

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS
ENERGÉTICAS E NUCLEARES (PROTEN)

Estudo da sensibilização da resposta termoluminescente
do quartzo de Solonópole (CE) por tratamentos térmicos
e altas doses de radiação gama

LEONARDO BRUNO FERREIRA DE SOUZA

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

MAIO-2008

Estudo da sensibilização da resposta termoluminescente
do quartzo de Solonópole (CE) por tratamentos térmicos
e altas doses de radiação gama

LEONARDO BRUNO FERREIRA DE SOUZA

Estudo da sensibilização da resposta termoluminescente
do quartzo de Solonópole (CE) por tratamentos térmicos
e altas doses de radiação gama

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, do Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de concentração: Dosimetria e Instrumentação.

Orientador:
Prof. Dr. Pedro L. Guzzo

Co-orientadora:
Profa. Dra. Helen J. Khoury

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

MAIO-2008

S729e

Souza, Leonardo Bruno Ferreira de.

Estudo da sensibilização da resposta termoluminescente do quartzo de Solonópole (CE) por tratamentos térmicos e altas doses de radiação gama / Leonardo Bruno Ferreira de Souza . - Recife: O Autor, 2008.

111 folhas, il : figs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2008.

Inclui bibliografia e Apêndices.

1.Energia Nuclear. 2.Centros Luminescentes. 3.Radiação Gama. 4.Dosimetria. I. Título.

UFPE

612.01448

CDD (22. ed.)

BCTG/2008-111

**ESTUDO DA SENSIBILIZAÇÃO DA RESPOSTA
TERMOLUMINESCENTE DO QUARTZO DE SOLONÓPOLE
(CE) POR TRATAMENTOS TÉRMICOS E ALTAS DOSES DE
RADIAÇÃO GAMA**

Leonardo Bruno Ferreira de Souza

APROVADO EM: 27.05.2008

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo
CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury**

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Shiguo Watanabe – IF/USP


Profa. Dra. Linda Viola Ehlin Caldas – IPEN/CNEN


Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin – CRCN-NE/CNEN

Visto e permitida a impressão


Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

Dedico este trabalho

A minha família, em especial meus pais.

A meu amigo Evandro *in memoriam*.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Pedro L. Guzzo por aceitar realizar o trabalho de orientação desta Dissertação de Mestrado, pelo tempo e atenção dedicados, os quais foram determinantes na qualidade deste trabalho.

A Professora Dra. Helen Jamil Khoury por aceitar realizar o trabalho de co-orientação desta Dissertação de Mestrado, por ter acreditado deste o início, por seus conselhos e apoio que foram cruciais para este trabalho. E como coordenadora do Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI/DEN/UFPE) pelo apoio financeiro para viabilização deste trabalho.

A Professora Dra. Sandra Brito e ao Professor Dr. Marcelo Reis do Departamento de Geologia (UFPE) que auxiliaram na coleta das amostras. Em especial a professora Sandra Brito pelas discussões e sugestões que muito contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Professor Dr. Manfred Schwartz do Departamento de Química Fundamental (DQF/UFPE), pela disponibilização do espectrômetro utilizado para realização da espectroscopia no ultravioleta-visível.

Ao Professor Armando Shinohara do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC/UFPE), pela disponibilização do espectrômetro utilizado para realização da espectroscopia no infravermelho.

Ao M.Sc. Álvaro Carvalho e a Milena Ribas pela colaboração na preparação das amostras e obtenção dos espectros IV.

Ao Dr. Henry Sullasi pelas discussões indispensáveis à realização deste trabalho.

A Ana Dayse pela colaboração com empenho e cuidado nas medidas das respostas TL.

Ao M.Sc. Vinícius Saito e ao M.Sc. Sérgio Santana pelas discussões, que ajudaram muito na realização deste trabalho.

A Samira Ruana por ter colaborado com as figuras e as apresentações

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

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

*"Não podemos fazer muito sobre a extensão de
nossas vidas, mas podemos fazer muito sobre a
largura e a profundidade delas."*

Evan Esar

Estudo da sensibilização da resposta termoluminescente do quartzo de Solonópole (CE) por tratamentos térmicos e altas doses de radiação gama

