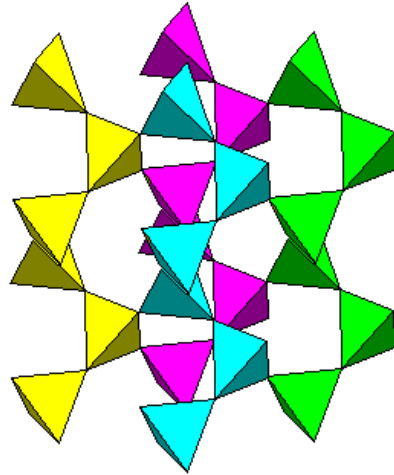


Figura. 2.2. Cadeia de tetraedros de silício

A estrutura cristalina do quartzo possui canais na direção c , como acontece no berilo conforme se pode observar na figura 2.3.a.

Dois ligações de Si-O no quartzo alfa formam um ângulo de 66° com o eixo ótico perpendicular ao plano e distam do átomo de silício de $1,598 \text{ \AA}$ enquanto que as outras duas ligações de Si-O formam um ângulo de 144° e distam do átomo de silício de $1,616 \text{ \AA}$ (Brice, 1985). Vide figura 2.3.b

A diferença de eletronegatividade entre o silício e o oxigênio dá origem a ligação do tipo 40% iônica e 60 % covalente (Brice, 1985). Esta natureza covalente do quartzo é o que origina sua estrutura rígida com 7 mohs de dureza, e a mistura de ligação covalente e iônica propicia o aparecimento de rupturas de ligações causadas por radiações, que provocam o aparecimento de defeitos na rede cristalina.

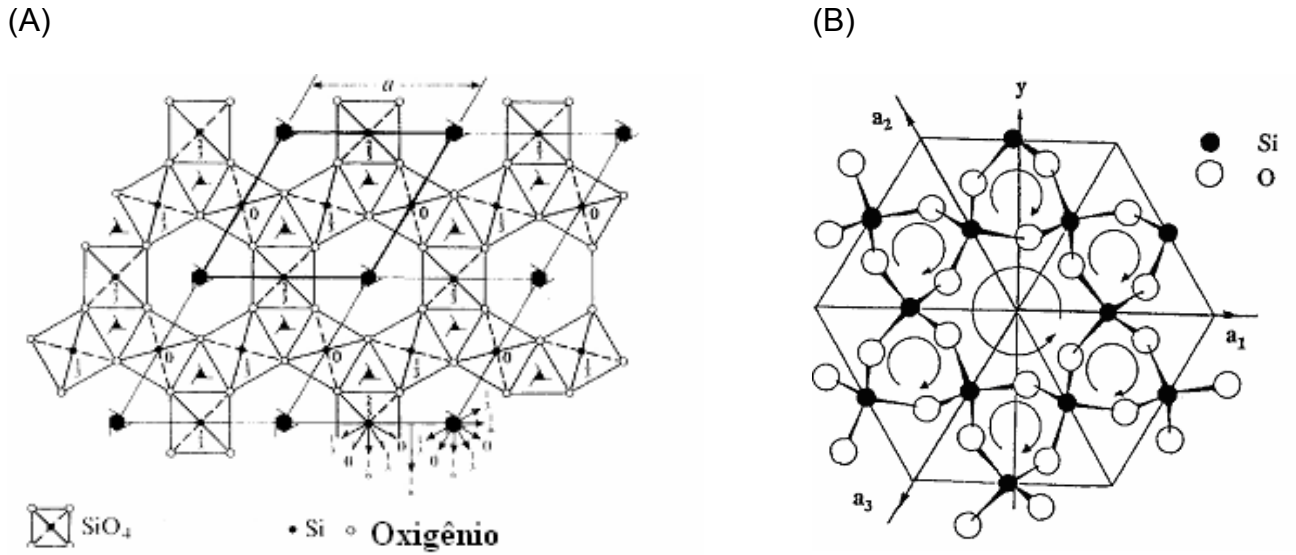


Figura.2.3. A) Estrutura do quartzo- β projetado no plano perpendicular ao eixo c.
 B) Plano Óptico perpendicular ao plano do papel, Deer et al (1999).

O quartzo cristaliza-se em diferentes estruturas, como pode ser observado na figura 2.4.

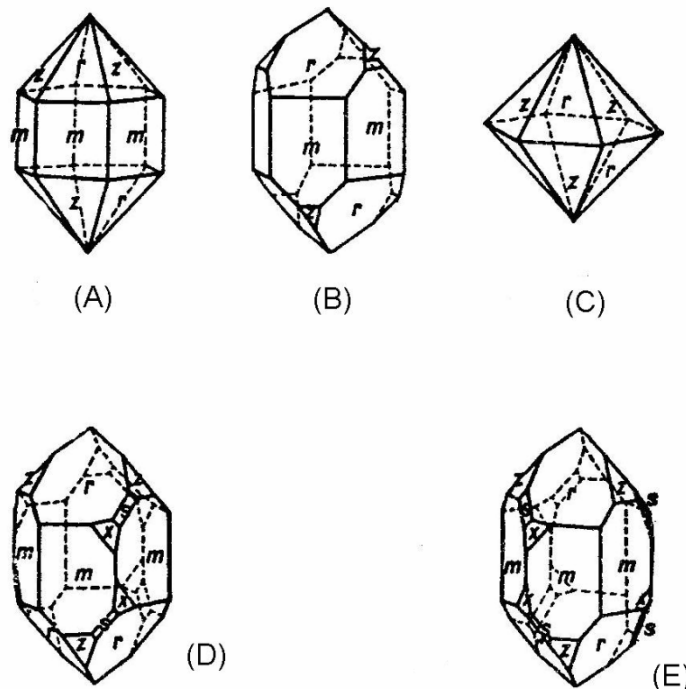


Figura. 2.4. Cristais de quartzo: A) hexagonal, B) romboédrico, C) hexagonal dipirámida, d) trigonal trapezoidal com fase prismática na direita e) trigonal trapezoidal com face prismática na esquerda, Dana (1993).

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DE UM SÓLIDO ISOLANTE

2.2.1 TEORIA DE BANDA DOS SÓLIDOS

A elaboração de modelos que explicam a Termoluminescência, está baseada na teoria de bandas dos sólidos.

Esta teoria baseia-se na distribuição de energias dos elétrons de um número elevado de átomos ou moléculas em um sólido. Quando um cristal possui vários átomos idênticos e estão bem separados, pode-se dizer que seu estado fundamental é altamente degenerado.

Quando esses átomos se aproximam uma distância da ordem de 10nm, para formar um sólido, o nível de energia degenerado do sistema, devido ao princípio de exclusão de Pauli, se alarga formando uma banda, e cada banda possui tantos níveis de energia quanto o dobro da quantidade de átomos no sólido. Como os átomos ou moléculas possuem diferentes níveis de energia, no sólido formado existirá o mesmo número de bandas com elétrons que o número de camadas eletrônicas.

Se considerarmos a formação de um sólido de Na, pode-se notar a formação de bandas. O estado fundamental de um átomo de Na possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; por isto, o Na sólido possui elétrons nas camadas 1s, 2s e 2p. A subcamada 3s de Na sólido, possui uma banda com níveis de energia ocupadas até a metade da banda e é isso que dá o caráter metálico. As subcamadas mais externas, como a 3s ou até mesmo as não ocupadas como a 3p, 4s, 3d, se tornam gradualmente mais largas, em uma determinada separação interatômica. Isto se deve ao fato de que quanto maior a energia dos elétrons, maior será a região em que eles se podem mover

aumentando a probabilidade e mais serão afetados por íons próximos; desta forma, as bandas superpõem-se em energias altas. Vide figura 2.5.

Se considerarmos um cristal de NaCl, além dos níveis de energia do Na, devem ser considerados os níveis de cloro com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Na formação da molécula ou sólido, o sódio doa o elétron da camada 3s para o cloro, de maneira que o Cl complete a camada 3p. Os íons Na^+ e Cl^- , são atraídos eletrostaticamente para formar o sólido ou a molécula de NaCl. Nesta formação, surgirão bandas provenientes do sódio e bandas oriundas de Cl, porém a banda associada à camada 3p do Cl é formada de 6N níveis totalmente ocupados, de maneira que a próxima banda estará vazia. No caso de um elétron chegar nesta banda, devido à alguma ação, será o elétron proveniente da camada 3s do Na.

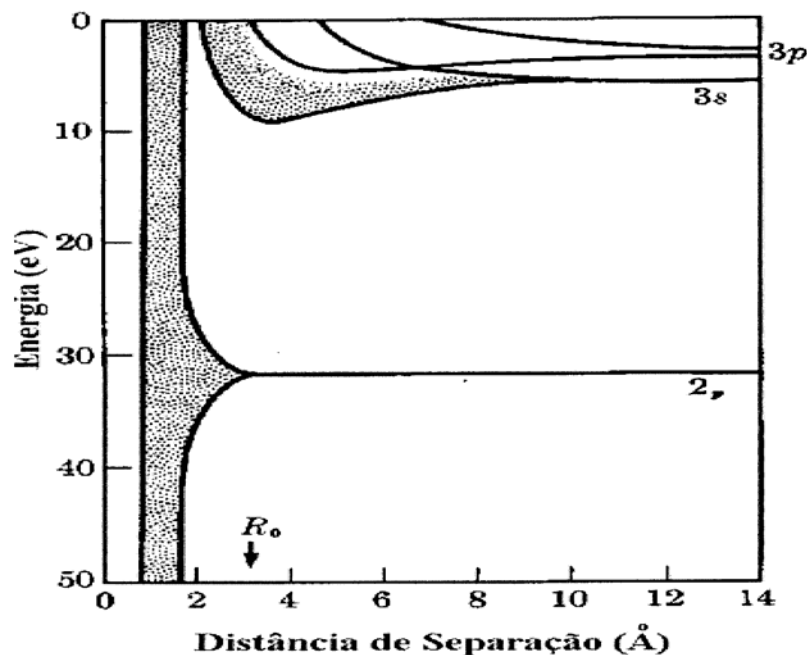


Figura 2.5. Níveis de energia do sódio dependentes da separação internuclear, onde $R_0 = 32\text{nm}$ é a separação de equilíbrio. (Slater J.C., 1951)

No caso de cristais isolantes, forma-se uma banda completamente preenchida, devido a elétrons de valência, a banda de valência (BV); e a banda seguinte vazia é a banda de condução (BC), separada por uma banda não acessível a elétrons chamada de banda proibida (BP) ou “*gap*” de energia. Na banda de condução, os elétrons estão livres e podem se mover livremente no cristal.

2.2.2 Defeitos ou imperfeições em um cristal

Um cristal é caracterizado pelo arranjo organizado de íons ou moléculas, distribuídos de maneira regular e periódica. Em cristais iônicos, os íons positivos e negativos, por atração coulombiana, formam redes cristalinas. A interação entre os átomos nesta estrutura produz um potencial periódico, e através deste ocorre a formação das bandas.

Teoricamente, um cristal ideal é um cristal livre de defeitos ou imperfeições, porém na prática não existem cristais ideais por razões termodinâmicas e químicas.

