UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

Estudo das Propriedades Luminescentes e Caracterização de Defeitos Pontuais em Monocristais de Quartzo Natural Sensibilizado por Radiação Gama

LEONARDO BRUNO FERREIRA DE SOUZA

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo

Recife, PE

Julho, 2013

LEONARDO BRUNO FERREIRA DE SOUZA

Estudo das Propriedades Luminescentes e Caracterização de Defeitos Pontuais em Monocristais de Quartzo Natural Sensibilizado por Radiação Gama

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo

Recife, PE

Julho, 2013

Catalogação na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S729e Souza, Leonardo Bruno Ferreira de.

Estudo das propriedades luminescentes e caracterização de defeitos pontuais em monocristais de quartzo natural sensibilizado por radiação gama. / Leonardo Bruno Ferreira de Souza. - Recife: O Autor, 2013.

132 folhas, il., figs.,tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2013.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Termoluminescência. 2. Luminescência opticamente

ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES E CARACTERIZAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS EM MONOCRISTAIS DE QUARTZO NATURAL SNSIBILIZADO POR RADIAÇÃO GAMA

Leonardo Bruno Ferreira de Souza

APROVADA EM: 19.07.2013

ORIENTADOR: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo

COMISSÃO EXAMINADORA:

_____

Prof. Dr. Oswaldo Baffa Filho – Dept. Física/FFCLRP/USP

_____

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Dept. de Química Fundamental/UFPE)

_____

Prof. Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros – DEN/UFPE

_____

Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo – DEN/UFPE

_____

Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo – (Dept. de Engenharia de Minas/UFPE)

Visto e permitida a impressão

_____

Coordenadora(o) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Pedro Luiz Guzzo por aceitar realizar o trabalho de orientação desta Tese, pelo tempo e atenção dedicados, os quais foram determinantes na qualidade deste trabalho. E pelo apoio nas medidas de espectroscopia RPE.

A Professora Dra. Helen Jamil Khoury por seus conselhos, incentivo e apoio que foram cruciais para este trabalho. E por viabilizar a realização desse trabalho com o suporte financeiro fornecido pelo Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI/DEN/UFPE).

A Professora Dra. Sandra Brito, ao Professor Dr. Vinícius Barros Saito e ao Professor Dr. Henry Socrates Lavalle pelas discussões e sugestões que muito contribuíram para o desenvolvimento do trabalho. Em especial ao Professor Dr. Vinícius por viabilizar e apoiar as medidas dos espectros de emissão TL.

A Professora Maria Fernanda Pimentel do Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFPE), pela disponibilização do espectrômetro utilizado para realização da espectroscopia no infravermelho.

A Professora Dra. Linda Viola Ehlin Caldas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP (IPEN), e a Professora Dra. Sônia Hatsue Tatumi da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), ambas pela disponibilização da leitora LOE. Ao Professor Dr. Juan Carlos Ramirez Mittani da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP) pela discussão e apoio nas medidas LOE.

A M.Sc. Milena Ribas e a aluna de iniciação científica Raissa Gonzaga pela colaboração na coleta das medidas de espectroscopia no infravermelho. A doutoranda Patrícia de Lara Antônio pela colaboração na coleta das medidas LOE. Aos alunos de iniciação científica Anaísa Barbosa dos Anjos Pereira e a Luiz Eduardo Freire da Silva pelo auxílio na preparação das amostras.

A M.Sc. Samira Ruana Vidal do Nascimento pela colaboração com as figuras e as apresentações. Ao Dr. Álvaro Carvalho Junior pela discussão e suporte na utilização do material particulado.

Ao DEN/UFPE, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

RESUMO

Com o uso crescente da termoluminescência (TL) e da luminescência opticamente estimulada (LOE) nos protocolos de datação torna-se cada vez mais necessário um melhor entendimento das propriedades luminescentes do quartzo. Como se sabe, as emissões TL e LOE estão associadas aos centros luminescentes, que são defeitos pontuais na estrutura dos cristais dielétricos estão diretamente relacionados à sensibilidade luminescente. Até então, observou-se que a mudança na sensibilidade luminescente ocorre em procedimentos que envolvem aquecimento, irradiação e exposição à luz. Mas, esta propriedade ainda não está bem caracterizada e, para finalidades como datação e dosimetria retrospectiva, representa uma dificuldade para estimar a dose absorvida. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar o efeito da sensibilização por tratamentos térmicos e altas doses de radiação nas respostas TL e LOE de cristais de quartzo natural e analisar estas respostas em função das concentrações de defeitos pontuais responsáveis pelos mecanismos das emissões luminescentes. Para isso, foram utilizados cristais de quartzo natural procedentes de Solonópole (CE) e Pouso Alegre (MG). As respostas TL foram estudadas considerando as curvas de intensidade, os parâmetros cinéticos e o espectro de emissão TL. As respostas LOE foram avaliadas considerando as curvas de decaimento e as curvas de intensidade com estimulação linearmente modulada (LOE-LM). Os sinais TL e LOE foram relacionados em medidas da TL fototransferida e da estabilidade térmica dos sinais TL e LOE. O estudo da dessensibilização da resposta TL foi realizado em procedimentos que envolveram altas doses de radiação gama (200 kGy), tratamentos térmicos (até 600 °C) e exposição à luz azul. Os defeitos pontuais foram caracterizados em diferentes condições de sensibilização. Os centros associados aos grupos OH, os centros $[AlO_4]^0$, $[GeO_4/Li]^0$, $[E'_1\text{-}Ge]^0$ e $[O^{3-}_2/Li]^0$ foram identificados utilizando espectroscopia de absorção no infravermelho, ultravioleta-visível e por ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Os resultados mostraram que o procedimento utilizado para sensibilizar o pico TL a ~300 °C (25 kGy + 400 °C) também sensibiliza o sinal LOE. Os espectros de emissão TL revelaram que o pico sensibilizado emite luz a 480 nm. No sinal LOE, a componente rápida foi a que apresentou a maior sensibilização. O estudo da estabilidade térmica dos sinais TL e LOE mostrou a existência da relação entre o pico TL sensibilizado e a componente rápida do sinal LOE. Nas medidas da TL fototransferida observou-se que as armadilhas profundas são sensíveis à luz azul. Por sua vez, no estudo da dessensibilização TL verificou-se que as armadilhas profundas desempenham o papel de armadilhas competidoras. Essas armadilhas são esvaziadas por tratamentos térmicos e exposição à luz azul. Observou-se ainda que a maior concentração dos centros de defeitos associados aos grupos OH resultou em menor sensibilização. O sinal RPE dos centros $[E'_1\text{-}Ge]^0$ e $[O^{3-}_2/Li]^0$ foram os únicos observados após a sensibilização. Esses centros foram associados as armadilhas profundas competidoras. Os resultados indicaram que o centro $[GeO_4/Li]^0$ atua como armadilha eletrônica responsáveis pelo sinal luminescente do quartzo sensibilizado. Com base nesses resultados foi proposto um modelo que descrevesse a emissão luminescente do quartzo sensibilizado, identificando os centros de defeitos responsáveis pelo armadilhamento e recombinação dos portadores de carga.

Palavras-chave: termoluminescência, luminescência opticamente estimulada, quartzo natural, sensibilização, defeitos pontuais, espectroscopia.

ABSTRACT

The progress of thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) techniques on dating protocols becomes increasingly high. Thus, it is necessary a better understanding about luminescent properties of quartz, the most important mineral for dating purposes. These proprieties are associated with the luminescent centers, which are point defects on crystal structure. The point defects concentration is associated to luminescent sensitivity. It was observed that the change in luminescent sensitivity occurs in procedures involving heat-treatment, irradiation and light exposure. However, this propriety is not well characterized and, to dating and retrospective purposes, represents an additional difficult to estimating the absorbed dose. The aim of this work was to study the effect of sensitization by heat-treatment and high gamma doses on TL and OSL responses of natural quartz crystals and to analyze these responses according to point defect concentration responsible for luminescent emission mechanisms. For this, it was used natural quartz crystals from two different sites: Solonópole (CE) and Pouso Alegre (MG). The TL responses were studied considering the glow-curve characteristics, kinetic parameters and TL emission spectra. The OSL responses were studied considering decay curves and linear modulation OSL curves (OSL-LM). TL and OSL signals were related each other by using Photo-Transferred TL (PTTL) and thermal stability measurements. The stability of the TL response was studied by performing irradiations with gamma doses up to 200 kGy, heat-treatments up to 600 °C and the exposition of sensitized specimens in blue light. On its turn, the point defects were characterized in different sensitizations steps as follows. OH groups, $[AlO_4]^0$, $[GeO_4/Li]^0$, $[E'_1\text{-}Ge]^0$ and $[O^{3-}_2/Li]^0$ centers were identified using infrared (IR), ultraviolet-visible (UV-Vis), and electronic paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy As result, it was observed that the procedure used to sensitize the 300 °C TL peak (25 kGy + 400 °C) also sensitized the OSL signal. It was verified that the sensitized TL peak emits light on 480 nm. The fast component of OSL signal showed the larger sensitization. The thermal stability study showed a relationship between the sensitized TL peak and the fast component of the OSL signal. On PTTL study was showed that deep traps are sensible to blue light. While on TL desensitization study was observed that these deep traps acting as competing traps. It was observed that the bigger concentration of defect centers associated with OH groups results in lower sensitization. The EPR signal of $[O^{3-}_2/Li]^0$, $[E'_1\text{-}Ge]^0$ centers were the only observed after sensitization. These centers were associated to competing deep traps. The results indicate that the $[GeO_4/Li]^0$ center were acting as electron traps responsible to luminescent signal on sensitized quartz. Based on these results it was proposed a model to describe the luminescent emission of the sensitized quartz, identifying the defect centers responsible to trapping and recombination of charge carriers.

Keywords: thermoluminescence, optically stimulated luminescence, natural quartz, luminescent sensitization, point defects, spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Sistema de eixos ortogonais (x, y, z) e cristalográfico (a1, a2, a3, c) e projeções da rede cristalina paralela ao plano basal (0001), do quartzo-α. 20
Figura 2: Centro de defeito E1' associado a uma vacância de oxigênio. 22
Figura 3: Espectro RPE do centro E1', realizado a temperatura ambiente com o campo magnético paralelo ao eixo c e frequência de micro-ondas de 9,34 GHz.....23
Figura 4: Centros de alumínio no quartzo. 24
Figura 5: Centros de defeitos precursores e formação do $[AlO_4]^0$. 25
Figura 6: Espectro RPE dos centros Al e Ti de grãos de quartzo de Fujioka, Japão. Medidas realizadas a 77 K.....26
Figura 7: Curva de intensidade TL característica do quartzo natural particulado. Taxa de aquecimento: 5 °C.s^{-1}.....29
Figura 8: Representação esquemática do tráfego de carga originado das observações das emissões TL do pico a 375 °C. 32
Figura 9: Curva de intensidade TL do quartzo explicitando os picos doadores e os receptores no processo de fototransferência. 34
Figura 10: Modelo de Zimmerman para a sensibilização do pico a 110 °C do quartzo. 36
Figura 11: Efeito da dose acumulada na sensibilização do quartzo de Solonópole (CE): (a) sensibilidade TL e coeficiente de absorção a 470 nm para diferentes doses acumuladas, (b) comportamento da sensibilidade TL e dos coeficientes de absorção do centro Li-OH (tratadas e não tratadas termicamente), para diferentes doses acumuladas. 39
Figura 12: Intensidade TL pela dose acumulada do pico a 90 °C e a 285 °C em função da dose de sensibilização em quartzo natural de Solonópole (CE). 40
Figura 13: Dependência da intensidade TL do pico a 300 °C com a concentração de OH no quartzo natural de diferentes procedências. 41
Figura 14: Espectro da eficiência de estimulação óptica em sedimentos de quartzo obtidos à temperatura ambiente. Dose: 8 Gy, em fonte de radiação β. 43
Figura 15: Espectros de emissão da LOE: (a) quartzo particulado com diferentes doses naturais, luz de estimulação 670 nm, (b) amostra de quartzo sintético, luz de estimulação 470nm. 45
Figura 16: Curva de decaimento da LOE obtida de quartzo de sedimentos da Austrália 46
Figura 17: Efeito de fototransferência no quartzo durante a estimulação do sinal da LOE 47

Figura 18: Intensidade da LOE linearmente modulada de quartzo extraído de areia da Holanda 48
Figura 19: Diagrama do modelo geral de bandas para a luminescência do quartzo. 51
Figura 20: Cristais de quartzo natural utilizados na preparação de amostras.....58
Figura 21: Difratograma de raios X da lâmina de quartzo do cristal MC. 58
Figura 22: Representação das faces naturais e do corte perpendicular ao eixo c para obtenção de lâminas do cristal PA. 59
Figura 23: Amostras monocristalinas características utilizadas para medidas TL e LOE. 60
Figura 24: Curva de intensidade TL do quartzo natural do cristal MT antes e depois do processo de sensibilização do pico a 285 °C. Taxa de aquecimento: 2 °C. s-1. Dose-teste: 50 mGy. 61
Figura 25: Curvas da intensidade TL e a indicação dos valores de TM, T1 e T2. 63
Figura 26: Relação entre o fator geométrico e a ordem cinética de um pico TL. 64
Figura 27: Identificação da intensidade máxima ($I_{máx}$) e intensidade a ~10 % de $I_{máx}$ para o pico TL sensibilizado.....65
Figura 28: Curvas de intensidade TL obtidas com temperaturas limites (T_{stop}) crescentes. 66
Figura 29: Determinação da energia de ativação pelo método da subida inicial (Tstop = 240 °C).....66
Figura 30: Curvas de decaimento LOE características do quartzo MC (125 °C; dose natural e β: 12 Gy) e leitura de branco. 68
Figura 31: Curva de intensidade LOE no modo de estimulação linearmente modulada do quartzo MC sensibilizado. Dose-teste: 8 Gy. 69
Figura 32: (a) Espectro de absorção IV característico do quartzo de Solonópole MT; (b) método da densidade da linha de base, para estimar a intensidade de absorção. 72
Figura 33: Espectro de emissão no UV-Vis do quartzo de Solonópole MT na condição inicial e após irradiação de 25 kGy. 73
Figura 34: Espectros RPE obtidos à temperatura ambiente de partículas de quartzo do cristal MC antes (a) e após (b) sensibilização. Potência: 0,2 mW. Dose-teste: 50 Gy. 75
Figura 35: Curvas de intensidade TL característica nas condições natural e sensibilizada. Taxa de aquecimento: 2 °C.s^{-1}. Dose-teste: 50 mGy. 80
Figura 36: Curvas ln(I_{TL} *vs.* (1/T) em função da temperatura de t_{stop} de amostras MT. 82
Figura 37: Espectros de emissão TL do quartzo particulado de MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Dose-teste: 5 kGy. 82

Figura 38: Curvas de decaimento LOE nas condições natural e sensibilizada. Dose-teste: 12 Gy. 85
Figura 39: Curvas de intensidade LOE-LM das amostras MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Temperatura de medida: 125 °C. 87
Figura 40: Curvas ajustadas ao sinal LOE-LM e suas componentes. 88
Figura 41: Curvas TL obtidas antes e após exposição de cristais MC e PA à luz de LEDs azuis. Tempo de exposição: 100 s (N) e 1000 s (S). 92
Figura 42: Resposta TL (a) e LOE (b) relativas em função da temperatura de pré-aquecimento. Curvas sigmoidais foram ajustadas aos dados. 93
Figura 43: Curvas de intensidade TL do quartzo particulado dos cristais MC e PA nas condições sensibilizada e dessensibilizada por tratamento térmico de 425 até 600 °C. Taxa de aquecimento: 2 °C.s^{-1}. 99
Figura 44: Resposta TL relativa em função do tratamento térmico utilizado para a dessensibilizar. 100
Figura 45: Efeito da exposição à luz de LEDs azuis nas curvas de intensidade TL do quartzo de MC e PA na condição sensibilizada. 100
Figura 46: Espectro de absorção IV dos cristais MC e PA nas condições natural, irradiada com 25 kGy e sensibilizada. 103
Figura 47: Espectros de absorção UV-Vis dos cristais MC e PA nas condições natural e irradiados com 25 kGy. 104
Figura 48: Espectros RPE em partículas de quartzo MC nas condições natural e irradiada com 25 kGy. Potência: 20 mW. 105
Figura 49: Espectros RPE obtidos a temperatura ambiente em quartzo particulado de MC e PA nas condições natural (a) e irradiada com 25 kGy (b). 106
Figura 50: Espectro RPE obtidos a temperatura ambiente do quartzo particulado de MC e PA na condição sensibilizada. 107
Figura 51: Espectro RPE do quartzo particulado de MC e PA obtidos a temperatura ambiente antes e após sensibilização. Dose-teste: 50 Gy; Potência: 0,2 mW. 108
Figura 52: Espectro RPE do quartzo particulado de MC obtidos a temperatura ambiente antes e após sensibilização. Dose-teste: 50 Gy; Potência: 20 mW. 109
Figura 53: Concentração dos centros de defeitos paramagnéticos, associados a Al e ao grupo OH nas etapas do processo de sensibilização das amostras MC. 110
Figura 54: Variação relativa dos coeficientes de absorção decimal das bandas IV dos cristais MC e PA tratadas até 550 °C após procedimento de sensibilização. 111

Figura 55: Respostas TL e RPE do cristal MC sensibilizado e tratado a diferentes temperaturas.....113
Figura 56: Modelo de bandas com os subníveis de energias das armadilhas precursoras (P), responsáveis (T) e competidoras (C) e centros de recombinação competidor (R) e luminescente (L) envolvidos na emissão TL do pico sensibilizado do quartzo. 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comprimento de onda de emissão dos picos TL. 32
Tabela 2: Parâmetros dos centros do modelo proposto (adaptado de BAILEY, 2001). 52
Tabela 3: Procedimento de irradiação para sensibilização TL, tratamento térmico padrão e tratamento térmico para a dessensibilização TL para cada alíquota. 77
Tabela 4: Energia de ativação (E_a), ordem cinética (b) e fator de frequência (s) do pico TL sensibilizado do cristal MT, calculados pelos métodos da forma do pico e das subidas iniciais. 81
Tabela 5: Resposta TL como área sob a região de 200 até 325 °C das amostras MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Dose-teste: 50 mGy. 83
Tabela 6: Tempo de decaimento (τ) e fração da contribuição (fc) de cada uma das duas componentes para o sinal LOE total medido a 125 °C para as amostras sensibilizadas. .86
Tabela 7: Seção de choque de fotoionização (σ) de cada componente da curva ajustada. 89
Tabela 8: Seções de choque de fotoionização ($\sigma mW\text{-}1.cm2.s\text{-}1$) calculadas a partir de resultados apresentados por KITS et al., 2010 e BAILEY et al., 2011. 90
Tabela 9: Resposta TL das regiões 50-250 °C e 250-400 °C calculadas antes e após exposição à luz de LEDs azuis. 94
Tabela 10: Sensibilidade da resposta TL dos cinco lotes de amostras MT. 96
Tabela 11: Fator geométrico (μ_g) e energia de ativação (Ea) determinados pelo método da forma do pico para os cristais MT sensibilizados com 25 kGy e 200 kGy. 97
Tabela 12: Parâmetros das armadilhas do pico TL a 300 °C obtidos utilizando o método das subidas iniciais após sensibilização com 25 e 200 kGy. 98
Tabela 13: Estimativa do percentual de dessensibilização os sinais TL e LOE utilizando diferentes condições de dessensibilização. 102

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15

2. REVISÃO DE LITERATURA 19

2.1 Estrutura Cristalina 19

2.2 Defeitos Pontuais 20

2.2.2 Vacância de Silício e Oxigênio 21

2.2.3 Centros Al e Ge 23

2.2.4 Centros relacionados aos grupos OH e H_2O 27

2.3 Termoluminescência 28

2.3.1 Curva TL característica do quartzo 29

2.3.1.1 O pico TL a 110 °C 30

2.3.1.2 Picos TL acima de 200 °C 31

2.3.2 Espectros de emissão TL 32

2.3.3 Fototransferência 33

2.3.4 Sensibilização 34

2.3.4.1 Conceitos gerais 34

2.3.4.2 Sensibilização do pico a 110 °C 36

2.3.4.3 Sensibilização de picos acima de 200 °C 37

2.4 Luminescência Opticamente Estimulada 42

2.4.1 Estimulação LOE 43

2.4.2 Emissão LOE 44

2.4.3 Sinal LOE 45

2.4.4 Sensibilização do sinal LOE 49

2.4.5 Correlação entre os sinais LOE e TL 50

2.5 Modelos luminescentes 51

2.5.1 Modelo geral utilizando bandas de energias 51

2.5.2 Modelo de pares de defeitos 54

3. MATERIAIS E MÉTODOS 57

3.1 Preparação das amostras 57

3.2 Sensibilização e medidas termoluminescentes 60

3.2.1 Procedimento de sensibilização da resposta luminescente 60

3.2.2 Curvas de intensidade TL 61
3.2.3 Espectros de emissão TL 62
3.3 Determinação dos parâmetros cinéticos do pico sensibilizado 62
3.3.1 Método da forma do pico TL 63
3.3.2 Método das subidas iniciais 64
3.3.3 Obtenção do fator de frequência 67
3.4 Medidas de luminescência opticamente estimulada 67
3.4.1 Análise da curva de decaimento LOE 68
3.4.2 Análise da curva de intensidade LOE no modo linearmente modulado 69
3.5 Estabilidade óptica e térmica do sinal luminescente 70
3.5.1 Efeito da luz na curva de intensidade TL 70
3.5.2 Efeito do pré-aquecimento na resposta luminescente 71
3.6 Identificação espectroscópica de centros de defeitos 71
3.6.1 Espectroscopia infravermelha 72
3.6.2 Espectroscopia no ultravioleta-visível 73
3.6.3 Espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica 74
3.7 Mudança na sensibilidade 75
3.7.1 Radiação gama 75
3.7.2 Tratamentos térmicos 76
3.7.3 Exposição à luz de LEDs azuis 78
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 79
4.1 Resposta TL 79
4.1.1 Curvas de intensidade TL antes e após sensibilização 80
4.1.2 Parâmetros cinéticos do pico TL sensibilizado 81
4.1.3 Espectro de emissão TL 82
4.1.4 Análise Parcial 83
4.2 Resposta LOE 85
4.2.1 Curvas de decaimento 85
4.2.2 Curvas de intensidade LOE-LM 87
4.2.3 Análise Parcial 89
4.3 Estabilidade dos sinais TL e LOE 91
4.3.1 TL opticamente transferida 91
4.3.2 Estabilidade térmica 92

4.3.3 Análise Parcial 93
4.4 Dessensibilização do sinal TL 95
4.4.1 Efeito da alta dose 95
4.4.2 Efeito do tratamento térmico 98
4.4.3 Efeito exposição à luz azul 100
4.4.4 Análise parcial 101
4.5 Caracterização dos centros de defeitos 102
4.5.1 Centro de defeitos associados aos grupos OH 103
4.5.2 Centro de defeito $[AlO_4]^0$ 104
4.5.3 Centros E'_1 e $[GeO_4/Li]^0$ 105
4.5.4 Centros E'_1-Ge e Vacância de Si 107
4.5.5 Centros de defeitos observados com dose-teste 108
4.5.6 Análise Parcial 109
4.6 Análise geral e proposição de modelo simplificado 111
4.6.1 Relação entre os sinais TL e LOE 111
4.6.2 Relação entre o pico TL sensibilizado e os centros de defeitos 112
4.6.3 Modelo proposto 114
5. CONCLUSÃO 116
REFERÊNCIAS 118
APÊNDICE A – PARÂMETROS DAS CURVAS DE DECAIMENTO EXPONENCIAL AJUSTADAS ÀS CURVAS LOE 131
APÊNDICE B – RESPOSTA LOE DAS COMPONENTES RÁPIDAS E MÉDIA 132

1. INTRODUÇÃO

A fase estável da sílica (SiO_2) à temperatura ambiente, conhecida como quartzo-α, é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Algumas propriedades físicas do quartzo natural possibilitaram a sua aplicação em diversas áreas. Dentre as quais se destacam a aplicação na indústria civil, na produção de tintas, vidros convencionais, lentes e fibras ópticas. Ao mesmo tempo, o quartzo sintético é o material mais utilizado para a produção de dispositivos piezoelétricos. Além disso, o quartzo-α participou direta e indiretamente do desenvolvimento histórico de alguns conceitos como, por exemplo, na construção das bases da cristalografia geométrica, na descoberta do fenômeno da piezoeletricidade[1] e do efeito ferrobielástico[2] (GUZZO, 2008). Este material ainda foi fundamental para o desenvolvimento de técnicas luminescentes como a termoluminescência (TL) e a luminescência opticamente estimulada (LOE). Por exemplo, após alguns relatos do fenômeno da termoluminescência, Du Fay, em 1726, utilizando amostras de quartzo natural, mostrou que o aquecimento de amostras de quartzo esfumaçado naturalmente irradiadas apenas estimulava a emissão de luz, mas não era a causa da luminescência (MCKEEVER, 1985).

Mais de dois séculos depois dos experimentos de Du Fay, Daniels e colaboradores, em 1953, embasados na relação direta existente entre a intensidade TL e a dose de radiação absorvida, foram os primeiros a sugerir uma técnica luminescente para a determinação da idade de cerâmicas antigas. O progresso dessa técnica, em especial, entre as décadas de 60 e 70, foi intimamente associado ao desenvolvimento de métodos de extração de grãos de quartzo de cerâmicas (MCKEEVER, 1985). Neste período, duas características dificultaram a utilização do quartzo para a datação. Um deles foi que o pico característico (a 110 ºC) tem meia vida de apenas aproximadamente duas horas; outro problema foi que a sensibilidade TL deste pico sofre alterações para as doses empregadas. A utilização deste pico foi possibilitada posteriormente com o emprego de uma técnica que envolvia radiação e tratamentos térmicos, chamada de pré-dose (ZIMMERMAN, 1971; FLEMING, 1970).

Por sua vez, o primeiro trabalho de datação por luminescência opticamente estimulada também utilizou o quartzo como material de análise (HUNTLE et al., 1985). Desde então, pesquisadores de vários laboratórios utilizaram esta técnica para diferentes

[1] Piezoeletricidade: ao ser tensionado um material piezoelétrico passará a apresentar uma polarização elétrica. Ao submeter um material piezoelétrico a uma diferença de potencial elétrico suas dimensões físicas variam.
[2] Efeito ferrobielástico: propriedade elástica relacionada a transição de fase α-β e está associada aos domínios de geminação que seguem a lei de Dauphiné. Como consequência, é possível passar de um domínio para outro mediante aplicações de tensões uniaxiais segundo direções cristalográficas específicas.

materiais e formas de estimulação tanto para datação (por exemplo, feldspato) quanto para dosimetria das radiações ionizantes (por exemplo, Al_2O_3:C, LiF:Mg,Ti, CaF_2) (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

Com o emprego das técnicas de luminescência TL e LOE nos protocolos de datação e dosimetria retrospectiva, tornou-se necessário um melhor entendimento das propriedades luminescentes do quartzo, tais como: as respostas TL e LOE em função da dose; os mecanismos de fototransferência, supralinearidade e sensibilização; dentre outros (MCKEEVER, 1985, WINTLE; MURRAY, 1997). Estas propriedades estão associadas aos centros luminescentes, que são defeitos pontuais na estrutura do cristal, associados ou não a presença de impurezas. A concentração de impurezas em uma amostra de quartzo natural e, consequentemente, a dos centros luminescentes, está diretamente associada às condições físico-químicas do ambiente de cristalização (pressão, temperatura, solução mineralizante, etc.) e, portanto, varia com a sua procedência (GUZZO, 2008).

Mesmo existindo diferenças significativas entre as propriedades luminescentes de quartzo de várias procedências, dois modelos são bem aceitos para explicar a sua luminescência. Um deles é o modelo de bandas de energia, baseando-se nos modelos clássicos de Randall e Wilkins (BAILEY, 2001); o outro é o modelo de pares de defeitos (ITOH et al., 2002). Ambos os modelos apresentam compatibilidade com uma série de resultados experimentais obtidos com quartzo de diferentes procedências. Entre os experimentos utilizados para a validação dos modelos destacam-se: a resposta TL dos picos a 110 e 230 °C; a resposta LOE com a dose; a mudança na sensibilidade do pico a 110 °C com a radiação; a radioluminescência; entre outros. Entretanto, estes modelos não contemplam os efeitos produzidos pela radiação γ quando o material é irradiado com doses de 25 kGy, tais como: a destruição do pico TL a 110 °C e a sensibilização do pico TL a 300 °C (SOUZA, 2008). Por sua vez acredita-se que o melhor entendimento dos efeitos da radiação γ, quando submetidos a estas altas doses, na resposta TL e LOE auxiliará no aprimoramento dos modelos luminescentes do quartzo. Além disso, altas doses de radiação, acima de 5 kGy, têm sido propostas para promover a sensibilização de picos TL no quartzo (SAWAKUCHI; OKUNO, 2004, KHOURY et al., 2007). Neste sentido, algumas contribuições associadas à sensibilização serão descritas a seguir.

Um primeiro modelo para descrever as mudanças na sensibilidade TL do pico a 110 ºC foi sugerido por Zimmerman (ZIMMERMAN, 1971). Posteriormente, muitos trabalhos foram publicados sobre a sensibilização deste pico, significando um avanço ao modelo inicialmente proposto e acrescentando informações sobre os prováveis centros de

defeitos envolvidos (BAILIFF; HASKELL, 1983, CHEN et al., 1988, YANG; MCKEEVER, 1990, BENNY et al., 2000). Além do pico a 110 °C existem outros picos de emissão TL no quartzo, por exemplo: 140, 160, 245, 280, 325, 375 e a 470 °C (JANI et al., 1983; WINTLE, 1997; GUZZO et al., 2006). Até este momento não existe nenhum modelo específico para descrever a sensibilização dos demais picos do quartzo. Além disso, Khoury et al. (2007) relatam a sensibilização de um pico a aproximadamente 300 °C, após a exposição à radiação gama. Na sequência, um estudo sistemático buscou analisar qual o procedimento, envolvendo altas doses de radiação gama e tratamentos térmicos, resultaria em amostras mais sensíveis (SOUZA, 2008). Foram utilizadas técnicas de espectroscopia no ultravioleta, visível e no infravermelho que permitiram estimar o comportamento de alguns centros de defeitos com a mudança da sensibilidade TL. Também foi observado que a alta dose tornou as respostas TL mais reprodutíveis. Em seguida, um estudo apresentou as propriedades dosimétricas de cristais sensibilizados a fim de viabilizar o uso desse material como dosímetro nas aplicações de radiodiagnóstico (NASCIMENTO, 2010). Antes, porém, foi verificado que cristais com maiores concentrações de OH possuíam menor capacidade de sensibilização. Observou-se ainda que quanto maior as concentrações relativas de Li:Al e Li:OH maior o poder de sensibilização do pico a 300 °C (GUZZO et al., 2009). Apesar dos avanços na análise do comportamento da sensibilização em função da dose de radiação, do estudo das propriedades dosimétricas e das correlações traçadas para identificar quais concentrações de impurezas estão associadas à sensibilização, alguns pontos ainda não estão esclarecidos, como: (i) o papel das armadilhas eletrônicas na mudança da sensibilidade (dessensibilização do pico a 110 °C e sensibilização do pico a 300 °C) e sua relação com centros de defeitos associados aos íons Li^+ e aos centros E'; (ii) a mudança dos parâmetros cinéticos dos picos TL em função das mudanças na sensibilidade; (iii) a caracterização do mecanismo de dessensibilização TL mediante tratamentos térmicos e altas doses de radiação gama. Além disso, não se sabe se o procedimento proposto para sensibilização do pico a 300 °C sensibiliza a resposta LOE, ou não.

Mudanças na sensibilidade da resposta LOE foram observadas em procedimentos que envolvem temperatura, irradiação e a exposição à luz (WINTLE; MURRAY, 1999, VANDENBERGHE, 2004). Essas mudanças ainda não estão bem caracterizadas e, para finalidades como datação e dosimetria retrospectiva, representam dificuldades em estimar a dose absorvida. Além disso, nenhum procedimento foi sugerido para tornar a resposta LOE do quartzo mais sensível, ou tornar a sua resposta mais estável.

Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito de tratamentos térmicos e altas doses de radiação (até 200 kGy) nas respostas TL e LOE de cristais de quartzo natural e analisar suas respostas em função das concentrações de defeitos pontuais responsáveis pelos centros luminescentes que regem os mecanismos das emissões TL e LOE. Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Determinar os principais parâmetros cinéticos e caracterizar o espectro de emissão TL do pico sensibilizado de cristais de quartzo natural;
2. Investigar o efeito do procedimento de sensibilização do pico TL a ~300 °C sobre o sinal LOE dos mesmos cristais;
3. Correlacionar os sinais TL e LOE dos cristais sensibilizados buscando informações sobre a redistribuição de cargas nos processos luminescentes;
4. Estudar o processo de dessensibilização do sinal TL em função de altas doses de radiação gama ($\leq 200\ kGy$); tratamentos térmicos ($\geq 400\ °C$) e pela exposição à luz de LEDs azuis (470 nm);
5. Caracterizar os centros de defeitos associados a vacâncias de silício e oxigênio (centros E') e defeitos associados às impurezas de Al, Li, OH e Ge, nos cristais em diferentes condições de sensibilização;
6. Propor processo iônico e modelo que descreva a emissão luminescente do quartzo sensibilizado, identificando os centros de defeitos responsáveis pelo armadilhamento e recombinação dos portadores de carga.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Inicialmente este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica da estrutura cristalina e dos defeitos pontuais do quartzo. Na sequência, apresenta as propriedades luminescentes deste material, especificamente a termoluminescência e a luminescência opticamente estimulada. Por fim, é apresentada uma revisão sobre os modelos utilizados para descrever a luminescência do quartzo.

2.1 Estrutura Cristalina

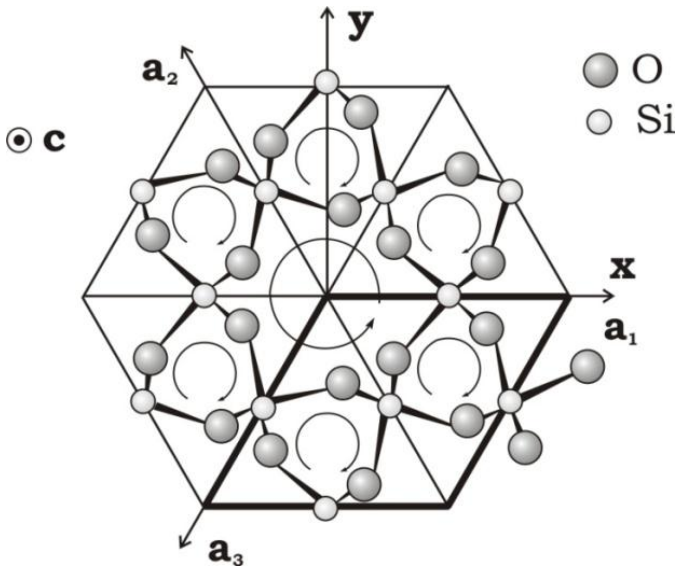
O quartzo-α apresenta ligações entre íons de Si^{4+} e O^{2-} que formam poliedros de coordenação tetraédrica, onde os íons de Si^{4+} ocupam os centros dos tetraedros cujos vértices são ocupados pelos íons O^{2-}. A coesão do tetraedro é garantida por forças interatômicas de natureza eletrostática, entre os íons Si^{4+} e O^{2-} adjacentes. Já a coesão entre tetraedros se dá pela ação de ligações covalentes. Dessas interações, resulta que as ligações Si–O têm caráter covalente-iônica, sendo 40% iônica e 60% covalente, aproximadamente. As ligações Si–O formam ângulos de 66° e 44° com o eixo cristalográfico **c** e possuem comprimento de $1{,}606\ \text{Å}$ e $1{,}612\ \text{Å}$, respectivamente. A célula unitária do quartzo-α é constituída por três átomos de silício e seis de oxigênio. Cohen e Sumner em 1958 (apud HALLIBURTON, 1985, p.165) determinaram, à temperatura de 25 °C, os parâmetros da célula unitária para o quartzo, $a = 4{,}9134\ \text{Å}$ e $c = 5{,}4050\ \text{Å}$. A Figura 1 representa o sistema de eixos ortogonais a **c** e a projeção da rede cristalina paralela ao plano basal (0001), onde se pode observar os tetraedros de SiO_4 e a célula unitária em destaque.

O quartzo-α pertence à classe de simetria 32 (PUTNIS, 1992; GUZZO, 2008). O eixo de maior simetria da sua estrutura é o eixo ternário (ordem 3) paralelo ao eixo cristalográfico **c**. Em torno desse eixo, a estrutura e as propriedades físicas do quartzo se repetem a cada 120°. Logo, 3 eixos binários (ordem 2), paralelos aos eixos **a**, ocorrem perpendicularmente ao eixo **c**. As imagens especulares dessa classe de simetria de cristais não se sobrepõem, ou seja, são enantimorfos devido à ausência de plano e centro de simetria.

A Figura 1 apresenta as projeções das posições atômicas perpendiculares a **c**. Por essas projeções atômicas observa-se que o quartzo-α possui uma estrutura aberta, ou seja, espaços vazios da ordem de 1 Å de diâmetro formam canais ao longo do eixo **c**. Canais de menor diâmetro ocorrem segundo os eixos **a**. Por conseguinte, a estrutura do quartzo pode

acolher nestes canais íons intersticiais, como H^+, Li^+ e Na^+, sem provocar grandes distorções nos poliedros de coordenação circunvizinhos (HALLIBURTON, 1985). Esses canais possibilitam a remoção de impurezas intersticiais (ou substituição) mediante aplicação de um intenso campo elétrico segundo as direções **c** ou **a**, à aproximadamente 500 °C. Este procedimento, conhecido como *sweeping*, é utilizado em escala industrial para melhorar as propriedades piezoelétricas do quartzo cultivado (MARTIN, 1984). Mais recente, foi publicado um trabalho de revisão sobre o quartzo natural e cultivado, explicitando sua estrutura cristalina e propriedades físicas, bem como as aplicações para a indústria (GUZZO, 2005; GUZZO, 2008). Na seção seguinte são apresentados os defeitos pontuais da estrutura cristalina do quartzo-α.

Figura 1: Sistema de eixos ortogonais (x, y, z) e cristalográfico (a1, a2, a3, c) e projeções da rede cristalina paralela ao plano basal (0001), do quartzo-α.



Adaptado de WEIL, 1984.

2.2 Defeitos Pontuais

Nessa seção são abordados os defeitos pontuais do quartzo mais relevantes para a luminescência. Como observado na seção 2.1, o quartzo apresenta ligações mistas (iônica e covalente), canais intersticiais e anisotropia, o que permite a incorporação de impurezas e a formação de centros de defeitos de diferentes naturezas. Além disso, sob condições naturais, o crescimento do cristal é imperfeito podendo ocasionar vacâncias ou auto-interstícios tanto do

Si quanto do O. Uma revisão sobre os centros de defeitos pontuais do quartzo foi apresentado por PREUSSER et al. (2009).

2.2.2 Vacância de Silício e Oxigênio

As vacâncias de Si no quartzo ainda não foram caracterizadas detalhadamente (NILGES; PAN; MASHKOVTSEV, 2008). Essas vacâncias de Si sugerem centros associados ao excesso de O, mas é improvável que esses centros de oxigênio sejam estáveis no quartzo. Entretanto, um estudo reportou um centro caracterizado por dois íons: um para (i) a vacância de Si e (ii) para um íon de Al^{3+} estabilizado nas vizinhanças do tetraedro de Si (NILGES; PAN; MASHKOVTSEV, 2008). Nessa configuração, são criados centros O_2^{3-} e O_2^-. Além desses centros, uma vacância de Si pode também hospedar três ou quatro íons de H criando os centros $[H_3O_4]^0$ e $[H_4O_4]^0$, que serão descritos posteriormente.

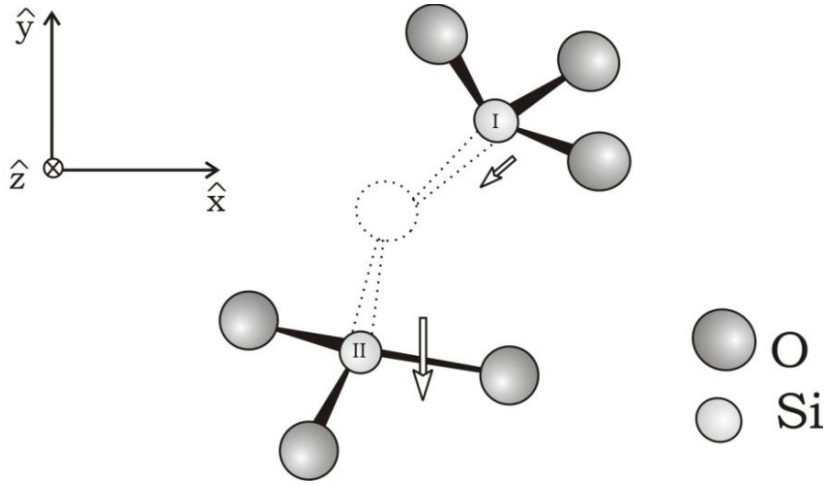
O tipo mais simples de vacância de oxigênio é o centro resultante da remoção do íon O^{2-} da rede cristalina do quartzo-α, deixando uma vacância entre dois átomos de Si. A origem desta vacância normalmente é relacionada à interação com radiação ionizante. Um trabalho propõe que este defeito seja o responsável pela banda de absorção a $7{,}6\ eV$ ($1{,}63\ nm$) (GUZZI et al., 1992), embora, a descrição completa da formação desta vacância ainda não foi realizada.

Outro defeito pontual que está associado à vacância de O são os centros E'. O mais bem entendido desta família de defeitos é o centro E_1', descrito como um elétron aprisionado a uma vacância de oxigênio. O elétron desemparelhado é localizado no orbital híbrido sp^3, do silício adjacente a vacância. Assim, nas proximidades da vacância é criada uma região positivamente carregada, configurando-se como uma armadilha de elétrons (RUDRA; FOWLER, 1987). Tais armadilhas de elétrons desempenham papel fundamental nos fenômenos de luminescência. Uma importante característica deste modelo é uma relaxação assimétrica dos íons Si^{4+} vizinhos à vacância. O silício com o elétron desemparelhado desloca-se na direção da vacância e o silício oposto desloca-se para fora da vacância, como esquematizado na Figura 2.

A princípio, o centro E_1' pode se originar da vacância do O capturando um elétron. Entretanto, essa relação é controversa e os precursores de E_1' ainda não estão bem estabelecidos. Alguns trabalhos relatam que o centro E_1' está presente apenas no quartzo que contém íons alcalinos, evidenciando uma correlação com o comportamento térmico do centro

$[AlO_4]^0$, que será descrito posteriormente (BOSSOLI; JANI; HALLIBURTON, 1982; MARTINI et al., 1985). Por outro lado, um estudo mostrou numericamente a possibilidade de vacâncias de O criar centros E_1', sem necessidade de íons, apenas com radiação (BOERO; OSHIYAMA; SILVESTRELLI, 2003). Um trabalho de revisão sobre os centros E_1' foi apresentado pelos seguintes autores WEEKS; MAGRUDER; STESMANS (2008).

Figura 2: Centro de defeito E_1' associado a uma vacância de oxigênio.



Adaptado de HALLIBURTON, 1985.