Autor: Leonardo Bruno Ferreira de Souza

Orientador: Prof. Dr. Pedro L. Guzzo

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Helen J. Khoury

RESUMO

A sensibilização da resposta termoluminescente (TL) do quartzo natural foi muito estudada visando a datação arqueológica e a dosimetria retrospectiva. Embora a curva de emissão TL do quartzo apresente vários picos, apenas a sensibilização do pico que ocorre a aproximadamente 100°C foi investigada em profundidade. Trabalhos recentes mostraram que a sensibilização TL do pico a 300°C ocorre apenas quando altas doses de radiação gama são administradas em cristais naturais cujas concentrações relativas de impurezas Li/Al e Li/OH são elevadas. Observou-se também que a sensibilização depende da intensidade de dose utilizada. Entretanto, poucas medidas foram realizadas no intervalo que antecede 50 kGy. Além disso, não foi esclarecido como os tratamentos térmicos podem influenciar a sensibilidade TL do quartzo. Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar a sensibilização da resposta TL do quartzo natural por tratamentos térmicos e altas doses de radiação gama. Para isto, foram extraídos cinquenta e cinco discos com 6x1 mm² de um bloco procedente de Solonópole (CE). Os discos foram separados em seis lotes de acordo com a proximidade da resposta TL entre 160°C e 320°C. Um dos lotes foi submetido à doses de radiação γ (⁶⁰Co) a partir de 2 kGy, chegando a uma dose acumulada de 50 kGy. Outros três lotes foram inicialmente tratados a 500°C, 800°C e 1000°C e posteriormente irradiados com duas doses de 25 kGy. As curvas de emissão e as curvas de calibração, para dose-teste de 0,1 a 30 mGy, foram obtidas após cada procedimento de sensibilização. Amostras retangulares de 10x10 mm² foram utilizadas para caracterizar os defeitos pontuais relacionados às impurezas de Al e OH em função dos procedimentos de sensibilização. O centro [AlO₄]^o foi caracterizado por espectroscopia no UV-VIS e os centros [AlO₄/H⁺]^o, [H₄O₄]^o e Li-OH, por espectroscopia infravermelho. Como resultado, foi observado que o material em sua condição natural apresenta um pico a 325°C, mas este possui baixa intensidade TL. Os tratamentos térmicos não sensibilizam o pico a 300°C, o que ocorre somente após a administração de doses acima de 2 kGy. Utilizando apenas altas doses, observou-se que a sensibilidade TL aumenta até 15 kGy. Acima desta dose, a sensibilidade TL praticamente não se modifica. Observou-se que a concentração do centro [AlO₄]^o, que atua como centro de recombinação, aumenta em função da dose acumulada, mesmo para doses acima de 15 kGy. Portanto, concluiu-se que a estabilização da sensibilidade TL está relacionada à quantidade de armadilhas de elétrons. Por outro lado, observou-se que o íon Li⁺ é dissociado do centro Li-OH por irradiação e tratamentos térmicos. Verificou-se ainda que para doses acumuladas acima de 15 kGy, acompanhadas de três tratamentos a 400°C, o centro Li-OH não se restitui por completo. Desta forma, foi sugerido que os íons Li⁺ formam armadilhas competidoras. O aumento da concentração de armadilhas competidoras pode explicar a estabilização da sensibilidade TL acima de 15 kGy. Verificou-se que o procedimento de sensibilização mais adequado para este cristal envolve um tratamento a 1000°C, dose de 25 kGy e três tratamentos térmicos a 400°C.

Palavras-chave: Pré-dose; defeitos pontuais; impurezas; centros luminescentes.

Study of thermoluminescence response of Solonópole (CE) quartz sensitized by heat treatments and high doses of gamma radiation

Author: Leonardo Bruno Ferreira de Souza

Adviser: Prof. Dr. Pedro L. Guzzo

Coadviser: Prof^a. Dra. Helen J. Khoury

ABSTRACT

The sensitization of thermoluminescence (TL) response of natural quartz has been extensively studied aimed at archaeological dating and retrospective dosimetry. Although the glow curve of quartz presents several peaks, only the sensitization of the peak that occurs near 100°C was investigated in depth. Recent work showed that sensitization of the TL peak at 300°C occurs only when high doses of gamma rays are administered in natural crystals with high impurities contents ratio Li/Al and Li/OH. It was also observed that sensitization depends on the intensity of dose used. However, few measurements have been undertaken in the dose interval preceding 50 kGy. Moreover, it is still not clear how the heat treatment may influence the sensitivity of the TL in quartz. Therefore, the aim of this work is to study the sensitization of the TL response of natural quartz by heat treatments and high gamma doses. Thus, fifty-five discs with 6x1 mm² were cut from a block extracted from Solonópole deposit (CE). The disks were divided into six batches according to the proximity of the TL response between 160°C and 320°C. One of the batches was irradiated with doses of γ radiation (⁶⁰Co) from 2 kGy up to an accumulated dose of 50 kGy. Other three batches were initially treated at 500°C, 800°C and 1000°C and then irradiated with two 25 kGy doses. The glow curves and the calibration curves, using test-doses from 0.1 to 30 mGy, were obtained after each sensitization procedure. Rectangular samples with 10x10 mm² were used to characterize the point defects related to the impurities of Al and OH according to the sensitization procedures. The [AlO₄]^o center was characterized by UV-VIS spectroscopy and [AlO₄/H⁺]^o, [H₄O₄]^o and Li-OH centers by infrared spectroscopy. As a result, it was observed that the material in its as-received condition presents a peak at 325°C, but it has a low TL intensity. The heat treatments alone do not sensitize the peak at 300°C, which occurs only after administration of doses above 2 kGy. Using only high doses, it was observed that the TL sensitivity increases up to 15 kGy. Above this dose, the TL sensitivity remains almost constant. It was observed that the concentration of the [AlO₄]^o acting as recombination centers, increases even for doses high then 15 kGy. Therefore, it was concluded that the stabilization of the TL sensitivity is related to the amount of electron traps. Moreover, it was observed that Li⁺ ions are dissociated from Li-OH centers by irradiation and heat treatments. It was also found that after accumulated doses over 15 kGy, followed by three treatments at 400°C, the Li-OH centers are not completely restored. Thus, it was suggested that Li⁺ ions play the role of competing traps. The increased concentration of competing traps can explain the stabilization of the TL sensitivity above 15 kGy. The sensitization procedure most suitable for this crystal involves a treatment at 1000°C followed by a dose of 25 kGy and three heat treatments at 400°C.