Uma falha no arranjo dos átomos constitui um defeito em um cristal. Estes defeitos podem ser chamados de defeitos pontuais, quando estão presentes em alguns sítios atômicos da estrutura, ou então defeitos extensos, os quais podem ser deslocamentos dos planos atômicos, aglomerados de inúmeros defeitos pontuais ou até mesmo uma estrutura ou fase dentro do cristal original.

Esses defeitos produzem efeitos notáveis, por serem responsáveis por várias propriedades físicas do cristal. Como será visto, mais adiante, deles

dependem a emissão de luz quando o cristal é excitado ou estimulado, a coloração e algumas das propriedades paramagnéticas.

2.2.3 Defeitos Intrínsecos nos cristais tipo haletos de metais

Como mencionado anteriormente, não existem cristais sem defeitos na estrutura. Mesmo teoricamente, um cristal perfeito não poderia existir, apenas o movimento térmico dos íons em um sólido pode causar imperfeições estruturais.

Um aumento de temperatura pode aumentar a amplitude média das vibrações térmicas dos íons da rede cristalina, provocando a saída de alguns íons de sua posição normal na rede, ou direcionando-os estes para a superfície do cristal, ou até mesmo permanecendo em posições intersticiais. O defeito produzido por um íon alocado em uma posição intersticial chama-se defeito intersticial. A ausência de um íon, na posição normal da rede, denomina-se vacância ou lacuna, existem vacâncias aniônicas e vacâncias catiônicas.

A formação de um par de uma vacância catiônica (iônica) com um intersticial catiônico (aniônico), denomina-se defeito Frenkel (Figura 2.6) e um par de vacância catiônica e vacância aniônica recebe o nome de defeito Schottky (figura 2.7).

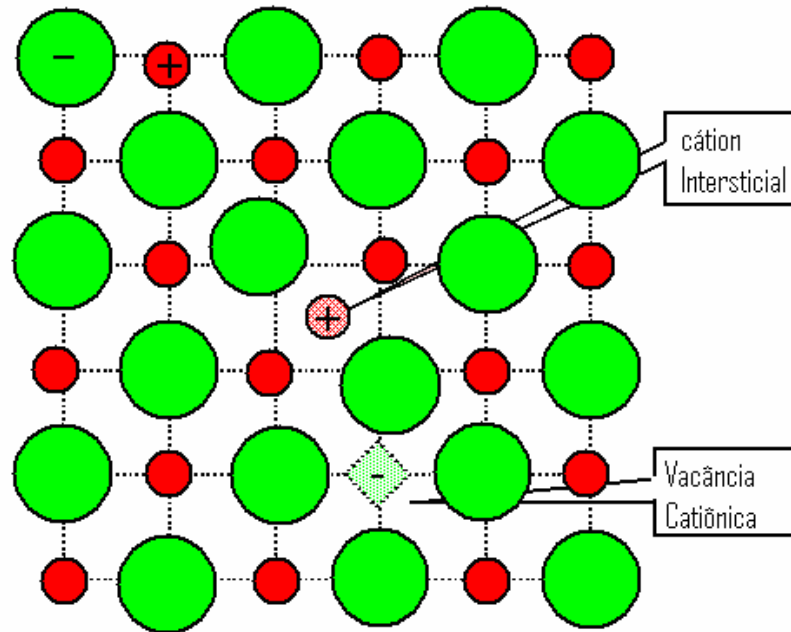


Figura 2.6. Defeito Frenkel

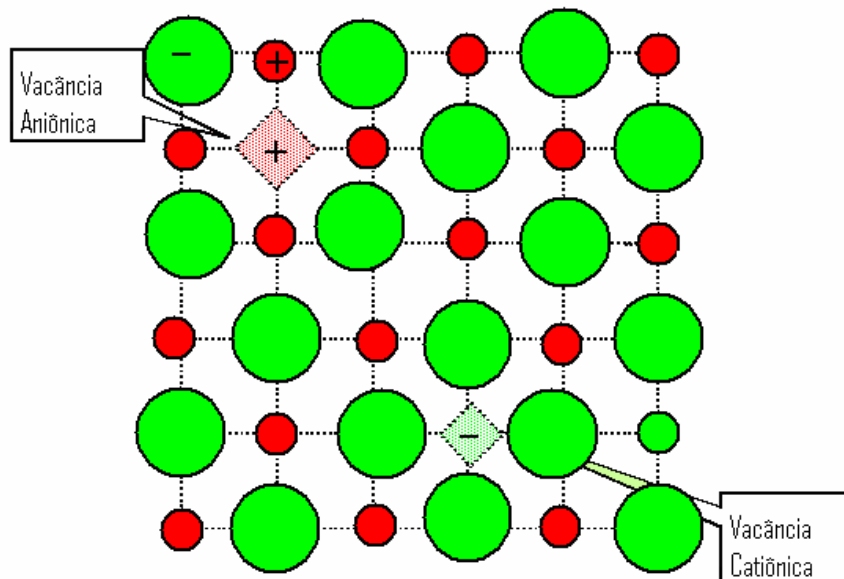


Figura 2.7. Defeito Schottky

As vacâncias geralmente são estáveis à temperatura ambiente e, em processos de difusão com temperaturas maiores, podem mover-se pelos sítios cristalinos. Porém, íons intersticiais possuem grande mobilidade, até mesmo em temperaturas entre 20 e 50K.

A formação desses defeitos ocorre no crescimento do cristal, mas os defeitos podem também ser provocados por radiação ionizante. Pode-se calcular o número de defeitos Frenkel em função da temperatura, em um cristal iônico.

Seja o trabalho necessário para que um átomo se desloca de sua posição inicial (a) para uma posição intersticial (b), e considerando o número total de átomos N , e N' o número total de posições intersticiais. Então, caso se suponha que o número de átomos em posições intersticiais seja n , a probabilidade de encontrá-los em alguma posição intersticial pode ser dada por:

$$\Omega' = \frac{N!}{(N'-n)!n!} \quad (2.1)$$

Por outro lado, a probabilidade de existir um número n de vacâncias pode ser dada por:

$$\Omega = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (2.2)$$

Por meio da termodinâmica pode ocorrer um aumento da entropia (S) de um cristal devido à formação de defeitos Frenkel:

$$S = K \cdot \left[\ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + \ln \frac{N!}{(N'-n)!n!} \right] \quad (2.3)$$

Utilizando a aproximação de Stirling, da mecânica estatística tem-se:

$$S = k[N \cdot \ln N - (N - n) \cdot \ln(N - n) - n \ln n] + k[N' \cdot \ln N' - (N' - n) \cdot \ln(N' - n) - n \ln n] \quad (2.4)$$

Pode-se calcular também o aumento da energia interna (U) devido a átomos em posições intersticiais : $U = nW$ onde W é o trabalho necessário para o deslocamento de um átomo para a posição intersticial.

No caso de desconsiderar a mudança do volume do cristal ou as mudanças da freqüências vibracionais dos átomos que sofreram deslocamentos, pode-se considerar a condição de equilíbrio de Helmotz a partir da energia:

$$F = U - TS \quad (2.5)$$

Tomando a derivada da expressão (2.5) em função de n:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0 \quad (2.6)$$

$$\text{Isto é: } W = kT \log \frac{(N - n) \cdot (N' - n)}{n^2} \quad (2.7)$$

$$e^{-w/kt} = \frac{n^2}{(N - n) \cdot (N' - n)} \quad (2.8)$$

Como n é muito pequeno caso seja comparado com N e N', tem-se

$$n = \sqrt{NN'} e^{-w/kt} \quad (2.9)$$

Desta forma, pode-se esperar que o número de átomos aumente rapidamente na posição intersticial proporcionalmente com o aumento de temperatura. No caso de SiO_2 podem ser considerados três defeitos Frenkel:

- 1) Um par formado por uma vacância de oxigênio [V.] e um intersticial O^{2-} , sendo este intersticial não estável à temperatura ambiente.
- 2) Um par formado por um centro E'_1 (um elétron numa vacância de oxigênio) e um centro peroxy (intersticial O^-).
- 3) Um par formado por uma vacância de Si e um Si intersticial.

2.2.4 Defeitos intrínsecos no quartzo

O centro mais conhecido no quartzo é associado a uma vacância de oxigênio, e é denominado de E'_1 cuja estrutura foi observada pela primeira vez por Weeks (1956) através da técnica de EPR (figura 2.8). Existem centros associados à vacâncias de oxigênios que contêm um próton e se distinguem por relaxações diferentes: a estes dá-se o nome de E'_2 e E'_4 (Rundre & Fowler, 1985). O centro E'_2 foi observado primeiramente por Figel & Anderson (1970), e o centro E'_4 foi observado por Isoya et al (1981); Rundre & Fowler (1985) estudaram teoricamente a estabilidade das vacâncias de oxigênio e dos centros E'_s .

Estes centros foram detectados pelos métodos de absorção óptica (A.O.) e de ressonância do spin eletrônico. As bandas de AO em 215nm (5,8eV) e em aproximadamente 235 nm (5,3eV) foram associadas a centros E'_1 e E'_2 . Pode-se observar na figura 2.5 que a linha contínua mostra a absorção óptica de sílica dopada com 0,05% mol de Na, enquanto que a linha tracejada mostra o SiO_2 contendo Al, além de 0,005 mol de Na. Vide figura 2.9. Como poderá

ser visto mais adiante, uma característica interessante do centro E'_1 foi observada por Toyoda & Ikeya (1991): a intensidade do sinal de ressonância do spin eletrônico deste centro é pequena para uma amostra irradiada em temperatura ambiente, porém no caso da amostra sofrer aquecimento prévio em temperaturas entre 200 e 300°C, a intensidade cresce, decrescendo em seguida até desaparecer quase que por completo em temperaturas próximas de 450°C.

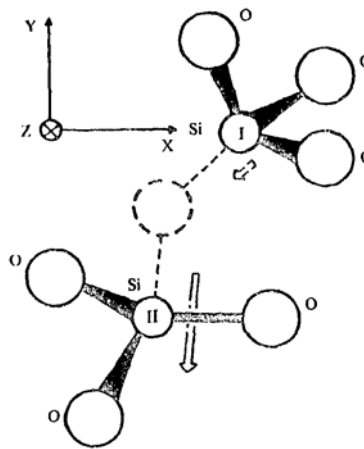


Figura 2.8. Modelo de um centro E'_1 em quartzo- α consistindo de uma vacância de oxigênio (linhas pontilhadas) com um elétron desemparelhado, localizado no Si(I). Weeks (1956).

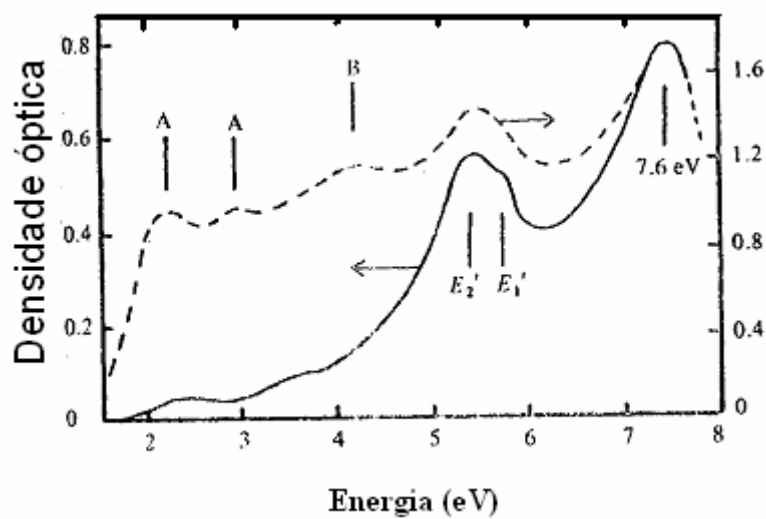


Figura 2.9. Espectro de absorção óptica. Linha cheia: 0,05 mol% Na, linha tracejada: 0,05 mol% Na + Al. Sigel (1973/74).