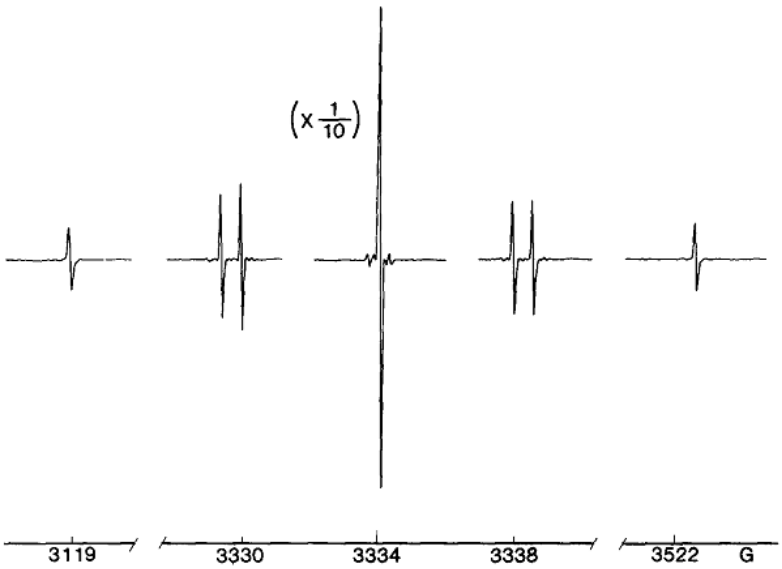
Alguns centros da família de defeitos E' não podem ser considerados defeitos pontuais intrínsecos, pois estão associados à presença de íons H^+. Os centros E_2' e E_4', por exemplo, consistem de um íon H^+ presentes na vacância de oxigênio, embora alguns autores afirmem que estes sejam duas formas do mesmo defeito. Um estudo concluiu que para os centros E_2' o elétron desemparelhado está localizado nas redondezas do Si (II), enquanto o centro E_4' resulta do elétron desemparelhado estar localizado nas redondezas do Si(I) (RUDRA; FOWLER; FEIGL, 1985). Os átomos Si(I) e Si(II) podem ser observados na Figura 2. Assim, os sub-índices informam o posicionamento dos elétrons desemparelhados. Estudos utilizando espectroscopia na região do espectro ultravioleta e visível (UV-Vis) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE) mostraram que bandas de absorção a aproximadamente $215\ nm$ $(5{,}8\ eV)$ e $235\ nm$ $(5{,}3\ eV)$ ocorrem devido aos centros E_1' e E_2', respectivamente (MCKEEVER, 1985).

Outro grupo desta mesma família, similares aos centros E' , são os centros E''. O número de aspas indica a quantidade de elétrons desemparelhados que o centro possui. Os centros E_1'', E_2'' e E_3'' apresentam pequenas diferenças nos sinais RPE (BOSSOLI; JANI; HALLIBURTON, 1982). Os centros E_2'' são destruídos a aproximadamente 50 °C, enquanto

que os centros E_1'' e E_3'' são estáveis até 85 e 95 °C, respectivamente. Como no caso do centro E' , os centros E'' até então foram observados apenas nos cristais que contém íons alcalinos. Um estudo mostrou que a irradiação à temperatura ambiente modifica os defeitos precursores dos centros E'', de tal forma que sua produção ocorre com uma subsequente irradiação a $77\ K$ (BOSSOLI; JANI; HALLIBURTON, 1982).

A Figura 3 apresenta o espectro RPE característico do centro E_1'. Essa medida foi realizada a temperatura ambiente, com o campo magnético paralelo ao eixo $\boldsymbol{c}$ e a frequência de micro-onda de 9,34 GHz. Observam-se uma linha central intensa e três pares de linhas menos intensas centradas em relação à linha principal, que representam as interações hiperfinas do centro E_1' com os três núcleos vizinhos distintos (^{29}Si). Os três valores do fator g para esse centro são: $g_1 = 2{,}00176;\ g_2 = 2{,}00049$ e $g_3 = 2{,}00029$ (HALLIBURTON, JANI; BOSSOLI, 1984).

Figura 3: Espectro RPE do centro E_1', realizado a temperatura ambiente com o campo magnético paralelo ao eixo c e frequência de micro-ondas de 9,34 GHz.



HALLIBURTON; JANI; BOSSOLI, 1984.

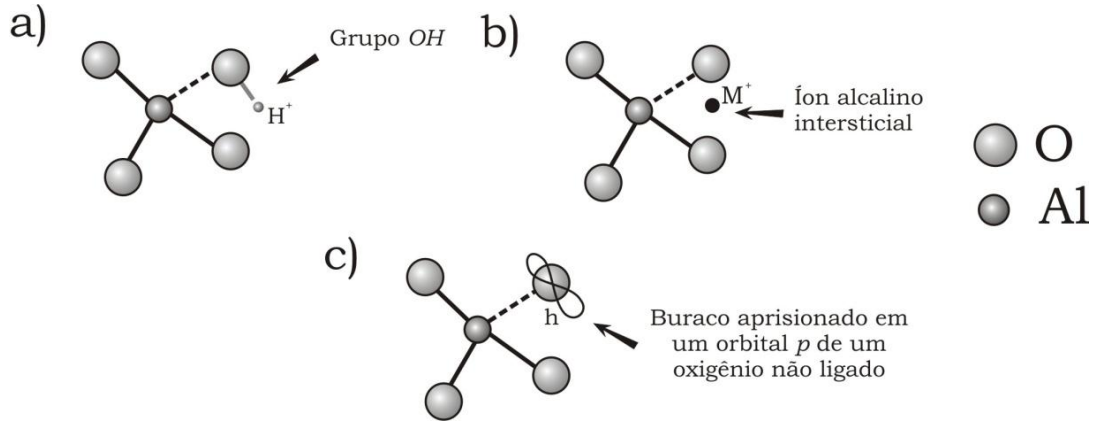
2.2.3 Centros Al e Ge

O defeito pontual de um íon de alumínio (Al^{3+}) em uma posição substitucional ao silício (Si^{4+}) requer um compensador de carga, pois um íon de alumínio trivalente precisa de uma carga positiva para compensar a carga do silício substituído na rede. Os principais compensadores são os íons H^+ e Li^+ que se localizam em interstícios da rede e/ou em buracos

associados aos íons de oxigênio. Os íons Na^+ e K^+ são compensadores menos prováveis. Desta forma, os centros associados ao Al podem ser representados por: $[AlO_4/H]^0$, $[AlO_4/M]^0$ e o $[AlO_4]^0$ (Al-buraco), como representado esquematicamente na Figura 4. Esses centros são apresentados a seguir.

- **Centros $[AlO_4/H]^0$**: este centro está representado na Figura 4(a) e consiste de um próton intersticial ligado a um íon de oxigênio (isto é um radical OH^-) adjacente ao alumínio substitucional. Excitando as vibrações desse radical, com radiação infravermelha (IV), estes centros podem ser detectados por espectroscopia de absorção IV. Na faixa de 3600 a $3000\,cm^{-1}$, ocorrem as vibrações de estiramento relacionadas às ligações $O-H$. Especificamente na posição $3380\,cm^{-1}$ ocorre a vibração associada ao centro $[AlO_4/H]^0$. Para medidas a baixa temperatura ($-180\,°C$), as bandas associadas ao centro $[AlO_4/H]^0$ ocorrem na faixa de 3367 e 3360 cm^{-1} (KATS, 1962). Este centro é geralmente encontrado em cristais de quartzo natural. Nos cristais sintéticos, os centros $[AlO_4/H]^0$ só ocorrem após tratamentos térmicos, eletrodifusão ou exposição à radiação ionizante.

Figura 4: Centros de alumínio no quartzo.

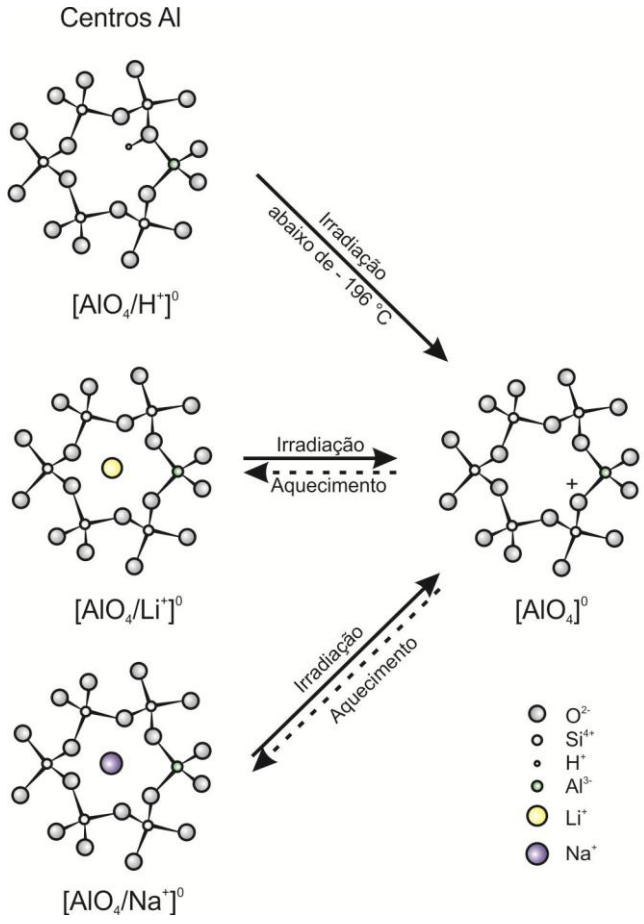


Adaptado de HALLIBURTON, 1985.

- **Centros $[AlO_4/M]^0$**: este centro está representado na Figura 4(b) e o M^+ indica os íons de metais alcalinos, como: Li^+, Na^+ e K^+. Estes centros consistem de um íon de alumínio em posição substitucional ao átomo de Si com um íon alcalino intersticial. Esses defeitos ocorrem no quartzo na condição natural. A formação destes centros não se dá por radiação ionizante. Através do tratamento chamado *sweeping* é possível modificar a concentração de íons alcalinos no quartzo. Se este tratamento é realizado no ar, à temperatura ambiente, os íons alcalinos são substituídos por átomos de H^+. Quando irradiado à

temperaturas acima de $200\,K$, os íons alcalinos se tornam livres para moverem-se ao longo dos canais paralelos ao eixo **c**. Esses defeitos não são detectados por espectroscopia, mas podem ser diretamente detectados por medidas de perda acústica em ressonadores de quartzo (MARTIN, 1984). Os centros $[AlO_4/Li^+]^0$ são mais prováveis de existir do que os centros $[AlO_4/Na^+]^0$ e $[AlO_4/K^+]^0$. A predominância dos centros $[AlO_4/Li^+]^0$ pode ser explicada pelo menor raio iônico do Li (o raio atômico do $Li = 0{,}68$ Å, enquanto do $Na = 0{,}97$ Å e $K = 1{,}33$ Å), que provoca menor deformação elástica na rede cristalina, possibilitando a maior mobilidade de íons através da rede. Essa característica aumenta a probabilidade do Li ser o compensador de carga do Al substitucional. Esta hipótese foi confirmada experimentalmente através da relação entre as concentrações de Al, Li, Na e K e a intensidade de absorção ótica da banda a $\sim 470\ nm$ causada pela radiação gama em cristais de quartzo natural de várias procedências (GUZZO et al., 1997).

Figura 5: Centros de defeitos precursores e formação do $[AlO_4]^0$.

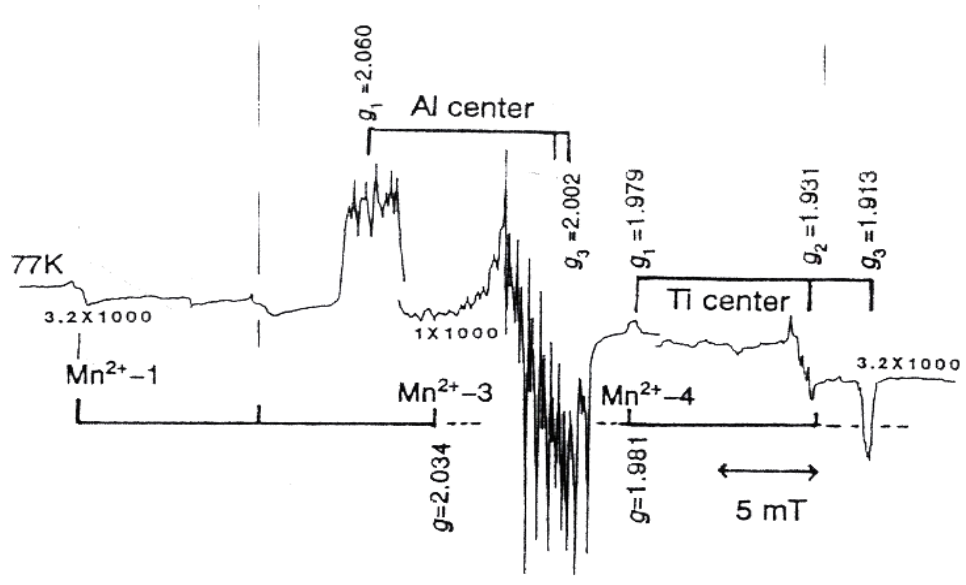


Adaptado de PREUSSER et al., 2009.

- **Centros** $[\boldsymbol{AlO_4}]^{\mathbf{0}}$: este centro está representado na Figura 4(c) e consiste de um buraco eletrônico armadilhado no orbital *p* não ligado de um íon de oxigênio, localizado nas adjacências do alumínio substitucional (O'BRIEN, 1955). A formação de um buraco (isto é, remoção de elétron) cria uma lacuna eletrônica no átomo de oxigênio. Portanto, o centro $[AlO_4]^0$ é um defeito paramagnético e é detectado a $-196\,°C$ por espectroscopia RPE. A Figura 5 representa a formação dos centros $[AlO_4]^0$ por irradiação e a sua destruição por tratamento térmico. A coloração esfumaçada do quartzo, quando submetido à radiação ionizante, é devido a este centro (GRIFFITHS; OWEN; WARD, 1955). Desta forma, estes centros podem ser identificados, de maneira indireta, por análise de espectroscopia de absorção ótica na faixa do ultravioleta-visível. No espectro visível esse centro provoca uma banda de absorção a aproximadamente $470\,nm$ (KOUMVAKALIS, 1980). É importante ressaltar que estes centros são observados apenas após a irradiação e estão associados à emissão TL acima de $200\,°C$, agindo como centros de recombinação (JANI; HALLIBURTON; KOHNKE, 1983; MCKEEVER; CHEN; HALLIBURTON, 1985).

A Figura 6 apresenta o espectro RPE dos centros *Al* e *Ti* de grãos de quartzo de Fujioka, Japão. Essa medida foi realizada a 77 K. Observa-se que os valores de g para o centro $[AlO_4]^0$ são: $g_1 = 2{,}060208$; $g_2 = 2{,}008325$ e $g_3 = 2{,}001948$.

Figura 6: Espectro RPE dos centros Al e Ti de grãos de quartzo de Fujioka, Japão. Medidas realizadas a 77 K.



Adaptado de IKEYA, 1993.

Vários outros defeitos similares ao centro $[AlO_4]^0$ foram sugeridos. Um deles é formado quando um centro $[AlO_4/M^+]^0$ aprisiona um buraco, induzido por radiação, formando o centro $[AlO_4/M^+]^+$. Este centro apresenta uma carga positiva em excesso. Existem outras possibilidades, como o armadilhamento de dois buracos nos íons de O^{2-} adjacentes ao alumínio substitucional, gerando o centro $[AlO_4]^+$ (HALLIBURTON, 1985).

Os cátions alcalinos monovalentes são incorporados nos grandes sítios intersticiais ao longo do eixo **c**. O Li^+ é o mais abundante, mas o Na^+ e o K^+ também ocorrem com frequência. Estes íons são importantes para compensar cargas das impurezas substitucionais trivalentes. Além disso, estes íons podem ocupar uma posição intersticial estável no tetraedro SiO_4, a baixa temperatura, formando os centros $[SiO_4^-/M^+]^0$. Os cátions alcalinos podem se mover pela rede do quartzo com relativa facilidade a temperatura acima de $200\ K$, de maneira similar ao H^+ (HALPERIN, 1990, HALPERIN; SUCOV, 1993).

Os íons de germânio aparecem naturalmente na estrutura cristalina do quartzo em posições substitucionais ao silício (Si), assim como apresentado para o íon de Al. Como o germânio é tetravalente, o centro $[GeO_4]^0$ é diamagnético. Por esse motivo, o centro observado, por espectroscopia de RPE é o centro $[GeO_4]^-$. Este centro é estável a $20\ °C$ e é possivelmente o precursor de outro centro estável, o $[GeO_4/M]^0$, que é resultado da associação do centro com íons compensadores M^+ na localidade do Ge substitucional (MACKEY, 1963; WEIL, 1984). Uma característica importante destes centros é que, enquanto $[GeO_4/Li^+]^0$ é estável a temperatura ambiente, o centro $[GeO_4/Na^+]^0$ não é estável (ANDERSON, 1974). Um centro de Ge compensado por um íon de H, do tipo $[GeO_4/H^+]^0$ nunca foi observado (PREUSER et al., 2009).

Outros centros de defeitos associados a íons em posição substitucional ao Si foram identificados. Os íons identificados foram de Fe, Ti, e P. Esses centros nunca foram associados às propriedades luminescente do quartzo e por isso não serão detalhados aqui.

2.2.4 Centros relacionados aos grupos OH e H_2O

Os íons de hidrogênio ocorrem em um amplo número de defeitos no quartzo. Eles podem estar presentes desde a formação do cristal ou serem incorporados após a sua formação. Podem ainda ser removidos por tratamentos a altas temperaturas (MARTINI et al., 1995). Medidas de espectroscopia IV mostram que os grupos OH próximos aos Al podem representar uma configuração mais complexa que os centros $[AlO_4/H^+]^0$ (KATS, 1962).

Esses radicais de OH^- podem se associar com impurezas intersticiais como Li formando o $Li-OH$ cujo modelo ainda não está bem estabelecido (BAHADUR, 1989; GUZZO et al., 1997). Os radicais OH também podem se associar com átomos do próprio Si (formando o centro $Si-OH$). Outros defeitos podem ser provocados pelo radical OH^-, como uma molécula de H_2O.

Os íons H^+ também podem ocupar uma vacância de Si e formar os defeitos $[H_4O_4]^0$ ou $[H_3O_4]^-$. Ambos os centros podem capturar buracos por uma irradiação a baixa temperatura, resultando nos centros $[H_3O_4]^0$ e $[H_4O_4]^+$, respectivamente. O centro $[H_4O_4]^0$ é responsável pela banda de absorção no IV a 3595 cm^{-1} (NUTTALL; WEIL, 1980; LIPSON; KAHAN, 1985). Acredita-se que os centros $[H_3O_4]^0$ são formados pela interação da radiação ionizante com os centros $[H_4O_4]^0$. O centro $[H_3O_4]^0$ é entendido como um centro de buraco responsável por parte da emissão TL do pico a 110 °C (YANG; MCKEEVER, 1990).

2.3 Termoluminescência

A termoluminescência (TL) na sua essência é a emissão de luz devido à estimulação térmica de um material que foi previamente irradiado. Para ocorrer esse fenômeno é necessário que um sistema, inicialmente em equilíbrio termodinâmico, absorva uma energia externa, passando a um estado metaestável. Após uma estimulação térmica, o sistema volta à sua condição de equilíbrio, emitindo radiação em determinado comprimento de onda. Quando esse comprimento de onda está na faixa do visível, o material é dito termoluminescente (MCKEEVER; CHEN, 1997).

A existência do estado metaestável é condicionada à presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina. De forma simplificada, a quantidade de luz emitida durante a estimulação térmica depende diretamente de três fatores principais: (i) do material em questão, pois seus defeitos pontuais podem estar ou não relacionados a centros responsáveis pela luminescência; (ii) da quantidade de radiação a que o material foi submetido; (iii) dos parâmetros utilizados para a estimulação térmica, como a taxa de aquecimento.

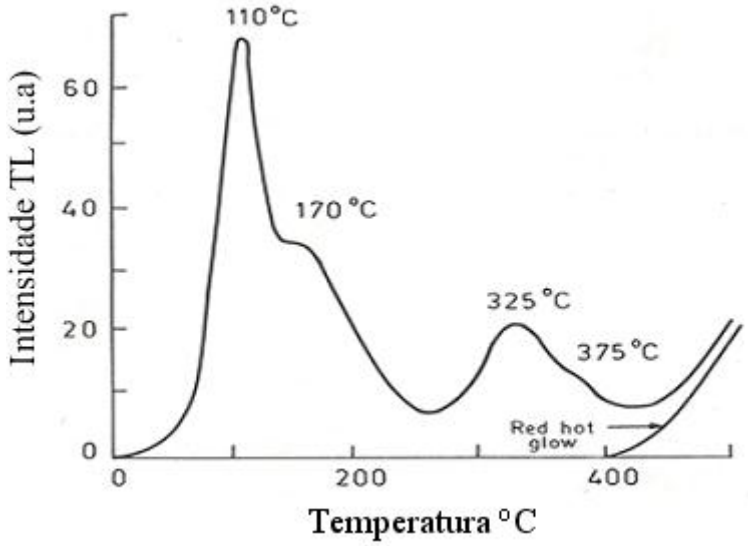
Uma forma convencional de apresentar o sinal TL de um material é através da sua curva de intensidade TL (*glow curve*). Nesta curva, a intensidade da luz emitida é apresentada em função da temperatura de aquecimento. Em medidas onde o aquecimento é aplicado linearmente, a curva de intensidade TL se apresenta em formato de pico(s).

2.3.1 Curva TL característica do quartzo

Como mencionado, a concentração de defeitos pontuais está diretamente associadas à condição de crescimento dos cristais de quartzo natural. Logo, a curva de intensidade TL do quartzo natural é fortemente dependente da sua procedência. Além disso, diferentes condições de leituras e pré-tratamentos (térmicos ou por radiação que modificam a concentração de centros luminescentes) dificultam a comparação entre curvas de intensidade TL de diferentes cristais.

A Figura 7 apresenta uma curva de intensidade TL característica do quartzo natural particulado. Observam-se quatro picos nas seguintes temperaturas: 110 °C, 170 °C, 325 °C, e 375 °C. Os picos TL a $110\ °C$, $325\ °C$ e $375\ °C$ foram os mais estudados, por suas aplicações na datação arqueológica e na dosimetria retrospectiva.

Figura 7: Curva de intensidade TL característica do quartzo natural particulado. Taxa de aquecimento: 5 °C.s^{-1}.



FURETTA, 2003.

Existe uma considerável dificuldade na comparação das curvas TL do quartzo devido a diferentes taxas de aquecimento, tratamentos térmicos, e as condições físico-químicas do ambiente de cristalização. Embora exista essa dificuldade, o pico TL observado a $110\ °C$ possibilita estudos comparativos. Por ocorrer em diferentes variedades de quartzo, este pico foi mais explorado que os demais. Entretanto, hoje há um maior interesse das

técnicas de datação e dosimetria retrospectiva em utilizar picos como os 325 e 375 $°C$, por apresentar maior estabilidade térmica. As duas subseções seguintes abordam as características dos picos TL a 110 $°C$ e os picos mais estáveis a 325 e 375 $°C$.

2.3.1.1 O pico TL a 110 °C

O pico a 110 $°C$ tem uma meia vida de aproximadamente duas horas à temperatura ambiente. No início, esta característica dificultou a aplicação deste material na dosimetria retrospectiva e datação. Em seguida, a sua utilização foi possibilitada com o emprego de uma técnica que envolve radiação e tratamentos térmicos prévios, chamada de pré-dose (FLEMING, 1970). Essa técnica aumenta a intensidade do pico a 110 $°C$, caracterizando a sensibilização da resposta TL. Devido a sua utilidade, esse pico foi extensivamente estudado e continua atraindo considerável interesse (KOUL, 2008).

Nas últimas duas décadas muitos trabalhos se dedicaram a entender a natureza do pico a 110 $°C$ no quartzo, e em especial o fenômeno da pré-dose. Alguns dos principais objetivos foram: (i) estudar a natureza dos defeitos envolvidos nos processos TL; (ii) desenvolver modelos para explicar os vários fenômenos deste pico; (iii) estudar o impacto de procedimentos que envolvam radiação e tratamentos térmicos nas propriedades luminescentes e (iv) estudar a correlação deste pico com emissões da LOE do quartzo.

Quanto à natureza dos centros envolvidos, o artigo de Yang; McKeever (1990) indicou que as armadilhas de elétrons estavam associadas a centros de Ge. Além disso, esse os autores sugeriram que a emissão TL do pico a 110 $°C$ ocorre entre os elétrons liberados das armadilhas de Ge, $[GeO_4]^-$, que se recombinam com os centros $[H_3O_4]^0$ e $[AlO_4]^0$, emitindo luminescência a 380 nm e a 470 nm, respectivamente. Outro estudo mostrou que mesmo para amostras de quartzo sintético, que possui menor concentração de impurezas de Ge, a emissão TL ocorre de forma similar às amostras naturais (PETROV; BAILIFF, 1995). A exata contribuição dos vários centros propostos para o processo da luminescência no caso do pico a 110 $°C$ ainda não está completamente entendida. A compreensão do papel das impurezas será fundamental para ampliar o entendimento do pico a 110 $°C$ (KOUL, 2008).

Os estudos realizados para o pico a 110 $°C$ não foram estendidos para os demais picos da curva TL do quartzo. Entretanto, picos mais estáveis, como os 325 $°C$ e 375 $°C$, são cada vez mais utilizados para aplicações, por exemplo, da datação (HORNYAK; CHEN; FRANKLIN, 1992). Esta tendência deve-se a instabilidade do pico a 110 $°C$ à temperatura

ambiente, o que representa uma dificuldade experimental. Além disso, os picos mais estáveis termicamente apresentam sensibilidade à luz, característica que está sendo explorada para a aplicação da técnica de luminescência opticamente estimulada.

2.3.1.2 Picos TL acima de 200 °C

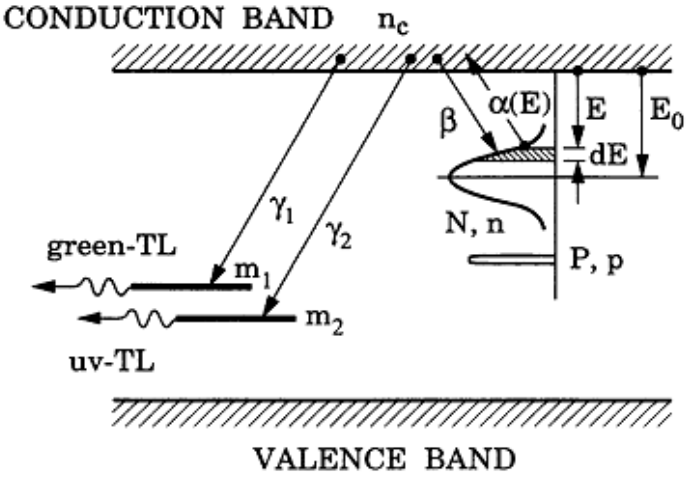
A resposta TL acima de 200 °C está associada ao centro de alumínio $[AlO_4]^0$, que atua como centro de recombinação (JANI et al., 1983, MCKEEVER, 1985). Analisando o espectro de emissão TL do quartzo nessa região, os autores identificaram duas emissões distintas, uma entre o azul e o ultravioleta e outra na faixa do verde. Esta característica revela a existência de mais de um centro de recombinação luminescente, sendo um associado ao centro $[AlO_4]^0$ e o outro ainda não conhecido.

Os centros responsáveis pelas armadilhas eletrônicas não estão bem descritos. Um estudo afirma a existência de dois centros associados às armadilhas de elétrons, que possuem diferentes energias de ativação (JAIN et al., 1983). Ainda neste trabalho foi sugerido que estes centros possam estar associados a íons alcalinos. Posteriormente, um estudo sugeriu que possíveis armadilhas eletrônicas associadas a íons Li^+, podem estar competindo com as armadilhas responsáveis pela emissão de um pico a 300 °C (SOUZA et al., 2010).

Diante do escasso conhecimento sobre as armadilhas eletrônicas responsáveis pelos picos mais estáveis à temperatura ambiente, um estudo sobre as características termoluminescentes destas armadilhas eletrônicas foi elaborado (HORNYAK; CHEN; FRANKLIN, 1992). O trabalho referido consiste de uma investigação experimental e teórica das características TL do pico a 375 °C. A motivação deste trabalho foi o crescente uso de metodologias de datação que utilizam este pico. Esse estudo partiu de resultados experimentais e ampliou o conhecimento da física que controla a transição de cargas na TL, chegando a um modelo teórico para a descrição da TL desde pico, apresentado na Figura 8.

Observa-se que a armadilha de elétrons ativada à 375 °C possui uma distribuição de probabilidade centrada na energia de ativação E_0, onde elétrons nessa faixa de energia, depois de liberados pela estimulação térmica, podem retornar a essa armadilha ou se recombinar com cada um dos dois centros de recombinação. Desta forma, o pico TL a 375 °C não é bem definido, ou seja, apresenta uma largura característica que está associada à distribuição de energia de ativação da armadilha. Por outro lado, este modelo também contém dois centros de recombinação, o que prevê as emissões TL no verde e no azul-ultravioleta.

Figura 8: Representação esquemática da transição de carga originado das observações das emissões TL do pico a 375 °C.



HORNYAK; CHEN; FRANKLIN, 1992.

2.3.2 Espectros de emissão TL

Os espectros de emissão TL fornecem informações sobre os centros de recombinação luminescentes envolvidos na curva de intensidade TL. O espectro de emissão TL característico do quartzo apresenta três bandas principais, que são em $360 - 440\,nm$ (UV- azul), $460 - 500\,nm$ (azul-verde) e em $600 - 650\,nm$ (laranja-vermelho) (BØTTER-JENSEN et al., 2003).

A Tabela 1 relaciona diferentes regiões TL com suas respectivas bandas espectrais de emissão TL (FRANKLIN et al., 1995). Nesse estudo foram utilizados sedimentos de quartzo da Austrália.

Tabela 1: Comprimento de onda de emissão dos picos TL.

temperatura (°C)	comprimento de onda (nm)
22	365
95-110	376
150-180	392
200-220	410
305-325	430

Adaptado de FRANKLIN et al., 1995.

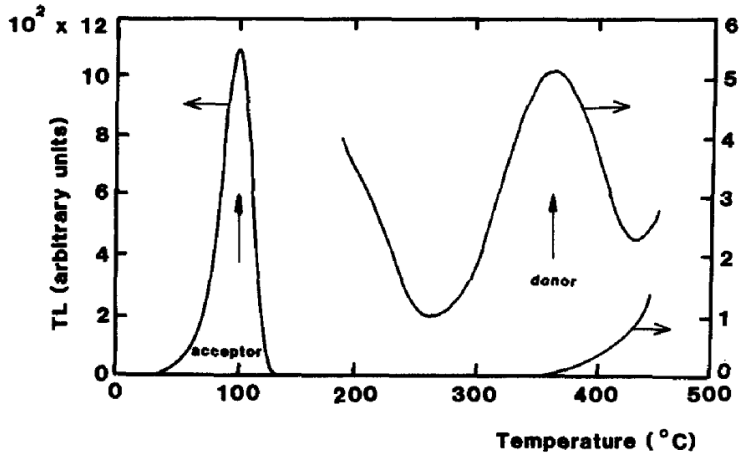
Observa-se na Tabela 1 que picos centrados a temperaturas mais altas emitem em comprimentos de onda mais altos. Assim, picos a temperaturas mais baixas emitem com maior energia enquanto que picos a temperaturas mais altas emitem com energia mais baixa. O espectro de emissão LOE a temperatura ambiente apresenta banda centrada em $356\,nm$. Esse comprimento de onda é próximo ao obtido pela emissão TL do pico a 22 °C, como apresentado na Tabela 1. Essa característica sugere que os mesmos centros de recombinação estão envolvidos nas emissões TL e LOE.

Esforços para correlacionar as emissões TL com a concentração de alumínio foram reportadas por vários autores (HUNTLEY et al., 1988, HASHIMOTO et al., 1997, 2003, GUZZO et al., 2009). Um estudo mostrou que a emissão TL associada aos picos na região 320 – 350 °C ocorre em uma banda centrada em 470 nm, após o quartzo ser sensibilizado com uma dose de 2,4 kGy (HUNTLEY et al., 1988). Posteriormente, outro estudo mostrou a existência de uma correlação direta entre a emissão TL azul e a absorção óptica em 475 nm (HASHIMOTO et al., 1997). Além disso, a absorção óptica nessa faixa é proporcional ao sinal RPE do centro $[AlO_4]^0$ que é conhecido como centro de recombinação para emissões TL acima de 200 °C. Desta forma, hoje é bem estabelecido que o centro de recombinação responsável pela emissão TL acima de 200 °C é o centro $[AlO_4]^0$.

2.3.3 Fototransferência

A fototransferência é a transferência de carga de uma armadilha para outra induzida por irradiação com luz. Este fenômeno é utilizado na dosimetria como uma técnica para estimar a dose absorvida. Estudos mostraram que o quartzo natural apresenta o fenômeno da fototransferência e, desta forma, esse material pode ser empregado para estimar a dose natural (BAILIFF et al., 1977 apud MCKEEVER, 1984). A fototransferência é relatada no quartzo como a transferência de cargas de armadilhas que são responsáveis pelos picos TL a 325 e $375\,°C$, para armadilhas receptoras que estão associadas ao pico a $110\,°C$, como proposto no esquema da Figura 9. Estudos mostram que a maior eficiência de transferência ocorre para luz UV de $\sim 260\,nm$. Essa máxima eficiência não é mais que $5\,\%$ do total do pico doador. Entretanto, como a sensibilidade do receptor (pico a $110\,°C$) é muito maior que a do doador, um grande sinal de transferência é obtido (MCKEEVER, 1984).

Figura 9: Curva de intensidade TL do quartzo explicitando os picos doadores e os receptores no processo de fototransferência.



MCKEEVER, 1984.

2.3.4 Sensibilização

2.3.4.1 Conceitos gerais

A sensibilidade de um material termoluminescente está relacionada à quantidade de luz que o material emite para determinada dose de radiação que recebe. Desta forma, se dois materiais de mesma massa, são submetidos à mesma dose de radiação e um emite maior quantidade de luz que outro; o que emite maior quantidade de luz é dito mais sensível. A sensibilidade de um material pode ser alterada por tratamentos que envolvam radiação, temperatura e exposição à luz, bem como a combinação destes. Quando um tratamento realizado após a produção (crescimento) do cristal proporciona o aumento da sensibilidade, diz-se que ocorreu a sensibilização. Tratamentos por irradiação e/ou aquecimento podem causar tanto um decréscimo na concentração de centros competidores quanto um aumento na concentração de centros de luminescência (armadilhas e centros de recombinação). A consequência destas mudanças é um aumento na sensibilidade TL. Deste modo, o decréscimo na concentração de centros competidores e o aumento na concentração de centros luminescentes foram propostos para explicar situações específicas de sensibilização TL. No entanto, uma teoria generalizada sobre a sensibilização só será bem desenvolvida a partir do momento em que o entendimento dos defeitos estruturais do cristal estiver bem desenvolvido (MCKEEVER, 1984).

O decréscimo na sensibilidade devido aos centros competidores significa a inativação destes centros, que pode ocorrer por sua saturação ou por sua destruição. Na

saturação, os tratamentos que envolvem radiação, aquecimento e/ou exposição à luz, preenchem as armadilhas profundas que competem com as armadilhas responsáveis pelos picos de interesse ($150\ °C < T < 300\ °C$). Desta forma, após os tratamentos, irradiações subsequentes, com pequenas doses, insuficientes para sensibilizar o material (dose-teste), preenchem as armadilhas do pico de interesse sem a interferência das armadilhas mais profundas. Assim, a eficiência de luminescência aumenta e, consequentemente, a sensibilidade do pico TL. Por exemplo, a sensibilização do LiF utiliza o conceito de competição de armadilhas (MCKEEVER, 1985). A exposição do material à luz pode fazer com que armadilhas competidoras profundas sejam desarmadilhadas, estas passam a competir com as armadilhas luminescentes, resultando em uma diminuição na sensibilidade, ou seja, na dessensibilização.

A sensibilização pelo modelo de competição de armadilhas também pode ser explicada pelo fato que a radiação pode destruir as armadilhas competidoras. Desta forma, a baixa concentração de armadilhas competidoras resulta em mais carga recombinando, por unidade de dose, tornando a amostra mais sensível (LAKSHMANAN et al., 1982 apud MCKEEVER, 1985, p. 133).

Além do modelo de competição entre armadilhas, a sensibilização pode ser entendida pela criação de defeitos pela radiação e/ou a interação da radiação com defeitos existentes, gerando novos defeitos. Desta forma, a radiação pode aumentar a concentração dos centros luminescentes e/ou a concentração de armadilhas, e diminuir a concentração de centros competidores. Todos estes fenômenos, combinados ou não, foram propostos do ponto de vista qualitativo e genérico, para explicar a sensibilização de uma variedade de materiais (MCKEEVER, 1985).

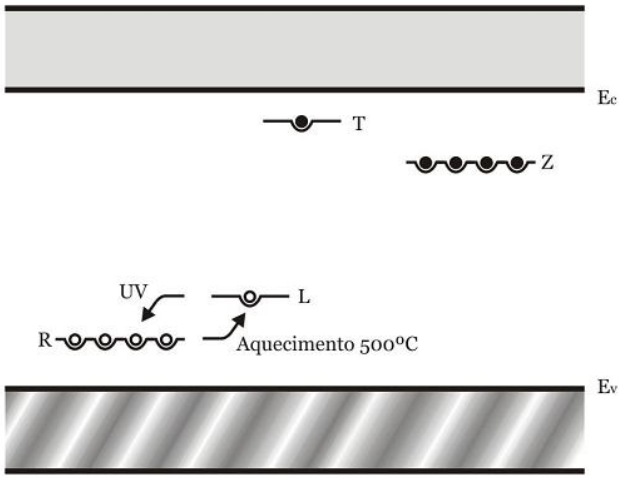
Os defeitos intrínsecos podem ser criados por tratamentos térmicos. Estes tratamentos podem modificar a sensibilidade criando e/ou destruindo armadilhas. Como exemplo de indução de sensibilização por tratamento térmico tem-se o caso do TLD-100. Nele, um tratamento a 400°C por uma hora, provoca a difusão do dopante Mg. Se depois desse tratamento a amostra permanecer a 80°C por 24 h, o rearranjo da estrutura desse cristal faz com que a curva de intensidade TL seja deformada, de modo que os picos 4 e 5 crescem em detrimento dos picos 2 e 3. Um tratamento à temperatura de 190°C por 10 horas causa a precipitações do Mg, provocando uma drástica redução no tamanho dos picos 4 e 5 (MCKEEVER, 1985). Logo, o tratamento térmico induz defeitos que influenciam no aumento ou diminuição da sensibilidade de um determinado pico.

Além disso, a radiação também pode causar a diminuição na sensibilidade TL. A maioria dos fósforos comuns apresenta uma diminuição na sensibilidade para doses suficientemente altas, onde efeitos da saturação (preenchimento completo das armadilhas e/ou dano à estrutura do material) são observados.

2.3.4.2 Sensibilização do pico a 110 °C

Anteriormente foi observado que após um tratamento térmico acima da temperatura da transição α-β ocorre um aumento na sensibilidade do pico TL a aproximadamente 110 °C (MEDLIN, 1963 apud ZIMMERMAN, 1971). Foi também verificado que este pico apresenta uma maior sensibilização por radiação e aquecimento. Este procedimento foi denominado de pré-dose e consiste em um tratamento com doses de aproximadamente 10 Gy seguido de aquecimento a 500 °C (ZIMMERMAN, 1971).

Figura 10: Modelo de Zimmerman para a sensibilização do pico a 110 °C do quartzo.



Adaptado de ZIMMERMAN, 1971.

O modelo para descrever a sensibilização do pico a 110 °C foi inicialmente proposto por Zimmerman (1971), utilizando resultados de radioluminescência, emissão exoelétrica estimulada termicamente e TL. Os resultados indicaram que tanto a sensibilidade aumenta com o tratamento térmico como um efeito oposto pode ser obtido utilizando radiação ultravioleta (na faixa de 230-250 nm). A Figura 10 ilustra o modelo de Zimmerman.

Neste modelo há duas armadilhas de elétrons, sendo uma denominada T e correspondente ao pico a 110 °C, e outra denominada Z, mais profunda. Existem também duas armadilhas de buracos, L, atuando como centro de luminescência para a emissão a

110 °C, e outra R, que não possui luminescência. Durante a irradiação com alta dose (pré-dose), elétrons preenchem todas as armadilhas, mas T por possuir baixa profundidade (baixa energia de ativação) não permanece com a carga armadilhada. Considera-se que a probabilidade de armadilhamento do buraco em R é maior que em L e que a população de buracos em R seja proporcional à pré-dose, uma pequena irradiação com dose-teste coloca poucos elétrons em T e poucos buracos em L. Aquecendo além de 110 °C, são liberados elétrons e alguns centros de recombinação em L. Aumentando a temperatura além de 500 °C, há transferência de buraco de R para L (presumivelmente pela banda de valência), mas, segundo o modelo, elétrons no centro Z permanecem inalterados. Desta forma, um número significativo de buracos agora reside em L, e em uma nova leitura após uma dose-teste, os elétrons saídos de T recombinam com buracos em L. Uma sensibilização é observada. A aplicação da radiação UV é assumida como o efeito reverso, transferindo buracos de L para R. Neste caso, toda a sensibilização obtida com irradiação e aquecimento a 500 °C é removida.

Estudos posteriores ao de Zimmerman (1971), utilizando espectroscopia RPE, contribuíram para o melhor entendimento do defeito pontual que está envolvido no processo TL do pico a 110 °C. Os resultados sugerem que armadilhas de elétrons são centros $[GeO_4]^-$. O centro de recombinação, contudo, têm duas origens, o centro $[AlO_4]^0$ e o centro $[H_3O_4]^0$. Desta forma, elétrons liberados do centro $[GeO_4]^-$ recombinam em buracos armadilhados em centros $[AlO_4]^0$ e/ou $[H_3O_4]^0$ (YANG; MCKEEVER, 1990.). Um estudo mais recente, utilizando nove variedades de quartzo, mostrou que a intensidade do pico TL a 110 °C não apresenta relação com a concentração de Ge nas amostras (FARIAS; WATANABE; GUNDO RAO, 2009). Este trabalho sugeriu um modelo em que o pico a 110 °C está associado a defeitos intersticiais da vacância do oxigênio. Outro estudo mostrou que os centros E'_1 tem participação na sensibilização tanto do pico a 110 °C como de um pico próximo a 220 °C. Além disso, os autores atribuíram aos centros E'_1 a diminuição da sensibilidade induzida pela luz UV no modelo de Zimmerman (BENNY; GUNDO RAO; BHATT, 2002).

2.3.4.3 Sensibilização de picos acima de 200 °C

São escassos os relatos na literatura da sensibilização de outros picos TL do quartzo. A sensibilização do pico a 210 °C, de quartzo separado de areia, foi analisada para doses de sensibilização de 0,05 até 4 kGy (BENNY; BHATT, 1997). Como resultado, foi obtido um fator máximo de sensibilização do pico a 210 °C para um procedimento que envolvia

irradiação com 2,5 kGy seguido por um tratamento a 400 °C. Esse procedimento resultou em uma sensibilidade 35 vezes maior que a inicial. Embora o estudo tenha relatado a sensibilização deste pico mais estável, a relação da sensibilização com os defeitos induzidos pela radiação não foram sugeridos.