Keywords: Pre-dose; point defects; impurities; luminescent centers.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema da estrutura de bandas de energia para: (a) metais, (b) semicondutores e (c) isolantes.....	20
Figura 2: Centros e armadilhas em um isolante no zero absoluto.....	20
Figura 3: Preenchimento do centro de aniquilamento por temperatura (adaptado de MCKEEVER, 1985).....	23
Figura 4: Esquema para o processo de emissão TL (adaptado de MCKEEVER, CHEN, 1997).....	25
Figura 5: Modelo simples de emissão TL possuindo dois níveis definidos (adaptado de MCKEEVER, 1985).....	26
Figura 6: I – pico de primeira ordem. II – pico de segunda ordem.....	33
Figura 7: Campos de estabilidade dos principais polimorfos cristalinos naturais de SiO ₂ em função da temperatura e da pressão litostática (KLEIN, HURLBUT, 2002).....	35
Figura 8: (a) Cristal de quartzo natural; (b) Sistema de eixos ortogonais (x, y, z) e cristalográfico (a ₁ , a ₂ , a ₃ , c) e projeção da rede cristalina paralelo ao plano basal (0001) (PUTNIS, 1992).	37
Figura 9: Defeitos pontuais comumente encontrados em cristais iônicos.	38
Figura 10: Centros de alumínio no quartzo (adaptado de HALLIBURTON, 1985).....	40
Figura 11: Centro de defeito E' ₁ associado à uma vacância de oxigênio (adaptado de HALLIBURTON, 1985).	42
Figura 12: Curva característica de emissão TL de um quartzo (YAZICI; TOPAKSU, 2003).	45
Figura 13: – Deconvolução das curvas de emissão do TLD-100 para (a) não sensibilizado e (b) sensibilizado com 100 Gy e 300°C por 1h (adaptado de MAHMOUD et al., 1998).	47
Figura 14: Modelo de Zimmerman para sensibilização do pico a 110°C do quartzo (adaptado de MCKEEVER, 1984).	49
Figura 15: Curva de emissão TL antes ((a) e após (b) procedimento de sensibilização por alta dose (KHOURY et al., 2007).	51
Figura 16: Sensibilidade TL do quartzo natural em função da dose acumulada (KHOURY et al., 2007).....	52
Figura 17: Bloco de quartzo natural procedente de Solonópole (CE).....	54
Figura 18: Amostras utilizadas para estudo TL com 1 mm de espessura e 6mm de diâmetro.	55

Figura 19: Tratamento térmico padrão utilizado para esvaziamento dos níveis metaestáveis.	56
Figura 20: Picos de emissão TL e regiões de leitura na leitora Victorren 2800M.....	57
Figura 21: Resposta TL média das amostras circulares entre 160 e 320°C irradiadas com 10Gy com raios- γ de ^{60}Co	59
Figura 22: Resposta TL média das amostras circulares separadas por lotes.....	59
Figura 23: Disposição das amostras nos respectivos lotes.....	60
Figura 24: Ciclo térmico usado na sensibilização do lote 3 a 800°C.....	62
Figura 25: Identificação da intensidade máxima (I_{max}) e intensidade ~10% de I_{max} para o segundo pico do quartzo de Solonópole.	64
Figura 26: Curvas de emissão TL obtidas com temperaturas limites (T_{stop}) crescentes. $I = 45000 \text{ u. a.}$ corresponde a aproximadamente 10% da intensidade máxima.	65
Figura 27: Determinação da energia de ativação pelo método da subida inicial para o segundo pico de emissão do quartzo de Solonópole ($T_{\text{stop}} = 240^\circ\text{C}$).	65
Figura 28: Espectro de absorção no UV-VIS do quartzo de Solonópole na condição inicial e após dose de 25 kGy.	67
Figura 29: Espectro de absorção IV característico, do quartzo de Solonópole.....	69
Figura 30: Método da densidade da linha de base, para estimativa da intensidade de absorção.	69
Figura 31: Curva de emissão TL do quartzo de Solonópole após tratamento térmico padrão e irradiação de 10 Gy, com raios- γ . Taxa de aquecimento de 2°C/s.....	72
Figura 32: Curvas características de emissão TL para o lote 1 sensibilizado com altas doses. Dose-teste de 50 mGy e taxa de aquecimento de 2°C/s.	73
Figura 33: Curvas características de emissão TL para os lotes tratados termicamente. Dose-teste de 100 mGy e taxa de aquecimento de 2°C/s.....	74
Figura 34: Curvas de emissão TL após sensibilização pelo efeito combinado (tratamento térmico e irradiação). Dose-teste 50 mGy e taxa de aquecimento de 2°C/s.....	76
Figura 35: Curvas de calibração (resposta TL vs. dose) para diferentes doses acumuladas...81	
Figura 36: Espectros de absorção no UV-VIS para diferentes doses acumuladas.....	85
Figura 37: Variação da absorção a 470 nm e da densidade ótica, em função da dose acumulada.	86
Figura 38: Variação do coeficiente de absorção a 470 nm e do coeficiente angular da resposta TL em função da dose acumulada.	87
Figura 39: Espectros de absorção IV para diferentes doses acumuladas	88

Figura 40: Variação dos coeficientes de absorção decimal das bandas de IV em função da dose acumulada.....	89
Figura 41: Espectros de absorção no IV para amostras submetidas a doses acumuladas seguidas de tratamentos térmicos, a 400°C.	90
Figura 42: Variação do coeficiente de absorção decimal relativo com a dose acumulada seguidas de tratamentos térmicos a 400°C.	91
Figura 43: Correlação entre a sensibilidade TL e a absorção a 3484 cm^{-1} , em função da dose acumulada e de tratamentos térmicos padrão.	92
Figura 44: Curvas de calibração (resposta TL vs. dose) para diferentes efeitos combinados.	94
Figura 45: Espectros de absorção no UV-VIS após tratamentos térmicos e irradiação com alta dose.....	97
Figura 46: Espectros de absorção no IV para diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.	100
Figura 47: Coeficientes de absorção para amostras tratadas termicamente e irradiadas.	101

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resposta TL para baixas temperaturas no quartzo (adaptado de McKeever, 1984).	44
Tabela 2: Amostras retangulares associadas aos respectivos lotes de amostras circulares.....	60
Tabela 3: Sensibilidade TL média na segunda região do Victoreen.	76
Tabela 4: Energia de ativação média (E_a), fator de frequência (s) e permanência do elétron armadilhado a temperatura ambiente (τ).	79
Tabela 5: Coeficientes das curvas TL vs. dose dos lotes sensibilizados com altas doses.....	82
Tabela 6: Absorção específica líquida da banda a 470 nm ($\alpha_{(470\text{ nm})}$) e densidade ótica da amostra irradiada com altas doses.	85
Tabela 7: Coeficientes angulares das curvas TL vs. dose para sensibilizados pelo efeito combinado e altas doses.	95
Tabela 8: Absorção específica líquida da banda a 470 nm ($\alpha_{(470\text{ nm})}$), a 450 nm ($\alpha_{(450\text{ nm})}$)* e densidade ótica, nos efeitos combinados.....	98