Existem defeitos encontrados na sílica-amorfa e não no SiO₂ cristalino. É caso do centro chamado de centro *peroxy*, descrito por Stapelbroek (1979).

A irradiação-β bem como a irradiação-γ induz a formação de outros centros; Bossoli et al (1982) descrevem a formação de três centros através da irradiação-β em 77K, os quais são chamados de E''₁, E''₂, E''₃. Estes centros são instáveis em temperatura ambiente, pois são eliminados com aquecimentos em temperaturas abaixo de 80°C. A estrutura desses centros E'' não está esclarecida; sabe-se no entanto, que são centros correspondentes a E'₁, E'₂ e E'₃, com dois elétrons capturados.

Considerando um cristal perfeito em equilíbrio à temperatura ambiente, em um dado instante, um número de átomos é removido da rede normal pontual e deslocado para a superfície, de forma a constituir uma nova camada acima da rede cristalina normal.

O volume do cristal a principio deveria aumentar, devido à formação dos defeitos de Schottky, porém a rede não é afetada. Caso seja considerado um cristal monoatômico em equilíbrio térmico, pode-se calcular o número de defeitos Schottky. Se W_h é o trabalho necessário para se remover um átomo do interior de um cristal para superfície e W_L a energia da rede cristalina por átomo, pode-se então afirmar que o trabalho nW_s para formar n defeitos de buracos de Schottky é dado por:

$$nW_s = n(W_h - W_L) \quad (2.10)$$

Ao se utilizar o mesmo argumento usado no caso de defeitos tipo Frenkel (seção 2.2.3) e desconsiderarmos os parâmetros de rede ou de frequência vibracional temos:

$$F = nW_s - K.T.\ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (2.11)$$

Se minimizarmos F , com a finalidade de obter o equilíbrio termodinâmico obtem-se:

$$\frac{n}{N-n} = e^{-W_s / KT} \quad (2.12)$$

2.2.5 Defeitos extrínsecos no quartzo

A presença de átomos ou íons estranhos (impurezas) na rede cristalina constitui-se em defeitos extrínsecos. Uma razão é a inexistência de um cristal totalmente puro, mesmo cristais crescidos artificialmente possuem algum traço de impureza, devido ao fato de que as substâncias as quais irão formar um cristal possam conter quantidades mínimas de impurezas.

Na formação de um cristal, as impurezas podem ser consideradas como dopantes em casos de cristais artificiais. Em cristais naturais estas impurezas são incorporadas durante a sua cristalização.

No caso de cristais de silicatos, assim como no quartzo, íons de Si^{4+} são substituídos da estrutura por íons de Al^{3+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} . No caso de um íon substituinte ser Al^{3+} ou Ti^{3+} , que são encontrados com frequência no quartzo e possuem valência diferente do íon Si^{4+} , é necessária a presença de íons na vizinhança, para serem compensadores de carga.

O íon de Si^{4+} pode ser substituído por um íon de Al^{3+} , ou por outro íon de carga 3+, como o Ti^{3+} e Fe^{3+} , dando origem a um desequilíbrio de carga. Segundo Jani et al (1983), este desequilíbrio é compensado por um íon de Li^+ (Na^+) na posição intersticial vizinha, dando origem ao centro $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$, onde

M^+ pode ser o Li^+ ou o Na^+ , porém Jani et al (1983) mostraram que a irradiação à temperatura ambiente remove o íon M^+ ; vide figura 2.10. O centro $[AlO_4]^-$ captura um buraco liberado pela irradiação originando o centro $[AlO_4/h]^0$, o qual é chamado de centro de alumínio, um centro muito conhecido e importante.

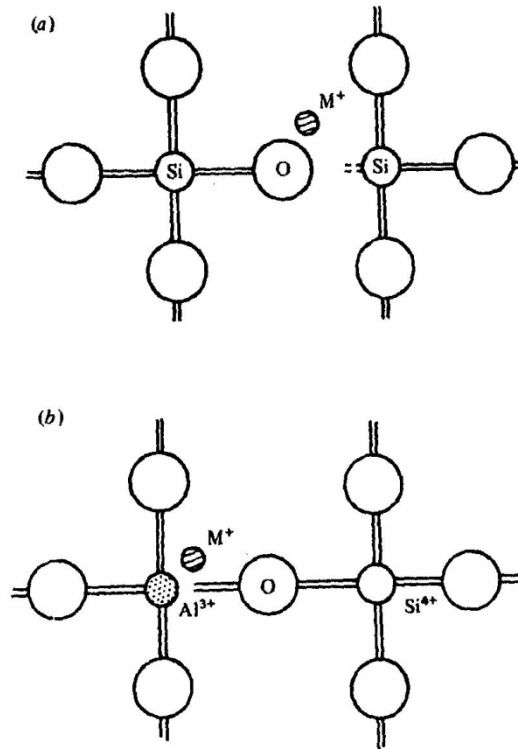


Figura 2.10. (a) Oxigênio sem ponte é produzido pela incorporação de um íon M^+ na rede. (b) Na presença de um íon Al^{3+} que substituiu um Si^{4+} , cria-se o centro de $Al-M^+$. Jani et al (1983).

O íon Ge^{4+} possui a mesma carga do íon Si^{4+} , portanto ao substituir o íon de Si^{4+} na rede cristalina não ocorre nenhum desequilíbrio de carga; no entanto, o íon Ge^{4+} possui potencial de ionização maior, de forma que pode capturar um elétron liberado através da irradiação, formando um centro de elétron $[GeO_4, e^-]$.

Porém para obter neutralidade, o centro $[GeO_4, e^-]$ atrai um cátion monovalente M^+ (Li^+ ou Na^+), dando assim origem ao centro $[GeO_4, e^-/M^+]^0$.

2.3 TERMOLUMINESCÊNCIA

A termoluminescência (TL) é um fenômeno de emissão de luz que ocorre em condições de aumento de temperatura depois da excitação de um cristal isolante, fornecendo informações sobre o transporte de cargas em um cristal.

Em geral, uma emissão de luz por um material, ou seja, uma luminescência, ocorre após o material ser exposto a um agente excitante. O comprimento de onda da luz emitida é característico do material luminescente e não do agente que provocou a excitação.

O nome da emissão luminescente é definido conforme a excitação, fotoluminescência (excitação por radiação óptica), radioluminescência (excitação por radiação ionizante), catodoluminescência (excitação por feixe de elétrons) ou triboluminescência (excitação mecânica). O tempo de emissão da luz após a excitação também pode ser considerado como um parâmetro para classificar o tipo de luminescência, podendo ser fluorescência (tempo inferiores a 10^{-8} s), fosforescência (tempo superior a 10^{-8} s), ou termoluminescência para emissões superiores a 10^{-7} s.

Uma característica interessante da TL, é que a luz emitida após o aquecimento do material, só será emitida novamente, caso o material seja exposto novamente a um agente excitante.

As primeiras observações da luz TL foram feitas no período medieval por alquimistas. Eles observaram que alguns minerais brilhavam no escuro quando aquecidos, porém a primeira observação publicada foi o relato de Robert Boyle em 1663, de uma luz brilhante em diamantes aquecidos.

Em 1676 Elsholtz observou um efeito similar em minerais de fluorita. Na época a explicação do fenômeno era que o calor era diretamente transformado em luz. A partir do século XIX descobriu-se muitos outros minerais que emitem luz quando aquecidos.

Marie Curie, em 1904, descreve em sua tese, que certos corpos tornam-se luminosos quando aquecidos, e os descreve como sendo termoluminescentes. Nessa época foram iniciados amplos estudos do espectro de emissão TL de minerais como a fluorita, gemas, entre outros.

A termoluminescência passou a ser um capítulo importante de física dos materiais, na década 50, quando Daniels (1953) mostrou que o fenômeno pode ter importante aplicação na dosimetria de radiações.

2.3.1 Mecanismo de emissão TL

A emissão da luz TL é, hoje, explicada usando as bandas de energia que foram mencionadas na seção 2.2.1. Para complementar o que já foi dito, é importante mencionar, que os defeitos, citados na seção 2.2.2, criam níveis de energia na banda proibida BP, agora acessíveis a elétrons. Na realidade, quando o cristal recebe uma energia suficientemente intensa, como o de uma radiação ionizante, inúmeros elétrons da banda de valência (BV) são promovidos à banda de condução (BC) vazia, deixando vazios na BV. Cada buraco se comporta como um elétron, e será tratada com o nome de buraco ou lacuna. É evidente que os defeitos criam níveis de energia que podem capturar buracos. Estes níveis de energia são chamados de armadilhas (*traps*).

As armadilhas de elétrons se situam mais perto da BC e as de buracos, da BV, os dois grupos de armadilhas separadas pela energia de Fermi, E_f ,

conforme a figura 2.11. As distâncias em energia (eV) dos diferentes grupos de armadilhas à BC ou à BV são chamadas energias de ativação.

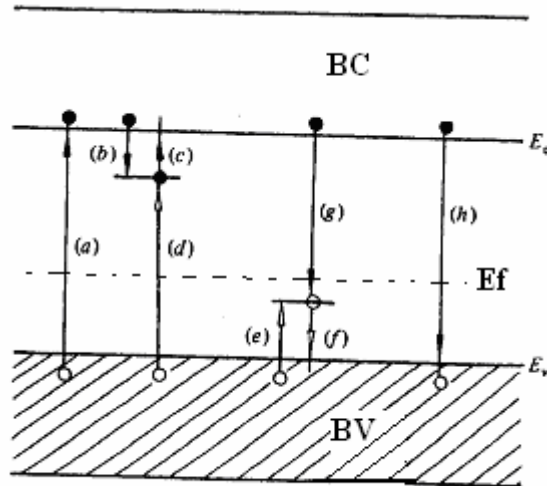


Figura 2.11. Transições eletrônicas em um isolante submetido à radiação: (a) ionização (b) e (e) armadilhamento de elétron e buraco, (c) e (f) liberação de elétron e buraco, (d) e (g) recombinação indireta, (h) recombinação direta. Elétrons estão representados por círculos cheios. Buracos são representados por círculos vazios. McKeever (1985).

Os elétrons e os buracos liberados, respectivamente para BC e BV, por radiação ionizante é que tanto os elétrons como os buracos se movem, livremente, no cristal até serem capturados por armadilhas respectivas.

Como pode ser visto na figura 2.11, os elétrons e os buracos excitados executam transições diversas: (a e h) são chamadas de transições diretas banda a banda, (b) liberação do elétron da armadilha para a BC, (f) e (e) são as transições simétricas (b) e (c), porém, dos buracos, (g) e (d) são transições de recombinação, porque as cargas de sinais opostas se recombinaem, em geral, emitindo luz. As armadilhas onde ocorrem essas recombinações são, por isso, chamadas de centros de recombinação.