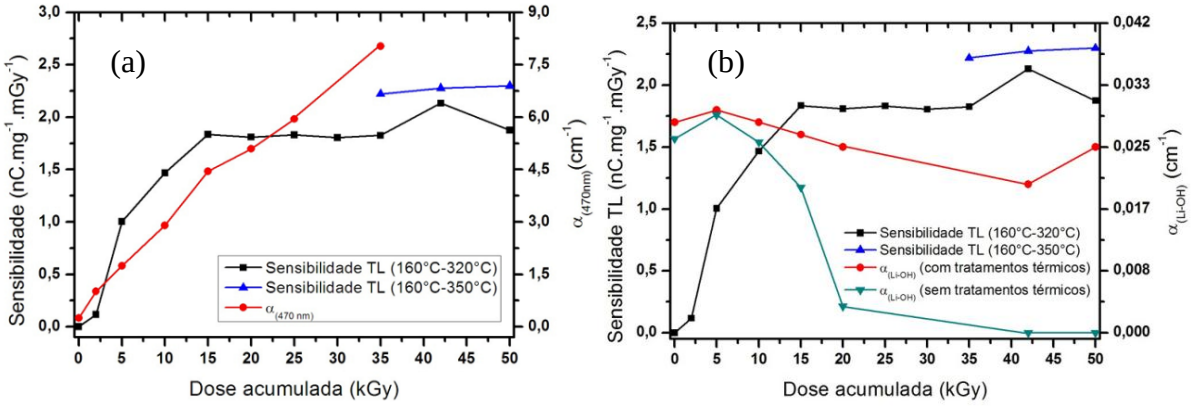
A sensibilização da resposta TL por tratamentos térmicos, também foi relatada. Um estudo mostrou que tratamentos entre 450 °C e 573 °C, promovem um aumento na concentração dos centros de recombinação e um aumento na sensibilidade da resposta TL na região próxima a 300 °C (DAVID, 1981 apud MCKEEVER, 1984, p.91). A resposta TL próxima a 300 °C foi relacionada ao defeito $[AlO_4]^0$ e o aumento na sensibilidade foi relacionado ao aumento da concentração deste tipo de defeito.

Estudos sobre a relação entre a sensibilização do quartzo com os defeitos pontuais na sua estrutura vêm sendo realizados por pesquisadores da Universidade Federal de Pernambuco (GUZZO et al., 2006; KHOURY et al., 2008, SOUZA, 2008; GUZZO et al., 2009; SOUZA et al., 2010). Guzzo et al. (2006) concluíram que apenas as razões das concentrações de impurezas Li/Al e Li/OH não esclarecem a natureza dos picos centrados em aproximadamente 100 °C e 230 °C. Este estudo despertou o interesse do grupo para estudar de forma mais detalhada os fenômenos relacionados à sensibilidade do quartzo. Em 2008, uma dissertação de mestrado apresentou um estudo sistemático da sensibilização do pico a 285 °C, induzido por tratamentos térmicos, por radiação e pela combinação de tratamentos térmicos com radiação em um cristal oriundo de Solonópole (CE) (SOUZA, 2008). Deste estudo foi possível concluir que o mecanismo de sensibilização deste pico deve-se principalmente à radiação gama (da ordem de kGy). Concluiu-se ainda que o procedimento de sensibilização que resulta na maior sensibilidade e estabilidade é utilizando um tratamento térmico a 500 °C seguido por irradiação de 25 kGy e três tratamentos térmicos a 400 °C por 1 hora. Além disso, a sensibilização foi atribuída ao aumento na concentração de centros de recombinação $[AlO_4]^0$. Dados de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS) que corroboram com esta hipótese são representados na Figura 11(a). Nesta figura pode se observar o comportamento da sensibilidade TL e do coeficiente de absorção referente ao centro $[AlO_4]^0$, para doses acumuladas. A sensibilização da região entre 160 e 320 °C ocorre até 15 kGy, a partir desta dose a sensibilidade permanece praticamente constante. Por outro lado, a absorção ótica a 470 nm, que está associada à presença do centro $[AlO_4]^0$, cresce mesmo após doses de 15 kGy. Este resultado sugeriu que a sensibilização está associada a um aumento da concentração de centros de recombinação. Por estes dados não foi possível explicar a estabilização da sensibilidade TL, visto que este centro de recombinação continuou

aumentando. Por esse motivo, a estabilização da sensibilidade TL foi associada à saturação de armadilhas eletrônicas (SOUZA, 2008).

Por outro lado, dados de espectroscopia IV, especificamente da banda referente ao centro $[Li\text{-}OH]^0$, apresentaram diferentes comportamentos com a dose acumulada, seguido ou não por tratamento térmico a 400 °C por 3h. A Figura 11(b) apresenta o comportamento da sensibilidade TL e dos coeficientes de absorção referentes ao centro Li-OH, com e sem tratamento térmico, para doses acumuladas. Observa-se que o tratamento térmico reconstitui o defeito $[Li\text{-}OH]^0$, ou seja, a irradiação dissocia o Li deste centro, mas o tratamento posterior faz com que o Li se difunda pela rede e reconstitua o defeito Li-OH. Esta restituição ocorre quase que por completo para doses acumuladas de até 15 kGy, a partir do qual a reconstituição do defeito $[Li\text{-}OH]^0$ passa a ser menor. O destino do Li^+ dissociado não é conhecido, mas esse deve estar se associando a outro centro. Como o íon Li é positivo este (ou sua associação com outro centro) é uma potencial armadilha de elétrons. Sendo assim, para doses acima de 15 kGy estas possíveis armadilhas eletrônicas associadas ao íon Li^+ estão sendo criadas, entretanto, a sensibilidade TL se estabiliza. Desta forma, estas possíveis armadilhas criadas podem estar competindo com as armadilhas responsáveis pelo pico a 300 °C. Assim, a estabilização da sensibilidade TL após 15 kGy foi sugerida como um aumento na concentração de armadilhas eletrônica competidoras, associado com o aumento da concentração de centros de recombinação (SOUZA, 2008).

Figura 11: Efeito da dose acumulada na sensibilização do quartzo de Solonópole (CE): (a) sensibilidade TL e coeficiente de absorção a 470 nm para diferentes doses acumuladas, (b) comportamento da sensibilidade TL e dos coeficientes de absorção do centro Li-OH (tratadas e não tratadas termicamente), para diferentes doses acumuladas.

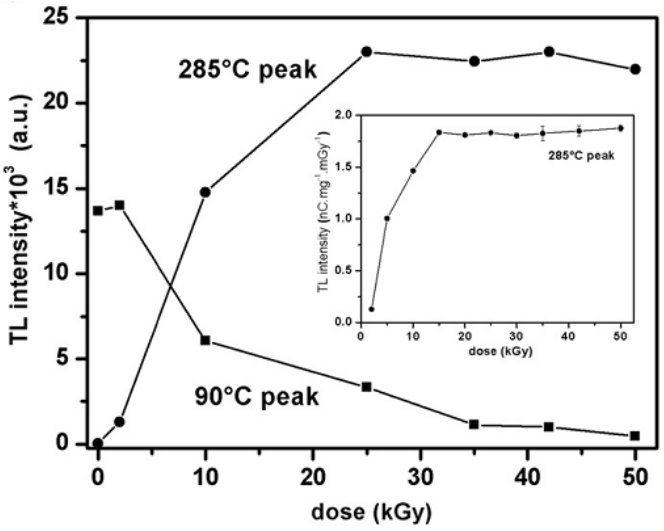


SOUZA, 2008.

Um estudo recente mostrou que a radiação gama (da ordem de kGy) além de tornar o pico a aproximadamente 300 °C mais sensível, torna o pico a 90 °C menos sensível, como apresentado na Figura 12, sugerindo uma competição entre as armadilhas (SOUZA et al., 2010). Como doses de radiação dessa ordem são suficientes para destruir armadilhas rasas, responsáveis pelo pico a 90 °C (SAWAKUCHI; OKUNO, 2004), foi concluído que o processo de sensibilização do pico a 285 °C ocorre pela destruição de armadilhas competidoras (SOUZA et al., 2010). Observou-se ainda que, realizando um tratamento térmico a 500 °C, em vez de a 400 °C, a sensibilidade da resposta TL deste pico diminuía 20 %. Desta forma, foi proposto que a sensibilização ocorre devido à saturação de armadilhas competidoras.

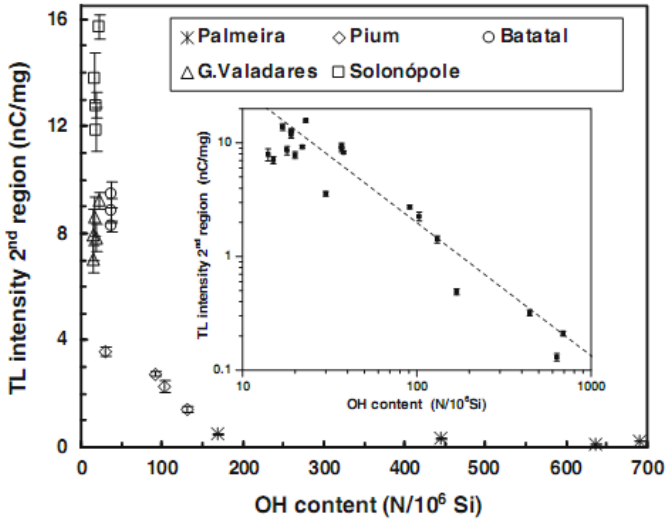
Os estudos anteriormente descritos sobre a sensibilização (SOUZA, 2008; SOUZA et al., 2010) utilizaram apenas quartzo procedentes de Solonópole – CE. Por outro lado, as características da resposta TL dependem dos defeitos pontuais e, consequentemente, das concentrações de impurezas. Desta forma, a sensibilização da resposta TL também apresenta relação com a concentração de impurezas. Guzzo et al. (2009) associaram as ocorrência e a sensibilização do pico TL a 300 °C, de quartzo de várias procedências, com concentrações de Al, Li, Na, K e OH. A Figura 13 apresenta a tendência entre a intensidade TL da região de 160 até 320 °C com a larga banda de absorção do OH. Como apresentado nesta figura, a intensidade TL diminui com o aumento na concentração de OH e ambas as propriedades estão relacionadas à origem dos quartzos.

Figura 12: Intensidade TL pela dose acumulada do pico a 90 °C e a 285 °C em função da dose de sensibilização em quartzo natural de Solonópole (CE).



SOUZA et al., 2010.

Figura 13: Dependência da intensidade TL do pico a 300 °C com a concentração de OH no quartzo natural de diferentes procedências.



GUZZO et al., 2009.

Além da resposta TL, Guzzo et al. (2009) observaram que a banda a 475 nm do espectro de absorção (associada ao centro $[AlO_4]^0$) também diminui com o aumento da concentração de OH. Neste mesmo estudo foi analisado a relação entre a intensidade TL do pico a 300 °C com as razões de Li/Al e Li/OH de amostras submetidas a radiação gama da ordem de 100 kGy. Observou-se que amostras com maiores razões de Li/Al e Li/OH apresentaram maior sensibilização da resposta TL.

Do exposto, conclui-se que a radiação da ordem de kGy destrói armadilhas competidoras rasas e satura armadilhas competidoras profundas. Além disso, a radiação cria centros luminescentes que atuam como centros recombinação $[AlO_4]^0$ do pico a ~300 °C. A condição para que ocorra a sensibilização deste pico é que a amostra possua baixa concentração de OH, ou que possua consideráveis razões de Li/Al e Li/OH. Alguns pontos ainda não estão claros, por exemplo, quais são as armadilhas eletrônicas e como estas estão relacionadas aos íons Li^+.

Uma forma de ampliar os conhecimentos dos processos envolvidos na sensibilização da resposta TL do quartzo é utilizar outras técnicas luminescentes. Na próxima seção será descrita a luminescência opticamente estimulada, que tem sido bastante explorada como uma técnica complementar à termoluminescência.

2.4 Luminescência Opticamente Estimulada

A luminescência opticamente estimulada (LOE) evoca conceitos semelhantes àqueles da termoluminescência. Na LOE, a energia de estimulação provem de fótons em vez de energia térmica; mas não se sabe se os mesmos centros de defeitos estão envolvidos em ambos os processos (MCKEEVER, 2001). Da mesma forma que a curva de intensidade TL depende dos parâmetros de medida, como do modo e da taxa de aquecimento, o sinal LOE está sujeito ao modo de estimulação.

Os principais modos de estimulação LOE são: (i) estimulação contínua, (ii) estimulação linearmente modulada e (iii) estimulação pulsada. Na estimulação contínua, a intensidade de luz é constante e a luminescência é medida durante a estimulação. Neste modo é necessária a utilização de filtros que absorvam a luz de estimulação. A intensidade LOE em função do tempo de estimulação é chamada de curva de decaimento LOE (BØTTER-JENSEN; DULLER, 1992). Por outro lado, no modo de estimulação linearmente modulado a intensidade de luz de estimulação aumenta linearmente. Neste modo a curva de intensidade LOE em função do tempo de estimulação apresenta a forma de um ou mais picos. Os primeiros picos estão associados às armadilhas mais sensíveis à luz de estimulação, não necessariamente as armadilhas mais rasas (menor energia de ativação) como na TL (BULUR, 1996). No modo de estimulação pulsado a intensidade da luz de estimulação ocorre em repetidos e curtos intervalos de tempo. A aquisição do sinal LOE ocorre entre os pulsos de estimulação, o que é conseguido com o auxílio de uma janela (*shutter*) no sistema de detecção. Assim, no modo pulsado não é necessária a utilização de filtros, pois a discriminação entre a luz de estimulação e a luminescência é obtida pela resolução temporal (MCKEEVER; AKSELROD; MARKEY, 1996).

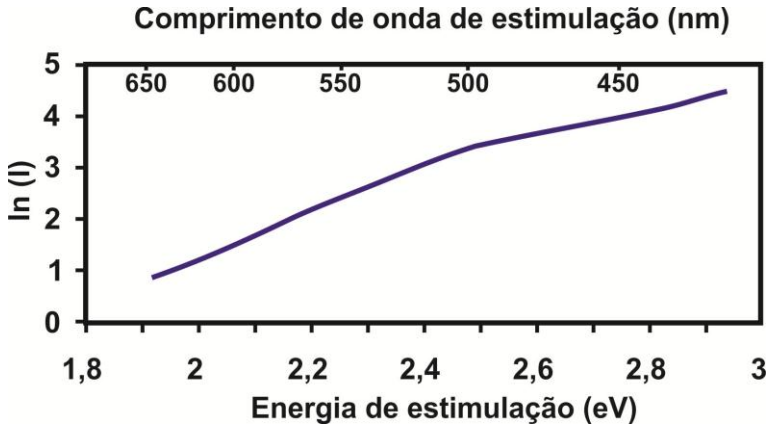
Como pôde ser observado no parágrafo anterior, o modo de estimulação influencia a forma do sinal LOE. Por outro lado, a intensidade deste sinal está diretamente associada ao comprimento de onda da luz utilizada na estimulação. Além disso, o aumento na eficiência da luminescência está sujeito ao conjunto: sistema de detecção (tubo fotomultiplicador e filtro) e comprimento de onda de emissão LOE. Desta forma, as duas próximas seções consideram a estimulação e a emissão LOE do quartzo. Na sequência são apresentados o sinal LOE e as mudanças na sensibilidade deste sinal. Finalizando, são descritas as correlações entre os sinais LOE e TL.

2.4.1 Estimulação LOE

Os primeiros trabalhos sobre LOE do quartzo utilizaram luz de estimulação com comprimentos de onda de $514{,}5\,nm$ provenientes de um laser de argônio. Com o desenvolvimento da técnica LOE outras fontes de estimulação foram utilizadas, tais como: LEDs IV (diodos emissores de luz no infravermelho) (HÜTT; JAEK; TCHONKA, 1988), lâmpadas incandescentes filtradas em larga banda (BØTTER-JENSEN; DULLER, 1992; BØTTER-JENSEN; MURRAY, 1999), LEDs verdes (GALLOWAY, 1993, 1994), LEDs azuis (BØTTER-JENSEN, 1997) e laser verde (DULLER et al., 1999). Uma revisão abrangente das várias fontes de estimulação foi apresentada por BØTTER-JENSEN et al. (2003).

A Figura 14 apresenta a curva de eficiência de estimulação do quartzo (BØTTER-JENSEN et al., 1994). Como pode ser observado, a eficiência de estimulação LOE aumenta com a energia da luz de estimulação. Esse comportamento foi observado em outros estudos (DITLEFSSEN; HUNTLE, 1994, KUHN et al., 2000), inclusive a descontinuidade observada entre 500 e $520\,nm$ (KUHN et al., 2000). Além disso, a baixa eficiência de estimulação foi confirmada para comprimentos de onda superiores a $690\,nm$ (SPOONER, 1994). Apesar do comportamento observado na maioria dos estudos, também foi relatada amostras de quartzo com boa eficiência de estimulação na faixa do IV (GODFREY-SMITH; CADA, 1996).

Figura 14: Espectro da eficiência de estimulação óptica em sedimentos de quartzo obtidos à temperatura ambiente. Dose: 8 Gy, em fonte de radiação β.



Adaptado de BØTTER-JENSEN et al., 1994.

Sabe-se que a temperatura em que as medidas LOE são realizadas é outro fator que influencia a eficiência de estimulação. Experimentos mostraram que o aumento da intensidade

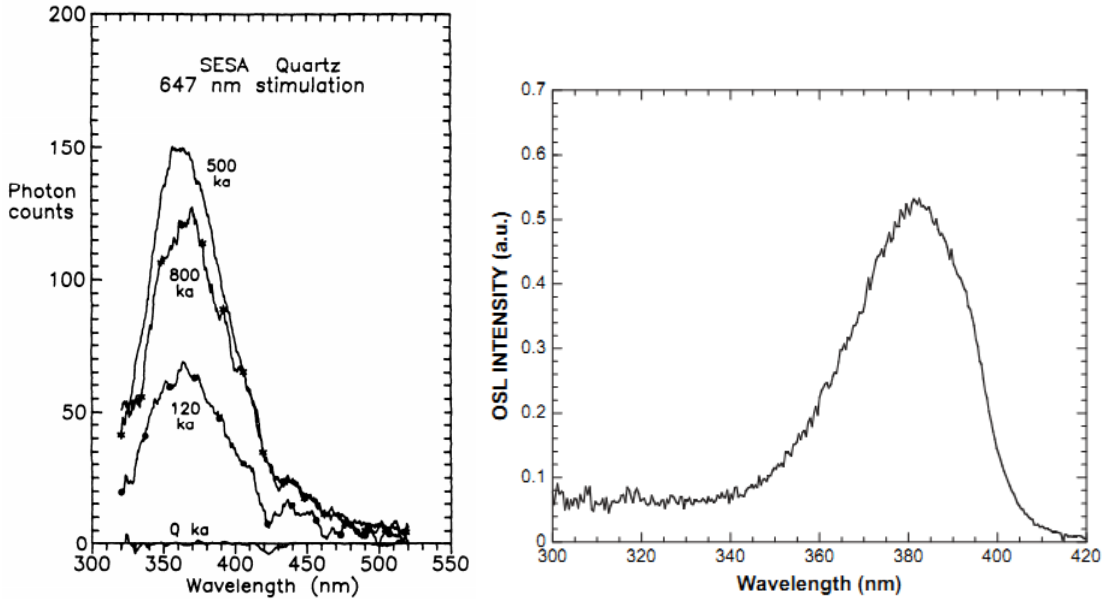
LOE com a temperatura de medida poderia estar associada à inatividade de armadilhas rasas (HÜTT et al., 1988, POOLTON et a., 1994, 1995, SPOONER, 1994). Assim, medidas termicamente assistidas diminuem a probabilidade de rearmadilhamento e de transições para armadilhas rasas (excitação) e contribuem para o aumento da intensidade LOE (MCKEEVER; CHEN, 1997). Desta forma, é possível realizar medidas LOE com comprimentos de onda inclusive na faixa do infravermelho para medidas termicamente assistidas (SPOONER, 1994, BAILEY et al., 1997).

2.4.2 Emissão LOE

A necessidade de conhecer o espectro de emissão LOE de determinado material se justifica pela escolha adequada do filtro óptico a ser utilizado na leitora. Esse filtro deve absorver a luz de estimulação e transmitir a luminescência durante a medida LOE. Especificamente para o quartzo particulado proveniente da Austrália, um estudo apresentou espectros de emissão LOE com bandas que ocorrem a aproximadamente $365\ nm$, como pode ser observado na Figura 15(a) (HUNTLEY et al. 1991). Estas medidas foram realizadas a temperatura ambiente usando como estimulação um laser de criptônio com comprimento de onda de $647\ nm$. Cada um dos quatro espectros apresentados na Figura 15(a) corresponde a uma idade geológica, que está representado pela unidade ka, i.e. 1000 anos. Assim, cada espectro corresponde a uma dose de radiação natural, o que explica as diferentes intensidades de emissão luminescente. Um estudo mais recente realizado em amostras de quartzo sintético apresentou espectro de emissão da LOE com intensidade máxima em $380\ nm$, como pode ser observado na Figura 15(b) (MARTINI; FASOLI; GALLI, 2009). Estas medidas foram realizadas a 125 °C em amostras que tinham sido pré-aquecidas a 220 °C. Além disso, a estimulação ocorreu por um conjunto de LEDs azuis, os quais emitem a $470\ nm$.

A divergência nos comprimentos de onda de emissão LOE do quartzo apresentada nos dois trabalhos anteriores não indica necessariamente a presença de mais de um centro de recombinação, visto a diferença entre as amostras e os parâmetros de leitura. Um estudo descrevendo o comportamento do comprimento de onda de emissão LOE do quartzo para diferentes condições de leituras ainda não foi realizado. Entretanto, sugere-se que a temperatura de medida possa modificar o espectro de emissão LOE (MARTINI; FASOLI; GALLI, 2009).

Figura 15: Espectros de emissão da LOE: (a) quartzo particulado com diferentes doses naturais, luz de estimulação 670 nm, (b) amostra de quartzo sintético, luz de estimulação 470nm.



(a) HUNTLEY et al., 1991 **(b) MARTINI; FASOLI; GALLI, 2009**

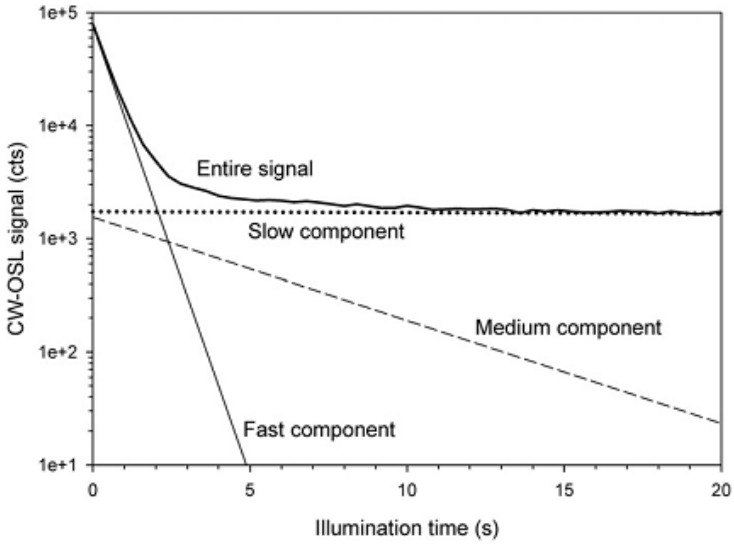
2.4.3 Sinal LOE

A forma convencional de apresentar a termoluminescência de um material é através da curva de intensidade TL *vs*. temperatura (*glow curve*). Similarmente, uma forma convencional de apresentar a LOE no modo de estimulação contínua de um material é através da intensidade LOE em função do tempo, ou simplesmente, curva de decaimento LOE. A linha sólida mais intensa da Figura 16 apresenta uma curva característica de decaimento, em escala semilogarítmica, obtida do quartzo particulado extraído de sedimentos da Austrália (PREUSER et al., 2009). Como pode ser observado, essa curva de decaimento LOE não descreve um decaimento exponencial simples, mas pode ser decomposta em componentes de decaimento exponencial simples. Na Figura 16, a linha sólida menos intensa, a linha tracejada e pontilhada representam as componentes rápida, média e lenta, respectivamente.

Além destas três componentes principais, recentemente uma componente ultra-rápida foi observada (JAIN et al., 2008). Também foram reportadas várias componentes lentas (BULUR et al., 2000; SINGARAYER; BAILEY, 2003; JAIN; MURRAY; BØTTER-JENSEN, 2003). Apesar da predominância da componente rápida na maioria das curvas de decaimento LOE do quartzo, as componentes variam de acordo com a procedência. Por exemplo, enquanto a componente rápida apresentada na Figura 16 tem decaimento completo em menos de 5 s, outros autores, utilizando medida similar, apresentaram completo

decaimento da componente rápida após 10 segundos de estimulação (WINTLE; MURRAY, 2006).

Figura 16: Curva de decaimento da LOE obtida de quartzo de sedimentos da Austrália



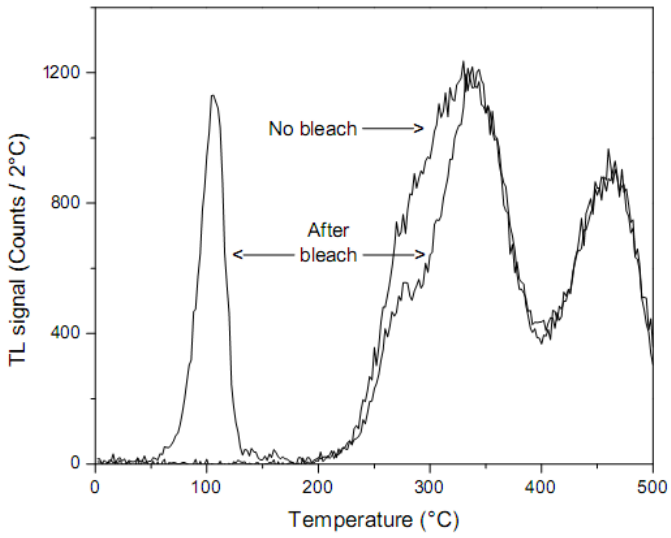
PREUSER et al., 2009.

A existência de mais de uma componente de decaimento pode ser explicada por três fatos: (i) existe mais de uma armadilha contribuindo para o sinal LOE, e cada armadilha possui uma probabilidade de liberação do portador de carga, resultando em diferentes taxas de decaimento; (ii) durante a estimulação LOE há um ou mais rearmadilhamento antes da recombinação luminescente (a etapa intermediária do rearmadilhamento resulta em uma componente de decaimento mais lenta); (iii) há disponibilidade limitada dos centros luminescentes, assim, durante a estimulação há uma diminuição na eficiência da luminescência o que resulta em decaimento LOE inicialmente mais rápido. Estas três possibilidades podem ocorrer simultaneamente no mesmo sistema.

Devido ao rearmadilhamento, as armadilhas rasas, como aquelas responsáveis pelo pico TL a 110 °C, desempenham importante papel no sinal LOE do quartzo (WINTLE; MURRAY, 1997; MURRAY; WINTLE, 1998). A transição de elétrons, induzida pela luz, de armadilhas profundas para armadilhas rasas é chamada de fototransferência. A Figura 17 apresenta duas curvas de intensidade TL em amostras irradiadas com a mesma dose e submetidas ao mesmo procedimento de pré-aquecimento. Entretanto, uma delas não foi exposta à luz, enquanto a outra foi exposta à luz de LEDs azuis. Como pode ser observado, a amostra que não foi exposta apresenta maior intensidade TL em torno de 300 °C e não apresenta o primeiro pico. Por outro lado, a amostra exposta apresenta um intenso pico TL a

100 °C e uma diminuição na área TL por volta de 300 °C. Este fato pode ser explicado pela transferência de elétrons das armadilhas responsáveis pelo pico a $325\,°C$ para armadilhas responsáveis pelo pico a $110\,°C$.

Figura 17: Efeito de fototransferência no quartzo durante a estimulação do sinal da LOE



VANDENBERGHE, 2004.

A transferência de carga que gera o pico TL fototransferido é uma das possíveis causas para a existência de mais de uma componente de decaimento LOE. No intuito de suprimir a contribuição desta transição de carga e, consequentemente, aumentar a eficiência luminescente nas medidas LOE, alguns autores sugeriram realizar tais medidas à temperatura de $100\,°C$ (WINTLE; MURRAY, 1997 e MURRAY; WINTLE 1998). Posteriormente, um estudo mostrou que medidas LOE a $125\,°C$ resultavam em aumento na intensidade do sinal (WINTLE; MURRAY, 2000).

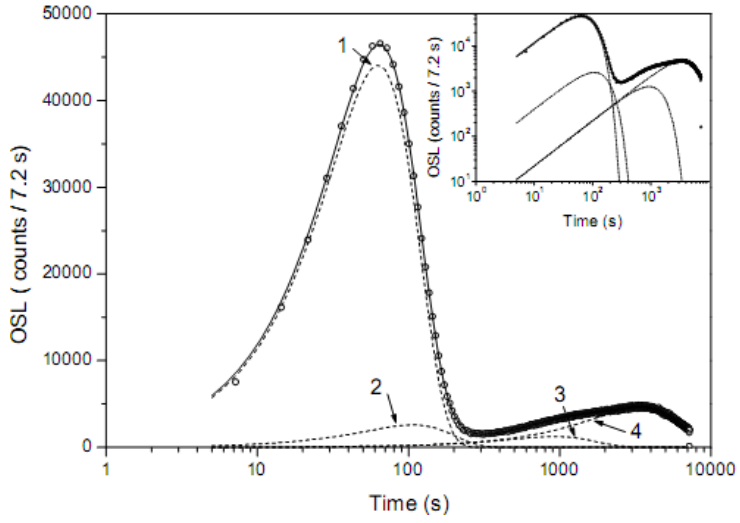
As medidas termicamente assistidas simplificam o sinal LOE, pois eliminam a contribuição das armadilhas rasas. Por outro lado, mesmo para medidas termicamente assistidas a 220 °C o sinal LOE possui mais de uma componente de decaimento (SMITH; RHODES, 1994). Esse comportamento sugeriu que o sinal LOE tem origem em mais de uma armadilha, cada uma com diferente suscetibilidade à estimulação óptica. Posteriormente, estudos relataram até sete componentes distintas para a curva de decaimento LOE do quartzo (JAIN; MURRAY; BØTTER-JENSEN, 2003; SINGARAYER; BAILEY, 2003). Entretanto, nem todas as componentes são observadas em todas as amostras investigadas.

A deconvolução das componentes do sinal LOE utilizando uma curva de decaimento não é simples. Essa dificuldade motivou o desenvolvimento da estimulação linearmente

modulada, que permite a discriminação das várias componentes (BULUR, 1996). Nesta técnica de leitura, as componentes mais sensíveis são medidas antes que as componentes menos sensíveis, sendo estas últimas somente observadas quando estimuladas com maior intensidade de luz. Desta forma, as diferentes componentes são separadas em função do tempo e a curva apresenta picos, em vez de decaimentos exponenciais. Assim, cada pico corresponde a uma componente diferente da mesma forma que a curva de intensidade TL, onde a luminescência é obtida com o aumento linear da temperatura. Esse modo de estimulação tem sido usado em muitos estudos sobre a LOE do quartzo, especificamente para a caracterização das componentes (SCHILLES et al., 2001; JAIN; MURRAY; BØTTER-JENSEN, 2003; SINGARAYER; BAILEY, 2003). A Figura 18 ilustra a presença de diferentes componentes do sinal LOE do quartzo. Esta curva foi obtida de grãos de quartzo extraídos de amostra de areia da Holanda. Nesta figura são identificadas quarto componentes distintas: pico 1, componente rápida; pico 2, componente média e outros dois picos que são duas componentes lentas.

As medidas LOE linearmente modulada são demoradas, quando comparadas às medidas com intensidade de estimulação constante. Um estudo sugeriu uma aproximação onde a curva de decaimento pode ser matematicamente convertida na curva linearmente modulada (BULUR, 2000). Além da vantagem de leitura em menor tempo, há a vantagem de melhor estabilidade na potência de estimulação pelo tempo. O sinal convertido é chamado de LOE pseudo linearmente modulada (*pseud-LM-OSL*). Estas curvas são consideradas confiáveis para a separação das componentes rápidas e médias.

Figura 18: Intensidade da LOE linearmente modulada de quartzo extraído de areia da Holanda



VANDENBERGHE, 2004.

2.4.4 Sensibilização do sinal LOE

Amostras de quartzo de diferentes procedências apresentam grande variedade na intensidade do sinal LOE. Por exemplo, um estudo mostrou que a sensibilidade LOE de treze amostras de quartzo provenientes de rochas dos Alpes da Nova Zelândia foi aproximadamente 300 vezes menor que quartzo particulado da Nigéria (GUMNIOR; PREUSSER, 2007). Além disso, há relatos de amostras da mesma procedência com diferentes intensidades no sinal LOE (PREUSSER et al., 2009). Esta característica motivou pesquisas na área de datação por método de doses regenerativas utilizando alíquota única (*SAR, Single Aliquot Regenerative*) (MURRAY; WINTLE, 1999).

A reutilização de uma alíquota nas medidas LOE exige um procedimento de apagamento do sinal LOE residual; esse procedimento comumente utiliza luz e é chamado de *bleaching*, o qual será chamado neste trabalho de apagamento. Assim, a função do apagamento é esvaziar os portadores de carga armadilhados responsáveis pelo sinal LOE, retomando uma condição similar aquela antes de irradiar. Entretanto, observou-se que a utilização do procedimento de apagamento do sinal LOE afetava a sua sensibilidade. Assim, amostras submetidas ao procedimento de apagamento passavam a apresentar sinal LOE mais baixo (WINTLE; MURRAY, 1999). Além da exposição à luz, observou-se que aquecimentos também eram responsáveis pela mudança na sensibilidade do sinal LOE. Desta forma, para a utilização de uma alíquota única foi preciso criar um fator de correção para a mudança na sensibilidade do sinal LOE. Este fator de correção é obtido depois do monitoramento da sensibilidade do sinal LOE para procedimentos de apagamento e aquecimento.

Para exemplificar as mudanças na sensibilidade do sinal LOE promovidas por exposição à luz e/ou aquecimentos pode ser citado um estudo com um grão de quartzo de um depósito no Chile onde a sensibilidade do sinal LOE aumentou 28 vezes utilizando poucos ciclos de reutilização (DULLER, 2006). Por outro lado, partículas de quartzo provenientes de montanhas na Polônia tiveram a componente rápida do sinal da LOE sensibilizada após um aquecimento a 500 °C. Outro procedimento que sensibilizou a componente rápida foi os repetidos apagamentos óticos (MOSKA; MURRAY, 2006). Neste estudo, a sensibilização máxima foi obtida após 15 ciclos de apagamento e resultou em aumento na sensibilidade em 30 vezes. Este estudo ainda mostrou que os acontecimento geológicos estão diretamente ligado a sensibilidade da componente rápida do sinal LOE do quartzo.

2.4.5 Correlação entre os sinais LOE e TL

A relação entre o pico TL a 110 °C e a resposta LOE do quartzo foi estudada por vários autores (AITKEN; SMITH, 1988, STONEHAM; STOKES, 1991, WINTLE; MURRAY, 1997). Uma forma proposta de relacionar estes dois sinais luminescentes foi através do monitoramento da mudança na sensibilidade de ambos os sinais pela dose, onde foi observado que apesar da mudança ocorrer em ambos os sinais luminescentes, essas mudanças ocorriam em doses distintas (STONEHAM; STOKES, 1991). Para relacionar a resposta TL do pico a 110 °C e a resposta LOE do quartzo também foi monitorada a mudança na sensibilidade de ambos os sinais após procedimentos de pré-aquecimento (WINTLE; MURRAY, 1998). Os resultados encontrados demonstraram linearidade da relação entre a resposta TL (110 °C) e a resposta LOE. A análise da mudança na sensibilidade no pico TL a 110 °C e no sinal LOE está estabelecida de tal forma, que vários trabalhos sugerem a utilização da sensibilização do pico TL a 110 °C para corrigir as mudanças na sensibilidade do sinal LOE, promovidas pela irradiação no laboratório e por pré-aquecimentos (WINTLE; MURRAY, 1998, MURRAY; ROBERTS, 1998, MURRAY; MEJDAHL 1999). Além da mudança na sensibilidade, o pico TL a 110 °C e o sinal LOE apresentam similaridade no espectro de emissão, ambos emitem a aproximadamente 365 nm (HUNTLEY et al., 1991).

A emissão TL dos picos a temperatura acima de 150 °C ocorrem em comprimentos de onda maiores que 365 nm (FRANKLIN, 1995). Assim, a emissão TL dos picos acima de 150 °C e a emissão LOE não são as mesmas. Entretanto, o comportamento do sinal LOE e dos picos TL a 325, 375 e 480 °C se mostraram similares quando foram analisados em amostras de quartzo expostas à luz com diferentes comprimentos de onda e energia superficial de iluminação ($J.m^{-2}$) (SPOONER, 1994).

Um estudo investigou a relação existente entre o pico TL a 325 °C e o sinal LOE utilizando amostras de quartzo de nove origens diferentes, irradiadas naturalmente e no laboratório (KITIS et al., 2010). Neste trabalho foi observado que a eficiência de esvaziamento das armadilhas eletrônicas por luz azul varia fortemente entre as amostras analisadas. Entretanto, em vários casos o esvaziamento das armadilhas eletrônicas responsáveis pelo pico TL a 325 °C foi predominante para a exposição à luz azul. Os autores concluíram que não há uma relação específica da componente rápida do sinal LOE com as armadilhas eletrônicas do pico TL. Em vez disso, a componente rápida deve estar relacionada com todas as armadilhas eletrônicas responsáveis pelos picos TL de 150 a 400 °C. Além disso, concluiu-se que apenas parte dos elétrons das armadilhas responsáveis pelo pico a

325 °C contribuem com a componente rápida, tendo visto que esse pico TL reduz de 10 a 20 % do seu sinal total para um tempo de exposição em que a componente rápida é completamente zerada.

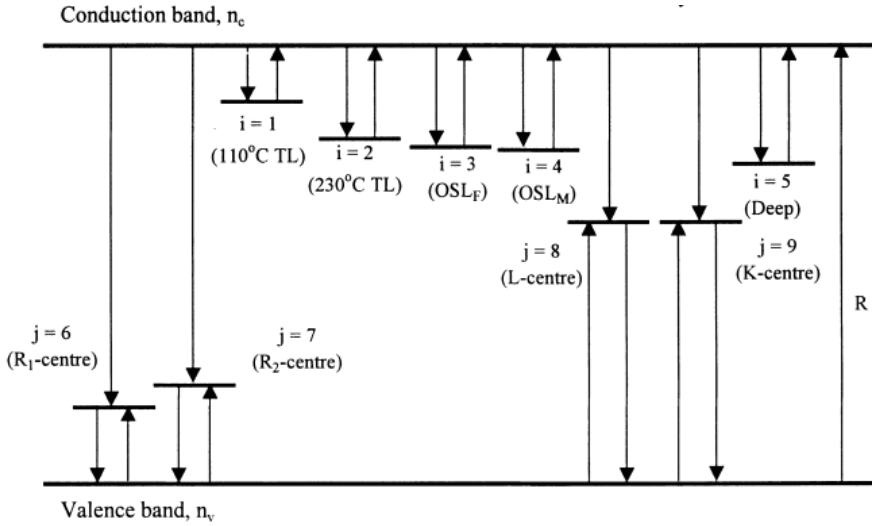
2.5 Modelos luminescentes

Nessa seção são descritos dois modelos que explicam vários fenômenos luminescentes observados no quartzo. Inicialmente é apresentado o primeiro modelo geral para luminescência do quartzo, proposto por Bailey (2001) que utilizou um modelo de bandas de energia com nove sub-níveis. Em seguida é apresentado um modelo que utiliza processos iônicos e eletrônicos para explicar a luminescência do quartzo, proposto por Itoh et al. (2002).

2.5.1 Modelo geral utilizando bandas de energias

O modelo luminescente proposto por Bailey (2001) utiliza o modelo de bandas, com nove sub-níveis de energia, sendo cinco armadilhas eletrônicas e quatro centros de recombinação, como representado na Figura 19. As armadilhas eletrônicas estão representadas pela letra *i* e os centros de recombinação pela letra *j*. Nesta figura, as transições de carga permitidas estão representadas por setas.

Figura 19: Diagrama do modelo geral de bandas para a luminescência do quartzo.



adaptado de BAILEY, 2001.

As armadilhas 1 e 2 são responsáveis pelos picos TL a 110 e 230 °C, respectivamente. As armadilhas 3 e 4, são responsáveis pelas componentes rápida e média do sinal LOE, respectivamente. A armadilha 5 atua como armadilha competidora, que não é ativada termicamente e não possui sinal luminescente associado. Os centros de recombinação 6 e 7 são centros termicamente instáveis e não-luminescentes. O centro 8 é um centro luminescente, enquanto o 9 é um centro não-luminescente, chamado *killer center*. Os parâmetros numéricos que caracterizam cada um destes centros estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros dos centros do modelo proposto (adaptado de BAILEY, 2001).

Levels	Parameters						
	N_i (cm^{-3})	E_i (eV)	s_i (s^{-1})	A_i (s^{-1})	B_i (s^{-1})	θ_{0i} (s^{-1})	E_i^{th} (eV)
1 (110°C TL)	1.5e7	0.97	5e12	1e − 8	–	0.75	0.1
2 (230°C TL)	1e7	1.55	5e14	1e − 8	–	–	–
3 (OSL_F)	1e9	1.7	5e13	1e − 9	–	6	0.1
4 (OSL_M)	2.5e8	1.72	5e14	5e − 10	–	4.5	0.13
5 (Deep)	5e10	2	1e10	1e − 10	–	–	–
6 (R_1-centre)	3e8	1.43	5e13	5e − 7	5e − 9	–	–
7 (R_2-centre)	1e10	1.75	5e14	1e − 9	5e − 10	–	–
8 (L-centre)	1e11	5	1e13	1e − 9	1e − 10	–	–
9 (K-centre)	5e9	5	1e13	1e − 10	1e − 10	–	–

* N_i concentração de armadilhas eletrônicas; E_i energia de ativação; s_i fator de frequência; A_i probabilidade de transição de um elétron da banda de condução para a armadilha i; B_i probabilidade de transição de um buraco da banda de valência para um elétron armadilhado em i; θ_{0i} constante de foto-ejeção (*foto-eviction constant*) e E_i^{th} energia de assistência térmica.

Os valores dos parâmetros da Tabela 2 foram selecionados de acordo com a experiência do autor. Posteriormente, os valores foram refinados utilizando um método interativo entre os resultados simulados e os obtidos experimentalmente. Ao final, estes valores foram adequados para a simulação de uma variedade de fenômenos luminescentes, mantendo a concordância com os resultados experimentais.