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	TERMOLUMINESCÊNCIA	18
2.1.1	Modelo das bandas de energia e níveis de energia localizados.....	19
2.1.2	Armadilhas e centros de recombinação	21
2.1.3	Modelo para termoluminescência.....	24
2.1.4	Curva de emissão termoluminescente	29
2.2	QUARTZO: ESTRUTURA E RESPOSTA TL.....	34
2.2.1	Estrutura cristalina.....	35
2.2.2	Defeitos pontuais	37
2.2.3	Interação com a radiação ionizante	43
2.2.4	Resposta termoluminescente	44
2.3	SENSIBILIZAÇÃO DA RESPOSTA TL	46
2.3.1	Fundamentos e modelos	46
2.3.2	Sensibilização da resposta TL do quartzo	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
3.2	TRATAMENTOS, IRRADIAÇÕES E LEITURAS	55
3.2.1	Tratamento térmico padrão.....	55
3.2.2	Irradiação	56
3.2.3	Resposta e curva de emissão TL.....	56
3.3	AGRUPAMENTO DAS AMOSTRAS EM LOTES	58
3.4	SENSIBILIZAÇÃO POR ALTAS DOSES.....	61
3.5	SENSIBILIZAÇÃO POR TRATAMENTO TÉRMICO.....	61
3.6	SENSIBILIZAÇÃO PELO EFEITO COMBINADO.....	62
3.7	ESTIMATIVA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	63
3.8	ESTIMATIVA DOS CENTROS DE DEFEITOS RELACIONADOS AO AL E GRUPOS OH.....	66
3.8.1	Espectroscopia no UV-VIS e densidade ótica.....	67
3.8.2	Espectroscopia no IV.....	68

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	CURVAS DE EMISSÃO TL.....	71
4.2	ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PICO SENSIBILIZADO.....	77
4.3	AMOSTRAS SENSIBILIZADAS POR ALTAS DOSES.....	80
4.3.1	Curvas resposta TL vs. dose	80
4.3.2	Espectros de absorção no ultravioleta e no infravermelho	83
4.4	AMOSTRAS SENSIBILIZADAS PELO EFEITO COMBINADO.....	93
4.4.1	Curvas resposta TL vs. dose	93
4.4.2	Espectros de absorção no ultravioleta e no infravermelho	96
5	CONCLUSÕES.....	103
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A	110
	APÊNDICE B.....	111

1 INTRODUÇÃO

Na sua essência, a termoluminescência (TL) é a emissão de luz devido à estimulação térmica de um material que foi previamente irradiado. A sensibilidade TL de um material 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 TL está associada à concentração de centros de luminescência, que são defeitos pontuais associados às impurezas no material e podem ser alterados por tratamentos que envolvam radiação, temperatura ou ambos (MCKEEVER, 1985). Os tratamentos podem criar e/ou destruir defeitos pontuais na estrutura cristalina. Quando o tratamento proporciona o aumento da sensibilidade do material, diz-se que ocorreu a sensibilização da resposta TL. Portanto, 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.

A estrutura do quartzo permite a incorporação de algumas impurezas sem grandes distorções na rede cristalina. Além disso, quartzos de diferentes procedências apresentam diferentes tipos de impurezas e essas impurezas ocorrem em diferentes concentrações. A variedade de impurezas pode implicar em uma complexa curva de emissão TL, que dificulta a aplicação do quartzo na dosimetria de radiação de modo geral. A utilização do quartzo como material TL tem contribuído principalmente para o desenvolvimento das áreas de datação arqueológica e dosimetria retrospectiva, sendo material de pesquisa de muitos autores (por exemplo, JANI; BOSSOLI; HALLIBURTON, 1983; MCKEEVER, 1985; WINTLE, 1997; BAILEY, 2001). Em trabalhos para finalidade de datação arqueológica e dosimetria retrospectiva, observou-se que a sensibilidade TL sofre modificações por tratamentos térmicos e por irradiação, que levou a uma série de estudos.

Inicialmente, tanto a datação quanto a dosimetria retrospectiva utilizavam o pico característico do quartzo, normalmente citado como o pico a 110°C. Zimmerman (1971) criou um modelo para explicar o mecanismo de sensibilização TL do pico a 110°C. Este modelo buscou explicar como tratamentos térmicos e irradiações promovem a sensibilização deste pico. Segundo Zimmerman, a administração de alta dose satura armadilhas competidoras e um posterior tratamento a 500°C promove transições de portadores de carga de centros não

luminescentes para centros de recombinação luminescentes. Posteriormente, muitos trabalhos foram publicados sobre sensibilizações em picos a 110°C. Estes trabalhos representam um avanço do modelo de Zimmerman (1971), onde também estão descritas as prováveis impurezas responsáveis pelos centros luminescentes envolvidos (BAILIFF; HASKELL, 1983; CHEN et al., 1988; YANG; MCKEEVER, 1990; WINTLE, 1997; BENNY et al., 2000). Destes estudos, pode-se afirmar que a sensibilização do pico a 110°C, foi explicada com satisfatório nível de compreensão.