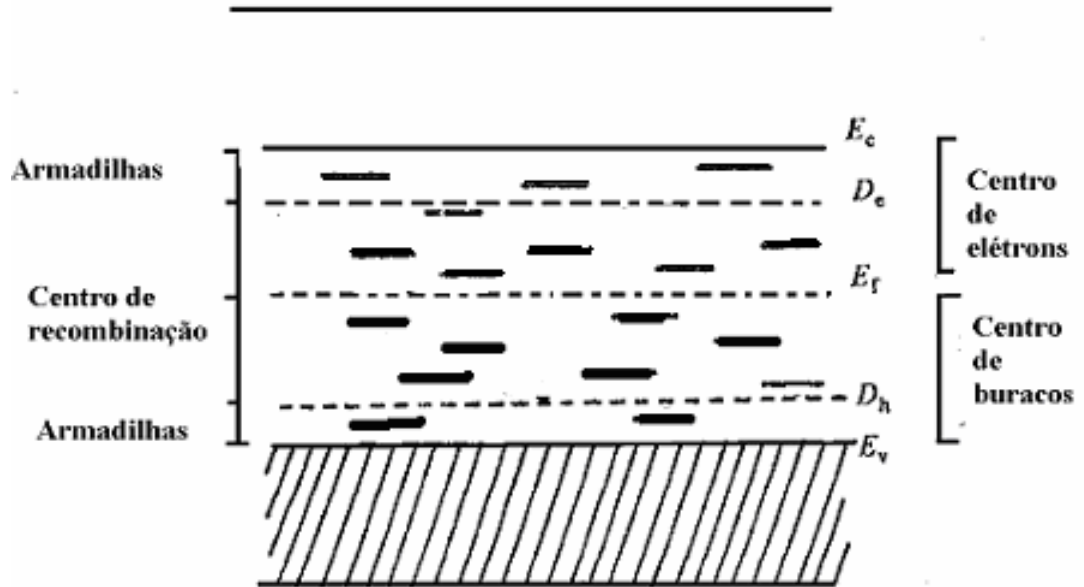


Figura 2.12. As armadilhas entre D_e e E_c e entre D_h e E_v são, respectivamente, as de elétrons e de buracos que podem dar origem à emissão TL. As armadilhas entre E_f e D_h são centros de recombinação. McKeever (1985).

Na figura 2.12, D_h separa as armadilhas que liberam elétrons (buracos) quando estimuladas por calor ou luz UV e, as que servem de centros de recombinação, as primeiras ficam entre D_e e E_c para elétrons e D_e e E_f , para os buracos.

A explicação do mecanismo de emissão TL se faz em termos dessas armadilhas e centros de recombinação,

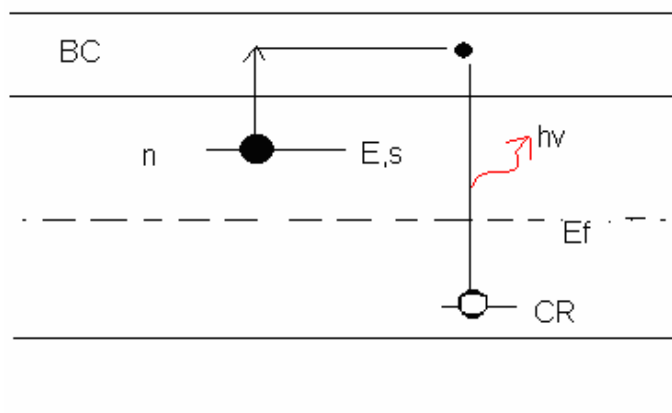


Figura 2.13. Processo de emissão TL

Na figura 2.13, n é uma armadilha contendo um elétron cuja captura ocorreu após a irradiação mencionada acima. Quando o cristal é aquecido, o elétron recebe suficiente energia para sofrer transição para a BC, se movendo livremente, até ser capturado por um centro de recombinação (CR), onde se recombina com o buraco e libera a energia correspondente à separação (em energia, eV), entre BC e CR, sob a forma de um fóton TL. É claro que, para um cristal, existe um inúmeras armadilhas n de energia E , bem como um número gigantesco de CR, de modo que a luz TL emitida possa ser capturada numa válvula fotomultiplicadora, transformando a luz em corrente elétrica. A intensidade da corrente elétrica é proporcional à luz TL, de modo que a curva da corrente elétrica em função do tempo ou da temperatura é a da luz TL, também. O mesmo processo pode acontecer de modo simétrico a buracos.

A curva de emissão TL, ou *glow curve* em inglês, representa a intensidade de luz emitida em função da temperatura de aquecimento de um material. A curva é composta de máximos de intensidades, que estão associados à existência de armadilhas com diferentes profundidades (E). A forma da curva de emissão depende do tipo de armadilha e ou centros de recombinação presentes no material, da quantidade de portadores de carga armadilhados e até mesmo da taxa de aquecimento.

A probabilidade de liberação de uma carga, segundo à lei de Arrhenius, é proporcional à $s \cdot e^{-\left(\frac{E}{kT}\right)}$, onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e s o fator de frequência de vibração da carga em sua armadilha. Então, o número de máximos de intensidades presentes em uma curva de emissão está associado à quantidade de níveis energéticos das armadilhas.

Segundo Attix (1986) para cada temperatura em que ocorre o máximo da emissão TL, a qual se pode chamar de temperatura T_m , pode-se associar um determinado nível E de armadilha. Como se pode notar na figura 2.14, a intensidade máxima emitida, a qual pode ser a área do pico ou a altura deste, é proporcional ao número de armadilhas ocupadas, que é uma função da dose de radiação, isto é, refere-se a quantidade de portadores de carga produzidos pela incidência do feixe de radiação ionizante no material. Para cada emissão de luz existe um comprimento de onda associado, e este depende da profundidade do centro de recombinação. Um espectro de emissão é produzido através da atuação de diferentes centros de recombinação, onde a cada banda observada pode-se associar um centro distinto.

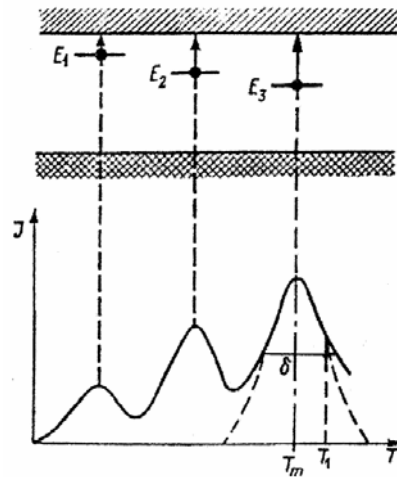


Figura 2.14. Curva ilustrativa de emissão TL com alguns parâmetros. J representa a intensidade emitida, T_m é a temperatura do máximo do pico, δ a largura e T_1 a temperatura à meia altura na descida da curva. (Marfunin, 1979b)

2.3.2 Modelos matemáticos para curvas de emissão TL

Segundo Chen & Kirsh (1981), Jablonski (1935) foi um dos primeiros autores, que descreveu o processo de fosforescência como um fenômeno dependente da temperatura, como se pode observar na figura 2.15. Com a

incidência da radiação, o elétron é excitado do estado fundamental g para o estado excitado e, onde sofre transição para um estado metastável m; a existência deste estado era a novidade do modelo.

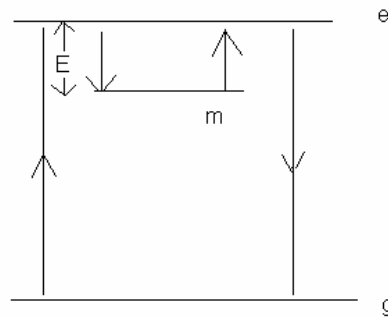


Figura 2.15. Transições eletrônicas envolvidas na fosforescência

O elétron neste estado m, ao receber um estímulo térmico é excitado novamente ao estado e, então ao estado fundamental g, emitindo a luz nesta transição. Essa idéia foi adotada por Jonhson (1939), para explicar a luminescência em vários sólidos. A esta altura, o uso da teoria de bandas de energia era explícita.

A formulação matemática da emissão TL coube, porém, a Randall & Wilkins (1945 a,b). Admitiram que a probabilidade p de liberação dos elétrons dos centros TL de energia E em temperatura T, é dada por:

$$p = s \cdot \exp(-E/kT) \quad (2.2.1)$$

onde s é o fator de frequência.

Caso todos os elétrons cheguem à banda de condução, figura 2.9, ocorre recombinação com os buracos em CR, e a emissão de luz TL. Considerando que n(t) seja a concentração de elétrons nas armadilhas de energia E, a variação de n(t) com o tempo t e com a temperatura T é proporcional a n(t), isto é:

$$\frac{dn}{dt} = -pn(t) \quad (2.2,2)$$

Se $T(t) = T_0 + \beta t$, onde β é a taxa de aquecimento, que se pode considerar constante, a intensidade de luz TL, que é proporcional a dn/dt é dada por:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = -c\beta \frac{dn}{dT} \quad (2.2.3)$$

onde c é constante

Das equações 2.2.1 e 2.2.3 temos :

$$I = -c \frac{dn}{dt} = c.n.s.e^{\left(\frac{-E}{KT}\right)} \quad (2.2.4),$$

onde c pode ser considerado como 1.

A equação 2.2.4 define o processo como sendo de cinética de primeira ordem, pois $n(t)$ possui potência 1 no segundo membro da equação.

A solução da equação 2.2.4 é dada por:

$$I = c.s.n_0.e^{\left(\frac{-E}{KT}\right)} e^{\left(\frac{-s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E}{KT}\right)} dT} \quad (2.2.5)$$

onde n_0 é o valor de n em $t=0$ e $c=1$.

Garlick & Gibson (1948) admitiram que o elétron, que foi liberado para a BC por aquecimento, tem grande probabilidade de ser recapturado pela armadilha de onde saiu, transição (b) da figura 2.12, e só depois se recombina com o buraco. Com esta hipótese, a equação 2.2.4 deve ser substituída por:

$$I(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = \alpha.n^2(t) \quad (2.2.6)$$

onde α é constante. A solução de (2.2.6) é dada por:

$$I(t) = \frac{I_0}{(n_0 \cdot \alpha \cdot t + 1)^2} \quad (2.2.7)$$

Para um aquecimento linear $T=T_0+\beta t$, temos :

$$I(t) = \frac{n_0^2 \cdot s \cdot e^{-e/kt}}{N} \left\{ 1 + \frac{n_0 \cdot s}{N\beta} \int_{T_0}^T \exp(-e/kT) dT \right\}^{-2} \quad (2.2.8)$$

onde N é o número total de armadilhas e n_0 é o número de armadilhas preenchidas em $t=0$. A equação 2.2.8 é conhecida como de cinética de segunda ordem de Garlick-Gibson.

Uma vez obtida a curva de emissão experimental, o uso das equações de Randall & Wilkins e Galick & Gibson (1948) permite verificar se um dado material TL obedece à teoria de cinética de primeira ou de segunda ordem.