Os fenômenos luminescentes simulados utilizando esse modelo foram: (i) as respostas TL e LOE em função da dose; (ii) o efeito da foto-transferência; (iii) a dessensibilização óptica; (iv) a variação da taxa de foto-ejeção com o aquecimento e com a potência de iluminação e (v) a mudança na sensibilidade do pico a 110 °C e do sinal LOE. Os resultados de cada uma destas etapas serão brevemente descritos a seguir:

i. Os resultados da resposta LOE em função da dose indicaram que há maiores concentrações dos centros de recombinação luminescentes, comparado às armadilhas

eletrônicas. Isso sugere que o aumento da sensibilidade dos sinais TL e LOE é devido ao aumento da concentração de elétrons disponíveis;

ii. Os resultados obtidos para simulações do efeito da foto-transferência tornaram mais claro a transição de carga entre as armadilhas eletrônicas. Já havia sido observado que o efeito da foto-transferência ocorria apenas para armadilhas eletrônicas (do sinal LOE) próximas à saturação (BAILEY, 1998 apud BAILEY, 2001). Assim, para a descrição deste modelo a eficiência da foto-transferência foi utilizada para estimar o quanto as armadilhas responsáveis pelo sinal LOE estavam próximas da saturação. Partindo dos resultados obtidos, o presente modelo considerou que as armadilhas LOE não estavam próximas da saturação. Além da foto-transferência, o mecanismo de transição de carga entre as armadilhas eletrônicas foi analisado, assim como os resultados da dependência do sinal LOE com o zeramento (*bleaching*);

iii. A dessensibilização luminescente induzida por luz foi simulada e os seus resultados indicaram que os parâmetros descritos para os centros de buracos armadilhados foram apropriados. Além disso, foi possível estimar que a concentração de carga foto-removida é significantemente menor que a concentração de armadilhas eletrônicas. O resultado corroborou que existem mais centros de recombinação que armadilhas eletrônicas;

iv. A variação da taxa de foto-remoção em função do aquecimento e da potência de iluminação foi simulada. Os resultados mostram que os parâmetros θ_{0i} (s^{-1}), E_i^{th} (eV) e a eficiência de recombinação luminescente ($\eta(T)$) foram adequados;

v. As mudanças na sensibilidade foram observadas para o pico a 110 °C e para o sinal LOE em função da irradiação e tratamentos térmicos pós-irradiação. O fenômeno da pré-dose foi explicado fazendo algumas implementações ao modelo de Zimmerman. A principal mudança foi a incorporação de outro centro de recombinação não-luminescente (R_2). A presença deste centro auxiliou a explicação do efeito de *quenching* de dose (diminuição do sinal devido à competição). Além disso, como as mudanças na sensibilidade ocorreram tanto para o sinal TL a 110 °C quanto para o sinal LOE, foi possível sugerir que ambas as respostas (TL e LOE) estavam associadas aos mesmos centros. A explicação para mudanças na sensibilidade de picos TL a temperaturas mais altas não foi incluída neste modelo. Entretanto, foi sugerida a adição de um terceiro centro não-luminescente (R_3) para explicar a sensibilização por temperatura nestes picos. Ainda foram realizadas simulações da radioluminescência que concordaram com os resultados obtidos por Zimmerman.

A proposição do primeiro modelo geral para a luminescência do quartzo abriu precedente para trabalhos que objetivaram sua implementação, ampliação e aprimoramento. Um modelo propôs a incorporação de mais dois sub-níveis de armadilhas eletrônicas responsáveis pelas componentes lentas do sinal LOE (BAILEY, 2004).

No modelo proposto por Bailey (2004) o algoritmo de Runge-Kutta foi substituído por uma solução Stiff, que oferece aumento na velocidade e na precisão dos cálculos. Utilizando esse método foi possível simular com precisão 50 milhões de anos em 2 segundos (assumindo uma taxa de *1 mGy/a*). O aumento na velocidade possibilitou investigações, como: simulações mais realísticas utilizando taxas de dose ambiental e capacidade de executar variações múltiplas no modelo padrão para avaliar a sensibilidade dos vários parâmetros do modelo. Partindo dos resultados numéricos e empíricos foi sugerido que o efeito da taxa de dose no quartzo pode causar superestimação da dose absorvida (e assim, na estimativa da idade) que se torna significante em paleodoses maiores que ~40 Gy.

Outro modelo luminescente sugere implementações aos modelos anteriormente descritos (ADAMIEC et al., 2006). Neste caso a implementação se dá na metodologia para a determinação dos valores dos parâmetros numéricos simulados. Estes parâmetros são definidos utilizando um algoritmo genético, que é um método de otimização baseado no princípio da evolução biológica. Com esse modelo numérico foi possível reproduzir adequadamente algumas mudanças na sensibilidade do quartzo.

2.5.2 Modelo de pares de defeitos

Itoh et al. (2002) propuseram um modelo baseado em um conceito diferente dos modelos citados na seção anterior. Neste caso não são realizadas simulações numéricas. O modelo propõe uma série de processos iônicos e eletrônicos para explicar a luminescência do quartzo. Por exemplo, uma característica essencial para este modelo é assumir que a energia que dá origem à luminescência (térmica ou óptica) é absorvida por pares de defeitos e não por buracos e elétrons armadilhados. Segundo esse modelo, os fenômenos da pré-dose e da sensibilização por tratamento térmico são explicados por mudanças nas concentrações dos centros de defeitos precursores aos responsáveis pela luminescência. A seguir são resumidos os principais processos descritos por esse modelo.

Para o pico TL a 325 °C, a radiação ionizante dissocia o centro $[AlO_4/M^+]^0$, pela remoção do íon alcalino, da seguinte forma:

$$[AlO_4/M^+]^0 \rightarrow [AlO_4]^- + M^+$$

Os íons alcalinos são móveis e são armadilhados por vários defeitos D_i. Assim, depois da irradiação ocorre a reação:

$$M^+ + D_i \rightarrow [D_i/M^+]^+$$

Desta forma, parte da energia é absorvida pela amostra devido a exposição à radiação, nos centros $[AlO_4]^-$ e $[D_i/M^+]^+$. Mas, o número de centros produzidos é inferior a produção de elétron e buracos. O centro $[AlO_4]^-$ é uma armadilha de buraco e o centro $[AlO_4]^0$ é uma armadilha de elétron. Neste modelo, foi considerado que inicialmente a concentração do centro $[AlO_4]^-$ é maior que o centro $[AlO_4]^0$.

O defeito responsável pelo pico TL a 325 °C, onde o íon alcalino se estabiliza, foi nomeado X. O autor atribui esse defeito a um possível átomo de Ti, por contribuir com o sinal LOE. A recombinação de M^+ liberado de $[X/M^+]^+$ com $[AlO_4]^-$ emite parte da energia absorvida na forma de fótons a $420\ nm$. Isto significa que o pico TL a 325 °C resulta das reações:

$$[X/M^+]^+ \rightarrow M^+ + X$$
$$[AlO_4]^- + M^+ \rightarrow [AlO_4/M^+]^0 + fótons\ (420\ nm)$$

A energia de ativação e o fator pre-exponencial para a dissociação térmica do centro $[X/M^+]^+$ foi de 1,69 eV e 10^{14} s^{-1}, respectivamente. A intensidade deste pico é proporcional à concentração dos pares de defeitos $[AlO_4]^-$ e $[X/M^+]^+$ produzidos pela irradiação.

As armadilhas e centros de recombinação envolvidos no sinal LOE e no pico TL a 325 °C podem ser as mesmas. No entanto, os espectros de emissão são consideravelmente diferentes. O modelo de Itoh et al. (2002) sugere que esta diferença se deve à natureza das cargas transferidas das armadilhas para os centros de recombinação, para cada caso: as cargas responsáveis pelo sinal LOE são os buracos e, para o pico TL a 325 °C, são os íons M^+.

Assim, a LOE a temperatura ambiente é induzida por:

$$[X/M^{+}]^{+} \rightarrow [X/M^{+}]^{0} + h^{+}$$
$$[AlO_4]^{-} + h^{+} \rightarrow [AlO_4]^{0} + fótons\ (365\ nm)$$

O resultado da emissão LOE não é o mesmo daquele para o pico TL a 325 °C. O sinal LOE resulta em $[AlO_4]^0$, e isso leva a termoluminescência fototransferida (PTTL), considerando que o resultado TL resulta em $[AlO_4/M^+]^0$ e elimina a energia restante. A intensidade do sinal LOE é proporcional a concentração dos pares de defeitos $[AlO_4]^-$ e $[X/M^+]^+$. Este modelo sugere que os portadores de carga no sinal LOE são os buracos. Existem duas razões para isso: (i) os íons alcalinos (positivamente carregados) se estabilizam fracamente nos defeitos $[X/M^+]^+$ e apenas buracos podem ser liberados por fótons de energia relativamente baixas; (ii) fótons com uma energia da ordem de 3,8 eV (365 nm) são gerados apenas quando buracos são armadilhados nos centros $[AlO_4]^-$.

A intensidade do pico a 110 °C é aumentada pela estimulação LOE, e por isso, é considerado que o sinal TL seja produzido pela seguinte reação:

$$[X/M^{+}]^{0} \rightarrow [X/M^{+}]^{+} + e$$
$$[AlO_4]^{0} + e \rightarrow [AlO_4]^{-} + fótons\ (380\ nm)$$

onde *e* é o elétron. A intensidade do sinal a 110 °C é proporcional a concentração dos pares de defeitos $[AlO_4]^0$ e $[X/M^+]^0$. A radiação em laboratório produz primeiramente os pares de defeitos $[AlO_4]^-$ e $[X/M^+]^+$, mas estes são parcialmente convertidos nos pares $[AlO_4]^0$ e $[X/M^+]^0$ devido a redistribuição de carga. Assim, as intensidades dos sinais a TL a 110 °C e LOE devem ser proporcionais quando excitados por radiação em laboratórios.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo apresenta os procedimentos de preparação de amostras e as metodologias utilizadas no estudo do sinal luminescente do quartzo submetido ao processo de sensibilização. Especificamente expõe os materiais e métodos utilizados para avaliar a estabilidade óptica e térmica do sinal luminescente e apresenta a metodologia para as mudanças na sensibilidade luminescente induzidas pela radiação gama, por meio de tratamentos térmicos e pela exposição à luz.

Inicialmente foram preparadas amostras retangulares a partir de cristais oriundos de três depósitos distintos. Utilizando um dos cristais foi feito o estudo do sinal luminescente por meio do métodos da forma do pico (*peak shape method*) e das subidas iniciais (*repeated initial rise method*) para determinar a cinética do pico TL sensibilizado. Utilizando outros dois cristais, os parâmetros das curvas LOE foram obtidos das curvas de decaimento LOE e das curvas de intensidade no modo linearmente modulado (LOE-LM). A estabilidade óptica do sinal TL foi avaliada comparando as medidas TL realizadas após medida LOE-LM com medidas TL realizadas sem prévia exposição à luz. Por sua vez, a estabilidade térmica dos sinais TL e LOE foi avaliada realizando tratamentos térmicos antes das medidas. Por fim, foi descrita a metodologia utilizada para promover a mudança na sensibilidade luminescente induzida pela radiação gama, por tratamentos térmicos e por exposição à luz. Os centros de defeitos monitorados por espectroscopia no infravermelho (IV), no ultravioleta-visível (UV-Vis) e por espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram avaliados em conjunto com as mudanças induzidas por tratamentos térmicos na sensibilidade TL.

3.1 Preparação das amostras

Nesse trabalho foram utilizados dois cristais de quartzo natural procedentes de Solonópole, município do estado do Ceará. Um desses cristais é oriundo da Mina dos Tonhos e nesse trabalho foi chamado MT. A preparação das amostras desse cristal já foi descrita em trabalho anterior (SOUZA, 2008). O outro cristal de quartzo é procedente da Mina dos Cavalos e pode ser visto na Figura 20(a). Esse cristal de quartzo foi chamado de MC. A morfologia externa do cristal MC era semi-édrica, com duas prováveis faces naturais e com fraturas conchoidais provocadas pelo processo de extração. Esse cristal apresentava regiões opacas e hialinas transparentes e massa de 583,00 g. Depois de lavado com água e detergente,

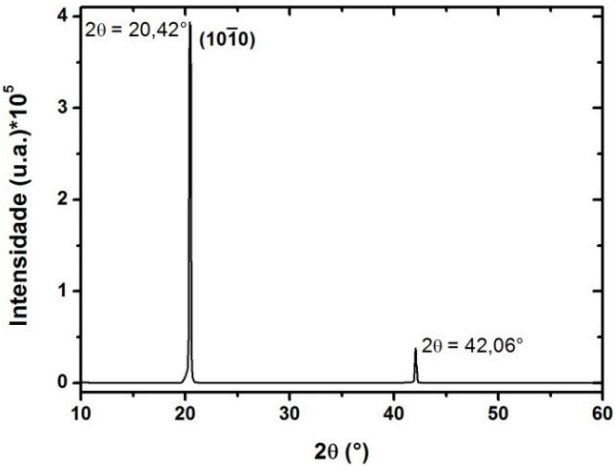
esse cristal foi colocado em um recipiente com água e ácido nítrico (HNO_3), em porções iguais, por um período de doze horas, a fim de remover incrustações superficiais. O terceiro cristal de quartzo natural utilizado nesse trabalho foi procedente de Pouso Alegre (MG) e está apresentado na Figura 20(b). Trata-se de cristal subédrico de quartzo hialino (ápice) a translúcido (base) com faces cristalinas de fácil reconhecimento O cristal PA possuía massa de 236,24 g. O processo de limpeza desse cristal se deu com água e detergente.

Figura 20: Cristais de quartzo natural utilizados na preparação de amostras.

(a) MC (Solonópole, CE) (b) PA (Pouso Alegre, MG)

Utilizando uma serra de disco diamantado, foi retirada uma lâmina paralela a uma das faces aparentemente natural do cristal MC. A Figura 21 apresenta o difratograma de raios X obtido dessa lâmina. Como pode ser observado, um intenso pico ocorre na posição $2\theta = 20{,}42°$ e outro pico com intensidade aproximadamente 8 vezes menor na posição $2\theta = 42{,}06°$.

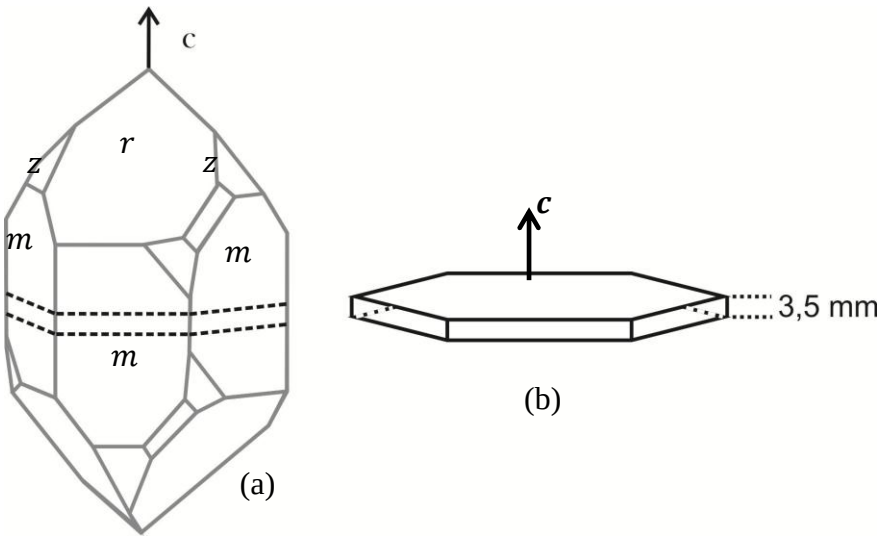
Figura 21: Difratograma de raios X da lâmina de quartzo do cristal MC.



O pico mais intenso representa o plano cristalográfico $(10\bar{1}0)$ e o pico de baixa intensidade observado a $2\theta = 42{,}06°$ representa o plano $(20\bar{2}0)$ (PUTNIS, 1992). Assim, foi confirmado que esta lâmina é paralela à face m. Outras 5 lâminas foram retiradas todas paralelas à face m. Utilizando a mesma serra, foram retiradas 5 lâminas perpendiculares à direção cristalográfica [0001] ou eixo cristalográfico $\boldsymbol{c}$ do cristal PA.

A Figura 22(a) representa as faces naturais do quartzo, e as linhas pontilhadas indicam os cortes perpendiculares à direção cristalográfica [0001], realizados no cristal PA. A espessura das lâminas retiradas de ambos os cristais foi de aproximadamente $3{,}5\ mm$, e a representação das lâminas retiradas do cristal PA podem ser vistas na Figura 22(b).

Figura 22: Representação das faces naturais e do corte perpendicular ao eixo *c* para obtenção de lâminas do cristal PA.

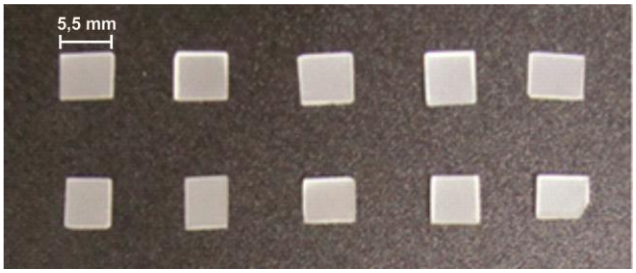


As lâminas passaram por processo de lapidação com abrasivos de Al_2O_3, com granulometrias decrescentes de 75 até 6 μm. Estas lâminas foram lapidadas manualmente em placas de vidro e chegaram ao final da lapidação com 1 mm de espessura. Na sequência, estas lâminas foram cortadas em pequenas plaquetas, resultando em amostras com dimensões de aproximadamente $5{,}5 \times 5{,}5 \times 1\ mm$. Estas amostras foram utilizadas para medidas TL e LOE.

As amostras usadas nas análises de espectroscopia IV e UV-Vis foram extraídas de outras duas lâminas de cada cristal. Além da lapidação descrita anteriormente, esta lâminas foram bipolidas opticamente com suspensão de Al_2O_3 de 1 μm sobre um disco de feltro. Estas lâminas foram cortadas em plaquetas e ao final da lapidação passaram a ter dimensões de aproximadamente $10 \times 10 \times 2\ mm$.

Todas as amostras preparadas foram limpas por ultrassom em banho de acetona durante 15 minutos. Na sequência, as massas das amostras foram medidas em uma balança analítica, com resolução de $0{,}0001\ g$. Ao todo foram preparadas 30 amostras de cada procedência. Para as medidas da espectroscopia IV e UV-Vis foram preparadas duas amostras. A Figura 23 apresenta algumas amostras preparadas para medidas TL e LOE. A massa média dessas amostras foi de $71{,}7 \pm 7{,}2\ mg$.

Figura 23: Amostras monocristalinas características utilizadas para medidas TL e LOE.



Além de amostras monocristalinas, foram preparadas amostras particuladas com granulometria entre 75 e $150\ \mu m$. Essa faixa granulométrica foi escolhida pois se mostrou adequada em um trabalho anterior com amostras particuladas do cristal MT (CARVALHO-JUNIOR, A., 2010). A cominuição foi manualmente realizada com um almofariz e pistilo de ágata. Foram preparadas aproximadamente 10 g de cada procedência. O material particulado foi utilizado para medidas TL, LOE e espectroscopia RPE. Toda a etapa de preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE (LTM-UFPE).

3.2 Sensibilização e medidas termoluminescentes

Após a pesagem, as amostras utilizadas para medidas TL e LOE foram separadas em três lotes, com dez amostras cada. Um lote de cada procedência foi retirado para servir de referência ou testemunho. Os outros dois lotes foram utilizados no procedimento de sensibilização da resposta luminescente, conforme descritos nessa seção.

3.2.1 Procedimento de sensibilização da resposta luminescente

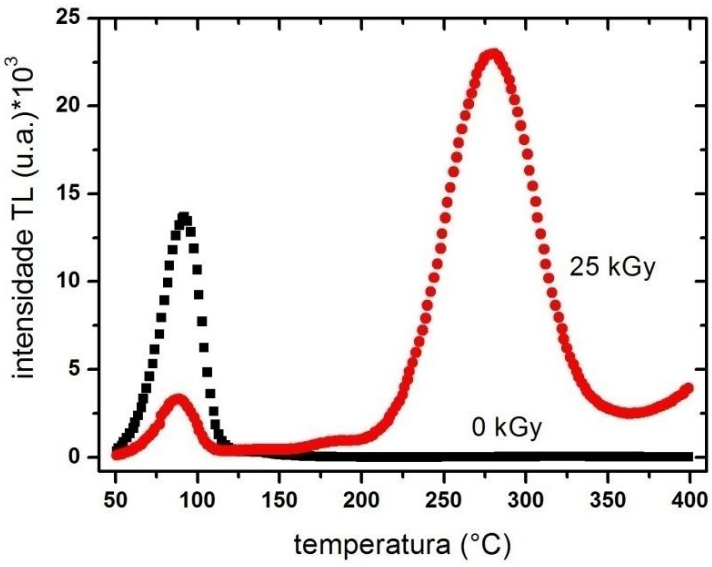
Um lote com dez amostras de cada procedência, MC e PA, foi irradiado com 25 kGy utilizando o irradiador do Gamalab/DEN de ^{60}Co marca *NORDION* cuja taxa de dose em

Maio de 2012 era de 5,09 kGy.h^{-1}. Em seguida, esse lote foi submetido a três tratamentos térmicos utilizando um forno tipo mufla da marca PTW. Cada tratamento consistiu no aquecimento até 400 °C e permanência por 1 h, seguido por resfriamento contínuo até 100 °C, onde permaneceu a essa temperatura por mais 2 h. Esse ciclo térmico (400 °C por 1h mais 100 °C por 2 h) foi denominado de tratamento térmico padrão. A escolha deste procedimento de sensibilização da resposta luminescente está baseada em conclusões de trabalho anteriores utilizando as amostras de vários cristais (KHOURY et al., 2007; GUZZO et al., 2009) e do cristal MT (SOUZA, 2008).

3.2.2 Curvas de intensidade TL

As curvas de intensidade TL foram obtidas com a leitora Harshaw 3500, que possui tubo fotomultiplicador modelo 9125-B, e não foi utilizado filtro. Essa leitora foi utilizada operando no modo rampa com taxa de aquecimento igual a 2 °$C.s^{-1}$. O intervalo de leitura selecionado foi de 50 a 400 °C. Na Figura 24 são observadas duas curvas de intensidade TL do quartzo MT utilizando esta leitora. A resposta TL para medidas realizadas nesta leitora é definida para esse trabalho como a área sob cada pico TL.

Figura 24: Curva de intensidade TL do quartzo natural do cristal MT antes e depois do processo de sensibilização do pico a 285 °C. Taxa de aquecimento: 2 °$C.s^{-1}$. Dose-teste: 50 mGy.



Uma segunda leitora TL foi utilizada, essa da marca Victoreen modelo 2800M, com tubo fotomultiplicador modelo 9250-B07, operando no modo degrau (step-mode). A resposta

TL para essa leitora foi determinada como a área sob a curva de 160 a 320 °C, dividido pela massa de cada amostra ($nC.mg^{-1}$). Essa segunda leitora foi utilizada no estudo da dessensibilização TL. As medidas utilizando as leitoras Harshaw e Victoreen foram realizadas no Departamento de Energia Nuclear da UFPE (DEN-UFPE). Outras medidas TL foram realizadas com uma leitora RISØ, modelo TL/OSL_DA-20, cujas características são apresentadas na seção 3.4. As medidas LOE foram realizadas na Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC/SP) e no Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN/CNEN/SP).

3.2.3 Espectros de emissão TL

Os espectros de emissão TL foram obtidos utilizando um espectrômetro multicanal modelo C10083CA, da marca *HAMAMATSU*. Um filtro foi utilizado na janela do sistema de detecção, cuja maior absorção ocorre para comprimentos de onda abaixo de 300 nm. Além disso, para conduzir a luz até o espectrômetro foi utilizada uma fibra ótica modelo R400-7-UV-VIS, da marca *Ocean Optics*. Essa fibra óptica possui diâmetro do núcleo de $400\ \mu m$. Para a obtenção dos espectros, as amostras foram aquecidas até aproximadamente 350 °C, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 20 $°C.s^{-1}$. Os espectros foram obtidos no intervalo de 200 até 900 nm. Para essas medidas foram utilizadas alíquotas de $20\ mg$ de quartzo particulado, cuja preparação foi descrita na seção 3.1. Os espectros de emissão TL foram obtidos em alíquotas nas condições natural e sensibilizada dos cristais MC e PA. Para a obtenção dos espectros as amostras foram irradiadas com dose de radiação gama (^{60}Co) de 5 kGy. É importante ressaltar que essas medidas tem um caráter qualitativo em termos da intensidade do espectro de emissão.

3.3 Determinação dos parâmetros cinéticos do pico sensibilizado

As amostras de quartzo utilizadas nesta etapa são do cristal MT e correspondem a 6 discos com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Os sinais TL dessas amostras foram sensibilizados conforme descrito na seção 3.2.1.

Para a análise da curva de intensidade TL, as amostras foram irradiadas com raios gama de uma fonte de ^{137}Cs onde a taxa de Kerma no ar foi previamente determinada pelo LMRI/DEN, utilizando uma câmara de ionização de 600cc da NE Technology, modelo 2575, acoplada a um eletrômetro modelo PTW Unidos E, calibrada no Laboratório Nacional de

Metrologia das Radiações Ionizantes. O valor da taxa de Kerma no ar foi de 38,7 mGy.h^{-1} em Janeiro de 2012. A dose de radiação para as medidas da intensidade TL foi de 30 mGy. As curvas de intensidade TL foram obtidas usando a leitora Harshaw 3500 conforme descrito na seção 3.2.2. Os métodos utilizados para determinar os parâmetros cinéticos foram o da forma do pico (*peak shape*) e o das subidas inicias (*repeated initial rise*), como descrito por Chen & McKeever (1997). Ao fim dessa seção é apresentando o método utilizado para determinar o fator de frequência s.

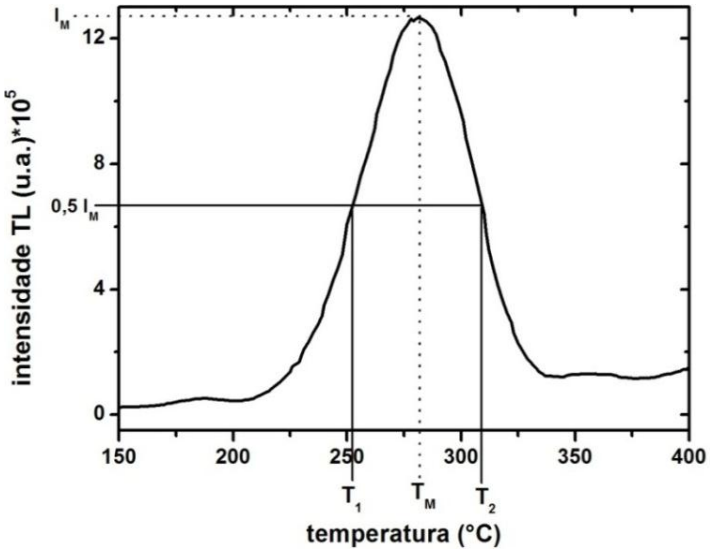
3.3.1 Método da forma do pico TL

Esse método é apropriado para avaliar os parâmetros cinéticos usando um pequeno número de pontos extraídos das curvas de intensidade TL. Os pontos extraídos das curvas TL foram: a temperatura na intensidade TL máxima (T_M) e as duas temperaturas (T_1 e T_2) onde a intensidade TL é a metade da intensidade TL máxima ($0{,}5\ I_M$). A Figura 25 apresenta uma curva de intensidade TL identificando onde os pontos de T_M, T_1 e T_2 foram medidos.

Na sequência, o fator geométrico μ_g foi determinado utilizando a seguinte equação:

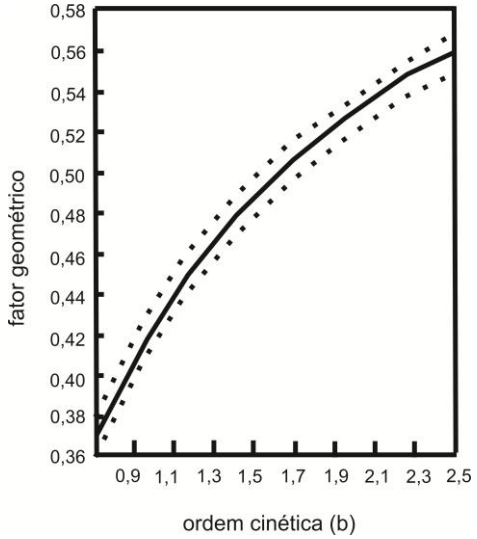
$$\mu_g = \frac{T_2 - T_M}{T_2 - T_1} \qquad 1$$

Figura 25: Curvas da intensidade TL e a indicação dos valores de T_M, T_1 e T_2.



Um estudo mostrou que o fator geométrico é praticamente independente da energia de ativação E_a e do fator de frequência s. Entretanto, apresenta uma relação com a ordem cinética (b). A Figura 26 apresenta a relação entre o fator geométrico e a ordem cinética de um pico TL (CHEN; MCKEEVER, 1997). Utilizando esse gráfico, as ordens cinéticas dos picos TL foram determinadas a partir do fator geométrico.

Figura 26: Relação entre o fator geométrico e a ordem cinética de um pico TL.



Adaptado de CHEN; MCKEEVER, 1997.

A equação empírica que determina a energia de ativação de um pico TL de ordem geral a partir da forma do pico é dada por:

$$E_a = \left[2{,}52 + 10{,}2 \cdot \left(\mu_g - 0{,}42\right)\right] \cdot \left(\frac{kT_M^2}{T_2 - T_1}\right) - 2kT_M \qquad 2$$

onde k é a constante de Boltzmann (CHEN, MCKEEVER, 1997).

3.3.2 Método das subidas iniciais

O segundo método utilizado para determinar a energia de ativação foi o de repetidas subidas iniciais (*repeated initial rise*, RIR) (CHEN, MCKEEVER, 1997). Este método fundamenta-se no fato de que, nas temperaturas próximas ao crescimento do pico, a população das armadilhas e centros de recombinação podem ser consideradas constantes, independentemente da cinética do pico. Ou seja, considerando um tempo final (t) próximo a

um tempo inicial (t_0), as equações para os picos de primeira e segunda ordem podem ser aproximadas pela expressão seguinte:

$$I(T) \cong C \cdot exp\left[\frac{E_a}{kT}\right] \quad 3$$

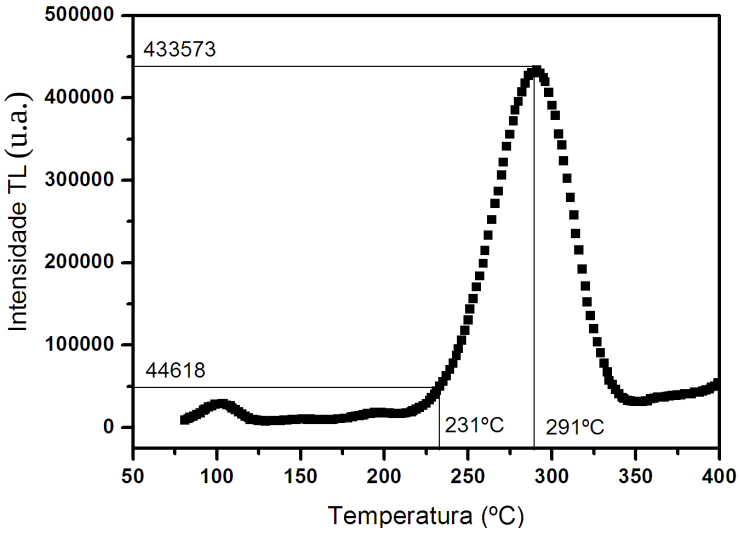
Desta forma, a equação (3) pode se utilizada para a região onde a temperatura T é suficientemente próxima da temperatura inicial T_0. Reescrevendo esta equação chegamos a:

$$ln(I) \cong C_1 - \frac{E_a}{kT} \quad 4$$

onde C_1 é uma constante.

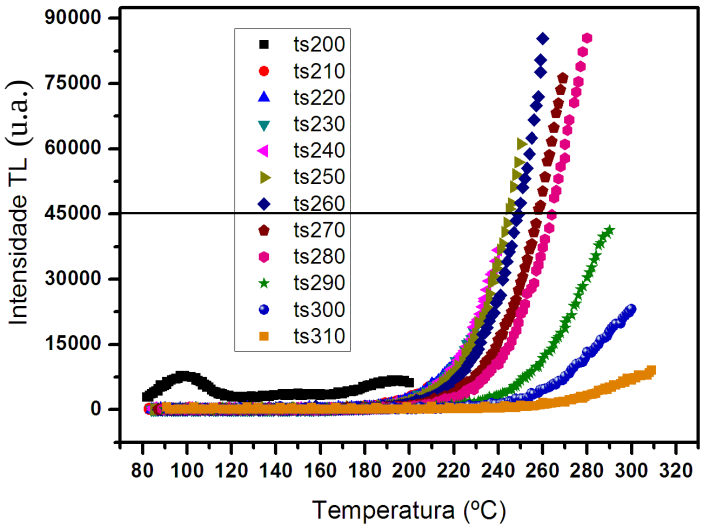
Inicialmente, o método consiste em obter uma leitura completa do pico, observando qual a intensidade máxima e em qual temperatura esta intensidade ocorre. Em seguida, identifica-se a temperatura de subida do pico que corresponde a aproximadamente 10 % da sua intensidade máxima, como apresentado na Figura 27. Em seguida, repetidas leituras são realizadas, chegando a temperaturas limites pouco mais elevadas, mas que os valores estejam próximos de $\sim 0{,}1\ I_M$. Estas leituras têm por objetivo obter valores médios mais exatos da energia de ativação. A Figura 28 mostra várias curvas de intensidade TL obtidas com diferentes temperaturas de interrupção da leitura (T_{stop}).

Figura 27: Identificação da intensidade máxima ($I_{máx}$) e intensidade a ~10 % de $I_{máx}$ para o pico TL sensibilizado. Taxa: 2 °C/s.



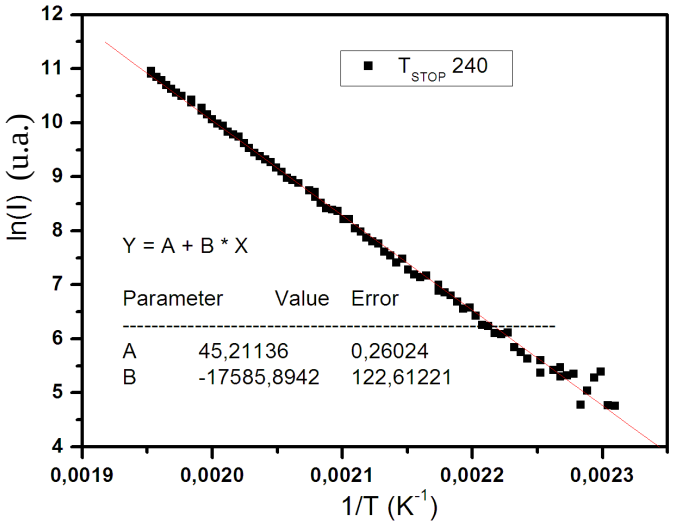
De acordo com a equação 4, a inclinação da reta ajustada aos pontos experimentais na curva $\ln(I)\ vs\ 1\ /\ T$ corresponde ao parâmetro $-E_a\ /\ k$, sendo k a constante de Boltzmann. Logo, é possível determinar a energia de ativação para o pico de emissão correspondente.

Figura 28: Curvas de intensidade TL obtidas com temperaturas limites (T_{stop}) crescentes. Taxa: 2 °C/s.



A Figura 29 ilustra uma das relações obtidas para determinação da energia de ativação do pico TL apresentado na Figura 27. Neste exemplo, os dados utilizados correspondem a leituras da subida do pico, chegando a uma temperatura limite de 240 °C, e se obtém um coeficiente angular da reta de $-17585{,}89$.

Figura 29: Determinação da energia de ativação pelo método da subida inicial ($T_{stop} = 240\ °C$).



3.3.3 Obtenção do fator de frequência

O fator de frequência s foi calculado utilizando a condição de máximo da intensidade TL do pico para a ordem cinética geral (FURETTA, 2003). A expressão utilizada para determinar o fator de frequência foi:

$$s = \left[\frac{kT_M^2 exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{\beta E_a}\left(1 + \frac{2T_M(b-1)}{E_a}\right)\right]^{-1} \quad 5$$

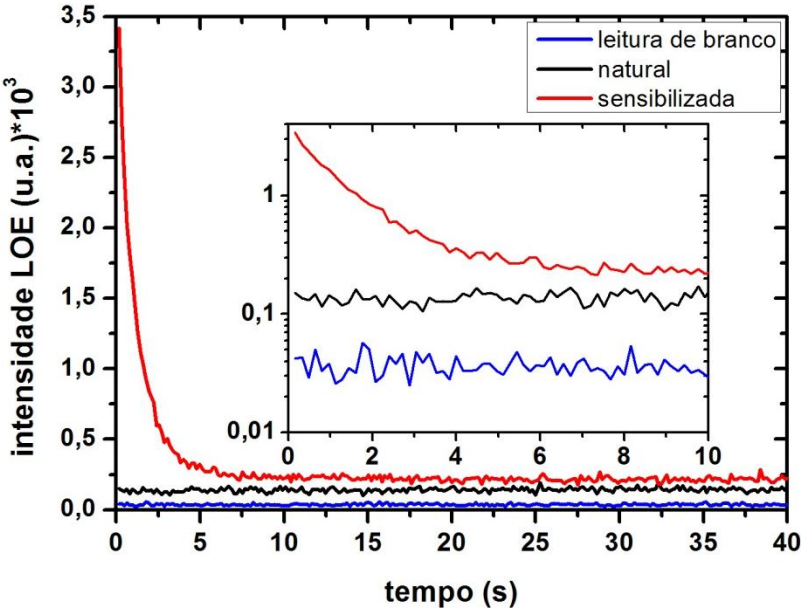
onde β é a taxa de aquecimento utilizada na leitura TL. A energia de ativação utilizada para calcular o fator de frequência foi determinada pelo método das subidas iniciais.

3.4 Medidas de luminescência opticamente estimulada

As curvas LOE foram obtidas em uma leitora automática RISØ modelo TL/OSL-DA-20, com tubo fotomultiplicador modelo EMI 9235QB. A estimulação foi realizada com LEDs azuis com comprimento de onda de $470\ nm$. Um filtro Hoya U340 foi utilizado antes do sistema de detecção. As irradiações foram realizadas na própria leitora utilizando uma fonte beta $^{90}Sr/^{90}Y$ com taxa de 0,10 $Gy.s^{-1}$. As medidas foram realizadas no modo de estimulação contínuo e linearmente modulado.

As medidas LOE em ambos os modos de estimulação foram realizadas a 125 °C após terem sido pré-aquecidas a 220 °C por 10 s. Esses aquecimentos foram realizados na bandeja da leitora. O tempo de estimulação para as leituras realizadas no modo contínuo foi de 40 s, utilizando uma potência de estimulação superficial de $72\ mW.cm^{-2}$. A Figura 30 apresenta curvas de decaimento LOE características das amostras MC nas condições natural e sensibilizada, com dose-teste de 12 Gy, e uma leitura de branco. O gráfico em escala semi-logarítmica inserido dentro da figura especifica o decaimento LOE dos 10 primeiros segundos de estimulação.

Figura 30: Curvas de decaimento LOE características do quartzo MC (125 °C; dose natural e β: 12 Gy) e leitura de branco.



3.4.1 Análise da curva de decaimento LOE

Para analisar as curvas de decaimento LOE oito amostras naturais e oito sensibilizadas procedentes de MC e PA foram irradiadas na leitora LOE RISØ com 12 Gy. É conhecido que as curvas de decaimento LOE do quartzo não descrevem um decaimento exponencial simples, mas sim, com duas ou mais componentes principais chamadas: rápida, média e lenta (SMITH; RHODES, 1994, BAILEY, 1997). Assim, curvas de decaimento exponencial com duas componentes foram ajustadas às curvas de decaimento LOE utilizando o software *Origin 8.0*. A equação de decaimento exponencial com duas componentes é escrita da seguinte forma:

$$y = y_0 + \mathrm{A}_1.\exp[-x/\tau_1] + \mathrm{A}_2.\exp[-x/\tau_2] \qquad 6$$

onde a constante y_0 representa o comportamento de uma componente lenta o suficiente para ser considerada constante. Essa constante também pode ser atribuída ao sinal LOE de branco da amostra. A constante A_i está associada à intensidade LOE máxima da componente i. Por sua vez, τ_i é o tempo de decaimento (*lifetime*) da componente i e está associado à velocidade do decaimento do sinal LOE. A velocidade de decaimento da curva é inversamente proporcional à foto-sensibilidade, representada pela seção de choque de fotoionização ($\sigma(\lambda)$).

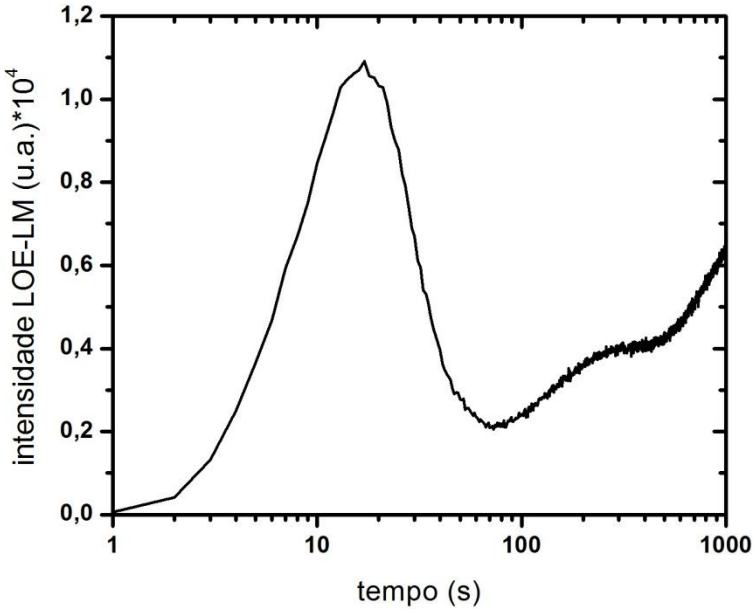
A velocidade de decaimento da curva LOE também é inversamente proporcional ao fluxo da luz de estimulação, representado pela potência luminosa por unidade de área superficial (ϕ), apresentada em $mW.cm^{-2}$. Assim, o tempo de decaimento característico τ_i é inversamente proporcional a $\sigma_i(\lambda)\phi$ (BULUR, 2000).

A resposta LOE relacionada a curva de decaimento corresponde a integral do sinal LOE em todos os 250 canais (40 s de estimulação) após subtrair o sinal de branco de cada amostra.

3.4.2 Análise da curva de intensidade LOE no modo linearmente modulado

As curvas LOE realizadas no modo de estimulação linearmente modulado (LOE-LM) foram obtidas nas amostras de MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Para isso foram utilizadas duas amostras de cada procedência em cada condição de sensibilização. A intensidade da luz de estimulação foi de 0 até 80 mW.cm^{-2} num intervalo de 100 s para as amostras naturais e 1000 s para as amostras sensibilizadas. Uma curva de intensidade LOE-LM de uma amostra MC sensibilizada pode ser observada na Figura 31.

Figura 31: Curva de intensidade LOE no modo de estimulação linearmente modulada do quartzo MC sensibilizado. Dose-teste: 8 Gy.



Para realizar a deconvolução das curvas LOE-LM, foi escrita no programa *Origin 8.0* uma equação de primeira ordem com quatro componentes para descrever as curvas LOE-LM experimentais. Essa equação é escrita da seguinte forma (BULUR, 2000):

$$L(t) = \sum_{i=1}^{4} L_i . \frac{\mathrm{t}}{T} . \exp\left[-\frac{\sigma_i I_0}{2T} . \mathrm{t}^2\right] \qquad 7$$

onde, L_i é a intensidade LOE da componente i quando $t = 0$. T é o tempo de duração da medida. I_0 é a intensidade máxima da luz de estimulação e σ_i é a seção de choque de fotoionização da armadilha associada à componente i. As curvas decorrentes da equação (7) foram ajustadas aos pontos LOE-LM e as seções de choque de fotoionização de cada componente foram determinadas.