Além do pico a 110°C, outros picos de emissão TL são observados no quartzo, quais sejam: 140, 160, 245, 280, 325, 375 e a 470 °C (ICHIKAWA, 1968; JANI et al., 1983; WINTLE, 1997; ROQUE et al., 2004; GUZZO et al., 2006). A sensibilização destes picos são bem menos entendidas, especialmente para pré-doses na faixa de vários kGy. Recentemente, Guzzo et al. (2006) e Khoury et al. (2007), relataram a sensibilização do pico que ocorre a aproximadamente 300°C após a administração de alta dose gama. Desses trabalhos, observou-se que o grau de sensibilização depende da procedência do cristal de quartzo. Verificou-se que cristais com maiores concentrações de OH possuem menor capacidade de sensibilização. Observou-se também que a sensibilidade TL é crescente até 50 kGy, entretanto poucas medidas foram realizadas até esta dose. Estes trabalhos sugeriram que o aumento das concentrações relativas de Li:Al e Li:OH é condição necessária para a sensibilização da resposta TL a aproximadamente 300°C. Entretanto, alguns pontos não ficaram esclarecidos e motivaram a realização desta dissertação, quais sejam: (i) como a sensibilização varia em função de doses gradativas; (ii) de que forma tratamentos térmicos (associados, ou não, com altas doses) podem influenciar a sensibilidade TL; (iii) qual procedimento de sensibilização é o mais adequado; (iv) quais centros luminescentes são responsáveis pela sensibilização. Acredita-se que a compreensão destes pontos são de fundamental importância no processo de viabilização da utilização do quartzo para dosimetria pessoal de baixas doses, da ordem de mGy. Esta viabilidade torna-se mais atrativa devido à abundância do quartzo natural. Além disso, o Brasil ainda possui muitas reservas de quartzo de alta qualidade cristalina (GUZZO, 2005).

Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar a sensibilização da resposta termoluminescente de um cristal de quartzo natural de procedência conhecida utilizando tratamentos térmicos e altas doses de radiação gama. Especificamente, pretende-se explorar a sensibilização gradativa por altas doses até 50 kGy e analisar a influência dos tratamentos térmicos na sensibilização do pico a aproximadamente 300°C. Tentará se encontrar qual o procedimento mais adequado para sensibilização. Ao mesmo tempo, serão investigadas as

modificações dos centros de defeitos relacionados às impurezas de Al e grupos OH em função das etapas de sensibilização, relacionando suas modificações com a sensibilidade do pico a aproximadamente 300°C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica dos três temas fundamentais deste trabalho, são eles: Termoluminescência, Quartzo: estrutura cristalina, resposta TL e a Sensibilização da resposta TL. Sobre a termoluminescência serão apresentados os modelos para a termoluminescência e a curva de emissão termoluminescente para materiais de 1^a e 2^a ordem. A respeito do quartzo, inicialmente será tratada a estrutura cristalográfica e os defeitos pontuais, posteriormente será apresentada a interação com a radiação ionizante e a resposta termoluminescente, deste material. A revisão bibliográfica será finalizada tratando da sensibilização da resposta TL, onde serão apresentados os fundamentos e modelos para explicar a sensibilização bem como a sensibilização da resposta TL do quartzo.

2.1 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 relaxação termicamente estimulada, o sistema volta à sua condição de equilíbrio, emitindo radiação em uma determinada frequência. Quando a frequência está na faixa do visível, o material é dito termoluminescente (MCKEEVER; CHEN, 1997).

Como o fenômeno TL envolve a transferência de energia para os elétrons de um sólido cristalino, será tratado o modelo das bandas de energia, com definições de armadilhas e centros de recombinação. Posteriormente, será apresentado um modelo simples para a termoluminescência, a curva de emissão termoluminescente e os requisitos gerais para materiais de uso na dosimetria termoluminescente.

2.1.1 Modelo das bandas de energia e níveis de energia localizados

De acordo com o modelo de Krönig-Penney, um sólido cristalino (que apresenta uma estrutura periódica e ordenada de átomos no espaço uniforme) sugere uma situação de poços de potenciais periódicos. A solução da equação de Schrödinger para elétrons sujeitos a potenciais variando periodicamente, revela que os elétrons não podem possuir determinadas faixas de energia. A faixa de energia, em que os elétrons não podem estar, foi denominada de banda (ou zona) proibida, os demais valores de energia constituem a banda permitida (TIPLER; LLEWELLYN, 2001). A banda permitida foi sub-classificada quanto às energias e condições dos portadores de carga. Quando os portadores de carga estão ligados, ou seja, não possuem energia suficiente para difundir pela rede cristalina do sólido, a banda é denominada de banda de valência. Quando os portadores de carga estão livres, ou seja, com energia suficiente para difundir pela rede cristalina do sólido, a banda é denominada de banda de condução, pois estes portadores participam da condução elétrica quando o sólido é submetido a uma diferença de potencial. Desta forma define-se a mais alta energia da banda de valência como energia de valência E_V , e a mais baixa energia da banda de condução como energia de condução E_C .

Nos sólidos cristalinos condutores (metais), a energia de valência e a energia de condução não se definem, pois as bandas permitidas se confundem. Nos sólidos cristalinos semicondutores ou isolantes (não-metais), a banda proibida separa a banda de valência da banda de condução. Portanto, a diferença entre a energia de condução e energia de valência é a banda proibida, também denominada de energia de *gap* E_g , ou seja, $E_g = E_C - E_V$.

Um nível de energia é definido como energia de Fermi E_f , ou potencial químico. Por definição, no zero absoluto (0 K), os níveis de energia abaixo de E_f são completamente cheios, enquanto os níveis acima de E_f são completamente vazios. Nos condutores, E_f assume valores inferiores ao valor máximo da energia de valência E_V , resultando que a banda de valência não está inteiramente completa. Para semicondutores e isolantes, E_f possui nível superior à energia de valência, resultando que a banda de valência está inteiramente completa. Uma consequência disto é a impossibilidade de transporte de carga na banda de valência dos não-metais, caso fosse aplicado um campo elétrico (KITTEL, 1996). Na Figura 1, estão representados os níveis de energia para os materiais condutores, semicondutores e isolantes.