Caso as equações de cinética de primeira e segunda ordem não reproduzam as formas dos picos TL observados, como às vezes acontece experimentalmente, pode-se utilizar a equação sugerida por May & Partridge (1964), de ordem geral :

$$I = s' \cdot n^b \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.2.9)$$

onde $1 < b < 2$, e necessita ser determinado experimentalmente, e s' não possui o mesmo significado físico de s . Então a intensidade TL em função da temperatura é dada por:

$$I(T) = n_0 \cdot s'' \cdot \exp(-E/kT) \exp\left(1 + (b-1) \cdot \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (2.2.10)$$

onde $s'' = s' \cdot n$

Kirsch (1992) apontou algumas razões em que mesmo que os modelos sejam amplamente empregados, não possa ser ajustado para todos os casos. Os modelos e razões não serão mencionados neste trabalho.

2.4 SUPRALINEARIDADE

2.4.1 Primeiras observações de supralinearidade

Em 1950, Farrington Daniels da Universidade de Wisconsin propôs o uso de material termoluminescente como dosímetro de radiação. A primeira vez que o cristal de LiF foi usado para esse fim se deve a Daniels e seu estudante (Morehead and Daniels, 1952) sendo o cristal utilizado produzido pela Harshaw Chemical Co. O LiF usado nessa época era mais puro comparado com o material produzido depois de 1960. O material contendo 300 p.p.m. (partes por milhão) de Mg e 5 p.p.m. de Ti ficou sendo conhecido como TLD-100. Até hoje, com alguma modificação, é o dosímetro amplamente usado.

Entre 1962 e 1963, Cameron, Zimmerman e Bland, 1963, observaram no TLD-100, que sua intensidade TL cresce linearmente (na escala log-log) com a dose da radiação até cerca de 15Gy (1.500rad) e, então começa a crescer mais do que linearmente, até entrar em saturação em torno de 2.000Gy (20.000rad). Este fenômeno é a supralinearidade. Figura 2.16.

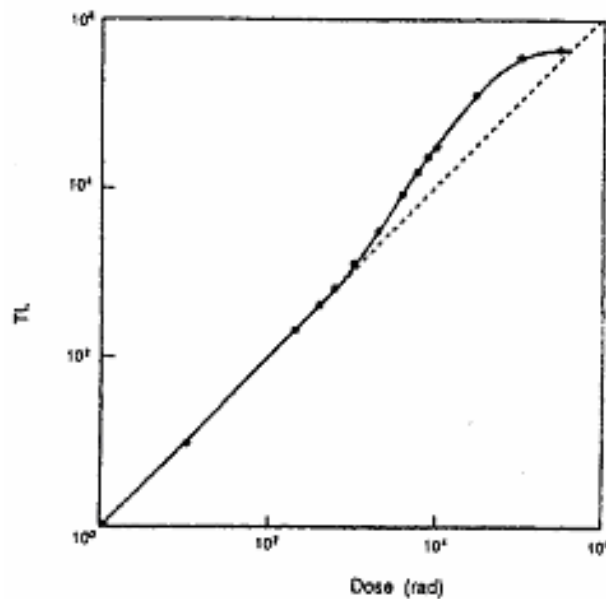


Figura 2.16. TL em função da dose (rad) do TLD-100. Cameron et AL. (1963)

O primeiro modelo, para explicar esse fenômeno, foi apresentado por esses autores. Esse modelo admite que há um número N_0 de armadilhas não preenchidas, no início, que a radiação cria armadilhas com uma constante α de proporcionalidade e, essa radiação preenche as armadilhas com uma constante β de proporcionalidade e, finalmente, que há um número máximo N_F de armadilhas. Sendo N o número de armadilhas, preenchidas ou não, após a dose R (aqui indica rad) e L , o número de armadilhas preenchidas após a dose R , então, as seguintes equações diferenciais descrevem a variação de N e L com a dose R .

$$\frac{dN}{dR} = \alpha(N_F - N) \quad (2.4.1)$$

$$\frac{dL}{dR} = \beta(N - L) \quad (2.4.2)$$

As soluções para as equações (2.4.1) e (2.4.2) podem ser escritas como:

$$N = N_0 e^{-\alpha R} + N_F (1 - e^{-\alpha R}) \quad (2.4.3)$$

$$L = \frac{N_0}{\alpha - \beta} (e^{-\beta R} - e^{-\alpha R}) + \frac{N_F}{\alpha - \beta} \{ \alpha(1 - e^{-\beta R}) - \beta(1 - e^{-\alpha R}) \} \quad (2.3.4)$$

A luz TL emitida é diretamente proporcional a L . Cameron et al. (1963) mostram que a intensidade TL dada por 2.4.4, em função de R , descreve muito bem o resultado experimental, figura 2.16.

A autocrítica de Cameron de que as armadilhas “criadas” pela radiação são, fisicamente, idênticas às armadilhas originais e, isto parece uma coincidência fortuita, Cameron et al. (1967) propuseram um segundo modelo,

no qual a radiação cria centros de recombinação (ou de luminescência) ao invés de armadilhas. Não será dado o detalhe deste modelo, mas de novo os autores criticam o fato de os centros criados pela radiação são, fisicamente, iguais aos centros previamente existentes, o que é uma coincidência improvável.

Suntharalingan (1967) e depois Cameron et al. (1968) e Suntharalingan e Cameron (1969) sugeriram outro modelo para explicar a supralinearidade. Admitiram a possibilidade de haver armadilhas diferentes das que dão origem à TL e que não atuam para produzir a luz TL, mas, competem durante a irradiação. A partir de certa dose D_c as armadilhas ficam saturadas e deixam de competir, de modo que os elétrons liberados pela radiação irão preencher as armadilhas TL, originando a supralinearidade.

Vários outros modelos foram propostos, inclusive o chamado de interação de traços.

Todos esses modelos caracterizam-se pelo fato de considerar a supralinearidade durante a irradiação do material.

O modelo de interação de traços foi introduzido por Claffy, Klick e Affix (1968) e elaborado depois por Attix (1974). E baseia-se essencialmente em :

1) Os pares de elétron-buraco são produzidos durante a irradiação, o que se dá ao longo dos traços de partículas secundárias carregadas, tais como elétrons fotoelétricos e de Compton, no caso de raios gama incidentes. Os elétrons e os buracos são armadilhados na vizinhança dos traços.

2) Alguns dos centros, assim produzidos, ao longo desses traços, são centros de luminescência. Claffy et al.(1968) consideraram os centros F como sendo os de luminescência.

3) Quando o cristal é aquecido, uma espécie de transportador de carga (buraco ou elétron) é liberada e migra até se recombinar com um transportador de carga de sinal oposto, ainda capturado. Na recombinação, a luz TL é emitida.

4) Enquanto as doses da radiação incidente forem baixas, os traços de elétrons secundários estão separados o bastante para que os transportadores de carga liberados só possuam acesso a centros de luminescência no mesmo traço. Em consequência, a luz TL em função da dose é linear nessa região.

5) À medida que a dose aumenta, chega o ponto em que a separação média entre os traços adjacentes de elétrons torna-se comparável à separação média de centros de luminescência, ao longo de cada traço. Os transportadores de carga liberados passam a ter mais centros de luminescência para recombinação, o que aumenta a emissão TL em função da dose, originando a supralinearidade.

Attix (1974) mostrou através de cálculos numéricos, no caso de LiF (TLD-100), que de fato pode ser compreendido o processo de supralinearidade nesse modelo. Dobson e Midkiff (1970) quantificaram o modelo de Claffy et al. (1968), obtendo parâmetros fisicamente aceitáveis. No entanto, os trabalhos de Attix (1974) e de Dobson e Midkiff (1970) não serão descritos aqui.

2.4.2 Modelo de Mische e McKeever (1989) e de Sunta et al. (1994 a,b)

Comentamos, anteriormente, os trabalhos de Suntharalingan (1967), de Suntharalingan e Cameron (1969) e de Cameron et al. (1968), que lançaram a idéia de duas armadilhas 1 e 2, competirem na captura de elétrons, durante o

estágio de excitação, tendo como conseqüência a supralinearidade da emissão TL pelas armadilhas 1. Isto quer dizer que as armadilhas 2 mais profundas competem na captura de transportadores de cargas. As armadilhas 2 não são afetadas pela temperatura T_1 , que liberam as cargas 1 e, por isso são chamadas de termicamente desconectadas. Evidentemente, admite-se a existência de centros de recombinação (um só tipo) para a emissão de luz TL por aquecimento.

Radine e Land (1971) encontraram que os picos no ThO, irradiado com raios beta, crescem quadraticamente com a dose de radiação, na região de doses baixas e explicaram esse fato qualitativamente, como sendo resultado da competição durante o aquecimento. Kristianpoller et al. (1974) mostraram através de equações diferenciais que governam as transições eletrônicas, que têm lugar, durante o aquecimento, entre os níveis de energia no esquema de bandas de energia da figura 2.17 onde m é a concentração de buracos nos centros 3, N_1 e N_2 as concentrações de armadilhas ativas 1 e de competição 2. n_1 e n_2 as concentrações de elétrons nas armadilhas 1 e 2 num instante t . e A_1 , A_2 , e A_n são as probabilidades de captura de elétrons nas armadilhas e de recombinação, respectivamente.

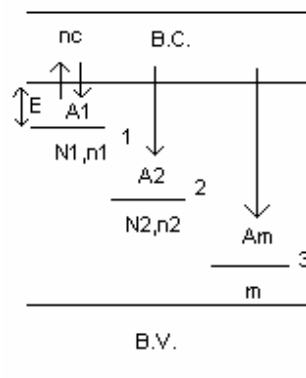


Figura. 2.17. Níveis de energia envolvidos no processo de competição durante o aquecimento. Kristianpoller et AL. (1974).

As equações diferenciais, acima mencionadas são:

$$\frac{dn_1}{dt} = -pn_1 + A_1n_c(N_1 - n_1) \quad (2.4.1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = A_2(N_2 - n_2) \quad (2.4.2)$$

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m mn_c \quad (2.4.3)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn_1}{dt} + \frac{dn_2}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (2.4.4)$$

onde $p = s \exp(-E/kT)$ é a probabilidade de liberação de elétrons armadilhados de energia E , à temperatura T , com fator de frequência s . $n_c =$ concentração de elétrons na banda de condução BC.

Não vamos entrar em detalhes de cálculo dessas equações, mas é importante ressaltar que Kristianpoller et al (1974) mostraram, em cálculos simulados que, de fato resultam dessas equações a supralinearidade. O modelo de Kristianpoller et al. (1974), em seus cálculos admite uma distribuição espacialmente isotrópica de armadilhas e centros de recombinação na amostra toda.

Mische e McKeever (1989) questionaram essa hipótese de distribuição isotrópica das armadilhas de elétrons e buracos. Ao invés de modificar as equações diferenciais do tipo (2.4.1)-(2.4.4), mantendo a distribuição isotrópica

das armadilhas, como fizeram Sunta et al. (1994 a,b), partem da hipótese de que as armadilhas e os centros de recombinação têm uma distribuição não isotrópica, por isso seu modelo é também chamado de modelo de distribuição não isotrópica de armadilhas e centros.