3.5 Estabilidade óptica e térmica do sinal luminescente

Nessa seção está descrita a metodologia utilizada para avaliar a influência da luz de LEDs azuis no sinal TL e a estabilidade térmica das curvas de decaimento LOE e de intensidade TL. O procedimento adotado considerou a metodologia empregada em vários trabalhos cujo objetivo comum foi relacionar as respostas LOE e TL do quartzo (SPOONER, 1994, WINTLE; MURRAY, 1997, KITIS et al., 2010). Três do cristal MC e três de PA nas condições natural e sensibilizada foram utilizadas nesse estudo. As medidas TL e LOE foram realizadas nas leitoras Harshaw e RISØ, cujas características foram descritas nas seções 3.2.2 e 3.4.

3.5.1 Efeito da luz na curva de intensidade TL

As curvas de intensidade TL foram obtidas até 400 °C utilizando uma taxa de aquecimento igual a 2 °C.s^{-1}. A resposta TL foi definida como a área sob a curva de 200 a 325 °C, que corresponde a região do pico TL sensibilizado. A sequência de medidas descrita a seguir foi utilizada para comparar as respostas TL nas condições não exposta e exposta à luz de LEDs azuis. O tempo de exposição foi de 500 s:

1ª etapa: leitura TL na condição não exposta à luz

a. Irradiação: fonte ^{60}Co, dose-teste: 1 Gy (amostras naturais) e 50 mGy (amostras sensibilizadas)
b. Leitura TL: até 200 °C, taxa de aquecimento: 2°C.s^{-1}
c. Leitura TL: até 400 °C; taxa de aquecimento de 2 °C.s^{-1}

2ª etapa: leitura TL para amostras expostas à luz

a. Irradiação: fonte ^{60}Co, dose-teste: 1 Gy (amostras naturais) e 50 mGy (amostras sensibilizadas)
b. Leitura TL: até 200 °C, taxa de aquecimento: 2°C.s^{-1}
c. Exposição à luz de LEDs azuis. Tempo: 500 s
d. Leitura TL: até 400 °C; taxa de aquecimento de 2 °C.s^{-1}

3.5.2 Efeito do pré-aquecimento na resposta luminescente

Para esse estudo foram utilizadas duas amostras sensibilizadas de MC e duas de PA. Inicialmente essas amostras foram irradiadas na fonte beta da leitora RISØ com 12 Gy. Em seguida, essas amostras passaram por tratamentos térmicos, chamado aqui de pré-aquecimento por preceder as medidas LOE e TL. O tempo do pré-aquecimento foi mantido em 10 s e a temperatura variou de 200 a 400 °C, em intervalos de 20 °C. Após o pré-aquecimento, foi realizada uma leitura LOE no modo contínuo e na sequência uma leitura TL até 400 °C. As intensidades dos sinais LOE e TL foram determinadas e analisadas em função da temperatura de pré-aquecimento.

3.6 Identificação espectroscópica de centros de defeitos

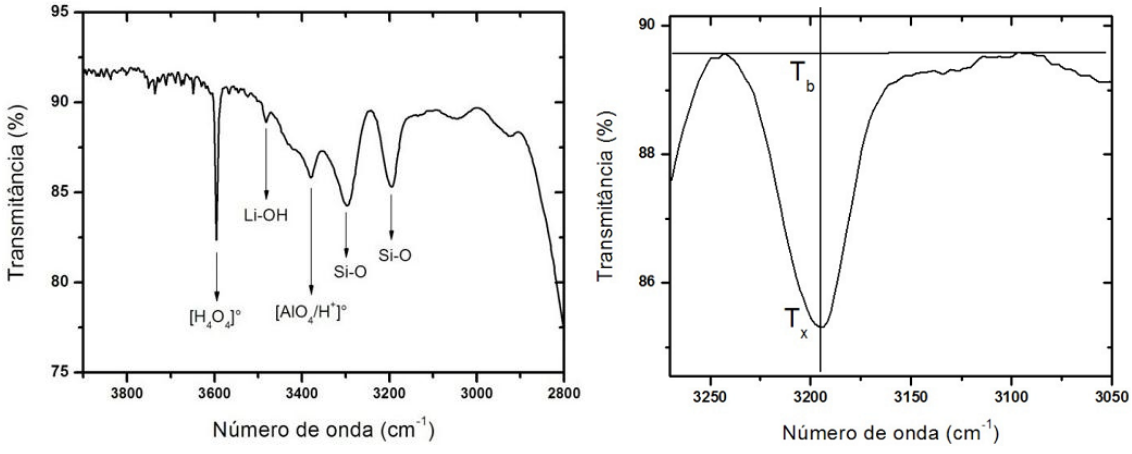
A seguir são descritas as metodologias empregadas para o estudo da estabilidade dos defeitos do quartzo procedentes de MC e PA. Inicialmente é descrita a espectroscopia infravermelha (IV) a qual permite medir os centros $[AlO_4/H]^0$, $[Li-OH]^0$ e $[H_4O_4]^0$. Na sequência, é apresentada a espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), que permite medir o centro $[AlO_4]^0$. Em seguida, é descrita a espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), técnica capaz de detectar os centros de defeitos paramagnéticos usadas aqui para os centros $[GeO_4/Li]^0$, vacância de silício $[O_2^{3-}]^0$ e $[E_1' - Ge]^0$.

3.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros no infravermelho (IV) por transformadas de Fourier foram obtidos por transmissão com o espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 UATR com feixe de luz não-polarizada, à temperatura ambiente e trabalhando com ganho em torno de 60 %. Foi utilizada uma janela de 3 mm de diâmetro para obter medidas em regiões livres de inclusões visíveis a olho nu. O intervalo para obtenção dos espectros foi de 8000 a 650 cm^{-1}, com feixe incidente não polarizado e perpendicular à face da amostra. Cada espectro corresponde a um sinal resultante de 50 varreduras. A resolução do espectro foi melhor que 4,0 cm^{-1}. Estas medidas foram realizadas no Departamento de Engenharia Química (DEQ), no Laboratório de Análise de Combustíveis (LAC) da UFPE.

As bandas de absorção observadas por espectroscopia IV a 3595 cm^{-1}, 3484 cm^{-1} e a 3380 cm^{-1} correspondem aos centros de defeitos $[H_4O_4]^0$, $[Li\text{-}OH]^0$ e $[AlO_4/H]^0$, respectivamente (KATS, 1962, LIPSON; KAHAN, 1985, BAHADUR, 1989, GUZZO et al., 1997). Assim, a concentração destes centros de defeitos foi analisada em função das diferentes sensibilidades luminescentes. A Figura 32(a) apresenta um espectro de absorção IV característico do quartzo MT.

Figura 32: (a) Espectro de absorção IV característico do quartzo de Solonópole MT; (b) método da densidade da linha de base, para estimar a intensidade de absorção.



As bandas de absorção associadas aos defeitos citados foram analisadas utilizando a técnica da densidade de linha de base (WILLIS et al., 1961). Este método consiste em traçar uma linha que tangencia dois pontos de transmitância máxima. Em seguida, traça-se uma

linha perpendicular ao número de onda (cm^{-1}) e que coincida com a mínima transmitância que caracteriza a banda (T_X), assim como apresentado na Figura 32(b). A transmitância na intersecção entre as duas linhas anteriormente descritas é denominada de transmitância na linha de base (T_b). A partir daí, foi calculado o coeficiente de absorção decimal (α) utilizando a seguinte equação:

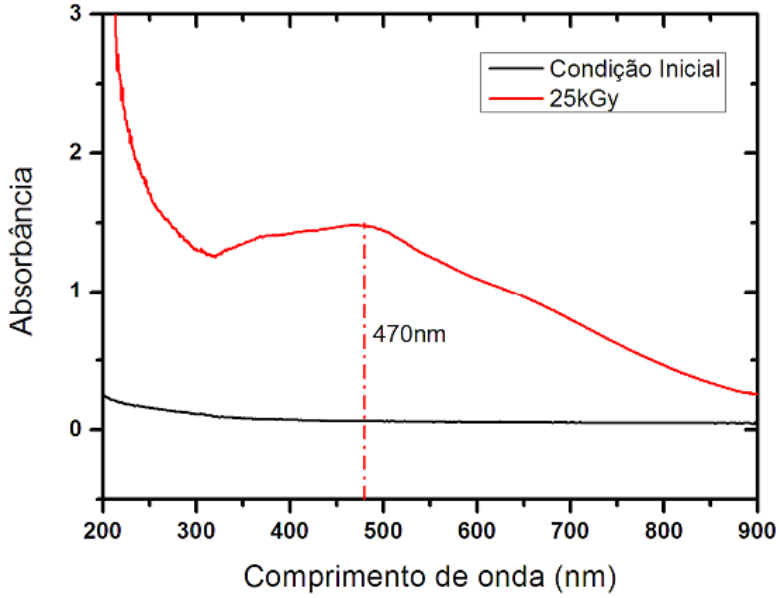
$$\alpha_x = \frac{1}{t} . \log\left(\frac{T_b}{T_X}\right) \qquad 8$$

onde t é a espessura de cada amostra, em cm.

3.6.2 Espectroscopia no ultravioleta-visível

Os espectros no ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos por transmissão utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer Lambda 35. Os espectros foram realizados com uma velocidade de 120 nm/min e fenda de 4 nm, na faixa de comprimento de onda de 1100 a 190 nm. Os espectros foram realizados à temperatura ambiente com feixe incidente perpendicular às faces das amostras retangulares. Um exemplo de um espectro de absorção no UV-Vis para uma amostra na condição inicial e com dose acumulada de 25 kGy é apresentado na Figura 33.

Figura 33: Espectro de emissão no UV-Vis do quartzo de Solonópole MT na condição inicial e após irradiação de 25 kGy.



Como pode ser observado, o espectro da amostra com $25\ kGy$ apresenta uma banda centralizada a aproximadamente $470\ nm$. É conhecido que o centro de defeito associado a essa banda é o $[AlO_4]^0$ (HALLIBURTON, 1985). Para calcular o coeficiente de absorção a $470\ nm$ foi utilizada a equação:

$$\alpha = \frac{1}{t}.(A - A_i) \qquad 9$$

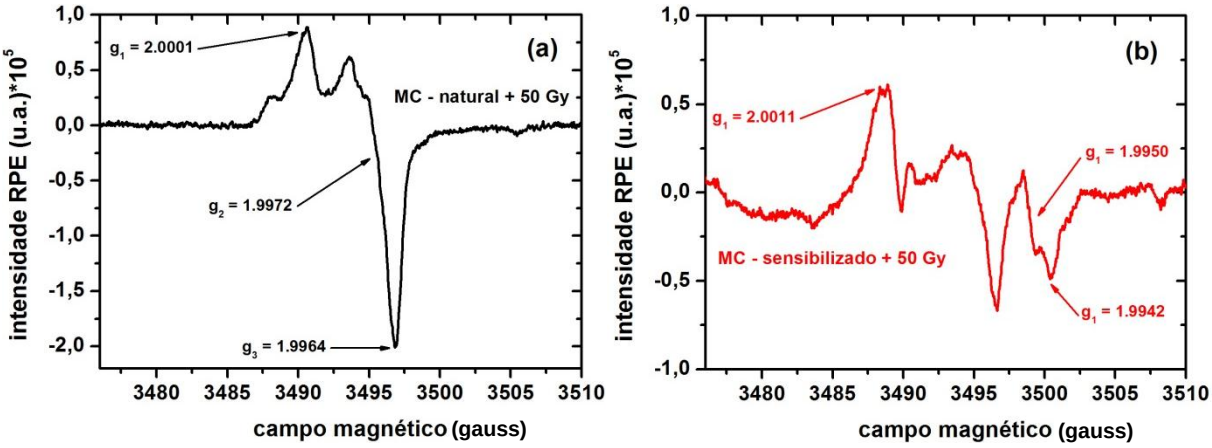
onde t é a espessura da amostra em cm, A é a absorbância depois de irradiada e A_i é a absorbância na condição natural.

3.6.3 Espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram obtidos com o espectrômetro Bruker EMX-Plus 10/2,7, que opera na banda X, com frequência de ressonância de 9,75 GHz. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Os sinais RPE foram obtidos com potência micro-ondas de 0,2; 0,502 e 20 mW. A principal região investigada foi de 3400 a 3530 G (Gauss), por se tratar da região onde os centros E_1', vacâncias de oxigênio e de silício são observados (FUKUCHI, 1993, TEIXEIRA et al., 2005). Os sinais RPE foram obtidos com os seguintes parâmetros: amplitude de modulação: 1 ou 0,25 G; frequência de modulação: 100 kHz; constante de tempo: 10,24 s; tempo de conversão: 20 ms e ganho de 10^4. As medidas RPE foram realizadas em alíquotas com massa de 100 mg.

A Figura 34 apresenta espectros RPE característicos de quartzo particulado do cristal MC antes (a) e após (b) procedimento de sensibilização, utilizando tubos de sílica vítrea de alta pureza com $2\ mm$ de diâmetro interno. A dose utilizada para obter os espectros foi de 50 Gy. Os fatores g observados na Figura 34(a) ($g_1 = 2{,}0001$, $g_2 = 1{,}9972$ e $g_3 = 1{,}9964$) estão relacionados ao centro $[GeO_4/Li]^0$ (MACKEY, 1963; IKEYA, 1993). Na Figura 34(b) os valores de g observados foram $g_1 = 2{,}0011$, $g_2 = 1{,}9950$ e $g_3 = 1{,}9942$. Esses valores de g caracterizam o centro E_1' perturbado pela presença de Ge (FEIGL; ANDERSON, 1970, IKEYA, 1993). Analogamente, para os demais defeitos o sinal RPE foi identificado. Para estimar a concentração desses centros de defeitos as intensidades das bandas foram medidas de pico a pico, ou seja, considerando as intensidades RPE máximas e mínimas de cada sinal.

Figura 34: Espectros RPE obtidos à temperatura ambiente de partículas de quartzo do cristal MC antes (a) e após (b) sensibilização. Potência: 0,2 mW. Dose-teste: 50 Gy.



3.7 Mudança na sensibilidade

Nessa seção são apresentados os três métodos utilizados para avaliar as mudanças na sensibilidade luminescente. O primeiro método consiste em avaliar a influência da radiação gama na sensibilidade TL em condições que a dose de radiação acumulada chegou até 200 kGy. Nesse método as mudanças nos parâmetros cinéticos do pico TL são avaliados em diferentes condições de sensibilidade. O segundo procedimento avalia o efeito de tratamentos térmicos no pico TL sensibilizado. A estimativa dos centros de defeitos acompanha as diferentes condições de sensibilidade TL. O terceiro procedimento avalia o efeito da exposição à luz de LEDs azuis no pico TL.

3.7.1 Radiação gama

As amostras de quartzo utilizadas nesta etapa são procedentes do cristal MT e corresponde a 30 discos com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Os discos foram divididos em 5 lotes. O lote 1 foi irradiado com doses de radiação crescentes de 5 a 50 kGy utilizando o irradiador gama de ^{60}Co, descrito na seção 3.2.1. A dose de radiação acumulada chegou a 200 kGy. Após cada incremento de irradiação, as amostras passaram por três tratamentos térmicos padrão (400 °C por 1 h), também descrito na seção 3.2.1.

Os lotes 2, 3 e 4 foram tratados termicamente a 500, 800 e 1000 °C por 2 horas, respectivamente. Os tratamentos foram realizados em um forno tipo mufla modelo *LM*

111.27, Linn High Therm a pressão atmosférica. A taxa de aquecimento foi de 5 °C.s^{-1} e a taxa de resfriamento foi de aproximadamente 1 °C.s^{-1}. Em seguida, esses lotes foram irradiados com incrementos de doses de radiação de 25 e 50 kGy. O lote 5 também foi irradiado com incrementos de dose de radiação de 25 e 50 kGy. Esse lote foi utilizado para comparação com os lotes tratados termicamente e irradiados com incrementos da mesma ordem. Da mesma forma que o lote 1, as amostras dos lotes 2, 3, 4 e 5 também passaram por três tratamentos térmico padrão após cada incremento de irradiação. Neste estudo foi definido que cada dose de radiação acumulada, seguidas dos 3 tratamentos térmicos padrão, corresponde a uma condição de sensibilidade TL.

As curvas de intensidade TL de cada lote foram medidas em cada condição de sensibilidade TL. Para a análise da curva de intensidade TL, as amostras foram irradiadas com raios gama de uma fonte de ^{137}Cs onde a taxa de Kerma no ar foi previamente determinada pelo LMRI/DEN, utilizando uma câmara de ionização de 600cc da NE Technology, modelo 2575, acoplada a um eletrômetro modelo Keithley, calibrada no Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes. O valor da taxa de Kerma no ar foi de 38,7 mGy.h^{-1} em Janeiro de 2012. A dose de radiação para as medidas da intensidade TL foi de 30 mGy. As curvas de intensidade TL foram obtidas usando uma leitora Harshaw 3500 conforme descrito na seção 3.2.2.

A sensibilidade TL, representada pelo coeficiente angular da curva da resposta TL pela dose de radiação, foi medida para cada condição de sensibilidade TL. As respostas TL foram obtidas com uma leitora Victoreen 2800M operando no modo de aquecimento em degraus, conforme descrito na seção 3.2.2. A faixa de dose para obter as curvas foi entre $0{,}1 - 30\ mGy$. Os dados associados com cada condição de sensibilidade TL foram traçados linearmente, considerando os desvios padrão relativos aos valores médio de cinco medidas para cada dose de radiação.

3.7.2 Tratamentos térmicos

As amostras utilizadas nesta etapa são do quartzo particulado proveniente dos cristais MC e PA. Anteriormente, um estudo com amostras MT revelou que tratamentos térmicos acima de 400 °C promoviam a dessensibilização do pico TL sensibilizado (SOUZA et al., 2010). Este resultado indicou a importância das armadilhas competidoras profundas no processo de (des)sensibilização e motivou a realização desse estudo, que sistematiza a

influência dos tratamentos térmicos na resposta TL do pico sensibilizado, e na concentração de defeitos pontuais.

Para esse estudo foram utilizadas 5,5 g de amostras particulada ($75 \times 150\ \mu m$) de cada cristal. A descrição da preparação das partículas foi apresentada na seção 3.1. As 5,5 g de amostra foram separadas em onze alíquotas iguais. Uma alíquota não passou por nenhum tratamento térmico nem irradiação, as medidas com essa alíquota foram chamadas de condição natural. As outras dez alíquotas foram irradiadas com 25 kGy, usando o irradiador de ^{60}Co como descrito na seção 3.2.1. Em seguida, nove alíquotas que foram irradiadas passaram por três tratamentos térmicos padrão, a 400 °C por 1 h. Posteriormente, oito alíquotas, das nove, foram tratadas termicamente por 3 h a diferentes temperaturas, que variaram de 425 até 600 °C, com intervalos de temperatura de 25 °C. Esse tratamento térmico foi realizado utilizando um forno tipo mufla modelo *LM 111.27*, *Linn High Therm*. As taxas de aquecimento e resfriamento foram menores que 10 °C.min^{-1}. A Tabela 3 sumariza o procedimento descrito acima com cada uma das onze alíquotas utilizadas nesse estudo.

As curvas de intensidade TL foram obtidas com a leitora Harshaw 3500, assim como descrito na seção 3.2.2. Para obter as curvas de intensidade TL as alíquotas foram irradiadas com 50 mGy utilizando uma fonte de ^{60}Co. A resposta TL foi obtida integrando a curva de intensidade TL na região de 175 até 390 °C. Os resultados apresentam a resposta TL média e desvio padrão, representado pelas barras de erro, correspondente de três respostas TL.

Tabela 3: Procedimento de irradiação para sensibilização TL, tratamento térmico padrão e tratamento térmico para a dessensibilização TL para cada alíquota.

Alíquota	Irradiação	Tratamento térmico padrão (3h)	Tratamento térmico
1	--*	--*	--*
2	25 kGy	--	--
3		400 °C	--
4			425
5			450
6			475
7			500
8			525
9			550
10			575
11			600

* - condição natural

Os centros paramagnéticos $[E_1' - Ge]^0$, $[O_2^{-3}/M]$ e $[GeO_4/Li]^0$ foram medidos em todas as alíquotas utilizando espectroscopia RPE, conforme descrito na seção 3.6.3. Os defeitos pontuais associados aos grupos OH e alumínio foram medidos utilizando as espectroscopias IV e UV-Vis, conforme descrito nas seções 3.6.1 e 3.6.2, respectivamente. Para estas medidas foram utilizadas as amostras polidas de $10 \times 10\, mm^2$.

3.7.3 Exposição à luz de LEDs azuis

As amostras utilizadas nesta etapa são procedentes dos cristais MC e PA. Foram utilizadas duas amostras monocristalinas sensibilizadas de cada procedência. A fonte de exposição foram os LEDs azuis da leitora RISØ, que possuem comprimento de onda de 470 nm. As respostas TL e LOE foram avaliadas para diferentes energias de exposição ($J.cm^{-2}$). As medidas TL foram realizadas na leitora Harshaw 3500 e as leitoras LOE foram realizadas na leitora RISØ no modo contínuo, conforme apresentado nas seções 3.2.2 e 3.4.1, respectivamente. O intervalo de energia em que as amostras foram expostas variou de 5760 até 100480 J.cm^{-2}. Essas energias foram determinadas pela multiplicação do tempo de exposição (entre aproximadamente 80 e $1200\, s$), dado em segundos, pela luminosidade superficial dada em $mW \cdot cm^{-2}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta as medidas TL e LOE dos cristais da Mina dos Cavalos (MC) e de Pouso Alegre (PA). As respostas TL são analisadas considerando os parâmetros cinéticos do pico TL sensibilizado e os espectros de emissão TL. As respostas LOE das amostras sensibilizadas são analisadas em termos das componentes de decaimento e dos picos observados na LOE no modo de estimulação linearmente modulada. Em seguida, este capítulo apresenta o estudo da TL opticamente transferida e da estabilidade térmica das respostas TL e LOE, onde é discutida a relação entre o pico TL sensibilizado e a resposta LOE das componentes de decaimento. Na sequência, são apresentados os resultados referentes às mudanças na sensibilidade da luminescência. A sensibilidade TL é analisada em amostras do cristal da Mina dos Tonhos (MT) com dose de radiação acumulada de 200 kGy. Os parâmetros cinéticos do pico TL sensibilizado são então avaliados. Além disso, a mudança na sensibilidade TL é analisada em função da temperatura do tratamento térmico, realizado em amostras dos cristais MC e PA sensibilizadas. Esse capítulo também apresenta as mudanças na sensibilidade TL e LOE induzidas pela exposição à luz de LEDs azuis. Os centros de defeitos paramagnéticos relacionados às vacâncias de silício e oxigênio e os centros de defeitos associados às impurezas de Al, Li, OH e Ge, são apresentados e suas concentrações são avaliadas em função da condição de sensibilização. Esse capítulo é finalizado com uma análise geral das relações entre o pico TL sensibilizado, a resposta LOE e os centros de defeitos associados. No final, é proposto um modelo para explicar a sensibilização do sinal TL entre 200 e 300 °C.

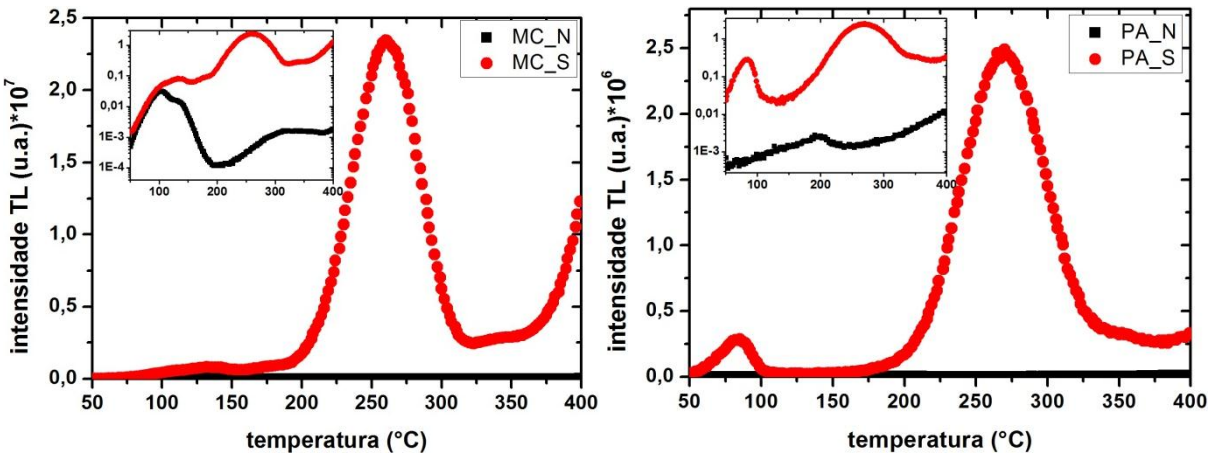
4.1 Resposta TL

Inicialmente essa seção apresenta as curvas de intensidade TL dos cristais estudados nas condições natural e sensibilizada. Em seguida, são apresentados os parâmetros cinéticos do pico TL sensibilizado utilizando os métodos da forma do pico e das subidas iniciais. Essa seção é concluída com a apresentação dos resultados dos espectros de emissão TL das amostras nas condições natural e sensibilizada.

4.1.1 Curvas de intensidade TL antes e após sensibilização

As curvas de intensidade TL das amostras procedentes dos cristais MC e PA são apresentadas nas Figuras 35(a) e (b), respectivamente. Os acrônimos N e S são utilizados para identificar as amostras nas condições natural e sensibilizada, respectivamente. Na parte superior esquerda de ambas as figuras foi inserido um gráfico em escala semi-logarítmica para mostrar as diferenças entre as condições natural e sensibilizada. Observa-se que um intenso pico TL ocorre a aproximadamente 265 °C nas amostras sensibilizadas de ambas as procedências. Na Figura 35(a) é possível observar três picos TL nas amostras MC_N e MC_S. O primeiro pico possui intensidade máxima a 100 °C e o segundo pico a 140 °C. O terceiro pico possui intensidade máxima a aproximadamente 350 °C para as amostras naturais e intensidade máxima a 260 °C para as amostras sensibilizadas. Ainda é possível observar que as curvas de intensidade TL das amostras MC_S crescem gradativamente a partir de 360 °C. Esse comportamento está associado ao apagamento térmico insuficiente realizado no procedimento de sensibilização das amostras MC_S (400 °C/1h, por três vezes). O mesmo comportamento já havia sido relatado em amostras do cristal MT (NASCIMENTO, 2010). Por outro lado, o mesmo apagamento foi apropriado para a amostra PA_S, onde a intensidade TL não aumenta a partir de 360 °C. Esse comportamento pode ser explicado pela menor quantidade de cargas armadilhadas em PA_S comparada a MC_S. Assim, o sinal TL das amostras PA_S é mais facilmente apagado por possuir menor quantidade de carga armadilhada.

Figura 35: Curvas de intensidade TL característica nas condições natural e sensibilizada. Taxa de aquecimento: 2 °C.s^{-1}. Dose-teste: 50 mGy.



(a) Mina dos Cavalos **(b) Pouso Alegre**

Ainda na Figura 35(b) observa-se que as amostras PA_N apresentam apenas um pico TL a aproximadamente 200 °C. Após o procedimento de sensibilização são observados dois picos TL. A intensidade máxima do primeiro pico ocorre a 85 °C e do pico sensibilizado ocorre a 270 °C.

4.1.2 Parâmetros cinéticos do pico TL sensibilizado

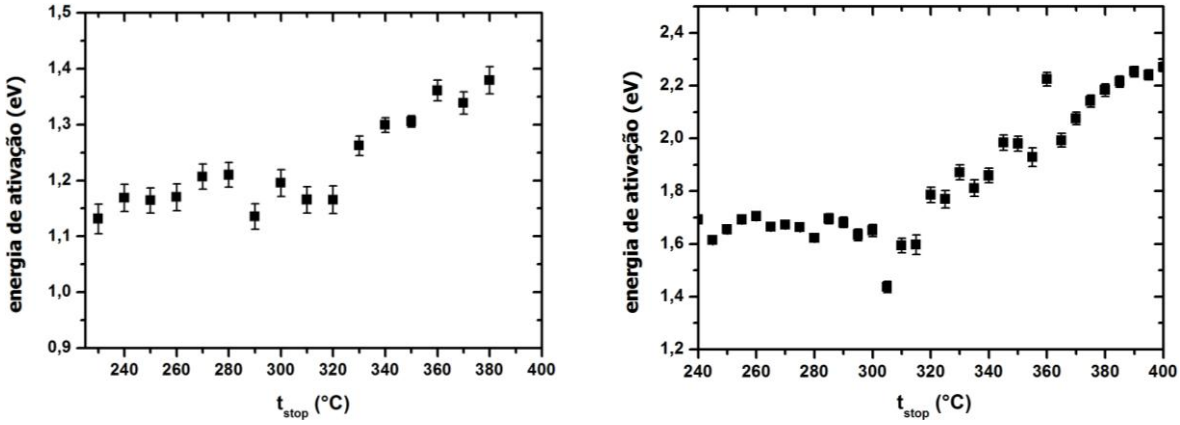
Os parâmetros cinéticos foram obtidos nas amostras MT. As curvas de intensidade TL características de MT nas condições natural e sensibilizada são apresentadas na Figura 24. Comparando os picos TL das amostras MC e PA com os das amostras MT, observa-se que os picos TL sensibilizados são similares em termos da temperatura máxima e da forma do pico. A Tabela 4 apresenta os valores da energia de ativação (E_a), da ordem cinética (b) e do fator de frequência (s) calculados pelos métodos da forma do pico e das subidas iniciais. Como pode ser observado, não há diferença significativa entre as energias de ativação calculadas pelos métodos da forma do pico e das subidas iniciais. Além disso, a ordem cinética (b) do pico TL sensibilizado mostra que se trata de um pico que está entre a primeira e a segunda ordem, ou seja, trata-se de um pico de ordem geral (CHEN; MCKEEVER, 1997).

Tabela 4: Energia de ativação (E_a), ordem cinética (b) e fator de frequência (s) do pico TL sensibilizado do cristal MT, calculados pelos métodos da forma do pico e das subidas iniciais.

Forma do pico		Subidas iniciais	
E_a (eV)	ordem cinética (b)	E_a (eV)	s (s^{-1})
$1{,}34 \pm 0{,}12$	$1{,}84 \pm 0{,}12$	$1{,}36 \pm 0{,}09$	$6{,}3 \times 10^{11}$

A largura do pico TL sensibilizado sugere que esse pico possa ser decomposto em pelo menos outros dois picos TL. Entretanto, as curvas da energia de ativação *vs. Tstop*, utilizadas no método das subidas iniciais não apresentam mais de um patamar, como pode ser observado nas Figuras 36(a) e (b). Esse resultado indica a participação de apenas uma armadilha na formação do pico TL sensibilizado.

Figura 36: Energia de ativação em função da temperatura de t_{stop} de amostras MT.

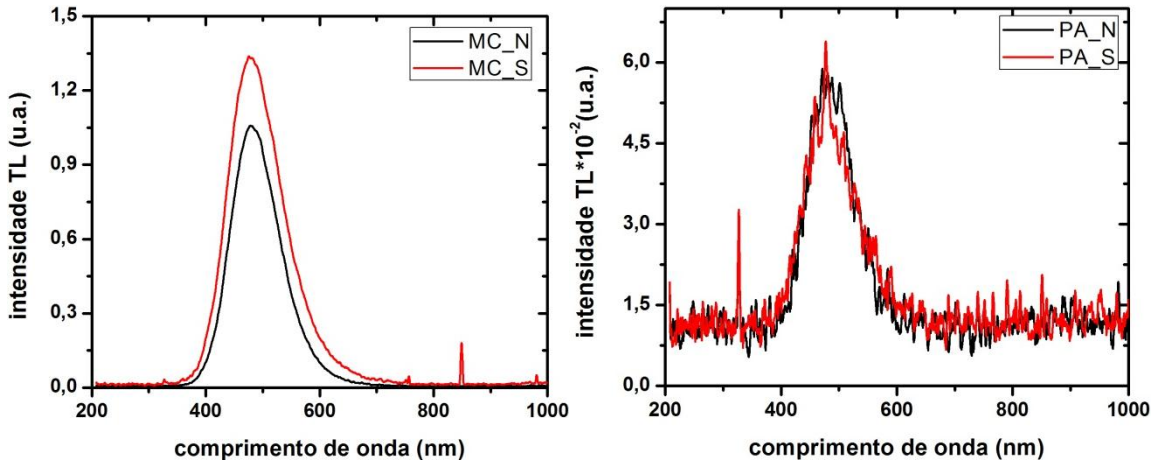


(a) 500 °C; 25 kGy; 400 °C **(b) 200 kGy; 400°C**

4.1.3 Espectro de emissão TL

A Figura 37 apresenta os espectros de emissão TL das amostras MC e PA nas condições natural e sensibilizada. As amostras MC nas condições natural e sensibilizada apresentam um intenso pico a 480 nm, como pode ser observado na Figura 37(a). Da mesma forma, as amostras PA nas condições natural e sensibilizada também apresentam intensidade de emissão máxima ($\lambda_{máx}$) a 480 nm; conforme apresentado na Figura 37(b). A intensidade das amostras MC_S é aproximadamente 20 vezes maior que a intensidade das amostras PA_S. É importante ressaltar que não se observa diferença significativa entre as emissões TL entre as amostras naturais e sensibilizadas, pelo fato da dose-teste empregada (5 kGy) ter sido muito elevada.

Figura 37: Espectros de emissão TL do quartzo particulado de MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Dose-teste: 5 kGy.



(a) MC **(b) PA**

4.1.4 Análise Parcial

A Tabela 5 apresenta as respostas TL média e os respectivos desvios-padrão das amostras MC e PA nas condições natural e sensibilizada. A resposta TL corresponde à área sob a curva no intervalo de 200 até 325 °C, e a média e o desvio padrão foram calculados a partir da resposta TL de dez amostras. Como pode ser observado, a resposta TL média das amostras MC aumentou mais de 90 vezes após o procedimento de sensibilização. Por outro lado, a resposta TL média das amostras de PA aumentou 26 vezes após o procedimento de sensibilização. Comparando as duas condições, observa-se que o desvio padrão percentual é menor para as amostras sensibilizadas de ambas as procedências. Esse comportamento já havia sido relatado para as amostras extraídas do cristal da Mina dos Tonhos (MT) (SOUZA, 2008).

Tabela 5: Resposta TL como área sob a região de 200 até 325 °C das amostras MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Dose-teste: 50 mGy.

lote	resposta TL média (u.a.)	desvio padrão percentual	Fator de sensibilização
MC_N	$7{,}43 \times 10^5 \pm 9{,}08 \times 10^4$	12,2%	90
MC_S	$6{,}98 \times 10^7 \pm 4{,}40 \times 10^6$	6,3%	
PA_N	$2{,}38 \times 10^5 \pm 8{,}92 \times 10^4$	37,4%	26
PA_S	$6{,}31 \times 10^6 \pm 1{,}30 \times 10^6$	20,5%	

Observa-se ainda que os desvios-padrão percentuais das amostras PA são maiores que os das amostras MC. Além disso, é possível observar que a resposta TL média das amostras MC_S é 11 vezes maior que a reposta TL média das amostras PA_S. Na seção 4.5 esses resultados são analisados em função dos centros de defeitos; sendo sugerida uma explicação para as diferentes sensibilizações dos cristais MC e PA.

A energia de ativação (E_a) do pico TL sensibilizado é mais baixa que as encontradas para os conhecidos picos TL do quartzo a 325 °C e 375 °C. As energias desses picos são $1{,}65 \pm 0{,}06\ eV$ e $1{,}88 \pm 0{,}03\ eV$, respectivamente (SPOONER; FRANKLIN, 2002). Além disso, os valores médios de E_a e s resultado desse estudo estão em satisfatória concordância com os parâmetros das armadilhas medidos pelo método das subidas iniciais de um pico TL a 280 °C de grãos de quartzo extraídos de sedimentos (SPOONER; QUESTIAUX, 2000).

Para avaliar a forma das curvas dos espectros de emissão TL das amostras MC_N e MC_S foram avaliados os seguintes parâmetros de cada curva: (i) intensidade máxima ($I_{máx}$), (ii) comprimento de onda em ($I_{máx}/2$), chamado de (λ_{x1}) e (iii) comprimento de onda em ($I_{máx}/2$), chamado de (λ_{x2}). O fator geométrico (σ) de cada curva de emissão TL foi então obtido pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{\lambda_{x2} - \lambda_{x1}}{I_{máx}} \qquad 10$$

O fator geométrico do espectro de emissão TL da amostra MC_N foi de $\sigma_N = 94$. E da amostra MC_S foi de $\sigma_S = 83$. O espectro da amostra MC_N apresenta um pico relativamente mais largo, comparado ao espectro MC_S. Esse resultado sugere que o procedimento de sensibilização aumente a probabilidade de recombinação luminescente que emite majoritariamente a 480 nm. As larguras a meia altura ($\lambda_{x2} - \lambda_{x1}$) das amostras PA são próxima dos valores obtidos para as amostras MC. E como visto, as intensidades TL das amostras PA são mais baixas comparadas as amostras MC. Assim, o fator geométrico dos espectros de emissão TL das amostras PA ($\sigma_N = 2135$ e $\sigma_S = 2241$, para PA_N e PA_S, respectivamente) são maiores que os das amostras MC. Esse resultado sugere que as recombinações luminescentes nas amostras PA não são tão bem resolvidas quanto nas amostras MC.

A emissão TL entre 470 – 500 nm (2,6 – 2,45 eV) foi associada ao centro $[AlO_4]^0$ e ao centro $[GeO_4/M]^0$ (NASSAU; PRESCOTT, 1977, MCKEEVER, 1991). Especificamente a emissão a 470 nm foi observada em amostras de quartzo de pegmatitos ricos em íons Li^+, onde foi relatada que estes íons estavam associados a defeitos de *Al* e *Ge* (RINK et al., 1993). A emissão TL na região entre 460 – 500 nm é usualmente encontrada em amostras de origem vulcânica e é responsável pelo pico TL a 375 °C obtida com irradiação natural (KRBETSCHEK et al., 1997). De acordo com a literatura a emissão por catodoluminescência entre 510 – 570 nm (2,4 – 2,2 eV) foi atribuída a uma excitação devido à quebra de uma ligação do átomo de Ge (LUFF; TOWNSEND, 1990). Assim, os resultados sugerem que a emissão TL do pico sensibilizado possa ter origem em centros de recombinação *Al* e/ou *Ge*.

Como visto, o centro de recombinação luminescente $[AlO_4]^0$ é um dos responsáveis pela emissão TL a 470 nm. Combinando espectroscopia RPE e espectroscopia UV-Vis foi constatado que o centro $[AlO_4]^0$ também absorve luz a 470 nm (KOUMVAKALIS, 1980; MEYER et al., 1984). Assim, a luz emitida no processo de recombinação luminescente e a luz

absorvida num processo de excitação do centro $[AlO_4]^0$, possuem o mesmo comprimento de onda. Entretanto, nenhum trabalho explica por que os dois fenômenos (emissão TL e absorção) se apresentam no mesmo comprimento de onda.

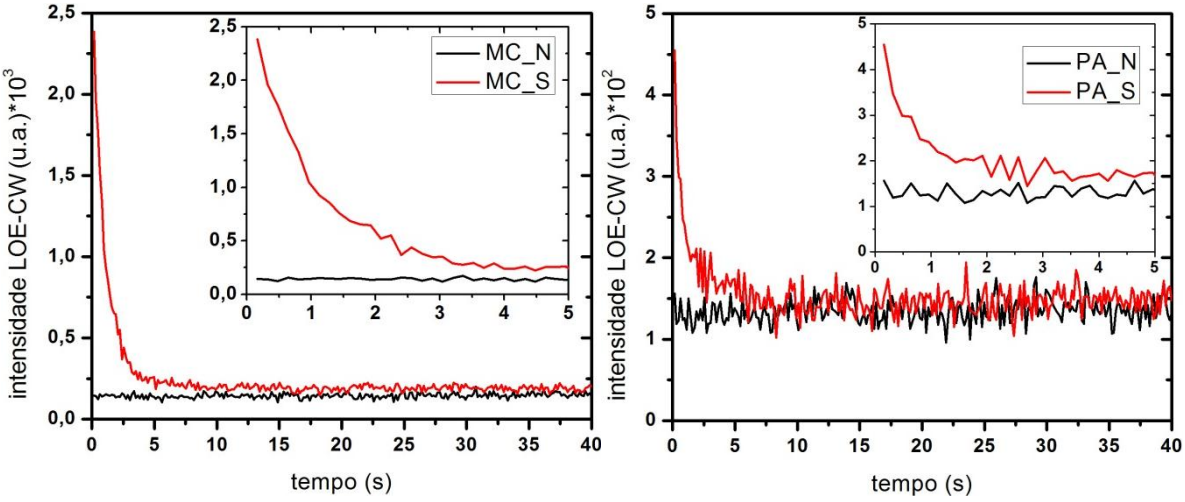
4.2 Resposta LOE

Nessa seção são apresentadas as curvas de decaimento LOE do quartzo dos cristais de MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Essas curvas são analisadas com base nas informações fornecidas pelas curvas de decaimento exponencial ajustadas. Na sequência, são apresentadas as curvas de intensidade LOE no modo linearmente modulado (LOE-LM). Essa seção é finalizada com a análise de curvas ajustadas às curvas LOE-LM.

4.2.1 Curvas de decaimento

A Figura 38 apresenta as curvas de decaimento LOE características das amostras MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Observa-se que os sinais LOE na condição natural são similares nas amostras de ambas às procedências. Essas curvas não apresentam decaimento provavelmente devido à baixa sensibilidade LOE das amostras, que não apresentam sinal LOE para dose de radiação de 12 Gy.

Figura 38: Curvas de decaimento LOE nas condições natural e sensibilizada. Dose-teste: 12 Gy.



(a) MC (b) PA

Por sua vez, na condição sensibilizada, as curvas de ambos os cristais apresentam um decaimento rápido nos segundos iniciais de estimulação seguidos por um decaimento mais lento. Esse comportamento caracteriza um típico sinal LOE do quartzo com múltiplas componentes. Além disso, é possível observar que a intensidade LOE de MC_S é maior que PA_S.

Para avaliar o sinal LOE, curvas de decaimento exponencial com duas componentes, chamadas rápida e média, foram ajustadas às curvas de decaimento LOE na condição sensibilizada. O ajuste com duas componentes foi realizado após a contribuição da leitura de branco ter sido removida de cada curva experimental. O coeficiente de correlação linear (R^2) entre as curvas ajustadas e as curvas de decaimento LOE foi sempre maior que 0,985. A Tabela 6 apresenta os tempos de decaimento (τ) obtidos para as componentes rápida e média. Essas constantes correspondem à média de quinze valores resultantes de cinco medidas obtidas sucessivamente em três amostras de cada cristal. Os parâmetros das curvas ajustadas de cada amostra MC e PA são apresentados no APÊNDICE A.