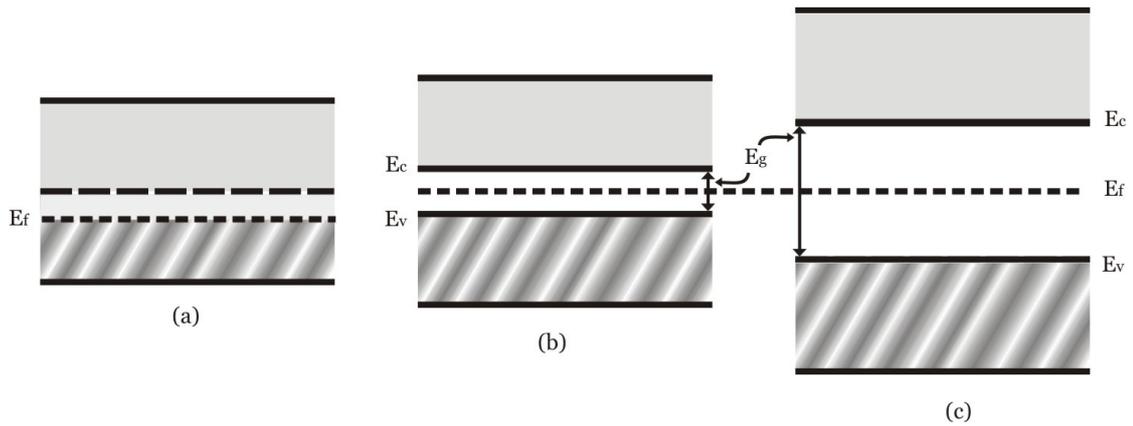


Figura 1: Esquema da estrutura de bandas de energia para: (a) metais, (b) semicondutores e (c) isolantes.

Sempre que ocorre um defeito estrutural no cristal, como a presença de alguma impureza ou lacuna, a periodicidade da rede é quebrada, possibilitando a existência de níveis de energia localizados na banda proibida do cristal.

A presença destes defeitos estruturais possibilita a captura de íons negativos ou positivos, através de interações eletromagnéticas. Na banda proibida, o nível de energia localizado pode se situar acima ou abaixo da energia de Fermi. Como os níveis abaixo da energia de Fermi estão completos de elétrons, estes são potenciais armadilhas de íons positivos e formam os centros de buracos. Já os níveis de energia localizados que se situam acima da energia de Fermi, devido à ausência de elétrons, são tidos como potenciais armadilhas de íons negativos e formam os centros de elétrons (MCKEEVER, 1985). A Figura 2 ilustra os centros de elétrons e os centros de buracos na banda proibida.

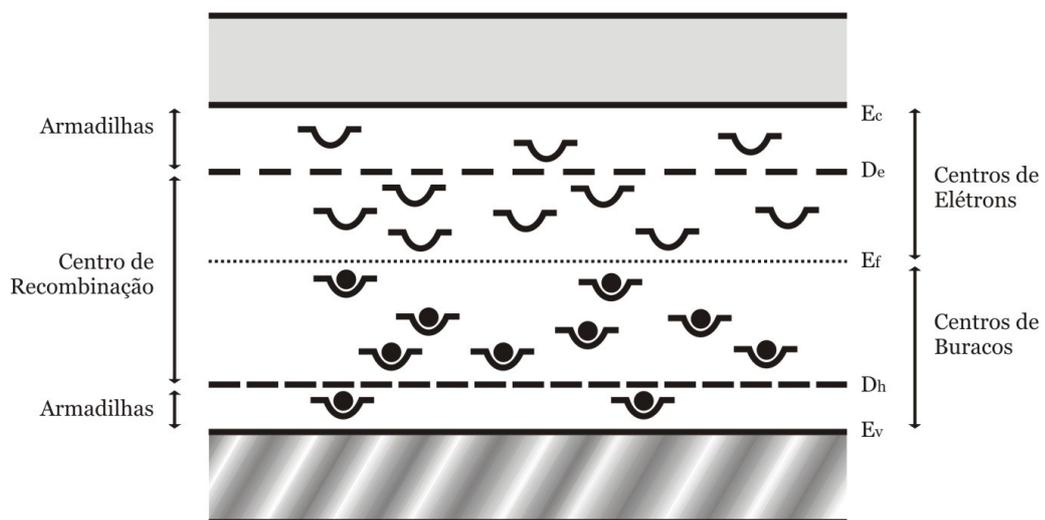


Figura 2: Centros e armadilhas em um isolante no zero absoluto.

A ocupação dos níveis de energia é calculada através da função densidade de estado dada por:

$$N(E) = Z(E)f(E) \quad (1)$$

onde $N(E)$ é a densidade de estados de energia ocupados, $Z(E)$ é a densidade de estados energéticos disponíveis, e $f(E)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac, dada por:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_f}{kT}\right] + 1} \quad (2)$$

onde E_f é a energia no nível de Fermi, T é a temperatura e $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann no Sistema Internacional (S.I.).

Os defeitos que geram os níveis localizados de energia serão estudados posteriormente, mais especificamente para o cristal de quartzo.

2.1.2 Armadilhas e centros de recombinação

Uma transição de um nível a outro só é possível por troca (absorção ou emissão) de energia. A configuração da Figura 2 pode ser alterada por temperatura, de forma que portadores de carga tanto no centro de buracos como no centro de elétrons, possam transitar de um nível de energia a outro.