O modelo de Mische e McKeever parte das seguintes hipóteses:

1) Há um tipo só de armadilhas de elétrons, que produzem TL, com concentração n_1 .

2) Há um só tipo de centro de recombinação, com concentração m .

3) Há um só tipo de armadilha de elétrons de competição, que não dá origem à TL, com concentração n_2 . Na realidade, não é importante que essas armadilhas sejam de elétrons, poderiam ser de buracos, o importante é que elas sejam termicamente desconectadas.

4) Dos n_1 elétrons armadilhados por unidade de volume, considera-se um no centro de um volume esférico de raio r .

5) Numa camada esférica entre raios r e $r+dr$, existe um número de buracos armadilhados igual a $4\pi r^2 m dr$, de modo que, se a seção de choque da captura de um buraco armadilhado for σ_m , então, a probabilidade de um elétron, liberado da armadilha no centro da esfera r , ser capturado pelo buraco armadilhado nessa camada esférica é $(\sigma_m / 4\pi r^2) 4\pi r^2 m dr$.

6) Se o caminho livre médio de um elétron no processo de armadilhamento for:

$$\mu = \frac{1}{\sigma_m m + \sigma_2 n_2} \quad (2.4.5)$$

então a probabilidade de um elétron ser liberado do centro, caminhar uma distância r e se recombinar com o buraco na camada esférica é

$$dP(r) = \left(\frac{\sigma m}{4\pi \cdot r^2} \right) \cdot 4\pi \cdot r^2 \cdot m \cdot dr \cdot \exp\left(-\frac{r}{\mu}\right) = \sigma_m \cdot m \cdot \exp\left(-\frac{r}{\mu}\right) dr \quad (2.4.6)$$

Em 2.4.5, σ_2 é a seção de choque da captura do centro de competição. Integrando 2.3.6 sobre um volume esférico de raio R , tem-se:

$$P(R) = \mu \cdot \sigma_m \cdot m \left(1 - \exp\left(-\frac{R}{\mu}\right) \right) \quad (2.4.7)$$

onde $P(R)$ é a probabilidade do elétron se recombinar, produzindo um fóton TL, em algum lugar dentro do volume esférico de raio R .

Se R for do tamanho do cristal, $d \sim R \gg \mu$, de forma que $P_d = \mu \sigma_m m$ onde $P_d = P(R=d)$.

No caso em que a concentração de competidores é pequena, de 2.4.5 segue que $\mu \sigma_m m = 1$ e $P_d = 1$. Isto quer dizer que, em algum lugar do cristal, o elétron necessariamente, se recombina. Como isto é verdadeiro para cada elétron, para os n elétrons têm-se:

$$P_d^{Total} = n_1 P_d = n_1$$

onde η é a eficiência intrínseca da emissão TL; a intensidade TL(S) é dada por

$$S = \eta n_1 \quad (2.4.8)$$

Portanto, a intensidade TL é proporcional a n_1 , isto é, ela cresce linearmente com a dose se n_1 crescer linearmente com a dose. Vejamos agora,

o caso em que há muitos competidores, de modo que $n'_2 \gg m'$, neste caso $\mu \sim \sigma_n n'_2$ e

$$P_d = \frac{\sigma_m m'}{\sigma_2 n'_2}$$

Para n_1 elétrons, a probabilidade total será :

$$P_d^{total} = n_1 P_d = n_1 \frac{\sigma_m m'}{\sigma_2 n'_2}$$

E a TL total emitida é dada por:

$$S = \eta \frac{n \cdot \sigma_m \cdot m'}{\sigma_2 n'_2} \quad (2.4.9)$$

Admitindo-se que os competidores são buracos armadilhados, isto é, que são centros de recombinação não radiativos. A condição de neutralidade de carga sempre deve ser verificada. Escrevemos então: $n_1 = m + n'_2$, como $n'_2 \gg m$, $n_1 \sim n'_2$ então a equação 2.4.9 resulta em :

$$S = \eta \cdot \frac{\sigma_m}{\sigma_2} m \quad (2.4.10)$$

Chen et al. (1996), obtiveram o resultado segundo o qual, quando $n'_2 \ll N'_2$, isto é, n'_2 está longe do valor de saturação, m cresce linearmente com a dose, mas para $n_2^1 \sim N'_2$ na vizinhança de saturação, m torna-se fortemente supralinear de modo que a luz TL também cresce linearmente com a dose.

Mische e McKeever, entre outros, analisaram especialmente o caso de LiF:Mg,Ti, porque, como mencionado anteriormente, a supralinearidade foi primeiro observada neste material. Comentam, especialmente, porém, que “todas as bandas de absorção e sinais de EPR de LiF apresentam um

crescimento linear com a dose, além de haver uma forte evidência de que os centros de competição são, na realidade, armadilhas vazias de elétrons”.

Para estar de acordo com a hipótese de que os centros de competição são as armadilhas vazias de elétrons, então temos que : $n'_2 = N_2 - n_2$, onde n_2 são armadilhas preenchidas, tais que se exige a seguinte condição de neutralidade de carga: $n_1 + n_2 = m$.

Essas igualdades garantem que $N_2 - n_2$ é a concentração de armadilhas de competição disponível.

A equação 2.4.9 continua válida e pode ser escrita como:

$$S = \eta \cdot \frac{\sigma_m}{\sigma_2} \cdot \frac{n_1 m}{N_2 - n_2} \quad (2.4.11)$$

A equação 2.4.11 origina um crescimento supralinear de TL, mesmo admitindo que n_1 , n_2 e m cresçam linearmente com a dose, na região de baixas doses.

A curva de TL versus dose da figura 2.4.1 apresenta, na escala log-log, uma reta com coeficiente angular $n=1$, para doses baixas inferiores a 15 Gy. Para explicar este comportamento, Mische e McKeever (1989) introduziram o conceito de associação, no espaço entre as armadilhas de elétrons e os centros de recombinação. A armadilha de elétron que origina a luz TL é supostamente associada, no espaço, ao centro de recombinação, dentro de uma distância s , onde s deve ser muito pequena de modo que não exista nenhum outro tipo de defeito dentro do volume $(4\pi s^3/3)$.

Os pares de armadilha-centro podem ser divididos em frações k' deles com a distância de separação menor do que s , portanto, $(1-k')$ com essa

distância maior do que s , porém ainda formando pares. É evidente que as duas classes de pares dão origem ao mesmo pico TL.

A probabilidade de um elétron liberado se recombinar com o buraco parceiro aprisionado (recombinação com o vizinho próximo) é dada por $\sigma_m/4\pi s^2$.

A probabilidade de um elétron não se recombinar com um centro vizinho próximo, caminhar uma distância R e se recombinar, é dada por:

$$P(R) = \left(1 - \frac{\sigma_m}{4\pi \cdot s^2}\right) \mu \cdot \sigma_m \cdot m \left(1 - \exp\left(-\frac{R}{\mu}\right)\right) \quad (2.4.12)$$

Portanto, a probabilidade de um elétron se recombinar de um modo ou de outro, sendo $R \gg \mu$.

$$P_k^{Total} = n_1 K \left(\frac{\sigma_m}{4\pi \cdot s^2} + \left(1 - \frac{\sigma_m}{4\pi \cdot s^2}\right) \mu \cdot \sigma_m \cdot m \right) \quad (2.4.13)$$

onde k é a fração de armadilhas com pares de centros.

Incluindo, agora, as armadilhas de elétrons que não formam pares com os centros cuja fração é $(1-K)$, a probabilidade total de recombinação é igual a :

$$P^{total} = n_1 K \left(\frac{\sigma_m}{4\pi \cdot s^2} + \left(1 - \frac{\sigma_m}{4\pi \cdot s^2}\right) \mu \cdot \sigma_m \cdot m \right) + (1 - K) n_1 \mu \sigma_m m \quad (2.4.14)$$

A intensidade TL é dada então por:

$$S = \eta n_1 \left(K \frac{\sigma_m}{4\pi s^2} + 1 - \frac{\sigma_m}{4\pi s^2} \right) \mu \sigma_m m \quad (2.4.15)$$

Quando há poucos competidores, $m \gg (N_2 - n_2)$, então $\mu \sigma_m m = 1$ e, de (2.4.15) temos que:

$$S = \eta n_1 \quad (\text{é linear})$$

Se houver muitos competidores, então temos:

$$\mu = \frac{1}{\sigma_2(N_2 - n_2)}$$

$$S = \eta n_1 \left(K \frac{\sigma_m}{4\pi s^2} + (1 - k) \frac{\sigma_m}{4\pi s^2} \right) \frac{\sigma_m m}{\sigma_2(N_2 - n_2)} \quad (2.4.16)$$

A intensidade TL tem o termo que é linear com a dose, que é dado por $\eta n_1 K \sigma_m / 4\pi s^2$ e outro que não é linear devido a $(m/N_2 - n_2)$, que se torna dominante, dependendo do valor de K.

2.4.3 Modelo de armadilhas interativas de Sunta et al.(1994

a,b)

Para entender a supralinearidade e a sensibilização, Sunta et al. (1994 a,b) introduziram o chamado modelo de sistema de armadilhas interativas, descrito em termos de equações diferenciais, que descrevem a variação de n_i , n_n e m , que são as armadilhas preenchidas. N_n e N_i são números totais, por unidade de volume de armadilhas termicamente ativas, M as armadilhas profundas. Vide figura 2.18.

Segundo Mische e McKeever, N_n e N_i são consideradas armadilhas de mesma espécie. Admite-se, ainda, que N_n representa o número de armadilhas pareadas, das quais as cargas liberadas se recombinaem localmente com as cargas opostas em R.

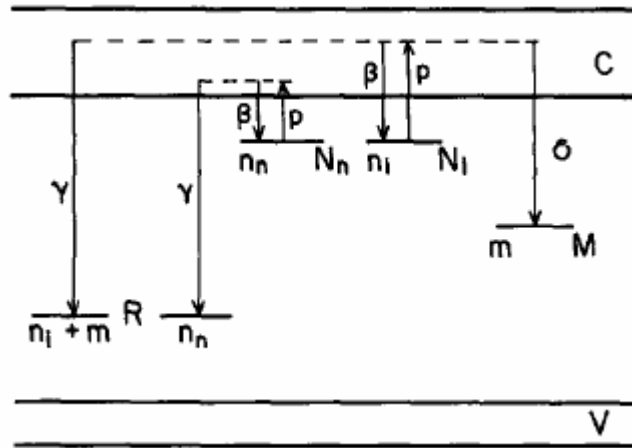


Figura 2.18. Diagrama de níveis de energia.

As armadilhas (N_R) se comportam realmente como interativas com as armadilhas profundas termicamente desconectadas (APTD). Isto significa que, o número N_i inclui algumas das armadilhas, que estão pareadas com R, mas as cargas opostas em outro lugar, ou são rearmadilhadas em armadilhas vazias em M. Durante a irradiação, o número de armadilhas preenchidas a partir de N_n , N_i e M é dado por:

$$n_{n,i,m} = N_{n,i,m} (1 - \exp(-\alpha D)) \quad (2.4.17)$$

Isto é, com a mesma taxa α .