Tabela 6: Tempo de decaimento (τ) e fração da contribuição (f_c) de cada uma das duas componentes para o sinal LOE total medido a 125 °C para as amostras sensibilizadas.

componentes	Cristal MC		Cristal PA	
	τ (s)	f_c	τ (s)	f_c
rápida	0,18 ± 0,01	0,41± 0,05	0,19 ± 0,01	0,32± 0,04
média	2,02 ± 0,12	0,59± 0,05	1,82 ± 0,05	0,68± 0,04

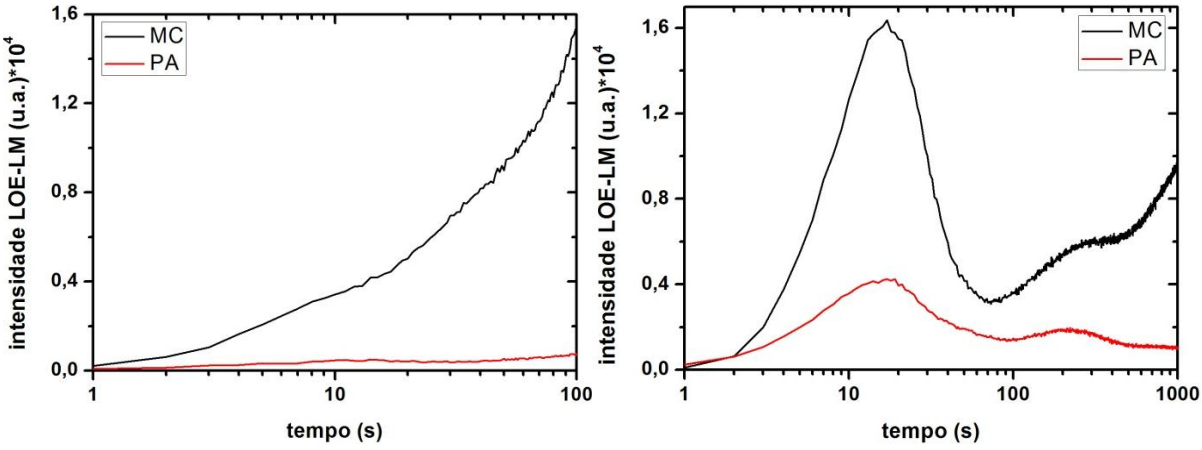
f_c - foi calculado considerando toda a curva de decaimento LOE, subtraindo o branco.

Observa-se na Tabela 6 que os valores médios de τ da componente rápida não apresentam diferenças significativas entre as amostras MC_S e PA_S. Por outro lado, o valor médio de τ da componente média de MC_S é ligeiramente maior que o de PA_S. Comparando os valores de τ apresentados na Tabela 6 e a largura do canal do tempo (0,16 s) conclui-se que a contribuição do sinal luminescente relacionado a componente rápida foi completamente armazenada no primeiro canal. Ainda na Tabela 6 é possível observar a contribuição de cada componente (f_c) para o sinal LOE total (soma das intensidades de todos os canais). Como pode ser visto, a componente média é dominante em ambos os cristais. Entretanto, a contribuição da componente rápida é maior para o cristal MC que também apresenta maior sensibilidade TL. Os valores absolutos e percentuais das respostas LOE de cada componente das amostras MC e PA podem ser observadas no APÊNDICE B.

4.2.2 Curvas de intensidade LOE-LM

A Figura 39 apresenta as curvas LOE características no modo de estimulação linearmente modulado das amostras MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Observa-se que as amostras MC apresentam uma intensidade LOE mais alta comparada as intensidades das amostras PA. Na condição natural, as amostras MC apresentam um aumento exponencial enquanto que nas amostras PA a curva de intensidade LOE-LM é quase constante.

Figura 39: Curvas de intensidade LOE-LM das amostras MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Temperatura de medida: 125 °C.



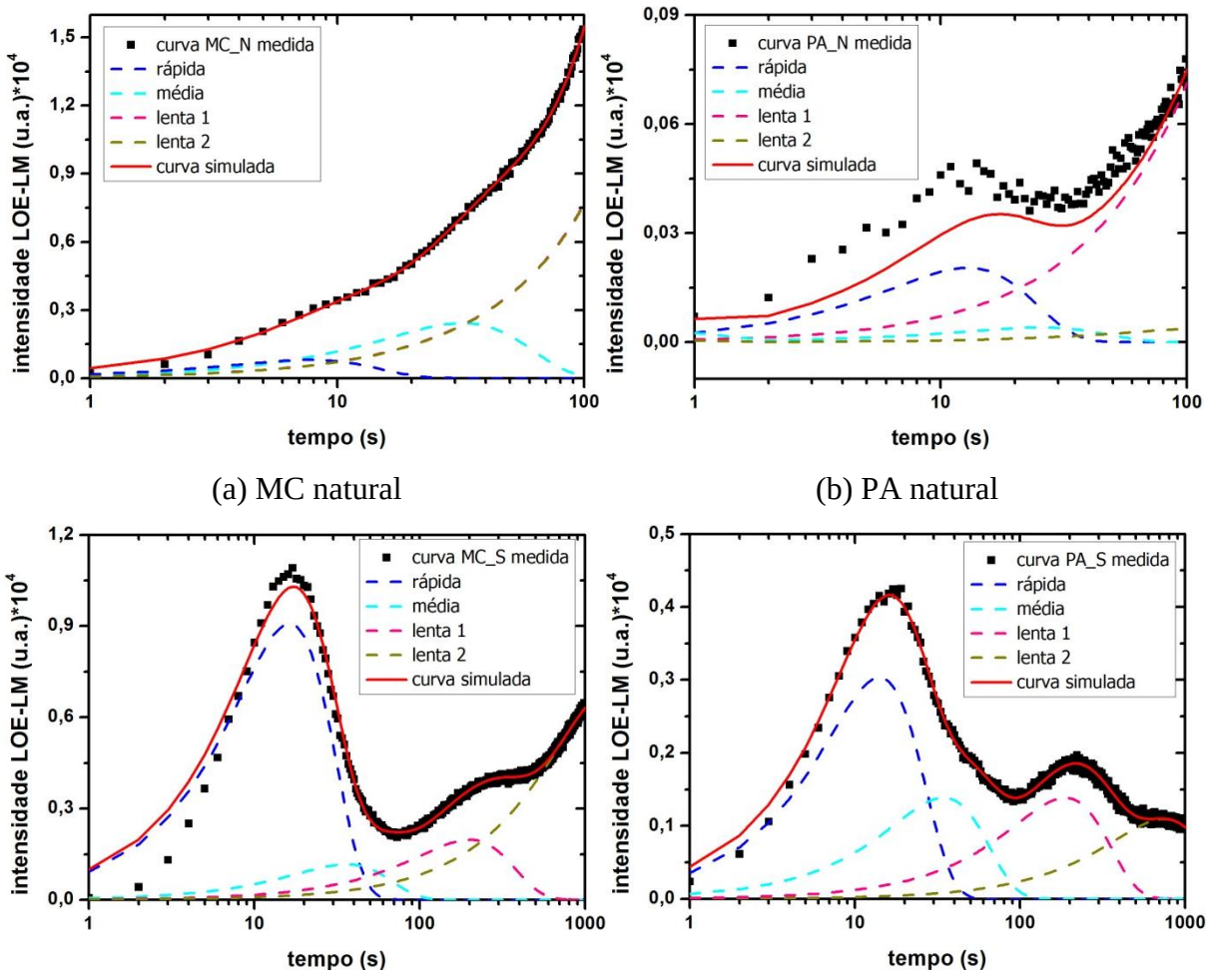
(a) condição natural; dose-teste: 15 Gy **(b) condição sensibilizada; dose-teste: 8 Gy**

Por sua vez, na condição sensibilizada, observa-se o primeiro pico com intensidade máxima próxima de 20 s. Além disso, outro pico mais largo é observado com intensidade máxima próxima de 250 s. A partir de 300 s de estimulação, as intensidades LOE das amostras MC_S aumentam gradativamente até o tempo final de estimulação. Esse comportamento não é observado para as amostras PA_S, sugerindo que nessas amostras as componentes lentas são menos intensas comparadas as amostras MC_S. É importante ressaltar que tempos de estimulação maiores que 1000 s são necessários para uma caracterização completa do sinal LOE-LM. Conforme os resultados apresentados, é possível afirmar que o procedimento de sensibilização (25 kGy + 400 °C/1h 3x) atua principalmente no primeiro pico LOE-LM, ou seja, na componente rápida do sinal LOE.

A Figura 40 apresenta as curvas LOE-LM ajustadas e suas respectivas componentes. As curvas das amostras na condição natural são apresentadas nas Figuras 40(a) e 40(b) e na condição sensibilizada nas Figuras 40(c) e 40(d). Como pode ser observado, são necessárias quatro componentes LOE de primeira ordem necessárias para reproduzir as curvas

experimentais. Para a condição natural, as componentes lentas possuem maior intensidade nas amostras MC, comparadas as amostras PA. Observa-se que a intensidade LOE-LM das componentes lentas da amostra MC diminuem após o procedimento de sensibilização TL. Por outro lado a componente rápida aumenta consideravelmente após a sensibilização. Nas amostras PA o processo de sensibilização aumenta a intensidade LOE-LM de todas as componentes, inclusive das componentes lentas.

Figura 40: Curvas ajustadas ao sinal LOE-LM e suas componentes.



(a) MC natural (b) PA natural

(c) MC sensibilizada (d) PA sensibilizada

A Tabela 7 apresenta as seções de choque de fotoionização e os coeficientes de correlação linear (R^2) das curvas ajustadas. Observa-se que para as amostras na condição natural apenas duas seções de choque de fotoionização são apresentadas. Isso significa que é possível descrever a curva LOE-LM dessas amostras com apenas duas componentes. Enquanto na primeira amostra MC_S são necessárias três componentes. É possível observar

que as seções de choque de fotoionização referentes à primeira e segunda componentes aumentam após a sensibilização, para ambos os cristais.

Tabela 7: Seção de choque de fotoionização (σ) de cada componente da curva ajustada.

amostra	rápida	média	lenta 1	lenta 2	R^2
	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	
MC_N	$1{,}95 \times 10^{-2}$	$1{,}22 \times 10^{-3}$	-	-	0,999
PA_N	$7{,}40 \times 10^{-3}$	$1{,}08 \times 10^{-3}$	-	-	0,968
MC_S_a1	$4{,}88 \times 10^{-2}$	$9{,}65 \times 10^{-3}$	$3{,}16 \times 10^{-4}$	-	0,989
MC_S_a2	$5{,}39 \times 10^{-2}$	$1{,}45 \times 10^{-3}$	$6{,}22 \times 10^{-3}$	$1{,}07 \times 10^{-5}$	0,989
PA_S_a1	$6{,}38 \times 10^{-2}$	$1{,}08 \times 10^{-2}$	$3{,}57 \times 10^{-4}$	$2{,}25 \times 10^{-5}$	0,992
PA_S_a2	$6{,}25 \times 10^{-3}$	$1{,}13 \times 10^{-3}$	$3{,}70 \times 10^{-5}$	$2{,}67 \times 10^{-7}$	0,961

- não determinada.

4.2.3 Análise Parcial

Curvas com três componentes de decaimento exponencial também foram ajustadas às curvas de decaimento LOE. Os resultados mostraram que as curvas ajustadas com duas componentes eram suficientes para reproduzir as curvas de decaimento LOE. E por isso, os resultados das curvas ajustadas com três componentes exponenciais foram omitidos. Por outro lado, as curvas ajustadas ao sinal LOE-LM das amostras sensibilizadas apresentaram quatro componentes LOE. A diferença entre o número de componentes observadas nas curvas de decaimento LOE e nas curvas LOE-LM pode ser explicada pelo fato das medidas no modo contínuo terem sido realizadas num tempo curto (40 s) para a observação das componentes lentas. Como apresentado na Figura 40, duas componentes lentas são observadas para tempos de estimulação acima de 100 s. Os resultados apresentados em ambos os modos de estimulação (contínuo e LM) mostraram que o procedimento utilizado para sensibilizar a resposta TL também sensibiliza a resposta LOE. Além disso, a sensibilização da resposta LOE ocorre de forma mais intensa nas componentes rápida e média.

Os valores do tempo de decaimento (τ) apresentados na Tabela 6 são menores que os respectivos valores calculados em trabalho de outros autores (BAILEY et al., 2011). No trabalho referido, o valor de τ da componente rápida é de 0,55 s e o da componente média é de 2,73 s. Esses valores foram obtidos a partir das curvas de decaimento LOE de quartzo

extraído de areia de dunas estimulados de forma análoga ao nosso estudo (30 s de estimulação, LEDs azuis). Bailey et al. (2011) conseguiram ajustar três componentes.

Com o objetivo de comparar os resultados apresentados na Tabela 7 com medidas análogas da literatura, os valores de σ foram calculados a partir de resultados apresentados por Kitis et al., 2010 e Bailey et al., 2011 e estão apresentados na Tabela 9. O primeiro trabalho utilizou amostras de quartzo extraídos de sedimentos de nove origens e as medidas LOE-LM foram realizadas a 125 °C (KITIS et al., 2010). O segundo trabalho utilizou quartzo de areia de dunas e as medidas LOE-LM foram realizadas a 130 °C. Para isso, foram obtidos os tempos em que a intensidade LOE-LM é máxima (t_m) (KITIS, et al., 2010). A partir desses valores foram calculadas as seções de choque de fotoionização (σ) utilizando a seguinte expressão (BULUR et al., 2000):

$$\sigma = \frac{T}{t_m^2 \cdot P_0} \qquad 11$$

onde T é o tempo total da medida em segundos e P_0 é a potência máxima da luz de estimulação em mW/cm^2.

Tabela 8: Seções de choque de fotoionização ($\sigma(\mathbf{mW^{-1}.cm^2.s^{-1}})$) calculadas a partir de resultados apresentados por KITS et al., 2010 e BAILEY et al., 2011.

referência	σ_1	σ_2	σ_3
KITIS et al., 2010	$2{,}41 \times 10^{-3} \leq \sigma_1 \leq 4{,}54 \times 10^{-2}$	$7{,}57 \times 10^{-3} \leq \sigma_2 \leq 1{,}67 \times 10^{-2}$	$4{,}72 \times 10^{-4} \leq \sigma_3 \leq 1{,}60 \times 10^{-3}$
BAILEY et al., 2011	$8{,}30 \times 10^{-3}$	$1{,}67 \times 10^{-3}$	$2{,}44 \times 10^{-4}$

Comparando os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8, observa-se que os valores de σ_1 calculados são similares aos encontrados na literatura. Apenas uma amostra MC e outra PA, ambas sensibilizadas, apresentaram valores de σ_1 ligeiramente maiores. Por sua vez, os valores de σ_2 e σ_3 estão dentro do intervalo relatado na literatura. Apenas uma amostra MC sensibilizada apresentou valores de σ_3 mais altos que os apresentados na literatura.

Alguns trabalhos apresentam valores de σ_1 da ordem de 10^{-17} ($mW^{-1}.cm^2.s^{-1}$) (JAIN et al., 2003, SINGARAYER; BAILEY, 2004). A diferença entre esses valores e os apresentados nas Tabelas 7 e 8 é explicada pela temperatura de medida. Os valores de σ obtidos por Jain et al. (2003) e Singarayer; Bailey (2004) partiram de medidas à temperatura

ambiente. Nas medidas LOE-LM termicamente assistidas, a contribuição das componentes lentas é minimizada e a probabilidade de remover um elétron armadilhado por luz aumenta (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011). Ou seja, para medidas termicamente assistidas o valor da seção de choque de fotoionização aumenta. Por isso, os valores σ calculados nesse trabalho, e apresentados por Kitis, et al., 2010 e Bailey et al., 2011, são maiores que os apresentados em trabalhos que utilizaram medidas a temperatura ambiente.

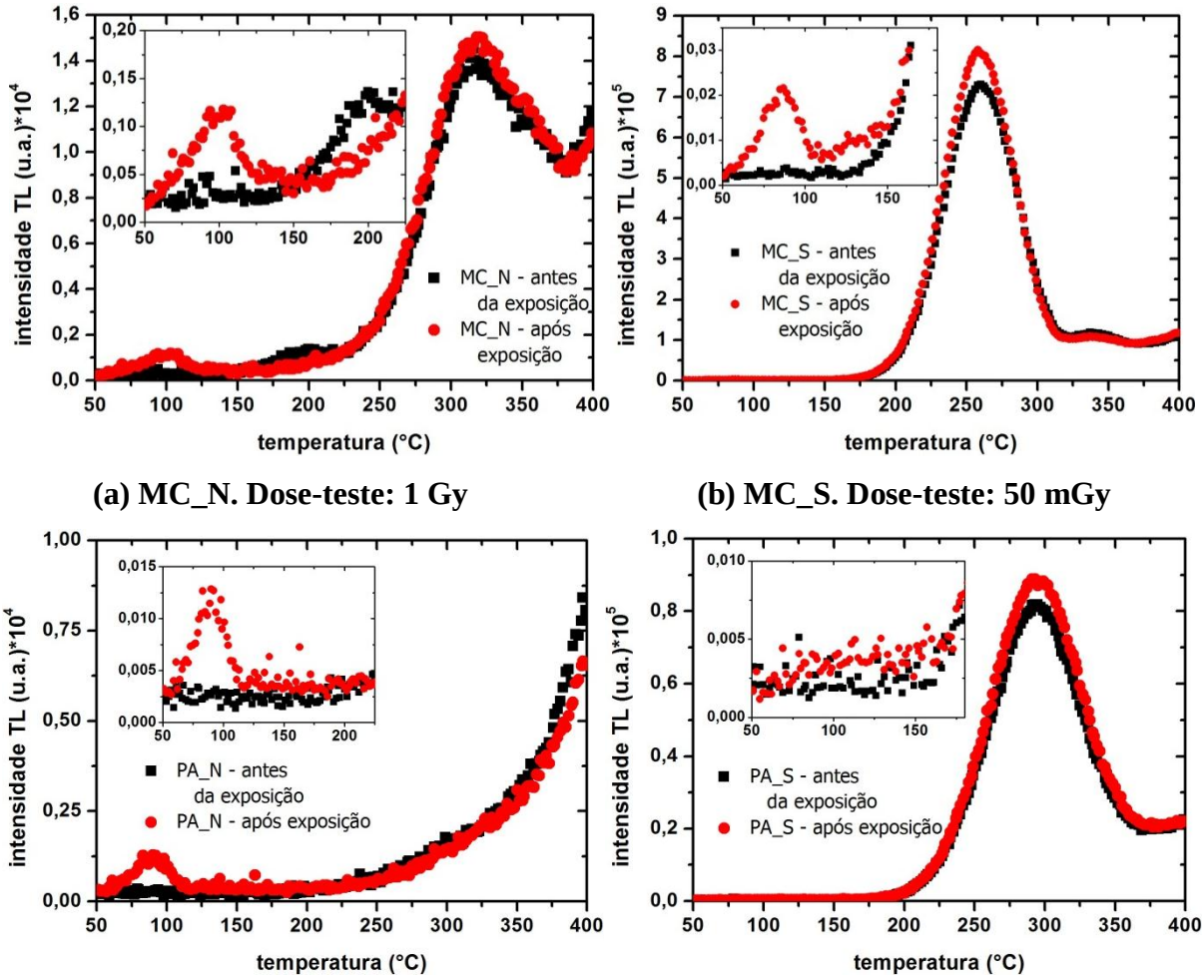
4.3 Estabilidade dos sinais TL e LOE

Essa seção apresenta os resultados de medidas TL realizadas antes e após exposição à luz de LEDs azuis. Um dos efeitos é a TL opticamente transferida em amostras dos cristais MC e PA nas condições natural e sensibilizada. Ainda nessa seção são apresentados os resultados referentes a estabilidade térmica das respostas TL e LOE realizadas com a leitora RISØ.

4.3.1 TL opticamente transferida

A Figura 41 apresenta as curvas TL características das amostras MC e PA nas condições natural e sensibilizada, antes e após exposição à luz de LEDs azuis. Observa-se que a intensidade do pico a aproximadamente 100 °C aumenta após exposição à luz de LEDs azuis por $500\,s$ nas amostras MC_N, PA_N e MC_S. Apenas as amostras PA_S não apresentam esse comportamento. O pico a 100 °C que aparece após exposição à luz é chamado pico TL foto-transferido (PTTL, do inglês, *photon transferred thermoluminesce*). O efeito da PTTL no quartzo já foi observado e estudado por vários autores (MCKEEVER, 1984; SPOONER 1994; WINTLE; MURRAY, 1997). Esse efeito pode não ter sido observado nas amostras PA_S devido à baixa sensibilidade do pico a 100 °C após o procedimento de sensibilização. Observa-se também que o pico TL a 325 °C da amostra MC_N tem um pequeno aumento e a região acima de 250 °C da amostra PA_N diminui após exposição à luz azul. Enquanto nas amostras MC_S e PA_S o pico TL sensibilizado aumenta após a exposição à luz azul. A análise desses resultados é apresentada na seção 4.3.3.

Figura 41: Curvas TL obtidas antes e após exposição de cristais MC e PA à luz de LEDs azuis. Tempo de exposição: 100 s (N) e 1000 s (S).



(a) MC_N. Dose-teste: 1 Gy

(b) MC_S. Dose-teste: 50 mGy

(c) PA_N. Dose-teste: 1 Gy

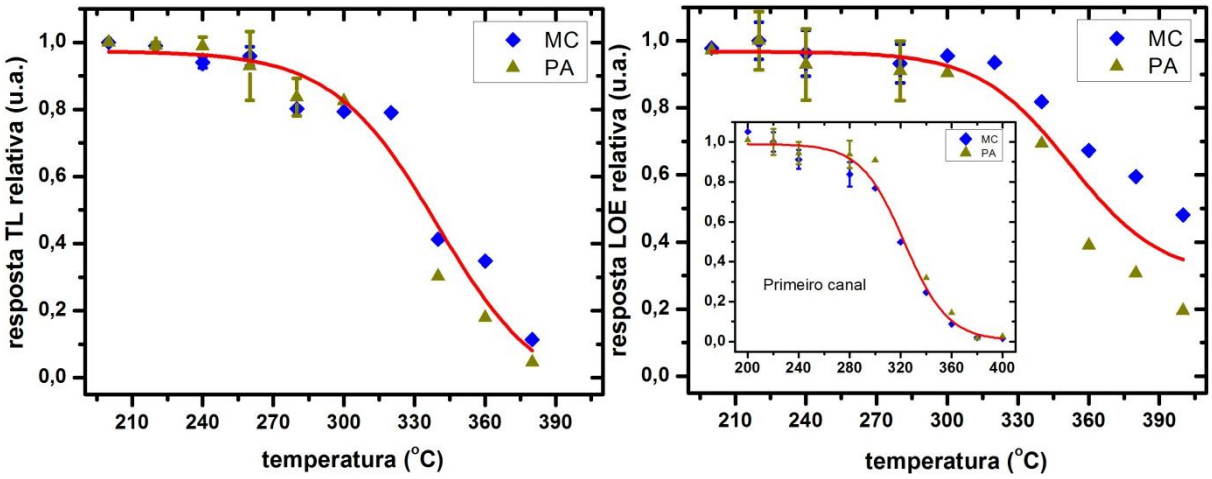
(d) PA_S. Dose-teste: 50 mGy

4.3.2 Estabilidade térmica

A Figura 42 apresenta o efeito da temperatura de tratamento térmico realizado antes das medidas (pré-aquecimento) TL e LOE em amostras dos cristais MC e PA na condição sensibilizada. Na Figura 42(a), as respostas TL correspondem à área sob a curva de intensidade TL no intervalo de 250 a 400 °C. As respostas TL foram normalizadas para a condição medida após pré-aquecimento a 200 °C. Na Figura 42(b), a estabilidade térmica do sinal LOE é apresentada pela resposta LOE relativa, normalizada para a condição medida após pré-aquecimento a 220 °C. A resposta LOE foi determinada pela soma das intensidades LOE em todos os canais (40 s de estimulação). Na parte inferior esquerda desta figura é

apresentada a resposta LOE referente a intensidade do primeiro canal. Como apresentado na seção 4.2, a componente rápida está compreendida completamente no primeiro canal.

Figura 42: Resposta TL (a) e LOE (b) relativas em função da temperatura de pré-aquecimento. Curvas sigmoidais foram ajustadas aos dados.



(a) TL (b) LOE

Como pode ser observado, as respostas TL de MC e PA permanecem quase constantes até 240 °C. Acima dessa temperatura, diminuem de forma similar. As intensidades de ambos os cristais diminuem 50% quando a temperatura chega a 320 °C e quase desaparece a 370 °C. Por outro lado, as respostas LOE de MC e PA permanecem quase constantes até 300 °C. Para temperatura acima de 300 °C a resposta LOE de PA diminui mais rápido que a resposta de MC. Em nenhuma das amostras a resposta LOE é completamente zerada mesmo após 400 °C de pré-aquecimento. Entretanto, observando a resposta LOE referente ao primeiro canal percebe-se uma curva de estabilidade térmica parecida com a observada para a resposta TL. Ambos os cristais obedecem a mesma função de decaimento. A diminuição da resposta LOE para temperatura acima de 280 °C e o zeramento da resposta LOE para tratamentos a partir de 370 °C evidenciam a relação entre a intensidade da componente rápida do sinal LOE com o sinal TL sensibilizado.

4.3.3 Análise Parcial

A Tabela 9 apresenta as respostas TL medidas antes e após exposição à luz, calculadas a partir da área sob a curva no intervalo de 50 até 150 °C. O segundo intervalo de integração é de 200 a 325 °C para as amostras sensibilizadas e de 250 a 400 °C para as

amostras naturais. Observa-se que as amostras MC_N apresentam um aumento de 57 % após a exposição à luz na primeira região de integração. Nessa mesma região a TL das amostras PA_N aumentam em média 50 %. Por sua vez, a TL das amostras MC_N é constante para a região de integração de 250 até 400 °C. Enquanto a TL das amostras PA_N diminuem em média 14 % após a exposição à luz.

Tabela 9: Resposta TL das regiões 50-150 °C e 200-325 °C calculadas antes e após exposição à luz de LEDs azuis.

amostra	resposta TL (50 – 150 °C) (u.a.)			resposta TL (200 – 325 °C)* (u.a.)		
	antes	depois	diferença (%)	antes	depois	diferença (%)
MC_N_a1	$2{,}77 \times 10^4$	$6{,}43 \times 10^4$	57	$1{,}50 \times 10^6$	$1{,}58 \times 10^6$	5
MC_N_a2	$2{,}45 \times 10^4$	$5{,}67 \times 10^4$	57	$1{,}65 \times 10^6$	$1{,}56 \times 10^6$	-6
MC_N_a3	$2{,}21 \times 10^4$	$5{,}08 \times 10^4$	56	$1{,}54 \times 10^6$	$1{,}55 \times 10^6$	1
PA_N_a1	$2{,}47 \times 10^4$	$4{,}22 \times 10^4$	41	$5{,}11 \times 10^5$	$4{,}43 \times 10^5$	-15
PA_N_a2	$2{,}45 \times 10^4$	$6{,}06 \times 10^4$	60	$4{,}11 \times 10^5$	$3{,}63 \times 10^5$	-13
MC_S_a1	$3{,}16 \times 10^4$	$1{,}06 \times 10^5$	70	$4{,}82 \times 10^7$	$5{,}20 \times 10^7$	7
MC_S_a2	$2{,}27 \times 10^4$	$1{,}30 \times 10^5$	82	$4{,}77 \times 10^7$	$4{,}71 \times 10^7$	-1
PA_S_a1	$2{,}29 \times 10^4$	$3{,}30 \times 10^4$	31	$6{,}53 \times 10^6$	$7{,}12 \times 10^6$	8
PA_S_a2	$2{,}48 \times 10^4$	$2{,}88 \times 10^4$	14	$2{,}47 \times 10^6$	$2{,}68 \times 10^6$	8
PA_S_a3	$1{,}48 \times 10^4$	$3{,}07 \times 10^4$	52	$1{,}67 \times 10^6$	$1{,}63 \times 10^6$	-2

* - as respostas TL das amostras naturais foram obtidas como a área de 250 até 400 °C.

As respostas TL na região de 50 até 150 °C das amostras MC_S e PA_S apresentam, após a exposição à luz, aumento médio de 77 % e 32 %, respectivamente. Na região de 200 até 325 °C, a resposta TL de uma amostra MC_S se mostrou estável e outra apresentou um aumento. Enquanto as respostas TL de duas amostras PA_S apresentaram aumento e uma se mostrou estável após exposição à luz. Medidas preliminares realizadas na leitora RISØ também indicaram que nas amostras sensibilizadas, a exposição à LEDs azuis após a irradiação representava um aumento do pico TL sensibilizado. Esse aumento pode ser explicado por uma TL foto-transferida de armadilhas profundas para aquelas responsáveis pelo pico TL sensibilizado. Esses resultados sugerem que o processo de sensibilização

(25 kGy + 400 °C/1h 3x) preenche armadilhas profundas (> 400 °C), que são sensíveis à luz de LEDs azuis.

O estudo da estabilidade térmica dos sinais TL e LOE apresentou similaridades entre o pico TL sensibilizado e o sinal LOE do primeiro canal. Estudos utilizando amostras de sedimentos de várias origens mostraram que a componente rápida do sinal LOE do quartzo possui instabilidade térmica para tratamentos acima de 250 °C. Além disso, mostraram que a componente rápida está associada à região TL entre 250 e 400 °C (SINGARAYER; BAILEY, 2003; KITIS, et al., 2010). Portanto, os resultados apresentados na Figura 42 estão em concordância com a literatura.

4.4 Dessensibilização do sinal TL

Essa seção trata da dessensibilização por dose, temperatura e por luz. Inicialmente, essa seção trata da sensibilização por dose que utilizou os cristais MT e doses de até 200 kGy. Em seguida, essa seção apresenta o efeito de tratamentos térmicos na resposta TL dos cristais MC e PA sensibilizados. Essa seção é finalizada com a apresentação do efeito da luz na sensibilização dos cristais MC e PA.

4.4.1 Efeito da alta dose

Nesta etapa foram utilizadas cinco lotes de amostras do cristal MT; três destes lotes foram tratados a 500, 800 e 1000 °C antes do processo de sensibilização. Em seguida, foram irradiados com incrementos de dose de 25 kGy. Os outros dois lotes foram sensibilizados com pequenos (5 kGy) e grandes (25 kGy) incrementos de dose. A Tabela 10 apresenta a sensibilidade da resposta TL dos cinco lotes das amostras MT com doses acumuladas de 25 e 200 kGy. Observa-se que as amostras inicialmente tratadas a 1000 °C são as que possuem a maior sensibilidade TL. É possível observar também que as amostras na condição sensibilizada padrão, ou seja, com dose acumulada de 25 kGy, possuem maior sensibilidade TL comparada as amostras com dose acumulada de 200 kGy. A sensibilidade da resposta TL diminui em média 27% para dose acumulada de 200 kGy.

Tabela 10: Sensibilidade da resposta TL dos cinco lotes de amostras MT.

Lote	Tratamento térmico	Incremento de dose (kGy)	25 kGy	200 kGy	Perda de sensibilidade (%)
			($nC.mg^{-1}.mGy^{-1}$)		
1	-	~1 – 5	$1{,}83 \pm 0{,}02$	$1{,}31 \pm 0{,}05$	28
2	-	25 – 50	$2{,}01 \pm 0{,}05$	$1{,}35 \pm 0{,}05$	33
3	500 °C	25 – 50	$1{,}94 \pm 0{,}06$	$1{,}51 \pm 0{,}02$	22
4	800 °C	25 – 50	$1{,}98 \pm 0{,}03$	$1{,}57 \pm 0{,}04$	21
5	1000 °C	25 – 50	$2{,}17 \pm 0{,}08$	$1{,}53 \pm 0{,}05$	29

- lote de amostras não foi submetido a tratamento térmico antes da sensibilização.

Após cada dose-teste (entre 0,1 e 30 mGy) foi realizado um tratamento térmico padrão (400 °C/1h; 3x), e por isso, o tempo de aquecimento acumulado pelo lote sensibilizado com pequenos incrementos de dose (lote 1) é muito maior que o lote irradiado com grandes incrementos de dose de radiação gama. Para a condição de dose acumulada de 200 kGy, os tempos de tratamentos térmicos padrão acumulados para os lotes 1 e 2 foram 193 e 74 h, respectivamente. É possível afirmar que os sucessivos tratamentos térmicos a 400 °C não afetaram a sensibilidade TL, as mudanças na sensibilidade são de fato devido à dose de radiação.

Com o objetivo de avaliar as mudanças foram calculados os parâmetros cinéticos dos picos TL, o fator geométrico e a energia de ativação. A Tabela 11 apresenta o fator geométrico (μ_g) das curvas de intensidade TL obtidas com doses acumuladas de 25 e 200 kGy. Observa-se que os valores de μ_g variam em torno de $(0{,}51 \pm 0{,}02)$ até $(0{,}46 \pm 0{,}01)$ quando a dose acumulada varia de 25 para 200 kGy nas amostras sensibilizadas com pequenos incrementos de dose. Além disso, observa-se que as amostras tratadas previamente apresentam valores médios de μ_g de $(0{,}47 \pm 0{,}02)$ que variam randomicamente, independentemente da dose acumulada. Assim, há uniformização do processo de rearmadilhamento, representado pelo menor μ_g e, consequentemente, a forma do pico TL sensibilizado torna-se homogênea. Os valores de (μ_g) sugerem que a ordem cinética do pico TL a 300 °C varia com o aumento da dose acumulada. Assim, o parâmetro cinético b foi calculado separadamente, como segue: (i) do começo da sensibilização até 50 kGy; (ii) de 100 até 200 kGy. Como resultado, foi encontrado que b passa de $(1{,}76 \pm 0{,}24)$ para $(1{,}29 \pm$

0,13) nas amostras que não foram tratadas e de $(1{,}33 \pm 0{,}25)$ para $(1{,}37 \pm 0{,}19)$ para amostras tratadas previamente. No caso das amostras não tratadas, o valor de b foi correspondente ao da curva TL que obedece a cinética de primeira ordem. Na cinética de primeira ordem não ocorre o rearmadilhamento. Assim, conclui-se que a probabilidade de rearmadilhamento durante a leitura TL do pico a 300 °C diminui com o aumento da dose acumulada.

Tabela 11: Fator geométrico (μ_g) e energia de ativação (Ea) determinados pelo método da forma do pico para os cristais MT sensibilizados com 25 kGy e 200 kGy.

Tratamento	Fator geométrico		Energia de ativação	
térmico	25 kGy	200 kGy	25 kGy	200 kGy
-	$0{,}52 \pm 0{,}02$	$0{,}46 \pm 0{,}01$	n.d.	n.d.
--	$0{,}49 \pm 0{,}01$	$0{,}47 \pm 0{,}01$	$1{,}36 \pm 0{,}08$	$1{,}49 \pm 0{,}04$
500 °C	$0{,}45 \pm 0{,}02$	$0{,}47 \pm 0{,}01$	$1{,}50 \pm 0{,}05$	$1{,}46 \pm 0{,}08$
800 °C	$0{,}47 \pm 0{,}02$	$0{,}49 \pm 0{,}02$	$1{,}55 \pm 0{,}10$	$1{,}56 \pm 0{,}11$
1000 °C	$0{,}47 \pm 0{,}02$	$0{,}48 \pm 0{,}02$	$1{,}60 \pm 0{,}15$	$1{,}81 \pm 0{,}14$

n.d.: não determinada

Por outro lado, os tratamentos térmicos prévios reduziram a probabilidade de rearmadilhamento, ou seja, nas amostras tratadas previamente os valores de b são menores comparados com as amostras que não foram tratadas, com dose acumulada de 25 kGy. Mas, nas amostras que passaram por tratamentos térmicos prévios as sucessivas doses administradas até 200 kGy não mudam a cinética do pico a 300 °C.

Ainda na Tabela 11 são apresentados os valores da energia de ativação (E_a), calculada pelo método da forma do pico, para as amostras com doses acumuladas de 25 e 200 kGy. Observa-se que o lote tratado a 1000 °C tem a maior $E_{a,}$ para ambas as doses acumuladas. Esse resultado está de acordo com nossas observações prévias, onde se constatou que o pico TL do lote tratado a 1000 °C possui $T_M > 300\,°C$ (KHOURY, et al., 2008). A temperatura em que a intensidade TL é máxima (T_M) das amostras que não foram tratadas termicamente e tratadas a 500 °C são similares e seu valor médio é $(283{,}4 \pm 11{,}0)$ °C. Para os lotes tratados a 800 e 1000 °C, os valores médios de T_M são $(293{,}0 \pm 4{,}9)$ °C e $(317{,}1 \pm 6{,}7)$ °C, respectivamente.

A Tabela 12 apresenta os valores da energia de ativação (E_a) e do fator de frequência (s) calculados pelo método das subidas iniciais para as amostras com doses acumuladas de 25 e 200 kGy. Verificou-se que os valores da energia de ativação para cada temperatura de parada (T_{stop}) apresentaram uma região de platô na faixa de temperatura de 250 – 350 °C. Esse resultado indica que o pico TL sensibilizado corresponde de fato a uma única armadilha, como apresentado na

Figura 36. Ainda na Tabela 12 é possível observar que E_a do lote de amostras que não foi tratado termicamente, diminui da dose acumulada de 25 para 200 kGy. Da mesma forma, o valor de E_a também diminui para doses acumuladas de 200 kGy para o lote de amostras tratado a 1000 °C.

Tabela 12: Parâmetros das armadilhas do pico TL a 300 °C obtidos utilizando o método das subidas iniciais após sensibilização com 25 e 200 kGy.

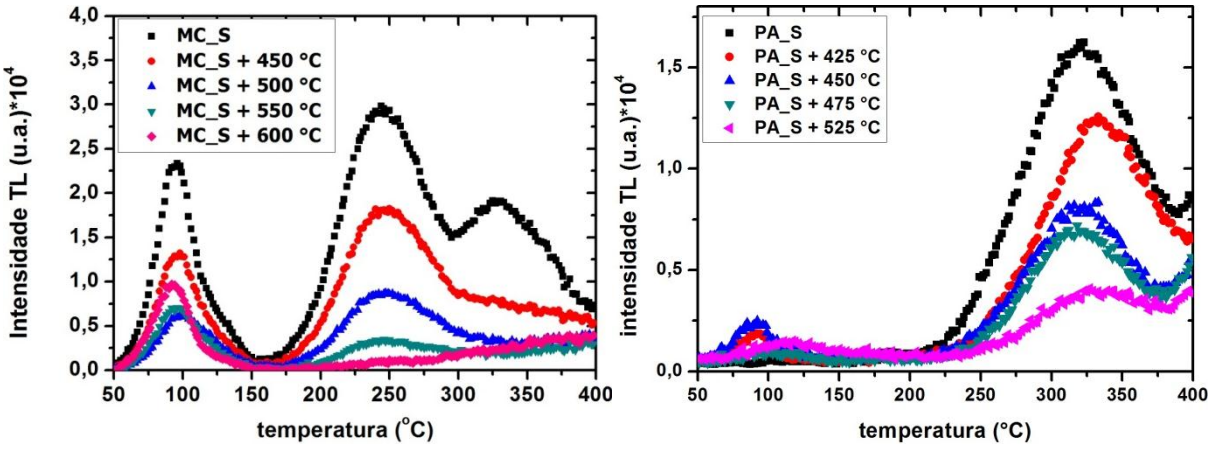
Tratamento térmico	25 kGy		200 kGy	
	E_a (eV)	s (s^{-1})	E_a (eV)	s (s^{-1})
--	$1{,}36 \pm 0{,}09$	$6{,}3 \times 10^{11}$	$1{,}52 \pm 0{,}06$	$6{,}4 \times 10^{12}$
500 °C	$1{,}49 \pm 0{,}05$	$1{,}2 \times 10^{13}$	$1{,}51 \pm 0{,}07$	$8{,}5 \times 10^{12}$
800 °C	$1{,}50 \pm 0{,}02$	$2{,}5 \times 10^{12}$	$1{,}51 \pm 0{,}06$	$4{,}0 \times 10^{12}$
1000 °C	$1{,}73 \pm 0{,}05$	$1{,}8 \times 10^{14}$	$1{,}62 \pm 0{,}06$	$1{,}2 \times 10^{13}$

4.4.2 Efeito do tratamento térmico

A Figura 43 apresenta as curvas de intensidade TL do quartzo particulado de MC e PA submetidos a tratamentos térmicos a temperaturas > 400 °C. Na Figura 43(a) observa-se que MC_S apresenta a curva de intensidade TL mais intensa. Essa curva TL apresenta um pico a 100 °C, que corresponde ao conhecido pico TL a 110 °C (JANI; HALLIBURTON; KOHNKE, 1983). O segundo pico é observado a 250 °C, que corresponde ao pico TL sensibilizado. Esse pico está ligeiramente deslocado para temperaturas mais baixas, comparado ao pico TL sensibilizado medido nas amostras monocristalinas apresentadas na Figura 35 (260 °C) (CARVALHO JR. et al., 2010). Esse comportamento pode ser explicado pelo diferente aquecimento, causado pelo gradiente de temperatura entre as amostras monocristalinas e particuladas. Nas amostras monocristalinas há maior dificuldade em

transferir o calor, o que desloca o pico TL para temperaturas mais elevadas. Outra diferença entre a TL das amostras monocristalinas e particuladas é que nas amostras particuladas um terceiro pico é observado a 325 °C. O aparecimento desse pico pode estar associado a um apagamento térmico insuficiente, de forma similar ao que foi observado nas amostras monocristalinas para temperaturas a partir de 360 °C. Por outro lado, como pode ser observado na Figura 43(b), a curva TL da amostra PA_S apresenta dois picos. Nessa curva, o primeiro pico ocorre a 100 °C e o segundo a 325 °C. O pico sensibilizado está deslocado para temperaturas mais altas com relação ao pico sensibilizado obtido com a amostra monocristalina ($T_M = 275\ °C$), apresentado na Figura 35. Essa diferença de 50 °C é um artefato de medida e pode ter sido provocado pela utilização inadequada a bandeja que comporta a amostra particulada.

Figura 43: Curvas de intensidade TL do quartzo particulado dos cristais MC e PA nas condições sensibilizada e dessensibilizada por tratamento térmico de 425 até 600 °C. Taxa de aquecimento: 2 °C.s^{-1}.



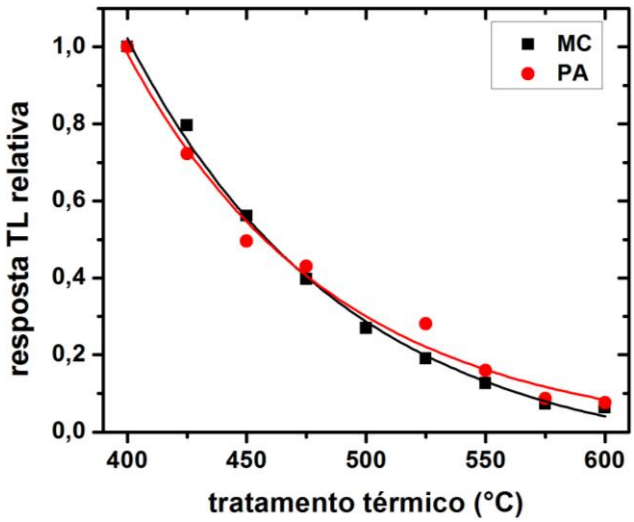
(a) MC **(b) PA**

Na Figura 43 é possível observar que quanto maior a temperatura do tratamento térmico, menor a intensidade TL da região acima de 150 °C. Por outro lado, o primeiro pico apresenta maior intensidade TL para tratamentos térmicos a 600 °C, comparado a tratamentos de 500 e 550 °C. Em um trabalho sobre a sensibilização do pico TL a 110 °C, o aumento da sua intensidade TL induzido por tratamento térmico foi explicado pela transferência de portadores de carga entre os centros de recombinação (ZIMMERMAN, 1971).

A Figura 44 apresenta a resposta TL relativa, calculada pela área sob a curva de 175 a 390 °C, das amostras MC_S e PA_S tratadas a diferentes temperaturas. As respostas são relativas à condição padrão de sensibilização, ou seja, correspondente ao tratamento térmico a 400 °C. É possível observar que os tratamentos térmicos acima de 400 °C dessensibilizam a

resposta TL. A dessensibilização TL ocorre da mesma forma para as amostras MC e PA. E com tratamento a 600 °C por 3 h, o pico TL sensibilizado é completamente destruído.