A classificação que é usada para distinguir armadilha de centro de recombinação é baseada na probabilidade relativa de recombinação por excitação térmica. A probabilidade relativa refere-se a transições entre portadores: (a) de um centro para outro centro e (b) de um centro para uma banda. Um centro de elétron diz-se armadilha de elétron quando a probabilidade de um elétron, ali aprisionado, passar para a banda de condução (por excitação térmica) for maior que a probabilidade de um buraco passar para esse nível. Caso a recombinação do buraco com o nível seja mais provável, este nível é dito centro de recombinação. Inversamente, um centro de buraco diz-se armadilha de buraco quando a probabilidade de um buraco, ali aprisionado, passar para a banda de valência (por excitação

térmica) for maior que a probabilidade de um elétron passar para esse nível. Caso a recombinação do elétron com o nível seja mais provável, o nível é dito centro de recombinação.

Na Figura 2 são demarcados um nível onde a probabilidade de liberação da armadilha (para uma banda) é igual à probabilidade da recombinação. Tais níveis são denominados D_e para um centro de elétrons e D_h para um centro de buraco. Desta forma, os centros de elétrons localizados acima do nível D_e , são armadilhas de elétrons, enquanto os níveis entre D_e e E_f são centros de recombinação. Da mesma forma, centros de buracos localizados abaixo de D_h , são armadilhas de buracos, enquanto os níveis entre D_h e E_f são centros de recombinação (MCKEEVER; CHEN, 1997).

Os portadores de carga armadilhados em centros de recombinação ou armadilhas podem transitar de um nível a outro. Em um isolante é improvável que em uma transição que envolva as bandas, a energia de um portador excitado seja totalmente dissipada só por interações com fônons (MCKEEVER, 1985). O elétron excitado precisa perder uma quantidade mínima de energia correspondente à largura da banda proibida e pode requerer a criação simultânea de vários fônons. Para esta reação, transições diretas envolvem a emissão de fótons e são, portanto, radiativas.

A energia dissipada em uma transição que envolva a banda e os níveis localizados de energia é menor que a banda proibida e pode assim ser dissipada por emissão de fótons ou por vibrações elásticas (via fônons). A energia pode ser também removida via colisões Auger (transferência direta de energia para um elétron numa camada mais externa por um elétron previamente excitado), mas embora isto seja perfeitamente viável teoricamente, a direta confirmação experimental não é analisada.

Em geral, a eficiência da luminescência de um fósforo, η , é dada por:

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \quad (3)$$

onde P_r é a probabilidade de uma transição radiativa e P_{nr} é a probabilidade da transição não radiativa, ou seja, não luminescente. Várias medidas experimentais de η em uma diversidade de materiais mostram uma forte dependência deste parâmetro com a temperatura de irradiação (MCKEEVER, 1985). Geralmente, a eficiência permanece praticamente constante até uma temperatura crítica, acima da qual começa a cair rapidamente.

Um mecanismo alternativo que considera a temperatura como fator de influência na eficiência da luminescência do fósforo foi sugerido independentemente por Klasens (1946) e Schön (1951) (apud. MCKEEVER, 1985. p. 37). Basicamente, este mecanismo sugere que em temperaturas suficientemente altas, o buraco pode ser termicamente liberado, podendo migrar e tornar-se armadilhado em centros denominados centros de aniquilamento (*killers*). Aqui, um elétron livre pode recombinar com o buraco sem a emissão de luz devido às interações elásticas da rede (energia dissipada pela emissão de fônons). Assim, um aumento na concentração e/ou preenchimento (provocado por temperatura) dos centros de aniquilamento pode ser visto como um aumento na probabilidade de uma recombinação não radiativa. O mecanismo é ilustrado na Figura 3, onde a transição 1 é a recombinação radiativa; a transição 2 é a liberação da armadilha por temperatura; a transição 3 é a migração do buraco; a transição 4 é o armadilhamento do buraco no centro de aniquilamento e a transição 5 é a recombinação não radiativa (por emissão de fônons).

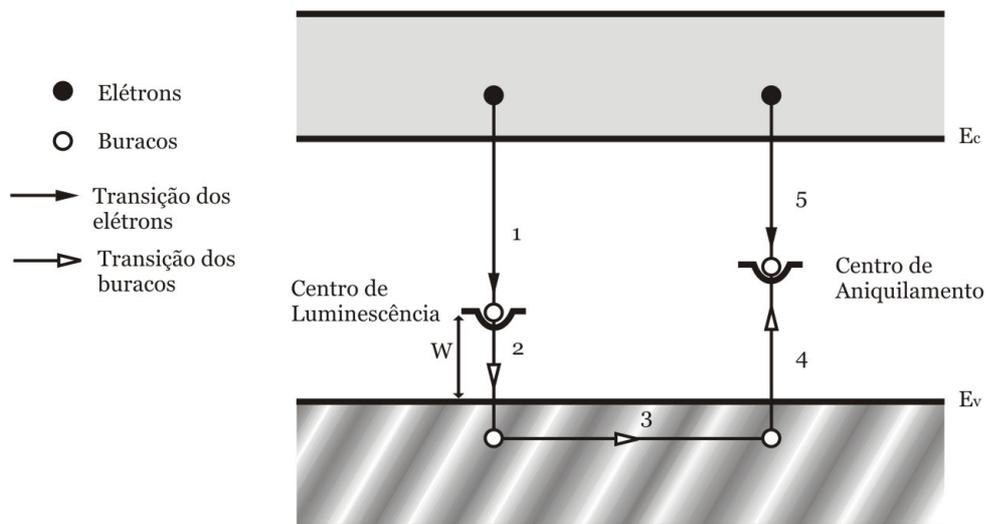


Figura 3: Preenchimento do centro de aniquilamento por temperatura (adaptado de MCKEEVER, 1985).