Pode-se notar que em 2.4.17, na escala logarítmica obtém-se uma reta com inclinação de 45° e a hipótese de que no estágio de irradiação não se observa a supralinearidade. Não serão apresentados detalhes das equações diferenciais relativas às transições e recombinações durante o aquecimento para a leitura TL, mas os autores demonstraram por cálculos numéricos que, de fato, nessa fase o comportamento linear-supralinear-sublinear da TL em função da dose, na escala logarítmica, é observado.

2.4.4 Formação de centros F em KCl

Na década de 1950, acreditava-se que os centros F nos haletos alcalinos eram formados por raios-X, por dois processos distintos. Num deles, a ionização devido aos raios-X formava os centros F nas vacâncias aniônicas produzidas termicamente (à temperatura ambiente, a concentração de vacâncias de anions pode chegar a $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$). Estermann et al. (1949) e Sakaguchi e Surita (1952) sugeriram o processo pelo qual os raios-X criam novas vacâncias aniônicas e, subseqüentemente, formam os centros F. A hipótese admitida na época, de que as vacâncias iniciais e aquelas criadas por raios-X são indistinguíveis, sugeriu escrever a seguinte equação diferencial no tempo para a formação de centros F:

$$\frac{df}{dt} = b(n_0 + at - f), \text{ onde } f=0 \text{ em } t = 0 \quad (2.4.18)$$

cuja solução é dada por:

$$f = (n_0 - \frac{a}{b})(1 - e^{-bt}) + at \quad (2.4.19)$$

onde f é a concentração de centros F, a é a taxa de geração de novas vacâncias, b é a taxa de captura de elétrons. A equação 2.4.19 não mostra os dois estágios de formação de centros F.

Mador et al. (1954) e depois Gordon e Nowik (1956) encontraram experimentalmente os dois estágios no crescimento de centros F. Em certas condições, a equação 2.4.19, descreve o resultado experimental, mas pode existir casos em que isto não acontece. Mitchell et al. (1961) efetuaram medidas de formação de centros F, em função de tempo, para várias taxas de dose de raios-X em KCl. (vide figura 2.19)

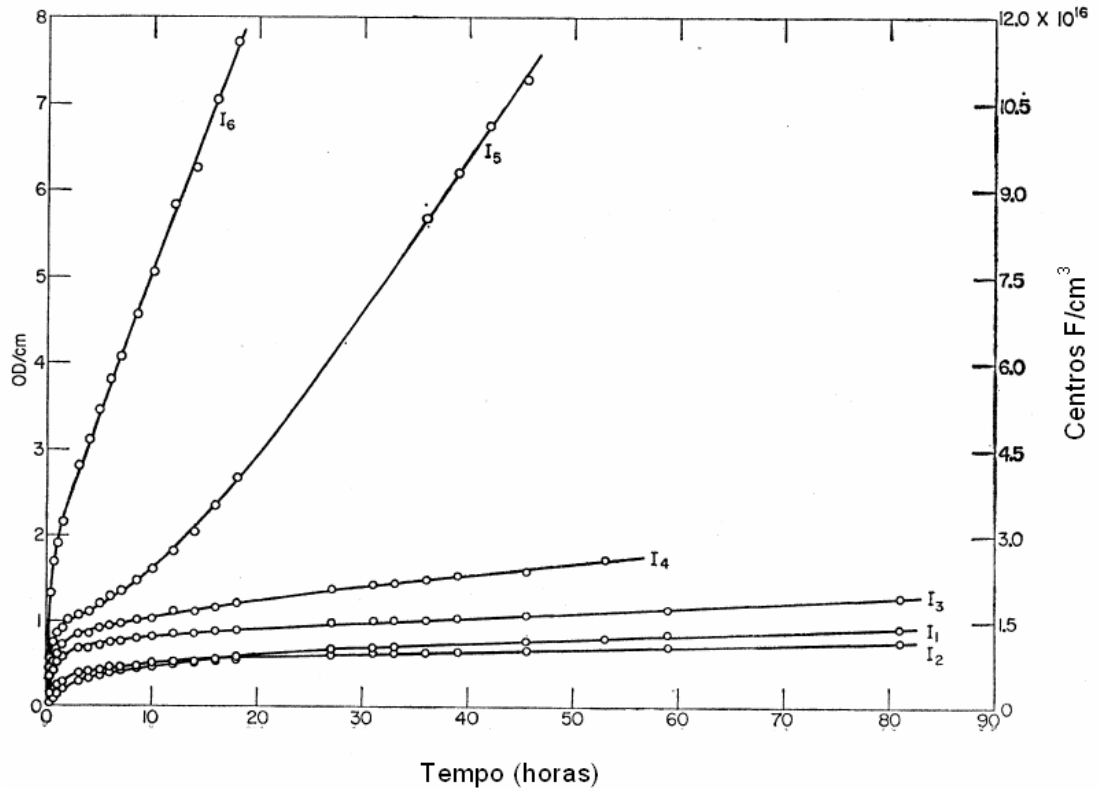


Figura 2.19. Curvas de crescimento de centros F, em função do tempo, para diferentes taxas de dose em (R/h). Mitchell et al. (1961)

Para interpretar esse resultado, Mitchell et al. (1961) apresentaram a seguinte formulação matemática:

- 1) Formação de centros F sobre vacâncias previamente existentes.

A taxa de crescimento de centros F a partir de vacâncias aniônicas pré-existent é proporcional ao número de vacâncias disponíveis, que capturam elétrons. Dependendo de haletos alcalinos, pode haver fotoesvaziamento (*bleaching*) espontâneo proporcional ao número de centros F presentes. Podemos então escrever:

$$\frac{df_i}{dt} = b.n_i - \alpha.f_i \quad \text{com } f_i = 0 \text{ para } t = 0$$

onde, f_i é a concentração de centros F, α é o coeficiente de fotoesvaziamento espontâneo, b é a probabilidade de captura de elétrons por vacâncias livres que podem capturar elétrons. Mitchell e seus colaboradores consideraram a

concentração n_0 de vacâncias, das quais n_i são liberados para dar origem a centros F, com uma taxa constante de modo que:

$$\frac{dn_i}{dt} = \gamma[n_0 - (n_i + f_i)] - \frac{df_i}{dt} \quad \text{com } n_i = 0 \text{ em } t = 0 \quad (2.4.21)$$

De 2.4.20 tem-se:

$$\frac{d}{dt}(n_i + f_i) = \gamma[n_0 - (n_i + f_i)] \quad (2.4.22)$$

cuja solução é dada por:

$$n_i + f_i = n_0[a - \exp(-\gamma.t)] \quad (2.4.23)$$

Substituindo 2.4.23 em 2.4.20 e resolvendo a equação resultante, tem-se:

$$f_i = b.n_0 \left\{ \frac{1 - \exp(-(b + \alpha)t)}{b + \alpha} - \frac{\exp(-\alpha t) - \exp[-(b + \alpha)t]}{b + \alpha - \gamma} \right\} \quad (2.4.24 a)$$

No caso de $\gamma \gg (b+d)$ temos que

$$f_i \approx \frac{b.n_0}{b + \alpha} [1 - \exp(-(b + \alpha)t)], \quad (2.4.24 b)$$

indicando com n_g a densidade de vacâncias livres, f_g a densidade de centros de cor, a a taxa com que vacâncias capturam os elétrons e b a constante de fotoesvaziamento. Desta forma, podemos escrever as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{df_g}{dt} = c.n_g - \beta.f_g \quad (2.4.25)$$

Para $f_g=0$ em $t=0$ tem-se:

$$\frac{dn_g}{dt} = a - \frac{df_g}{dt} \quad \text{para } n_g=0 \text{ em } t=0 \quad (2.4.26)$$

onde a é a taxa de produção de vacâncias aniônicas pela radiação.

Em 2.4.26 ,
$$\frac{d}{dt}(n_g + f_g) = a \text{ e } n_g + f_g = at \quad (2.4.27)$$

De 2.4.25 e 2.4.27 segue-se $\frac{df_g}{dt} = c.at - (\beta + c)f_g$ com solução:

$$f_g = \frac{c}{\beta + c} at - \frac{c.a}{(\beta + c)^2} [1 - \exp(-(\beta + c)t)] \quad (2.4.28)$$

Watanabe et al (2007) produziram usando a técnica de devitrificação, monocristais de NaCl:Mg,Ti de 0,5 a 1,0 cm de dimensão e, através de medidas de absorção ótica, mostraram que os centros F no cristal irradiado, crescem primeiro, linearmente com a dose, mas a partir de 2 a 3 Gy crescem supralinearmente. Para doses maiores entram na região de sublinearidade. Esse resultado contradiz as suposições de Horowitz (1984) e Mische e McKeever (1989). Watanabe et al. (2007) também converteram as curvas de Mitchell et al. (1961). Encontraram essas curvas e também o comportamento linear-supralinear-sublinear. No modelo de Mitchell et al (1961), a parte linear é dada pela equação 2.4.24 b e a parte supralinear-sublinear pela soma de f_i e f_g das equações 2.4.24b e 2.4.27.

Watanabe et al. (2007) introduziram as seguintes modificações:

1) No lugar de 2.4.27 tem-se:

$$\frac{df_i}{dt} = b.(n_0 - f_i) - \alpha.f_i \quad f_i = 0 \text{ em } t=0 \quad (2.4.29)$$

cuja a solução é
$$f_i = \frac{b.n_0}{b + \alpha} [1 - e^{-(b+\alpha)t}] \quad (2.4.30)$$

2) No lugar de (2.4.26) tem-se:

$$\frac{dn_g}{dt} = a.(N_g - n_g) \quad \text{com a solução } n_g = N_g (1 - e^{-a.t}) \quad (2.4.32)$$

E com (2.4.31) e (2.4.32), a equação (2.4.25) passa a ter a solução:

$$f_g = \frac{c.N_g}{(c + \alpha).(c + \alpha - a)} \left\{ a.e^{-(c+\alpha)t} + (c + \alpha - a) - (c + \alpha).e^{-a.t} \right\} \quad (2.4.33)$$

Assim, em qualquer instante, a densidade de centros F é dada por

$$f_t = f_i + f_g \quad (2.4.34)$$

Impondo que $q=b+d$ e $p=c+\alpha$ as equações (2.4.30), (2.4.32) e (2.4.34), Watanabe et al. (2007) obtiveram um ajuste considerado bom e aceitável para dados experimentais em NaCl dopado com Mg e Ti. Estes resultados podem ser observados nas figuras 2.20 e 2.21.