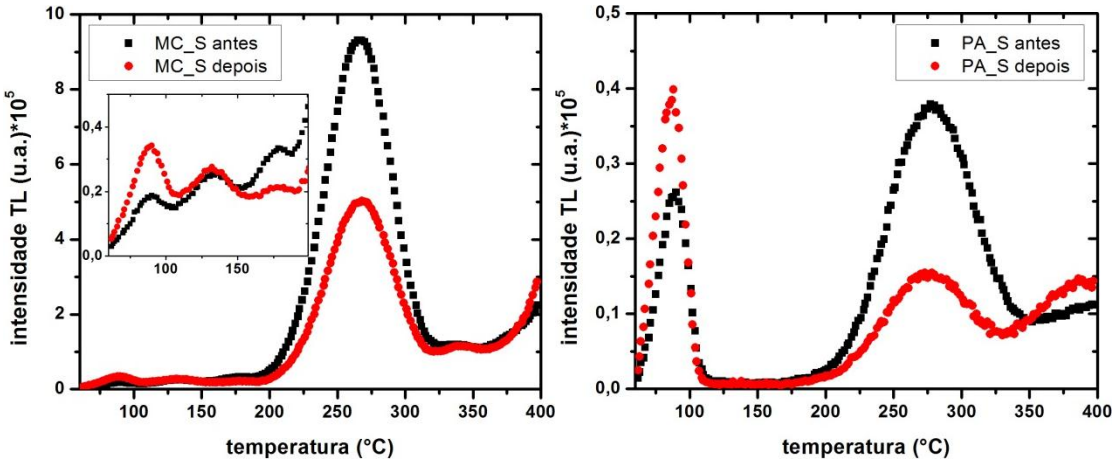
Figura 44: Resposta TL relativa em função do tratamento térmico utilizado para a dessensibilizar.



4.4.3 Efeito exposição à luz azul

O efeito da exposição acumulada à luz de LEDs azuis sobre as curvas da intensidade TL dos cristais MC_S e PA_S é apresentado na Figura 45. Essa exposição foi calculada a partir do tempo e da potência superficial dos LEDs. Em média a intensidade do pico sensibilizado diminuiu 45 % após uma exposição igual a 140 J.cm^{-2}. Esses resultados mostram que a dessensibilização TL é causada pela exposição à luz de LEDs azuis.

Figura 45: Efeito da exposição à luz de LEDs azuis nas curvas de intensidade TL do quartzo de MC e PA na condição sensibilizada. Dose-teste: 50 mGy.



(a) MC **(b) PA**

Observa-se ainda um aumento da intensidade TL para as amostras depois de serem expostas na região acima de 350 °C. Essa característica sugere uma competição entre o pico TL sensibilizado e as armadilhas profundas. Outra característica importante é que o primeiro pico é mais intenso para as amostras expostas à luz, indicando competição entre o pico sensibilizado e o primeiro pico. O aumento na sensibilidade do primeiro pico em função da exposição à luz azul já foi relatada na literatura (MURRAY; WINTLE, 1999). Entretanto, não se tem conhecimento de literatura que relacione essa sensibilização em detrimento da região TL entre 200 a 325 °C.

4.4.4 Análise parcial

A dessensibilização da resposta TL do quartzo induzida por altas doses de radiação gama foi anteriormente relatada por Sawakuchi & Okuno (2004). Os resultados desse estudo mostraram que a intensidade TL dos picos próximos a 135 e 185 °C diminuem e os picos entre 250 e 325 °C saturam para doses-teste maiores que 20 kGy. Os autores explicaram esse comportamento usando um modelo fenomenológico em que a radiação destrói armadilhas relacionadas a cada pico de forma individual. No nosso estudo, a dose de radiação gama foi utilizada para sensibilizar a resposta TL do quartzo e não como uma dose para avaliar o sinal (dose-teste). Mesmo assim, sugere-se que as altas doses de radiação estejam destruindo as armadilhas relacionadas ao pico TL sensibilizado.

Comparando as médias de E_a $(1{,}51 \pm 0{,}06)$ eV com a literatura, observa-se que as armadilhas associadas ao pico sensibilizado são mais baixas que as obtidas para o pico a 325 °C $(1{,}65 \pm 0{,}06)$ eV e 375 °C $(1{,}88 \pm 0{,}03)$ eV (SPOONER; FRANKLIN, 2002). Além disso, os valores médios de E_a e s resultantes desse estudo estão em concordância com os parâmetros das armadilhas medidos pelo método das subidas iniciais do pico TL a 280 °C de grãos de quartzo extraídos de sedimentos, cuja $E_a = 1{,}5\ eV$ e $s = 1{,}5 \times 10^{13}$ (SPOONER; QUESTIAUX, 2000). Comparando as amostras com dose acumulada de 25 kGy tratadas termicamente com as não tratadas, é possível observar que o tratamento térmico afeta os parâmetros cinéticos da curva TL. As amostras tratadas a 1000 °C apresentam valores mais altos de E_a e s. Esse efeito está de acordo com o deslocamento do pico TL para temperaturas mais altas. Sugere-se que esse comportamento pode ser devido ao rearranjo da rede cristalina do quartzo, porque na fase tridimita há maior abertura na rede cristalina comparada as fases alfa e beta (PUTNIS, 1992), facilitando os mecanismos de difusão responsáveis pela luminescência.

Em trabalho anterior, utilizando amostras do cristal MT, foi observada a diminuição de 20 % na intensidade TL do pico sensibilizado para tratamentos térmicos a 500 °C (SOUZA et al., 2010). Neste trabalho foi sugerido que diminuição da sensibilidade TL promovida pelos tratamentos térmicos ocorria devido ao esvaziamento das armadilhas eletrônicas profundas, armadilhas estas que competiam com as armadilhas responsáveis pelo pico TL sensibilizado.

Os resultados apresentados para a dessensibilização sugerem que a energia emitida pelo arranjo de LEDs causa o desarmadilhamento de cargas presentes em armadilhas profundas preenchidas durante o processo de sensibilização. Consequentemente, a competição entre as armadilhas profundas e as responsáveis pelo pico TL sensibilizado aumenta. Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que tratasse da mudança da sensibilidade na região TL acima de 200 °C induzidas pela exposição à luz.

A dessensibilização da resposta luminescente foi promovida por radiação gama, tratamento térmico e exposição à luz de LEDs azuis. Para quantificar os diferentes procedimentos para a dessensibilização, as respostas luminescentes nas condições dessensibilizadas foram comparadas à condição sensibilizada. A Tabela 13 apresenta as respostas TL percentuais relativas à condição sensibilizada. Observa-se que o tratamento térmico é o procedimento que promove a maior dessensibilização TL. A resposta TL diminui em média 88 % para um tratamento térmico a 600 °C.

Tabela 13: Estimativa do percentual de dessensibilização os sinais TL e LOE utilizando diferentes condições de dessensibilização.

sinal	Condição de dessensibilização	Resposta relativa (%)
TL*	radiação gama: 200 kGy	28
	tratamento térmico: 600 °C/3h	88
	Exposição à LEDs azuis: 140 $J.cm^{-2}$	45

* - referente à intensidade TL obtida com a sensibilização padrão (25 kGy + 400 °C/1h; 3x)

4.5 Caracterização dos centros de defeitos

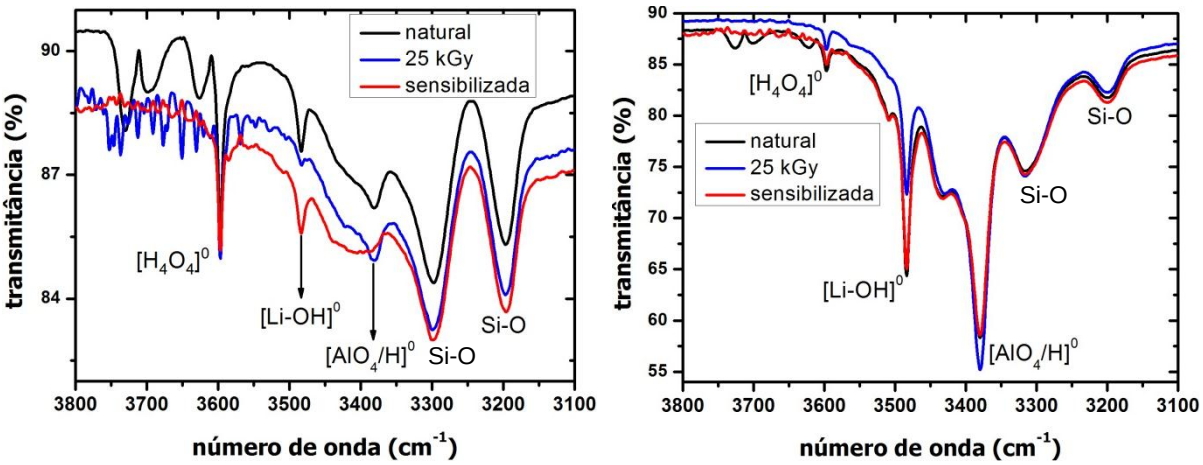
Com o objetivo de caracterizar os centros de defeitos envolvidos na resposta luminescente do quartzo, essa seção apresenta os resultados das medidas espectroscópicas realizadas nas amostras dos cristais MC e PA. Para isso, são apresentados os centros associados aos grupos OH, e o centro $[AlO_4]^0$, nas condições natural, irradiada com 25 kGy e sensibilizada. Na sequência, são apresentados os centros E'_1 e $[GeO_4/Li]^0$ nas condições

natural e irradiada com 25 kGy. Em seguida, são apresentados os centros $[E'_1\text{-}Ge]^0$ e $[O^-_{3/2}/Li]^0$ na condição sensibilizada. Esses centros são novamente apresentados para medidas realizadas com dose-teste. Essa seção é concluída com uma análise parcial desses resultados.

4.5.1 Centro de defeitos associados aos grupos OH

A Figura 46 apresenta os espectros característicos de absorção IV das amostras MC e PA. Esses espectros foram obtidos nas condições natural, irradiada com 25 kGy e sensibilizada. As bandas de absorção dos centros $[H_4O_4]^0$, $[Li\text{-}OH]^0$ e $[AlO_4/H]^0$ são identificadas. Comparando os espectros IV das amostras MC e PA, observa-se que a amostra PA possui maior intensidade da banda larga no intervalo de 3600 – 3200 cm^{-1}. Esse resultado mostra que as amostras procedentes de MC possuem uma menor concentração de grupos OH comparada às amostras PA. Como visto na seção 4.1.1, a resposta TL é maior para as amostras MC comparadas às amostras PA. A relação entre a alta concentração de OH e a baixa sensibilidade TL, após o procedimento de sensibilização, já foi relatada para cristais de quartzo de diferentes procedências (GUZZO et al., 2009).

Figura 46: Espectro de absorção IV dos cristais MC e PA nas condições natural, irradiada com 25 kGy e sensibilizada.



(a) MC **(b) PA**

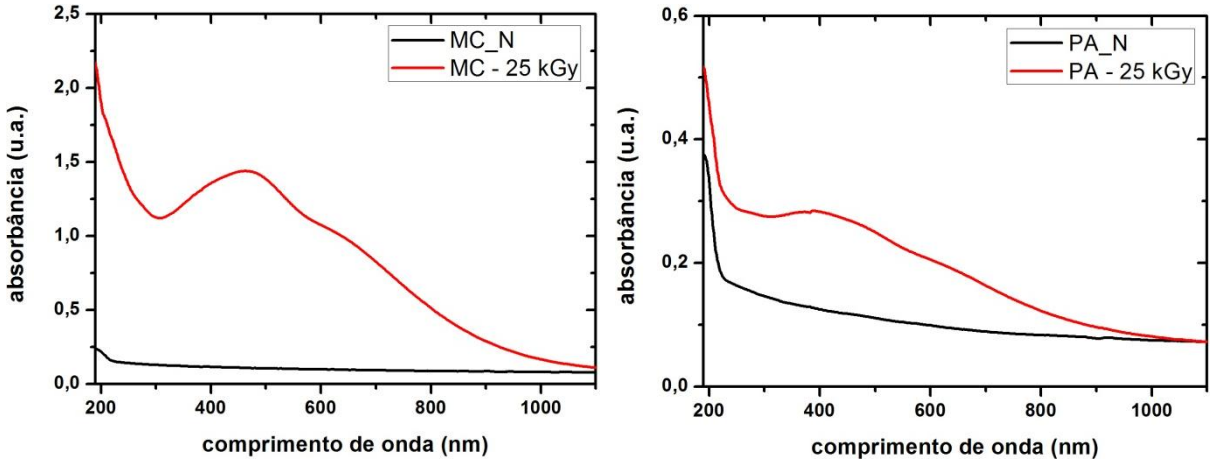
A irradiação provavelmente remove o íon Li^+ da vizinhança dos radicais OH^- e/ou H_2O pois tem-se observado que a irradiação com 25 kGy causa a diminuição do centro $[Li\text{-}OH]^0$. Esse comportamento já foi relatado na literatura (BAHADUR, 1989; GUZZO et al., 1997), e também foi observado para o cristal MT (SOUZA, et al., 2010). O espectro da

amostra MC na condição sensibilizada apresenta uma diminuição da transmitância na região de 3450 até 3400 cm^{-1}. Esse efeito está associado à degeneração da banda do defeito $[AlO_4/H]^0$ (KATS, 1962). Além desse defeito deixar de ser excitado com energia de um número de onda específico, a sua concentração é pequena para o cristal MC. Esse comportamento também foi observado no cristal MT (SOUZA et al., 2010).

4.5.2 Centro de defeito $[AlO_4]^0$

A Figura 47 apresenta os espectros UV-Vis das amostras MC e PA nas condições natural e irradiadas com 25 kGy. As bandas a 470 e 620 nm são responsáveis pelo centro $[AlO_4]^0$ (KOUMVAKALIS, 1980, MEYER et al., 1984; GUZZO et al., 1997). A formação desse centro ocorre pela dissociação de íons alcalinos M^+ dos centros $[AlO_4/M^+]^0$, promovida pela irradiação. Como pode ser observado na Figura 47, a absorção a 470 nm é aproximadamente 5 vezes maior na amostra MC comparado a amostra PA. O que sugere que as amostras MC possuem uma maior concentração dos centros precursores $[AlO_4/Li^+]^0$ do centro $[AlO_4]^0$.

Figura 47: Espectros de absorção UV-Vis dos cristais MC e PA nas condições natural e irradiados com 25 kGy.



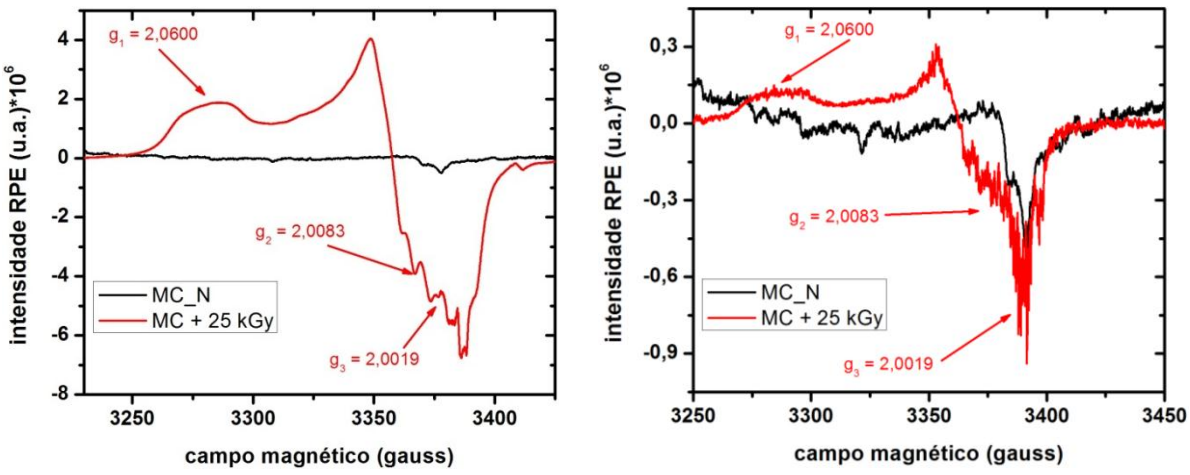
(a) MC **(b) PA**

Também é possível observar na Figura 47 a presença de uma banda a aproximadamente 206 nm. Na amostra PA essa banda aumenta significativamente após irradiação com 25 kGy. Essa mesma banda também foi observada no cristal MT (SOUZA, 2008). A banda a 206 nm, típica dos cristais iono-covalentes irradiados, tem sido atribuída à

transferência de elétrons para a banda de condução ou devida à transferência de carga do oxigênio para os íons Si^{4+} (PUTNIS, 1992). Para a condição sensibilizada, os espectros de absorção UV-Vis das amostras MC e PA não apresentam nenhuma banda. No processo de sensibilização, o tratamento térmico (400 °C por 3 h) posterior a alta dose (25 kGy), destrói o centro $[AlO_4]^0$. Assim se explica o fato de não existir nenhuma banda de absorção UV-Vis na condição sensibilizada.

A Figura 48 apresenta espectros RPE medidos a temperatura de 100 e 90 K do centro $[AlO_4]^0$ em partículas de quartzo MC nas condições natural e com 25 kGy. Observa-se que o sinal RPE na condição natural apresenta menor intensidade comparada à condição irradiada com 25 kGy. Como apresentado na Figura 6, os valores do fator g para o centro $[AlO_4]^0$ são: 2,0600; 2,0083 e 2,0019 (IKEYA, 1993). Esses valores do fator g são identificados na Figura 48.

Figura 48: Espectros RPE em partículas de quartzo MC nas condições natural e irradiada com 25 kGy. Potência: 20 mW.



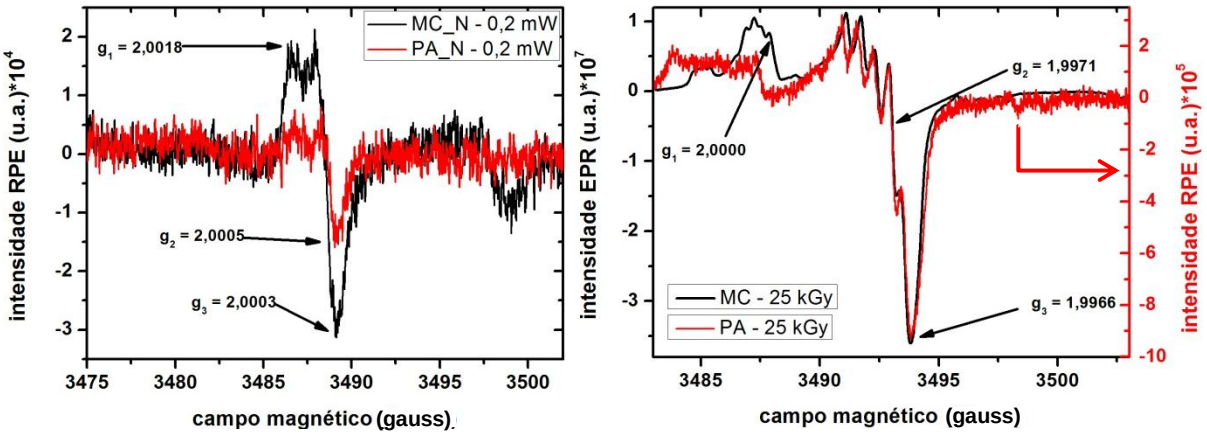
(a) T = 100 K **(b) T = 90 K**

4.5.3 Centros E'$_1$ e $[GeO_4/Li]^0$

A Figura 49(a) apresenta os espectros RPE obtidos com potência de 0,2 mW em alíquotas dos cristais MC e PA. Essas medidas foram realizadas com as amostras na condição "totalmente" natural, i.e., elas não foram irradiadas e tampouco tratadas termicamente no laboratório antes das medidas. Observa-se um sinal RPE com os valores do fator g de: 2,0018; 2,0005 e 2,0003. Esse sinal RPE está associado ao centro E_1' do quartzo (JANI et al., 1983). A produção desse centro pode ser decorrente da irradiação natural ou está associada ao

procedimento de fragmentação da amostra. Como pode ser observado, MC apresenta um sinal RPE de maior intensidade comparado a PA. O sinal RPE referente ao centro E'_1 não é observado após o tratamento térmico padrão (400 °C por 1h). Nenhum outro defeito foi observado nos espectros obtidos à temperatura ambiente das amostras na condição natural.

Figura 49: Espectros RPE obtidos a temperatura ambiente em quartzo particulado de MC e PA nas condições natural (a) e irradiada com 25 kGy (b).



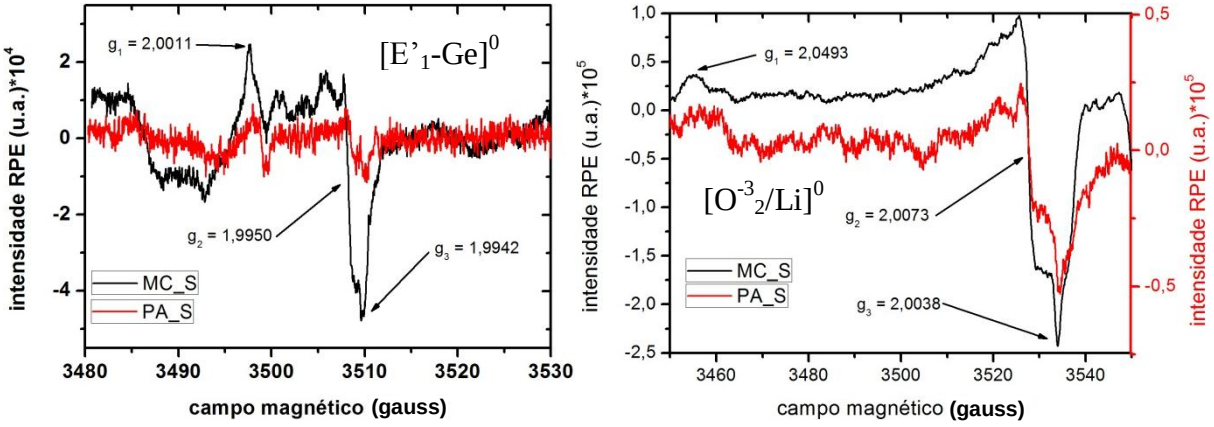
(a) Natural; Potência: 0,2 mW **(b) 25 kGy; Potência: 0,502 mW**

A Figura 49(b) apresenta os espectros RPE obtidos com potência de 0,502 mW em alíquotas irradiadas com 25 kGy dos cristais MC e PA. Essa potência foi utilizada por possibilitar a obtenção do sinal RPE com linhas espectrais melhor definidas. Um intenso sinal RPE é observado com os valores do fator g de: 2,0000; 1,9971 e 1,9966. Este sinal está associado ao centro $[GeO_4/Li]^0$ (WEIL, 1971, WEIL, 1984). O modelo para explicar a formação desse centro mostra um átomo de Ge substitucional ao átomo de Si no tetraedro SiO_4, formando o centro $[GeO_4]^0$. A irradiação faz com que esse centro absorva um elétron, formando o centro $[GeO_4 \cdot e^-]^-$, que representa uma armadilha de buraco. A estabilização que forma o buraco armadilhado ocorre à temperatura ambiente com a compensação do íon Li^+ provavelmente removido de um centro $[AlO_4/Li]^+$. Ainda na Figura 49(b) é possível observar que o sinal desse defeito é aproximadamente 100 vezes maior no de MC do que no de PA. Essa característica indica que o cristal MC possui maior quantidade de Ge e Li em sua estrutura cristalina. Na região de 3490 até 3496 G é possível observar um sinal RPE com pelo menos quatro linhas. Esse sinal RPE não foi observado em medidas realizadas com potências de 0,2 e 20 mW. O defeito responsável por esse sinal RPE não foi identificado.

4.5.4 Centros E'$_1$-Ge e Vacância de Si

A Figura 50 apresenta os espectros RPE das amostras MC e PA sensibilizadas (25 kGy + 400 °C) sem dose-teste obtidos com potência de 0,2 e 20 mW. Na Figura 50(a) é possível observar um sinal com valores do fator g de: 2,0011; 1,9950 e 1,9942. Este sinal foi atribuído ao centro E_1' perturbado pela presença de um átomo de Ge em uma posição substitucional, representado aqui por $[E_1' - Ge]^0$ (FEIGL; ANDERSON, 1970, IKEYA, 1993). Esse sinal RPE foi observado apenas em amostras após o procedimento de sensibilização. É possível observar ainda que esse sinal é aproximadamente 4,5 vezes mais intenso no cristal MC comparado ao sinal no cristal PA.

Figura 50: Espectro RPE obtidos a temperatura ambiente do quartzo particulado de MC e PA na condição sensibilizada.



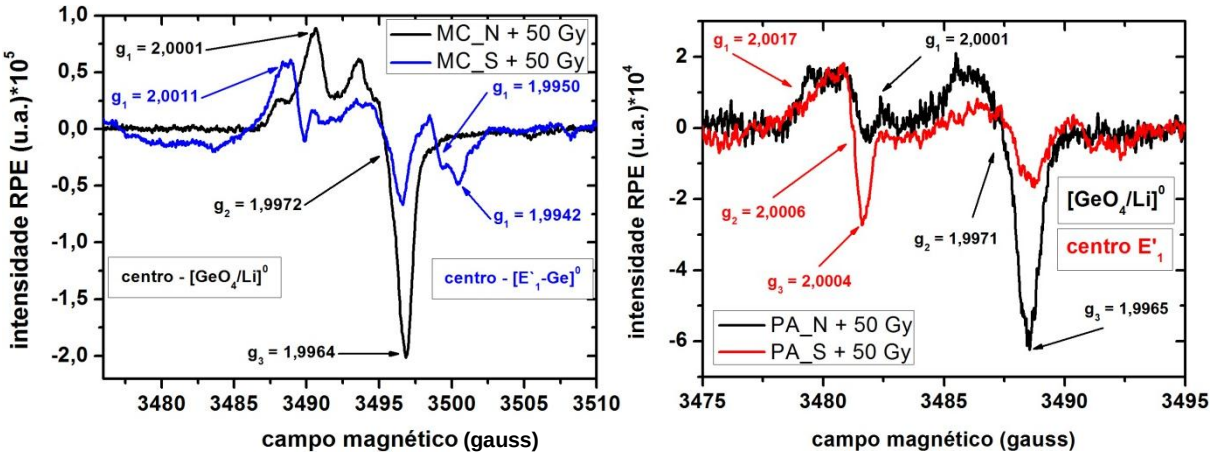
(a) Potência: 0,2 mW; centro $[E'_1\text{-}Ge]^0$ **(b) Potência: 20 mW; centro: $[O^{-3}_2/Li]^0$**

Na Figura 50(b) é observado o sinal cujos valores do fator g são: 2,0493; 2,0073 e 2,0038. Este sinal está associado ao centro $[O_2^{-3}/M]^0$ e é conhecido como vacância de *Si* compensada por um íon *M*, que para esse defeito é o íon *Li* (MASHKOVTESEV; SCHERBAKOVA; SOLITSEV, 1978, PAN; BOTIS; NOKHRIN, 2006). Assim como o centro $[E_1' - Ge]^0$, esse sinal foi observado apenas em amostras sensibilizadas. Da mesma forma que o sinal do centro $[E_1' - Ge]^0$, o sinal do centro $[O_2^{-3}/Li]^0$ das amostras MC é aproximadamente 4,5 vezes mais intenso comparado ao sinal RPE da amostra PA. Nenhum outro sinal foi observado à temperatura ambiente nas amostras sensibilizadas.

4.5.5 Centros de defeitos observados com dose-teste

A Figura 51 apresenta os espectros RPE dos cristais MC e PA obtidos com potência de 0,2 mW nas condições natural e sensibilizada, irradiadas com dose-teste de 50 Gy. Essa dose-teste foi 1000 vezes maior comparada às utilizadas nas medidas TL. Isso se explica pela menor sensibilidade do sinal RPE comparados ao sinal TL.

Figura 51: Espectro RPE do quartzo particulado de MC e PA obtidos a temperatura ambiente antes e após sensibilização. Dose-teste: 50 Gy; Potência: 0,2 mW.



(a) MC **(b) PA**

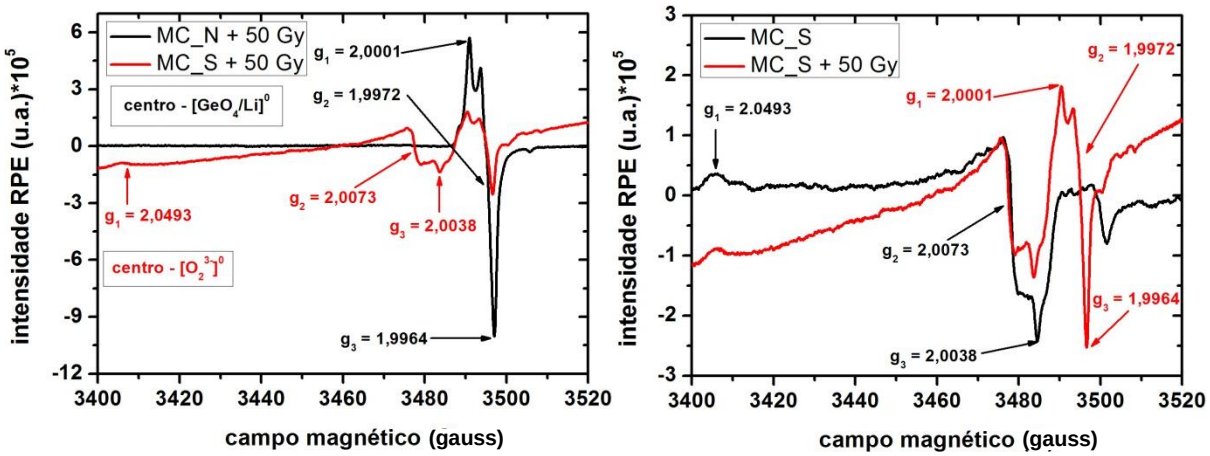
Na Figura 51(a) é possível observar que os espectros RPE das amostras MC_N e MC_S apresentam os sinais do centro $[GeO_4/Li]^0$. No entanto, os sinais desse centro diminuem após o procedimento de sensibilização. A diminuição do centro $[GeO_4/Li]^0$ para amostras de quartzo irradiadas com doses maiores que 1 kGy foi reportada por WODA et al. (2002). Esses autores sugeriram que o rearranjo dos íons de Li na rede cristalina podem estar envolvidos em um processo que aumenta a recombinação radiativa no centro $[AlO_4]^0$. Além do centro $[GeO_4/Li]^0$, é possível observar o sinal do centro $[E_1' - Ge]^0$ na amostra MC_S.

Na Figura 51(b) são apresentados os sinais RPE das amostras PA_N e PA_S. De forma similar ao cristal MC, após o procedimento de sensibilização, a concentração do centro $[GeO_4/Li]^0$ diminui. Na condição sensibilizada é possível observar o centro $[E_1' - Ge]^0$, com baixa intensidade. Além disso, o centro $[E_1']$ é observado na condição sensibilizada. Assim é possível afirmar que na condição natural a dose-teste é responsável pela criação do centro $[GeO_4/Li]^0$. Enquanto na condição sensibilizada, a dose-teste cria os centros $[E_1' - Ge]$, $[E_1']$

e $[GeO_4/Li]^0$. Sendo o centro $[GeO_4/Li]^0$ criado em menor quantidade nas amostras sensibilizadas.

A Figura 52(a) apresenta os espectros RPE das amostras MC_N e MC_S com dose-teste de 50 Gy, cujas medidas foram realizadas com potência de 20 mW. Observa-se que na amostra natural apenas o centro $[GeO_4/Li]^0$ é observado. Após o procedimento de sensibilização o centro $[GeO_4/Li]^0$ diminui de intensidade. Além disso, o sinal do centro $[O_2^{-3}/M]^0$ também é observado no espectro da amostra sensibilizada. Na Figura 52(b) são apresentados os espectros RPE da amostra MC_S sem e com dose-teste de 50 Gy. É possível observar que a dose-teste é responsável pela criação do centro $[GeO_4/Li]^0$. Comportamento análogo foi observado para as amostras PA. Assim, em ambas as amostras observou-se que dose-teste cria o centro $[GeO_4/Li]^0$. Nas amostras PA a dose-teste também cria o centro E'_1. Por outro lado, a concentração dos centros $[E_1' - Ge]^0$ e $[O_2^{-3}/M]^0$ não aumenta após a irradiação com dose-teste de 50 Gy.

Figura 52: Espectro RPE do quartzo particulado de MC obtidos a temperatura ambiente antes e após sensibilização. Dose-teste: 50 Gy; Potência: 20 mW.



(a) 20 mW **(b) 20 mW**

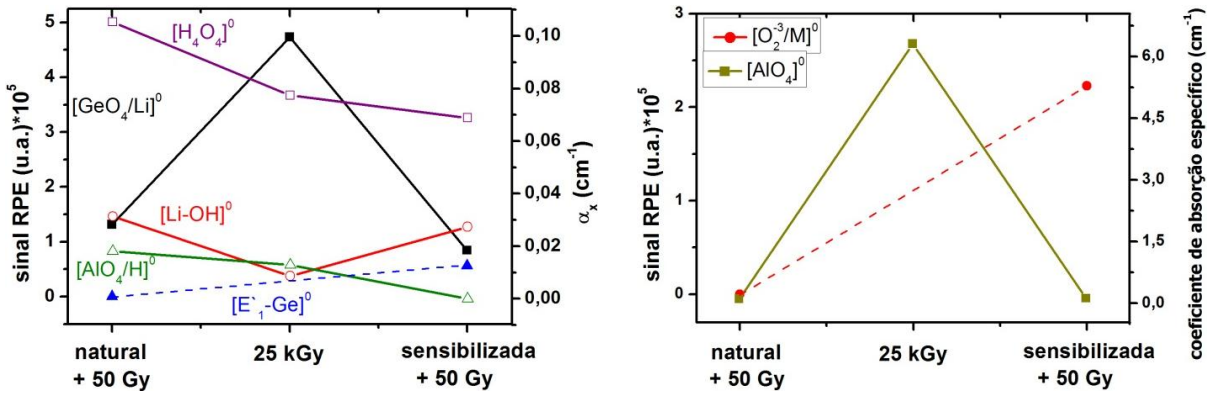
4.5.6 Análise Parcial

A Figura 53(a) apresenta a tendência dos sinais RPE e dos coeficientes de absorção (α_x) das bandas IV em função das etapas de sensibilização da resposta luminescente, da amostra MC. A Figura 53(b) apresenta a intensidade do sinal RPE do centro $[O_2^{3-}/Li]^0$ e o coeficiente de absorção específico do centro $[AlO_4]^0$. Como pode ser observado, a irradiação com 25 kGy dissocia os íons de Li do radical OH e promove o aumento do centro $[GeO_4/$

$Li]^0$. Assim, sugere-se que quando a amostra é irradiada os íons Li migrem da proximidade do radical OH e dos centros $[AlO_4/Li]^0$ e passem a compensar o centro $[GeO_4/Li]^0$. Com o aquecimento a 400 °C por 3 h, depois da irradiação com 25 kGy, os íons de Li ganham mobilidade e migram do centro $[GeO_4/Li]^0$ para restituir o centro $[Li-OH]^0$ e $[AlO_4/Li]^0$. O mesmo comportamento do centro $[GeO_4/Li]^0$ é observado pelo centro $[AlO_4]^0$. A redução da concentração dos centros $[AlO_4/Li]^0$ e $[AlO_4/H]^0$ com a radiação é explicada pela dissociação do Li e H, o que contribui para a formação do centro $[AlO_4]^0$ (HALLIBURTON, 1985).

Na Figura 53 observa-se ainda que a concentração dos centros $[H_4O_4]^0$ e $[O_2^{3-}/Li]^0$, ambos relacionados a vacâncias de Si (MASHKOVTESEV; SCHERBAKOVA; SOLITSEV, 1978), apresentam um comportamento inverso. A irradiação com 25 kGy e o posterior tratamento térmico a 400 °C diminuem a concentração do centro $[H_4O_4]^0$ e aumentam a concentração do centros $[O_2^{3-}/Li]^0$. O centro $[E_1' - Ge]^0$, assim como o centro $[O_2^{3-}/Li]^0$, não foram observados para as amostras irradiadas com 25 kGy, que apresenta um sinal muito intenso do centro $[GeO_4/Li]^0$. Entretanto, após o tratamento a 400 °C os centros $[E_1' - Ge]^0$ e $[O_2^{3-}/M]^0$ são observados, mesmo sem a dose-teste.

Figura 53: Variação dos centros de defeitos paramagnéticos, associados a Al e ao grupo OH nas etapas do processo de sensibilização das amostras MC.

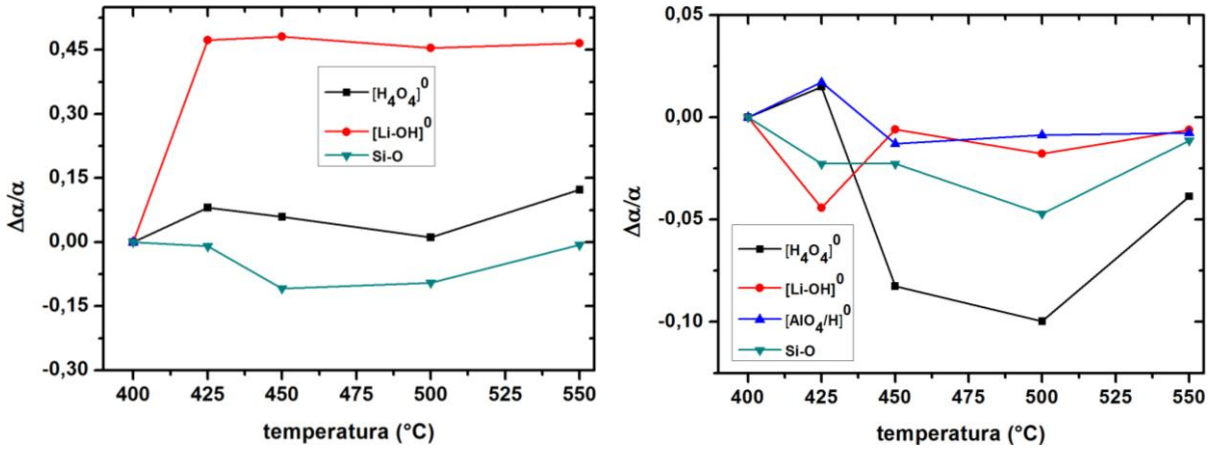


(a) **(b)**

A Figura 54 apresenta os coeficientes de absorção das bandas IV dos cristais MC_S e PA_S tratados termicamente com temperaturas de 400 até 550 °C, após o procedimento de sensibilização. Observa-se que a concentração do centro $[H_4O_4]^0$ é praticamente constante no cristal MC. No cristal PA, a concentração deste centro diminui aproximadamente 10 % após tratamentos a 425 e 500 °C; e aumenta mais de 5 % após tratamento a 550 °C. Por outro lado,

no cristal MC a concentração do centro $[Li\text{-}OH]^0$ aumenta aproximadamente 45 % após o tratamento térmico a 425 °C e se mantém constante para maiores temperaturas. Já no cristal PA, esse centro se mantém praticamente constante. O centro $[AlO_4/H]^0$ só é observado no cristal MC na condição sensibilizada, ou seja, com tratamento térmico acima de 400 °C esse centro é sobreposto por outros sinais, que impossibilitam a sua quantificação. Na amostra PA a concentração do centro $[AlO_4/H]^0$ é praticamente constante. Nenhum dos centros observados pode ser diretamente associado ao processo de dessensibilização TL induzida por tratamentos térmicos.

Figura 54: Variação relativa dos coeficientes de absorção decimal das bandas IV dos cristais MC e PA tratadas até 550 °C após procedimento de sensibilização.



(a) MC **(b) PA**

4.6 Análise geral e proposição de modelo simplificado

Inicialmente essa seção apresenta uma discussão da relação entre os sinais TL e LOE observados em resultados apresentados nas seções anteriores. Em seguida, apresenta a relação entre o pico TL sensibilizado e os centros de defeitos envolvidos. Essa seção é concluída com a proposição de um modelo luminescente que abrange o fenômeno da sensibilização.

4.6.1 Relação entre os sinais TL e LOE

Como apresentado nas seções 4.1.1 e 4.2, após o procedimento de irradiação com 25 kGy e tratamentos térmicos a 400 °C, ocorre a sensibilização da resposta TL e LOE do

quartzo MC e PA. A sensibilização TL e LOE é maior para o cristal MC comparada ao cristal PA. Como apresentado na seção 4.2.3, a sensibilização LOE ocorre principalmente para a componente rápida. Assim, a mudança na sensibilidade luminescente indica que o pico TL sensibilizado está relacionado a componente rápida do sinal LOE. Outros resultados que reforçam essa hipótese foram apresentados no estudo da estabilidade térmica do sinal TL e LOE. Nesse estudo mostrou-se que a resposta TL do pico sensibilizado apresenta estabilidade térmica similar a componente rápida do sinal LOE.

Por outro lado, no estudo da TL opticamente transferida (PTTL), apresentado na seção 4.3.1, os resultados mostraram que a intensidade do pico TL sensibilizado não é diminuída pela medida LOE realizada antes da medida TL. Ao contrário, há um pequeno aumento na intensidade TL do pico sensibilizado. Esse resultado sugere que as armadilhas responsáveis pela componente rápida do sinal LOE, que são mais sensíveis à luz, também estão relacionadas a armadilhas ainda mais profundas que aquelas responsáveis pelo pico TL sensibilizado.

4.6.2 Relação entre o pico TL sensibilizado e os centros de defeitos

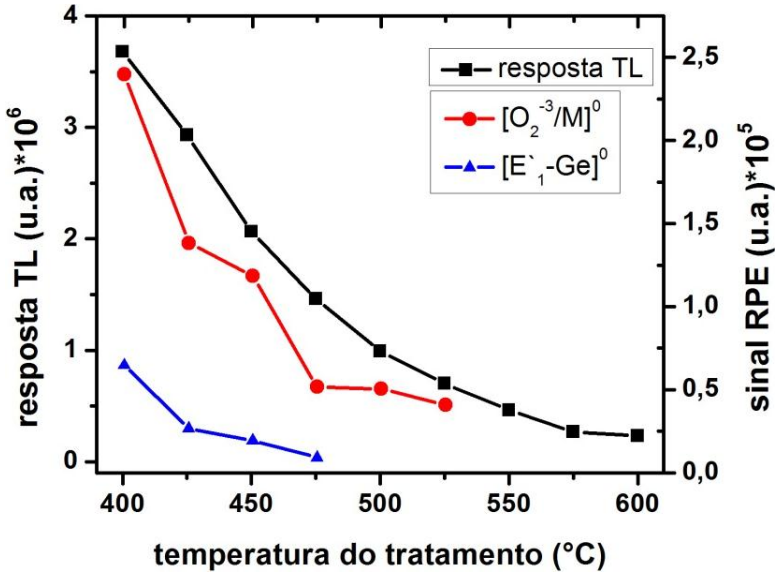
Na Figura 52(b) observou-se que o centro $[GeO_4/Li]^0$ foi criado com doses de 50 Gy e destruído com aquecimento a 400 °C. Esses resultados não tornam claro se esse centro está associado ao primeiro pico (110 °C) ou ao pico sensibilizado. Com o objetivo de analisar a estabilidade térmica até 150 °C do centro $[GeO_4/Li]^0$, foram obtidos os espectros RPE na condição sensibilizada, irradiadas com dose-teste de 50 Gy, e tratadas termicamente a 150 °C por 5 minutos. Essas medidas mostraram que o centro $[GeO_4/Li]^0$ é estável a 150 °C. Isto indica que ele não está associado à emissão TL que ocorre até 150 °C. A criação deste centro com a dose-teste e o seu apagamento a 400 °C sugere que este centro pode estar associado às emissões TL do pico sensibilizado.