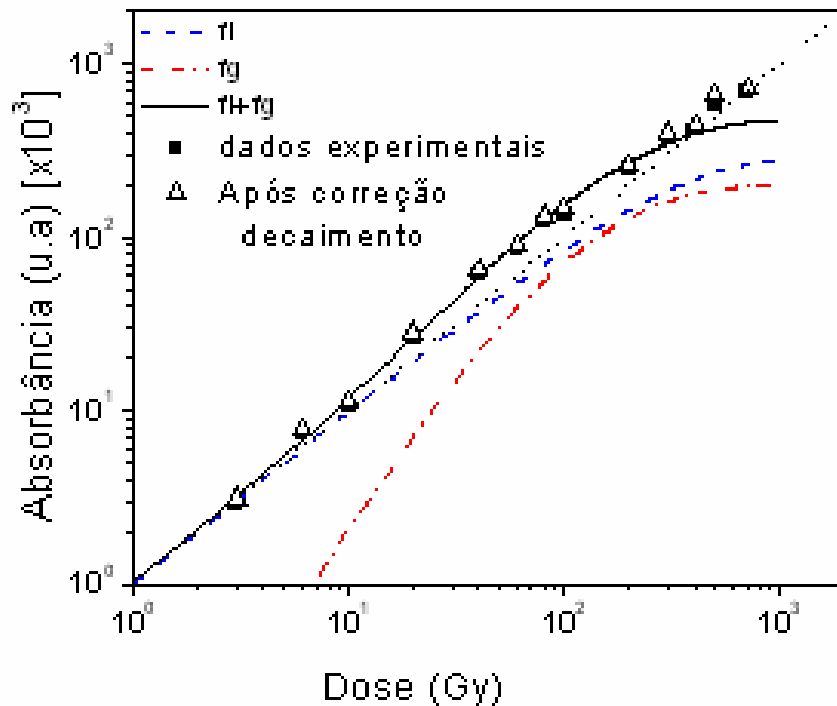


Figura. 2.20. Espectro de A.O. para NaCl:Mg(200ppm)Ti(100ppm) em função da dose de radiação. Watanabe (2007).

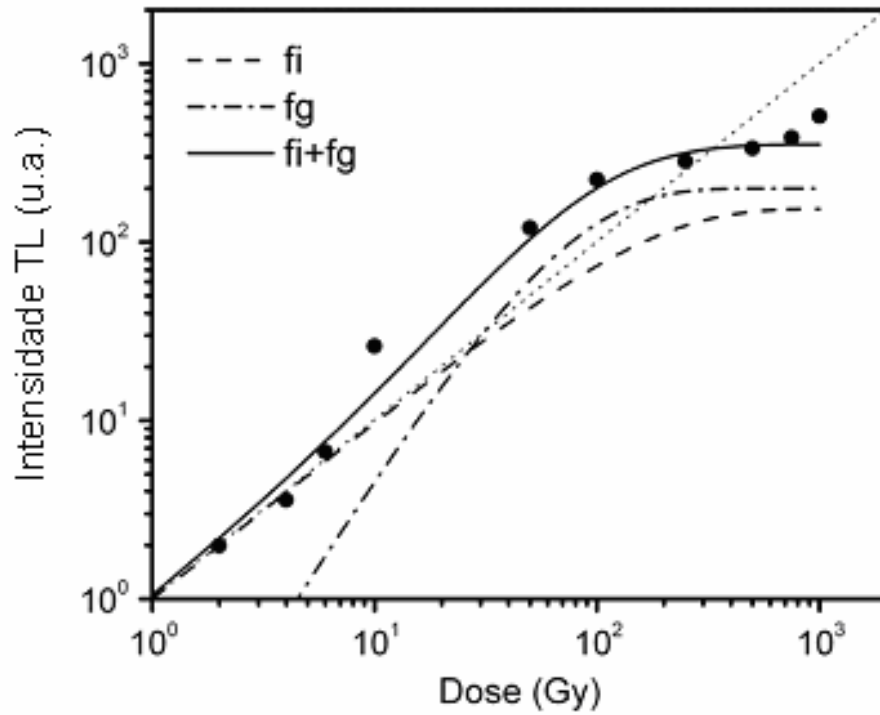


Figura .2.21.. Resposta TL a radiação Gama para NaCl:Mg(100ppm)Ti(100ppm)
Watanabe(2007)

Os dados da figura 2.20 foram ajustados utilizando parâmetros iguais a $q=0,0028$, $p=0,006$ e $a=0,04$, e da figura 2.3.6, $q=0,0035$, $p=0,006$ e $a=0,04$. Nestas figuras, as curvas de f_i (equação.(2.4.30)) e f_g (equação.(2.4.32)) foram calculadas e representadas graficamente.

2.5. ABSORÇÃO ÓPTICA

Átomos e moléculas possuem níveis de energia determinados e podem ocorrer transições entre os níveis devido à emissão ou absorção de radiação eletromagnética de frequência definida.

Ao considerarmos um feixe de luz propagando-se em um meio material ao incidir sobre um cristal iônico, parte das frequências incidentes pode ser absorvida, porém, podem ocorrer também os fenômenos de reflexão, refração, difusão, ou ocorrer total absorção das frequências devido a cristais opacos.

Se o meio material for transparente, suas propriedades ópticas são caracterizadas através de seu índice de refração n e de seu coeficiente de absorção μ . O coeficiente de absorção é um fator da equação de Lambert-Beer, a qual descreve a atenuação da radiação no meio absorvente em função da distância:

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot x}$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente sobre a amostra, I a intensidade do feixe transmitido e x a espessura da amostra.

Quando ocorre desaparecimentos reais da luz, onde sua energia é dissipada na forma de calor das moléculas do material que absorve a luz, ocorre a absorção verdadeira, porém pode ocorrer um desvio de uma parte da luz da direção de incidência, por espalhamento.

Tratando-se de teoria de bandas de energia, os elétrons em um dado grupo de armadilhas podem absorver fótons incidentes de um dado comprimento de onda ou transitar para a banda de condução, ou para um estado excitado, de forma que os elétrons percam energia sob a forma de energia térmica de movimento de íons do cristal.

As armadilhas de um dado grupo possuem energias que são distribuídas continuamente em torno de um valor E_0 , sendo esta distribuição em geral de forma gaussiana.

OBJETIVOS

OBJETIVOS:

O quartzo hialino é um mineral natural, muito conhecido pela sua importância industrial. É, também, conhecido por ser o cristal mais usado em datações arqueológicas e geológicas. Existe outras variedades de quartzos coloridos como a ametista e o citrino que possuem valor gemológico.

Há, porém, outras variedades de quartzo na natureza que não receberam atenção dos pesquisadores físicos por suporem que suas propriedades sejam semelhantes as do quartzo hialino, muito comum.

Diante disso, amostras dessas variedades, além de quartzo hialino (ou quartzo alfa) natural, e de quartzo obtido sinteticamente, foram adquiridas para:

1) Analisar os teores de elementos estranhos, incorporados durante a formação desses minerais geológicos, incluindo o quartzo crescido artificialmente.

2) Estudar as propriedades de centros de cor, de termoluminescência (TL), e encontrar as diferenças nessas propriedades comparadas com as do quartzo hialino, bem como entre as próprias variedades ainda pouco estudadas.

3) Descobrir as causas das diferenças entre as variedades e, propor modelos ou mecanismos das propriedades estudadas.

5) Determinar qual ou quais impurezas que determinam algumas propriedades de interesse em diferentes variedades, e que outros defeitos são responsáveis ainda por outras propriedades.

CAPÍTULO 04

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descrevemos o material utilizado no estudo, o método de preparação das amostras nos processos de irradiação gama e tratamentos térmicos empregados e também os equipamentos utilizados na obtenção dos dados.

4.1-Amostras Utilizadas:

No estudo, foram utilizadas amostras de diferentes variedades de quartzo natural, provenientes de diferentes regiões do Brasil. (Vide figuras 4.1 a 4.9).



Figura 4.1. Quartzo Hialino ou Alfa
Corinto- MG ou Cristalina- GO



Figura 4.2. Quartzo Rosa
Parehas-RN



Figura 4.3 .Quartzo Leitoso
Bahia



Figura 4.4 Quartzo Azul
Bahia



Figura 4.5. Quartzo Verde
Bahia



Figura 4.6. Quartzo Preto
Bahia



Figura 4.7. Quartzo com enxofre
Bahia



Figura 4.8. Quartzo Vermelho
Procedência desconhecida



Figura 4.9. Quartzo crescido artificialmente
Cortesia: Prof.Dr. Carlos K.Suzuki-UNICAMP

4.2 Preparação das amostras:

A preparação das amostras depende da finalidade para a qual elas serão utilizadas. As amostras de cristais de diferentes tipos de quartzos a serem utilizadas em medidas de termoluminescência inicialmente foram limpas e pulverizadas em almofariz com auxílio de pistilo, e peneiradas até a obtenção de uma granulometria entre 0,080 e 0,180 mm de diâmetro. Para as medidas de absorção óptica, foram utilizadas lâminas com espessura de aproximadamente 2 mm, obtidas com uma serra Isomet. As lâminas, por apresentarem pequenas ranhuras devido às imperfeições foram polidas com diferentes granulações de alumina.

Para a realização das medidas de emissão de luz TL, é conveniente que as massas das amostras sejam constantes em cada leitura. Desta forma utiliza-se medidores de cilíndricos de acrílico, com orifício na base de $(1,96 \pm 0,01)$ mm de diâmetro e $(0,82 \pm 0,01)$ mm de profundidade; desta forma, podemos assegurar a massa das amostras para cada medida em $(3,2 \pm 0,1)$ g.

4.3 Irradiação e tratamento térmico:

Para estudos mais amplos de um cristal natural, deve-se observar o seu comportamento ao ser exposto a diferentes condições físicas; neste caso utilizamos processos de irradiação e tratamentos térmicos.

4.3.1 Irradiação

Ao submeter-se um cristal à radiação de alta energia pode ocorrer o deslocamento de átomos de suas posições de equilíbrio, além de ionização, provocando defeitos intrínsecos e armadilhamento de elétrons e buracos.

Os processos de irradiação foram realizados no Centro de Tecnologia das Radiações CTR-IPEN-SP. As amostras em forma de pó foram acondicionadas em pequenos envelopes de papel vegetal embrulhados em papel alumínio, para proteger da luz. Após esse procedimento, foram expostas à irradiação por raios gama de uma fonte de Co^{60} à temperatura ambiente.

Neste trabalho, as referidas altas doses são doses acima de 100 Gy, e doses baixas abaixo de 100Gy. Esta definição, utilizada no presente trabalho, deve-se a sensibilidade das amostras e não no sentido de limiar de dose usualmente usado em dosimetria. Para altas baixas doses foi usada uma fonte tipo panorâmica (figura 4.10), com taxa de dose absorvida de 41Gy/h e, para altas doses, uma fonte tipo Gammacell com taxa de dose absorvida de 8kGy/h. Vide figura 4.11. Estas doses foram determinadas pelo Laboratório de Dosimetria e Processos de Radiação do CTR, com uma incerteza máxima de 1%. Essa determinação tem rastreabilidade ao laboratório internacional, que coordena o *International Dosimetry Assurance Service* e o *International Atomic Energy Agency* (IDAS-IAEA) considerados como laboratórios padrões secundários, cujos resultados apresentam incerteza máxima de 1,7%.



Figura 4.10 Irradiador tipo panorâmico CTR (IPEN)



Figura 4.11 Irradiador tipo gammacell CTR (IPEN)

4.3.2 Tratamentos térmicos

Assim como o processo de submeter um cristal à radiação de alta energia provoca modificações internas, a energia térmica provoca formação de vacâncias, ou seja, dissolução de alguns agregados e formação de outros; desta forma, muitas vezes alterando as emissões TL e a absorção óptica.

No presente trabalho, todos os tratamentos térmicos foram realizados no próprio laboratório, em forno montado e monitorado por um controlador de temperatura cuja alimentação é através de uma resistência de Kanthal, podendo atingir temperaturas próximas de 1.200°C , medidas através de um termopar (tipo K- chromel alumel).