Como apresentado na Figura 50, os centros $[E_1' - Ge]^0$ e $[O_2^{-3}/M]^0$ são observados apenas após o procedimento de sensibilização. As intensidades dos sinais desses centros são constantes para aquecimentos a 400 °C, e também não variam com a dose-teste de 50 Gy. Para avaliar a estabilidade térmica dos centros $[E_1' - Ge]^0$ e $[O_2^{-3}/M]^0$, alíquotas distintas do quartzo MC_S passaram por tratamentos térmicos de 400 a 600 °C, com intervalos de 25 °C. Como apresentado na Figura 44, as intensidades do pico TL sensibilizado diminuíram gradativamente para maiores temperaturas dos tratamentos. Na Figura 55 a resposta TL e as

intensidades dos sinais RPE dos centros $[E_1' - Ge]^0$ e $[O_2^{-3}/M]^0$ são apresentadas para as diferentes temperaturas dos tratamentos.

Como pode ser observado na Figura 55, a sensibilidade TL e os sinais RPE dos centros $[E_1' - Ge]^0$ e $[O_2^{-3}/M]^0$ não são estáveis a tratamentos térmicos acima de 400 °C. Apesar da similaridade entre os comportamentos da resposta TL e dos sinais RPE é possível afirmar que esses centros paramagnéticos não são diretamente responsáveis pelo pico TL sensibilizado. Isso porque os centros $[E_1' - Ge]^0$ e $[O_2^{-3}/M]^0$ são estáveis a 400 °C, temperatura na qual todo o mecanismo de recombinação causada deste pico já ocorreu. Portanto, os seus portadores de carga não podem contribuir para a sua resposta TL. Por outro lado, esses centros paramagnéticos podem estar atuando como armadilhas e centros de recombinação que competem com os centros responsáveis pelo pico TL sensibilizado e pela componente rápida do sinal LOE. Assim, sugere-se que, na condição sensibilizada, esses centros estão saturados, e, por isso, as suas intensidades RPE são máximas. Os tratamentos acima de 400 °C destroem esses centros restituindo uma condição similar a condição natural. Desta forma, a dessensibilização TL é explicada pelo reestabelecimento da competição, ou seja, pela diminuição da probabilidade de armadilhamento nos centros responsáveis pelo pico sensibilizado.

Figura 55: Respostas TL e RPE do cristal MC sensibilizado e tratado a diferentes temperaturas.



4.6.3 Modelo proposto

O centro $[H_4O_4]^0$ é o precursor do centro $[H_3O_4]^0$ tido como um dos centros de recombinação do pico TL a 110 °C junto com o centro $[AlO_4]^0$ (YANG; MCKEEVER,1990). O procedimento de sensibilização do pico TL a ~300 °C, dessensibiliza o pico TL a 110 °C (SOUZA, et al., 2010). E, como visto na Figura 53(a), a concentração do centro $[H_4O_4]^0$ diminui após o procedimento de sensibilização. Assim, sugere-se que a dessensibilização do pico TL a 110 °C, após o procedimento de sensibilização do pico a ~300 °C, ocorra devido a diminuição da concentração do centro precursor ao centro de recombinação luminescente $[H_3O_4]^0$.

Por outro lado, a concentração do centro $[O_2^{3-}/Li]^0$, que também é uma vacância de *Si*, aumenta após o procedimento de sensibilização. A intensidade do sinal desse centro não é zerada para tratamentos térmicos a 400 °C, como observado na Figura 50. Os valores do fator g (2,0493; 2,0073 e 2,0038) indicam que esse centro é uma armadilhas de buracos. Essa característica sugere que esse centro de recombinação não participa diretamente da emissão TL para medidas até 400 °C.

Com base nos resultados apresentados, propomos que a sensibilização do pico TL a ~300 °C ocorre pela destruição dos centros $[H_4O_4]^0$, e consequentemente dos centro $[H_3O_4]^0$, que atuam como centros de recombinação competidores. Além disso, a sensibilização satura os centros competidores não-luminescentes $[O_2^{3-}/Li]^0$, *killer centers*. Desta forma, a sensibilização TL é explicada pelo aumento da probabilidade de recombinação radiativa no centro de recombinação $[AlO_4]^0$.

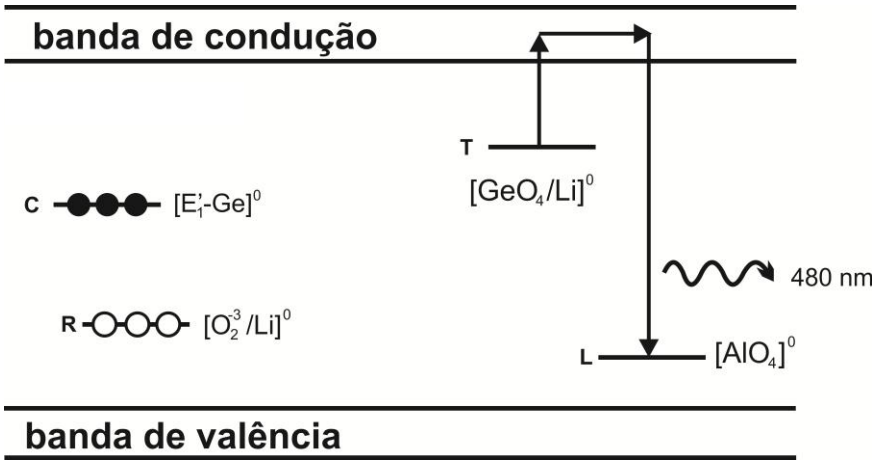
Quanto às armadilhas eletrônicas, observamos na Figura 53(a) que após o procedimento de sensibilização o centro $[E_1' - Ge]^0$ é observado. Esse centro possui estabilidade térmica a 400 °C. Isso indica que esse centro não é a armadilha eletrônica responsável pelo pico TL sensibilizado. Assim propomos que o centro $[E_1' - Ge]^0$ atue como uma armadilha profunda competidora. A sensibilização é explicada pela saturação de armadilhas competidoras, aumentando a probabilidade de armadilhamento nas armadilhas responsáveis pelo pico TL.

O fenômeno da dessensibilização TL por tratamentos térmicos e exposição à luz é explicado pelo esvaziamento das armadilhas competidoras, ou seja, do centro $[E_1' - Ge]^0$. O tratamento térmico acima de 400 °C também é responsável pelo esvaziamento dos centros

$[O_2^{-3}/Li]^0$, promovendo a dessensibilização TL. O fenômeno da TL opticamente transferida, apresentada na seção 4.3.1, é explicado pela sensibilidade à luz do centro $[E_1' - Ge]^0$.

Os centros de defeitos e a sua respectiva participação como armadilha eletrônica ou centro de recombinação são apresentadas na Figura 56. Nesse modelo são apresentado quatro subníveis de energia, sendo duas armadilhas eletrônicas e dois centros de recombinação. Após o procedimento de sensibilização ocorre a saturação da armadilha eletrônica competidora $[E_1' - Ge]^0$ e do centro de recombinação não-luminescentes $[O_2^{-3}/Li]^0$. Consequentemente, aumenta a probabilidade de recombinação radiativa entre os elétron armadilhados no centro $[GeO_4/Li]^0$ com o centro de recombinação $[AlO_4]^0$.

Figura 56: Modelo de bandas com os subníveis de energias das armadilhas (T) e competidoras (C) e dos centros de recombinação competidor (R) e luminescente (L) envolvidos na emissão TL do quartzo sensibilizado.



5. CONCLUSÃO

No estudo dos parâmetros cinéticos, o uso dos métodos da forma do pico e das subidas iniciais revelou a presença de uma única armadilha na região de 280-320 °C correspondente ao pico TL sensibilizado. A análise da simetria do pico sensibilizado mostrou que a dose de radiação acumulada e os tratamentos térmicos reduzem a probabilidade de rearmadilhamento. A energia de ativação média de $(1{,}51 \pm 0{,}06)$ eV calculada para o lote de amostras não tratadas e tratadas termicamente a 500 e 800 °C sugere que as armadilhas relacionadas a esse pico não são as mesmas daquelas relacionadas aos picos TL do quartzo a 325 e 375 °C. Por sua vez, os espectros de emissão TL das amostras sensibilizadas apresentaram um pico com intensidade máxima a 480 nm. Esse resultado confirma que o centro de recombinação responsável pelo pico TL sensibilizado é o centro $[AlO_4]^0$.

O estudo do sinal LOE mostrou que o emprego de doses da ordem de 25 kGy e tratamentos térmicos a 400 °C também sensibiliza o sinal LOE dos cristais investigados. Da mesma forma que o sinal TL, constatou-se que o fator de sensibilização do sinal LOE também depende da procedência das amostras. As curvas ajustadas aos sinais LOE nos modos de estimulação contínuo e linearmente modulado mostraram que o procedimento de sensibilização atuou de forma mais intensa na componente rápida do sinal LOE. Para uma análise mais detalhada do sinal LOE, sugere-se que trabalhos futuros utilizem tempos por canal inferiores a 0,16 s, para melhor resolução da componente rápida nas curvas de decaimento; e intervalos de leitura acima de 1000 s de estimulação nas curvas LOE-LM, para descrição de todas as componentes LOE.

O estudo da estabilidade térmica dos sinais TL e LOE mostrou que o pico TL sensibilizado e a componente rápida do sinal LOE apresentam comportamentos térmicos similares. Mostrou-se também que tratamentos térmicos acima de 400 °C, exposição à luz de LEDs azuis $(1{,}0 \times 10^5\, J.cm^{-2})$ e radiação gama (200 kGy) são responsáveis pela dessensibilização TL. Entre esses procedimentos, o tratamento térmico foi o que resultou na maior dessensibilização TL. Sugere-se que trabalhos futuros esclareçam o efeito da exposição à luz no sinal LOE do quartzo sensibilizado.

Os resultados mostraram que a alta dose envolvida no procedimento de sensibilização cria uma grande concentração de centros $[AlO_4]^0$ e $[GeO_4/Li]^0$, e dissocia o íon Li^+ do centro $[Li\text{-}OH]^0$. Assim, sugere-se a alta dose move os íons Li^+ de centros como $[AlO_4/Li]^0$ e $[Li\text{-}OH]^0$, para o centro $[GeO_4/Li]^0$. Os centros $[AlO_4]^0$ e $[GeO_4/Li]^0$ são

instáveis aos tratamentos térmicos subsequentes a 400 °C. A destruição destes centros é acompanhada pela restituição dos centros $[Li\text{-}OH]^0$. Na condição sensibilizada e sem dose-teste, os centros paramagnéticos observados são $[E'_1\text{-}Ge]^0$ e $[O^{-3}_2/Li]^0$, ou seja, estes centros apresentam estabilidade térmica a 400 °C. O que indica que estes centros não participam diretamente do processo de emissão TL. Tratamentos térmicos a temperaturas acima de 400 °C destroem esses centros, assim como promove a dessensibilização TL. Portanto, sugere-se que o centro $[E'_1\text{-}Ge]$ atue como armadilhas profundas que estão competindo com as armadilhas responsáveis pelo pico TL sensibilizado. Sugere-se ainda que o centro $[O^{-3}_2/Li]^0$ atue como centro de recombinação não luminescente (*killer center*). Os centros $[E'_1\text{-}Ge]^0$ e $[O^{-3}_2/Li]^0$ são produzidos pelo processo de sensibilização e, de alguma forma armadilham cargas que inibem o processo de competição com os centros $[GeO_4/Li]^0$ e $[AlO_4]^0$. O modelo proposto indica os centros envolvidos no procedimento de (des)sensibilização das respostas TL e LOE. Além disso, propõe as transições iônicas responsáveis pelas emissões TL e LOE do quartzo sensibilizado. Sugere-se que trabalhos futuros descrevam um modelo numérico para quantificar as transições de cargas e os parâmetros das armadilhas e centros de recombinação.

REFERÊNCIAS

ADAMIEC, G.; BLUSZCZ, A.; BAILEY, R. M.; GARCIATALAVERA, M. Finding model parameters: Genetic algorithms and the numerical modeling of quartz luminescence. **Radiation Measurements**, v.41, p. 897-902, 2006.

AITKEN, M. J.; SMITH, B. W. Optical dating: Recuperation after bleaching. **Quaternary Science Reviews**, v. 7, p. 387-393, 1988.

BAHADUR, H. Infrared characterization of natural and cultured quartz: The effect of electrodiffusion and irradiation. **Journal of Applied Physics,** v. 10, p. 4973-4983, 1989.

BAILEY, R. M.; SMITH, B. W.; RHODES, E. J. Partial bleaching and the decay form characteristics of quartz OSL. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 126, 1997.

BAILEY, R. M. Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz, **Radiation Measurements,** v. 33, p. 17-45, 2001.

BAILEY, R. M. Paper I – simulation of dose absorption in quartz over geological timescales and its implications for the precision and accuracy of optical dating, **Radiation Measurements,** v. 38, p. 299-310, 2004.

BAILEY, R. M.; YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. Separation of quartz optically stimulated luminescence components using green (525 nm) stimulation, **Radiation Measurements,** v. 46, p. 643-648, 2011.

BAILIFF, I. K.; HASKELL, E. H. The use of the pre-dose technique for environmental dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 6, p.245-248, 1983.

BENNY, P. G.; BHATT, B. C. Sensitization of 220ºC TL peak in quartz separated from sand. **Radiation Measurements**. v. 27, p. 67-69, 1997.

BENNY, P.G.; SANJEEV, N.; GUNDU RAO, T.K.; BHATT, B.C. Gamma ray induced sensitization of 110°C TL peak in quartz separated from sand. **Radiation Measurement**. v.32, p. 247-252. 2000.

BENNY, P. G.; GUNDU RAO, T. K.; BHATT, B. C. The E'_1-centre and its role in TL sensitization in quartz. **Radiation Measurements**, v.35, p. 369-373, 2002.

BOERO, M.; OSHIYAMA, A.; SILVESTRELLI, P. L. E' Centers in quartz in the absence of oxygen vacancies: a first-principles molecular-dynamics study. **Physical Review Letters**, v. 91, 2003.

BOSSOLI, R. B.; JANI, M. G.; HALLIBURTON, L. E. Radiation-induced E'' center in crystalline SiO_2. **Solid State Communications**, v. 44, p. 213-217, 1982.

BØTTER-JENSEN, L., DULLER, G. A. T. A new system for measuring OSL from quartz samples. **Nuclear Tracks Radiation Measurements**, v. 20, p. 549-553, 1992.

BØTTER-JENSEN, L., DULLER, G. A. T.; POOLTON, N. R. J. Excitation and emission spectrometry of stimulated of stimulated luminescence from quartz and feldspars. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 613-616, 1994.

BØTTER-JENSEN, L. Luminescence techniques: instrumentation and methods. **Radiation Measurements**, v. 17, p. 749-768, 1997.

BØTTER-JENSEN, L., MURRAY, A. S. Developments in optically stimulated luminescence techniques for dating and retrospective dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, p. 307-316, 1999.

BØTTER-JENSEN, L.; ANDERSEN, C. E.; DULLER, G. A. T.; MURRAY, A. S. Developments in radiation, stimulation and observation facilities in luminescence measurements. **Radiation Measurements**, v. 37, p. 535-541, 2003.

BULUR, E. An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 701-709, 1996.

BULUR, E. A simple transformation for converting CW-OSL curves to LM-OSL curves. **Radiation Measurements**, v. 32, 2, p. 141-145, 2000.

CARVALHO-JUNIOR, A. **Preparação e caracterização de quartzo particulado e discos quartzo-teflon para dosimetria termoluminescente das radiações ionizantes.** Tese de Doutorado defendida no programa de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Pernambuco – UFPE – 2010.

CHARATIDIS, C.; KITIS, G.; FURETTA, C.; CHARALAMBOUS, S. Supralinearity of synthetic quartz: Dependence on the firing temperature. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 168, p. 404-410, 2000.

CHEN, R.; YANG, X. H.; MCKEEVER, S. W. S. The strongly superlinear dose dependence of thermoluminescence in synthetic quartz. **Journal of Physics D, Applied Physics**. v. 21, p. 1452-1457. 1988

CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. **Theory of thermoluminescence and related phenomena**. New Jersey: World Scientific, 1997.

DITLEFSEN, C.; HUNTLEY, D. J. Optical excitation of trapped charge in quartz, potassium feldspars and mixed silicates: the dependence on photon energy. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 675-682, 1994.

DULLER, G. A. T., BØTTER-JENSEN, L., MURRAY, A. S., TRUSCOTT, A. J. Single grain laser luminescence (SGLL) measurement using a novel automated reader. **Nuclear Instruments and Methods B**, v. 155, p. 506-514, 1999.

DULLER, G. A. T. Single grain optical dating of glacigenic deposits. **Quaternary Geochronology**, v. 1, 4, p. 296-304, 2006.

FARIAS, T. M. B.; WATANABE, T.; GUNDU RAO, T. K. Defect centre responsible for production of 110 °C TL peak in quartz. **Solid State Communications**, v. 149, 29-30, p. 1173-1175, 2009.

FEIGL, F. G.; ANDERSON, J. H. Defects in crystalline quartz: Electron paramagnetic resonance of E' vacancy centrers associated with germanium impurities. **Journal of Physics and Chemistry Solids**, v. 31, p. 575-596, 1970.

FEIGL, F. G.; FOWLER, W. B.; YIP, K. L. Oxygen vacancy model for the E'1 center in SiO_2. **Solid State Communications**, v. 14, p. 225-29, 1974.

FLEMING, S. J. Thermoluminescent dating: refinement of the quartz inclusion method. **Archaemometry**, v. 15, p. 133-143, 1970.

FRANKLIN, A. D.; PRESCOTT, J. R.; SCHOLEFIELD, R. D. The mechanism of thermoluminescence in an Australian quartz. **Journal of Luminescence**, v. 63, p. 317-326, 1995.

FUKUCHI, T. Vacancy-associated types ESR centers observed in natural silica and their application to geology. **Journal Applied Radiation and Isotopes**, v. 44, p. 179-184, 1993.

GALLOWAY, R. B. Stimulation of luminescence using green light emitting diodes. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 47, p. 679-682, 1993.

GALLOWAY, R. B. On the stimulation of luminescence with green light emitting diodes. **RadiationMeasurements**, v. 23, p. 547-550, 1994.

GODFREY-SMITH, D. I.; CADA, M. IR stimulation spectroscopy of plagioclase and potassium feldspar, and quartz. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 66, p. 379-385, 1996

GOREVA, J. S.; MA, C.; ROSSMAN, G. R. Fibrous nanoinclusions in massive rose quartz: The origino f rose coloration. **American mineralogist,** v. 86, p. 466-472, 2001.

GRIFFITHS, J. H. E.; OWEN, J.; WARD I. M. Magnetic Ressonance in Irradiated Diamond and Quartz. **Rept. of Conf. Defects in Crystalline Solids (Phys. Soc. London)**. p. 81-87., 1955.

GUMNIOR, M.; PREUSSER, F. Late quaternary river development in the southwest Chad basin: OSL dating of sediment from the Komadugu paleofloodplain (northeast Nigeria). **Journal of Quaternary Science**, v. 22, 7, p. 709-719, 2007.

GUZZI, M.; PIO, F.; SPINOLO, G.; VEDDA, A.; AZZONI, C. B.; PALEARI, A. Neutron irradiation effects in quartz: optical absorption and electron paramagnetic resonance. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 4, p. 8635-8647, 1992.

GUZZO, P. L.; IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Al-related centers in relation to γ-irradiation response in natural quartz. **Physics Chemistry Minerals**, v. 24, p. 254-263, 1997.

GUZZO, P. L. Revisão sobre as propriedades e aplicações do quartzo natural e seu papel no desenvolvimento da indústria de dispositivos piezelétricos. **XXI ENTMME**, v.2, p. 438-445, 2005.

GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J.; SOUZA, C. P.; SOUZA JR, A. M.; SCHWARTZ, M. O. E.; AZEVEDO, W. M. Defect analysis in natural quartz from Brazilian sites for ionizing radiation dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 119, p. 168-171, 2006

GUZZO, P. L. In: Adão Benvido da Luz; Fernando Freitas Lins (Org.). **Rochas & Minerais Industriais**. Rio de Janeiro. 2ª edição. Volume: 1. p. 681-721, 2008.

GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J.; MIRANDA, M. R.; BARRETO, S. B.; SHINOHARA, A. H. Point defects and pre-dose requirements for sensitization of the 300 °C TL peak in natural quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 36, p. 75-85, 2009.
HALLIBURTON, L. E. Defect models and radiation damage mechanisms in alpha quartz. **Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.** v. 12, p. 163-190, 1985.

HALLIBURTON, L. E.; JANI, M. G.; BOSSOLI, R. B. Electron spin resonance and optical studies of oxygen vacancy centers in quartz. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,** v. 1, p. 192-197, 1984.

HALPERIN, A. Single irradiation excitation of the thermoluminescence (TSL) related to the $[SiO_4Li]^0$ center in quartz. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 51, p. 303-306, 1990.

HALPERIN, A.; SUCOV, E. W. Temperature dependence of the X-ray induced luminescence of Al–Na-containing quartz crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, p. 43–50, 1993.

HANTEHZADH, T.; YANAGAWA, Y.; YAWATA, T. Blue and red thermoluminescence of natural quartz in the temperature region from -196 to 400 °C. **Radiation Measurements**, v. 42, 3, p. 341-346, 1990.

HASHIMOTO, T.; NOTOYA, S.; ARIMURA, T.; KONISHI,M. Changes in luminescence colour images from quartzs lices with thermal annealing treatments. **Radiation Measurements**, v. 26, p. 233–242, 1997.

HASHIMOTO, T.; YANAGAWA, Y.; YAWATA, T. Blue and red thermoluminescence of natural quartz in the temperature region from −196 to 400°C. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 341–346, 2007.

HASHIMOTO, T.; YAMAGUCHI, T.; FUJITA, H.; YANAGAWA, Y. Comparison in infrared spectrometric characteristics of Al-OH impurities and thermoluminescence patterns in natural quartz slices at temperatures below 0 °C. **Radiation Measurements**, v. 37, p. 479-485, 2003.

HORNYAK, W. F.; CHEN, R.; FRANKLIN, A. Thermoluminescence characteristics of the 375 °C electron trap in quartz. **Physical Review B,** v. 46, 13, p. 8036-8049, 1992.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W.; BERGER, G. W. Thermoluminescence spectra of some mineral samples relevant to thermoluminescence dating. **Journal of Luminescence**, v. 39, p. 123-136, 1988.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; HASKELL, E. H. Light-induced emission spectra from some quartz and feldspars. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 18, p. 127-131, 1991.

HÜTT, G.; JAEK, I.; TCHONKA, J. Optical dating: K-feldspars optical response stimulation spectra. **Quaternary Science Reviews**, v. 7, p. 381, 1988.

IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance dating, dosimetry and microscopy**. World Scientific Publishing, 1993.

ITOH, N.; STONEHAM, D.; STONEHAM, A.M. Ionic and electronic processes in quartz: mechanisms of thermoluminescence and optically stimulated luminescence. **Journal of Applied Physics**, v. 92, p. 5036–5044, 2002.

JAIN, M. G.; HALLIBURTON, L. E.; KOHNKE, E. E. Point defects in crystalline SiO_2: Thermally stimulated luminescence above room temperature. **Journal of Applied Physics,** v. 54, p. 6321-6328, 1983.

JAIN, M.; MURRAY, A. S.; BØTTER-JENSEN, L. Characterization of blue-light stimulated luminescence components in different quartz samples: implications for dose measurement. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 441-449, 2003.

JAIN, M.; CHOI, J. H.; THOMAS, P. J. The ultrafast component in quartz: Origins and implications. **Radiation Measurements**, v. 43, p. 709-714, 2008.

JANI, M. G.; BOSSOLI, R. B.; HALLIBURTON, L. E., Further characterization of the E'_1 canter in crystalline SiO_2. **Physical Review B**, v. 27, n. 4, p. 2285-2293, 1983.

JANI, M. G.; HALLIBURTON, L. E.; HALPERIN, A. Observation of a simple lithium-associated electron trap in crystalline SiO_2. **Physical review letters,** v. 56, 13, p. 1392-1395, 1986.

KARZMARK, C. J.; WHITE, J.; FOWLER, J. F. Lithium fluoride thermoluminescence dosimetry. **Phys. Med. Biol.**, v. 9, 3, p. 273-286, 1964.

KATS, A., Hydrogen in α-Quartz. **Philips Res. Repts**., v. 17, p. 113 – 195, 1962.

KHOURY, H. J.; GUZZO, P. L.; BRITO, S. B.; HAZIN, C. A., Effect of high gamma doses on the sensitization of natural quartz used for thermoluminescence dosimetry. **Radiation Effects & Defects in Solids**, v.162, p. 101-107, 2007.

KITIS, G.; KIYAK, N.; POLYMERIS, G. S.; TSIRLIGANIS, N. C. The correlation of fast OSL component with the TL peak 325 °C in quartz of various origins. Journal of Luminescence, v. 130, p. 298-303, 2010.

KOUL, D. K. 110 °C thermoluminescence glow peak of quartz – A brief review. **Pramana-Journal of Physics**, v. 71, 6, p. 1209-1229, 2008.

KOUMVAKALIS, N., Defects in crystalline SiO_2: Optical absorption of the aluminum – associated hole center. **Jornal of Applied Physics**, v. 51, n. 10, p. 5528-5532, 1980.

KRBETSCHEK, M. R.; GÖTZE, J.; DIETRICH, A.; TRAUTMANN, T. Spectral information from minerals relevant for luminescence dating, **Radiation Measurements**, v. 27, p. 695-748, 1997.

KUHN, R.; TRAUTMANN, T.; SINGHVI, A. K.; KRBETSCHEK, M. R.; WAGNER, G. A.; STOLZ, W. A study of thermoluminescence emission spectra and optical stimulation spectra of quartz from different provenances. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 653-657, 2000.
LIMA, J. F.; NAVARRO, M. S.; VALERIO, M. E. G. Effects of termal treatment on the TL emission of natural quartz. **Radiation Measurements,** v. 35, p. 155-159, 2002.

LIPSON, H. G.; KAHAN, A. Infrared characterization of aluminum and hydrogen defect centers in irradiated quartz. **Journal of Applied Physics**, v. 58, p. 963-970, 1985.

LUFF, B. J.; TOWNSEND, P. D. Cathodoluminescence of synthetic quartz. **Journal of Physics: Condensate Matter**, v. 2, p. 8089-8097, 1990.

MACKEY, J. H. EPR study of impurity-related color centers in Germanium-doped quartz. **The Journal of Chemical Physics**, v. 39, p. 74-83, 1963.

MARTIN, J. J. Aluminium-related acoustic loss in AT-cut quartz crystals. **Journal of Physics D: Applied Physisics**, v. 56, p. 2536-2540. 1984.

MARTINI, M.; SIBILIA, E.; SPINOLO, G.; VEDDA, A. Predose TSL and AC conductance interrelation in quartz. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 10, p. 497-501, 1985.

MARTINI, M.; PALEARI, A.; SPINOLO, G.; VEDDA, A. Role of $[AlO_4]^0$ centers in the 380-nm thermoluminescence of quartz. **Physical Review B**, v. 52, p. 138–142, 1995.

MARTINI, M.; FASOLI, M.; GALLI, A. Quartz OSL emission spectra and the role of $[AlO_4]^0$ recombination centres. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 458-461, 2009.

MASCHMEYER, D.; LEHMANN, G. A trapped-hole centre causing rose coloration of natural quartz. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 163, p. 181-196, 1983.

MASHKOVTSEV, R. I.; SCHERBAKOVA, M. Y. A.; SOLITSEV, V. P. EPR of radiation oxygen hole centres in alpha-quartz. **Tr. Inst. Geol. Geofiz**., v. 385, p. 78-86, 1978.

MCKEEVER, S. W. S.; CHEN, R.; GROOM, P. J.; DURRANI, S. A. Dose-rate dependence of thermoluminescence response. **Nuclear instruments and methods**, v. 175, p. 43-44, 1980.

MCKEEVER, S. W. S, Thermoluminescence in quartz and silica. **Radiation Protection Dosimetry**, v.8, p.81-98, 1984.

MCKEEVER, S. W. S., **Thermoluminescence of solids**. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 376p., 1985.

MCKEEVER, S. W. S.; CHEN, C. Y.; HALLIBURTON, L. E. Point defects and the pre-dose effect in natural quartz. **Nuclear Tracks**, v. 10, p. 489-495, 1985.

MCKEEVER, S. W. S. Mechanisms of thermoluminescence production: some problems and a few answers? **Nuclear tracks radiation measurements**, v. 18, p. 5-12, 1991.

MCKEEVER, S. W. S.; AKSELROD, M. S.; MARKEY, B. G. Pulsed optically stimulated luminescence dosimetry using α-Al_2O_3:C. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 65, p. 267-272, 1996.

MCKEEVER, S. W. S.; CHEN, R. Luminescence models. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 5/6, p. 625-661, 1997.

MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence dosimetry. **Nuclear Instrumentation and Methods in Physical Research B**, v. 184, p. 29-54, 2001.

MEYER, B. K.; LOHSE, F.; SPAETH, J. M.; WEIL, J. A. Optically detected magnetic resonance of the $[AlO_4]^0$ centre in crystalline quartz. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 17, p. 31-36, 1984.

MOSKA; P.; MURRAY, A. S. Stability of the quartz fast-component in insensitive samples. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 878-885, 2006.

MURRAY, A. S.; WINTLE, A. G. Factors controlling the shape of the OSL decay curve in quartz. **Radiation Measurements**, v. 29, p. 65-79, 1998.

MURRAY, A. S.; ROBERTS, R. G. Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single aliquot protocol. **Radiation Measurement**, v. 29, p. 503-515, 1998.

MURRAY, A. S.; MEJDAHL, V. Comparison of regenerative-dose single-aliquot and multiple-aliquot (SARA) protocols using heated quartz from archaeological sites. **Quaternary Geochronology**, v. 18, p. 223-229, 1999.

MURRAY, A. S.; WINTLE, A. G. Sensitisation and stability of quartz OSL: implications for interpretation of dose-response curves. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, p. 427-432, 1999.

NASCIMENTO, S. R. V. **Dosimetria termoluminescente do quartzo natural de Solonópole (CE) para aplicação em radiodiagnóstico**. Dissertação de Mestrado defendida no programa de Tecnologias Energéticas e Nucleares – Universidade Federal de Pernambuco – UFPE – 2010.

NASSAU; K.; PRESCOTT, B. E. Smoke, blue, greenish yellow, and other irradiation-related colors in quartz. **Mineralogical magazine**, v. 41, 319, p. 301-312, 1977.

NILGES, M. J.; PAN, Y.; MASHKOVTSEV, R. I. Radiation-damage-induced defects in quartz. I. Single-crystal W-band ESR study of hole centres in an electron-irradiated quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 35, p. 103-115, 2008

NUTTAL, R. H. D.; WEIL, J. A. Two hydrogenic trapped-hole species in alpha-quartz. **Solid State Communications**, v. 33, p. 99-192, 1980.

O'BRIEN, M. C. M. The Structure of the Colour Centre in Smoky Quartz. **Proc. Roy Soc**., A231. p. 404-414., 1955.

PAN, Y. M.; BOTIS, S,; NOKHRIN, S. Application of natural radiation-induced paramagnetic defects in quartz to exploration in sedimentary basins. **Journal of China University of Geoscience**, v. 13, p. 258-271, 2006.

PETROV, S. A.; BAILIFF, I. K. The '110 °C' TL peak in synthetic quartz. **Radiation Measurements**. v. 24, p. 519-523. 1995.

PETROV, S. A.; BAILIFF, I. K. Determination of trap depths associated with TL peaks in synthetic quartz (350-550K). **Radiation Measurements**. v. 27, p. 185-191. 1997.

POOLTON, N. R. J.; BØTTER-JENSEN, L.; YPMA, P. J. M.; JOHNSEN, O. Influence of crystal structure on the optically stimulated luminescence properties of feldspars. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 551-554, 1994.

POOLTON, N. R. J.; BØTTER-JENSEN, L.; JOHNSEN, O. Thermo-optical properties of optically stimulated luminescence in feldspars. **Radiation Measurements**, v. 24, p. 531-534, 1995.

PREUSSER, F.; CHITHAMBO, L. M.; GÖTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEZERA, J. E.; SUSINO, J. G.; WINTLE, A. G. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-Science Reviews**, v. 97, p. 196-226, 2009.

PUTNIS, A. **Introdution to Mineral Sciences**. Cambridge University Press.1992

RUDRA, J. K.; FOWLER, W. B.; FEIGL, F. J. Model for the E'_2 center in alpha quartz. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 23, p. 2614-2617. 1985.

RUDRA, J. K.; FOWLER, W. B. Oxygen vacancy and the E'_1 center in crystalline SiO_2. **Physical Review B**, v. 35, p. 8223-8230, 1987.

SAWAKUCHI, G. O.; OKUNO, E. Effects of high gamma ray doses in quartz. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v. 218, p. 217-221. 2004.

SCHILLES, T.; POOLTON, N. R. J.; BULUR, E.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A. S.; SMITH, G. M.; RIEDI, P. C.; WAGNER, G. A. A multi-spectroscopic study of luminescence sensitivity changes in natural quartz induced by high-temperature annealing. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, p. 722-731, 2001.

SINGARAYER, J. S.; BAILEY, R. M.; Further investigations of the quartz optically stimulated luminescence components using linear modulation. **Radiation Measurements**, v. 37, p. 451-458, 2003.

SINGARAYER, J. S.; BAILEY, R. M.; Component-resolved bleaching spectra of quartz optically stimulated luminescence: preliminary results and implications for dating. **Radiation Measurements**, v. 38, p. 111-118, 2004.

SKUJA, L.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Oxigen-related intrinsic defect in flassy SiO2: Interstitial Ozone Molecules. Physical Review Letters, v. 84, 2, p. 302-305, 2000.

SMITH, B. W.; RHODES, E. J. Charge movements in quartz and their relevance to optical dating. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 329-333, 1994.

SOUZA, L. B. F., **Estudo da sensibilização da resposta termoluminescente do quartzo de Solonópole (CE) por tratamentos térmicos e altas doses de radiação gama**. Dissertação de Mestrado defendida no programa de Tecnologias Energéticas e Nucleares – Universidade Federal de Pernambuco – UFPE – 2008.

SOUZA, L. B. F.; GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J. Correlating the TL response of γ-irradiated natural quartz to aluminum and hydroxyl point defects. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 1551-1556, 2010.

SPOONER, N. A. On the optical dating signal from quartz. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 593-600, 1994.

SPOONER, N. A.; QUESTIAUX, D. G. Kinetics of red, blue and UV thermoluminescence and optically-stimulated luminescence from quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 659-666, 2000.

SPOONER, N. A.; FRANKLIN, A. D. Effect of heating rate on the red TL of quartz. **Radiation Measurements**, v. 35, p. 59-66, 2002.

STONEHAM, D.; STOKES, S. An investigation of the relationship between the 110 °C TL peak and optically stimulated luminescence in sedimentary quartz. **Nuclear Tracks Radiation Measurements,** v. 18, p. 119-123, 1991.

TEXEIRA, M. I.; FERRAZ, G. M.; CALDAS, L. V. E. Sand for high-dose dosimetry using the EPR technique. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 62, p. 359-363, 2005.

VANDENBERGHE, D. **Investigation of the opically stimulated luminescence dating method for application to young geological sediments**. Tese de PhD em ciências defendida no programa ao departamento de química analítica da Universidade GENT. Ghent – Bélgica. 2004.

WEEKS, R. A.; MAGRUDER III, R. H.; STESMANS, A. Review of some experiments in the 50 year saga of the E' center and suggestions for future research. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 354, p. 208-216, 2008.
WEIL, J. A. Germanium-Hydrogen-Lithium center in alpha-quartz. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, 10, p. 4685-4698, 1971.

WEIL, J. A. A review of Electron Spin Spectroscopy and Its Applications to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz. **Physics Chemistry Minerals**, v. 10, p. 149-165, 1984.

WILLIS, H. A.; MILLER, R. G. J. **Molecular Spectroscopy**. Heywood, London, 1961.

WILSON, T. M.; WEIL, J. A.; RAO, P. S. Eletronic structure of the interstitial lithium-associated electron trap in crystalline quartz. **Physics Review B,** v. 34, 8, 6053-6055, 1986.

WINTLE, A. G. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 769-817. 1997.

WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. The relationship between quartz thermoluminescence, photo-transferred thermoluminescence, and optically stimulated luminescence. **Radiation Measurements**, v. 27, p.611-624, 1997.

WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. Towards the development of a preheat procedure for OSL dating of quartz. **Radiation Measurements**, v. 29, p.81-94, 1998.

WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. Luminescence sensitivity changes in quartz. **Radiation Measurements**, v. 30, p.107-118, 1999.

WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. Quartz OSL: Effects of thermal treatment and their relevance to laboratory dating procedures. **Radiation Measurements**, v. 32, p.387-400, 2000.

WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. **Radiation Measurements**, v. 41, p.369-391, 2006.

WODA, C.; SCHILLES, T.; RIESER, U.; MANGINI, A.; WAGNER, G. A. Point defects and the blue emission in fired quartz at high dose: a comparative luminescence and EPR study. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 100, p. 261–264, 2002.

YANG, X. H.; MCKEEVER, S. W. S. The pre-dose effect in crystalline quartz. **J. Phys. D: Appl. Phys**, v. 23, p. 237-244, 1990.
YAZICI, A. N.; TOPAKSU, M. The analysis of thermoluminescence glow peak of unannealed synthetic quartz. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 36 p. 620-627. 2003.

YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. **Optically stimulated luminescence Fundamentals and applications.** New Delhi: Wiley. 2011.

ZIMMERMAN, J., The radiation-induced increase of the 100ºC thermoluminescence sensitivity of fired quartz. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 4, p. 3265-3276, 1971.

APÊNDICE A – PARÂMETROS DAS CURVAS DE DECAIMENTO EXPONENCIAL AJUSTADAS ÀS CURVAS LOE

Tabela 1: Parâmetros das curvas de decaimento exponencial ajustadas às curvas de decaimento LOE das amostras MC sensibilizadas.

Amostra	Parâmetros das curvas ajustadas					
	y_0	A_1	t_1	A_2	t_2	R^2
MC_S_a1_m1	2920,45	175369,70	0,175	14419,62	2,028	0,998
MC_S_a1_m2	2970,90	170978,53	0,176	14044,63	2,119	0,998
MC_S_a1_m3	3114,83	176901,54	0,172	14360,79	2,090	0,998
MC_S_a1_m4	3139,02	170906,74	0,177	13570,82	2,197	0,998
MC_S_a1_m5	3148,97	168936,77	0,177	13268,26	2,259	0,998
MC_S_a2_m1	2678,76	242976,74	0,180	21566,15	1,838	0,999
MC_S_a2_m2	2832,80	230619,26	0,183	20659,06	1,882	0,999
MC_S_a2_m3	2882,18	233062,44	0,182	20438,58	1,911	0,999
MC_S_a2_m4	2909,12	230242,40	0,181	20212,02	1,919	0,999
MC_S_a2_m5	2935,38	226838,93	0,182	19943,62	1,933	0,999
MC_S_a3_m1	2315,26	236414,75	0,186	22065,36	1,973	0,999
MC_S_a3_m2	2746,38	235484,55	0,188	22656,55	1,988	0,999
MC_S_a3_m3	2989,74	238317,41	0,190	22410,81	2,055	0,999
MC_S_a3_m4	3144,48	239503,58	0,189	23193,67	2,020	0,999

Tabela 2: Parâmetros das curvas de decaimento exponencial ajustadas às curvas de decaimento LOE das amostras PA sensibilizadas.

PA_S_a1_m1	1072,06	89049,74	0,189	11536,83	1,764	0,997
PA_S_a1_m2	1139,53	86214,48	0,191	10651,06	1,884	0,996
PA_S_a1_m3	1147,46	87429,41	0,190	10607,93	1,882	0,996
PA_S_a1_m4	1145,12	86679,23	0,185	10998,17	1,826	0,996
PA_S_a1_m5	1131,04	84531,13	0,191	10714,23	1,856	0,996
PA_S_a2_m1	3408,29	103676,69	0,262	7732,46	8,182	0,989
PA_S_a2_m2	3583,43	101344,68	0,265	7918,25	9,127	0,988
PA_S_a2_m3	3701,39	102911,87	0,267	8157,93	9,123	0,989
PA_S_a2_m4	3689,04	103909,39	0,268	8134,48	9,520	0,988
PA_S_a2_m5	3716,82	104381,23	0,266	8235,06	9,271	0,989
PA_S_a3_m1	1453,55	77579,31	0,196	14159,02	1,858	0,993
PA_S_a3_m2	1433,28	88555,28	0,188	16881,66	1,751	0,995
PA_S_a3_m3	1527,33	93764,61	0,192	17934,98	1,767	0,995
PA_S_a3_m4	1566,31	95173,75	0,197	18142,02	1,803	0,996

APÊNDICE B – RESPOSTA LOE DAS COMPONENTES RÁPIDAS E MÉDIA

Tabela 1: Resposta LOE das componentes rápida e média do quartzo MC sensibilizado.

Amostra	Valor absoluto		Valor percentual	
	rápida	média	rápida	média
MC_S_a01_m01	116834	175667	39,94%	60,06%
MC_S_a01_m02	115235	179070	39,15%	60,85%
MC_S_a01_m03	115711	180467	39,07%	60,93%
MC_S_a01_m04	116075	179635	39,25%	60,75%
MC_S_a01_m05	115142	180775	38,91%	61,09%
MC_S_a02_m01	169043	237100	41,62%	58,38%
MC_S_a02_m02	165703	232851	41,58%	58,42%
MC_S_a02_m03	165026	234029	41,35%	58,65%
MC_S_a02_m04	232494	162530	58,86%	41,14%
MC_S_a02_m05	160380	231166	40,96%	59,04%
MC_S_a03_m01	172894	261244	39,82%	60,18%
MC_S_a03_m02	175926	270341	39,42%	60,58%
MC_S_a03_m03	180148	276751	39,43%	60,57%
MC_S_a03_m04	179733	281355	38,98%	61,02%

Tabela 2: Resposta LOE das componentes rápida e média do quartzo PA sensibilizado.

Amostra	Valor absoluto		Valor percentual	
	rápida	média	rápida	média
PA_S_a01_m01	66816	121488	35,48%	64,52%
PA_S_a01_m02	65816	120161	35,39%	64,61%
PA_S_a01_m03	65945	119558	35,55%	64,45%
PA_S_a01_m04	63298	120092	34,52%	65,48%
PA_S_a01_m05	64302	119037	35,07%	64,93%
PA_S_a02_m01	122969	388603	24,04%	75,96%
PA_S_a02_m02	122494	442150	21,69%	78,31%
PA_S_a02_m03	125075	455324	21,55%	78,45%
PA_S_a02_m04	127466	472754	21,24%	78,76%
PA_S_a02_m05	126842	466721	21,37%	78,63%
PA_S_a03_m01	61451	157456	28,07%	71,93%
PA_S_a03_m02	65929	176467	27,20%	72,80%
PA_S_a03_m03	72283	189189	27,64%	72,36%
PA_S_a03_m04	76165	195448	28,04%	71,96%