A eficiência com que um elétron livre pode se recombinar no centro de luminescência, mostrado na Figura 3, pode ser escrita como:

$$\eta = \frac{1}{1 + c \cdot \exp\left[-\frac{W}{kT}\right]} \quad (4)$$

onde c é uma constante, W é a faixa de energia do centro de luminescência, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

À baixa temperatura, o centro de recombinação é um centro de luminescência, onde a transição é radiativa. Para temperaturas altas, o centro de recombinação é um centro de aniquilamento, onde a transição é não radiativa. Espera-se que a eficiência da luminescência diminua caso a temperatura seja diminuída para um valor suficientemente baixo, comparado com o nível da armadilha envolvida (MCKEEVER, 1985). Como será apresentado no capítulo 3, as medidas realizadas no presente trabalho foram obtidas à temperatura ambiente, e o fator da eficiência de emissão radiativa foi desconsiderado.

2.1.3 Modelo para termoluminescência

Os primeiros tratamentos teóricos sobre luminescência utilizando o modelo de bandas de energia foram propostos por Johnson (1939) e Williams (1949) (apud MCKEEVER, 1985, p. 41). Estes trabalhos possibilitaram o desenvolvimento de um modelo quantitativo da cinética da fosforescência e da termoluminescência.

O fenômeno da termoluminescência requer a perturbação de um sistema em equilíbrio termodinâmico, causada pela absorção de energia externa (radiação ionizante, ou seja, raios-X, raios- γ , elétrons ou prótons com alta energia), passando a um estado metaestável. Para voltar à condição de equilíbrio, o sistema sofre uma relaxação estimulada termicamente. A volta ao equilíbrio é controlada pela taxa de aquecimento, implicando em uma emissão de luminescência resultante das transições de cargas livres dos níveis metaestáveis para os estados normais (MCKEEVER; CHEN, 1997). Em termos da energia livre de um sistema, o processo de emissão TL pode ser representado como apresentado na Figura 4. Nesta figura, a etapa 1 corresponde ao sistema em equilíbrio termodinâmico; a etapa 2 é a perturbação (ionização); a etapa 3 é o equilíbrio em estado metaestável; a etapa 4 é a relaxação por estimulação térmica e a etapa 5 é novamente o equilíbrio termodinâmico. O diagrama de preenchimento, para uma distribuição uniforme de armadilhas, e a relaxação térmica estimulada é baseada na descrição de Bräunlich de 1979 (apud. MCKEEVER; CHEN, 1997, p.625).

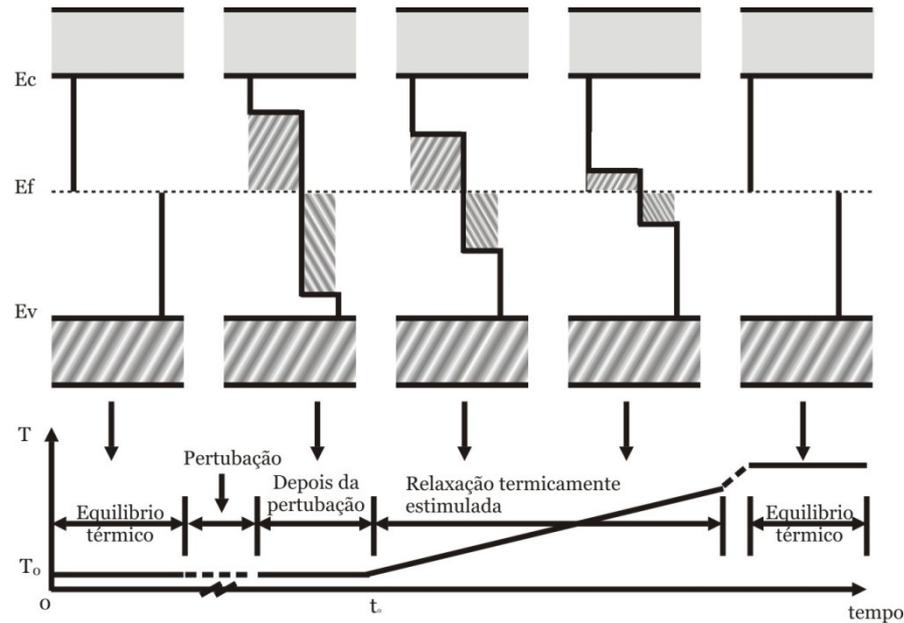


Figura 4: Esquema para o processo de emissão TL (adaptado de MCKEEVER; CHEN, 1997).

O modelo simples para a termoluminescência, proposto por Randall & Wilkins (1945), apresenta etapas bem definidas como a ionização, as transições, a estimulação térmica e a recombinação. Por exemplo, o modelo mostrado na Figura 5 apresenta apenas dois níveis localizados de energia, um atuando como armadilha (T) e o outro atuando como centro de recombinação (R). A ionização é representada pela transição 1; nas transições 2 e 5, armadilhamento; na transição 3, a liberação por temperatura; na transição 4, a recombinação radiativa, seguida de emissão de luz. Nesta representação, os elétrons são os portadores ativos, mas uma situação análoga aparece para buracos, ou seja, após a transição 1 e o aprisionamento 2 e 5, aquecendo o sistema, o buraco seria liberado e recombinaria com o elétron armadilhado em T, emitindo luz.

Conforme ilustrado na Figura 5, a ionização é o resultado da absorção de energia de radiação, necessariamente maior que E_g (ou seja, $(h\nu)_a > E_c - E_v$), pelos elétrons da banda de valência. O resultado da ionização é a produção de um elétron livre na banda de condução e um buraco livre na banda de valência. Os portadores livres podem recombinar, tornarem-se armadilhados ou ficarem livres em suas respectivas bandas. A última opção implica em um aumento da condutividade. O modelo de Randall & Wilkins considera que os portadores de carga livres, criados após a ionização não se recombinam, ou seja, de acordo com o modelo de Randall & Wilkins os portadores de carga livres criados após ionização são aprisionados (ou armadilhados). Desta forma, as transições 2 e 5 são as únicas consideradas após a irradiação.

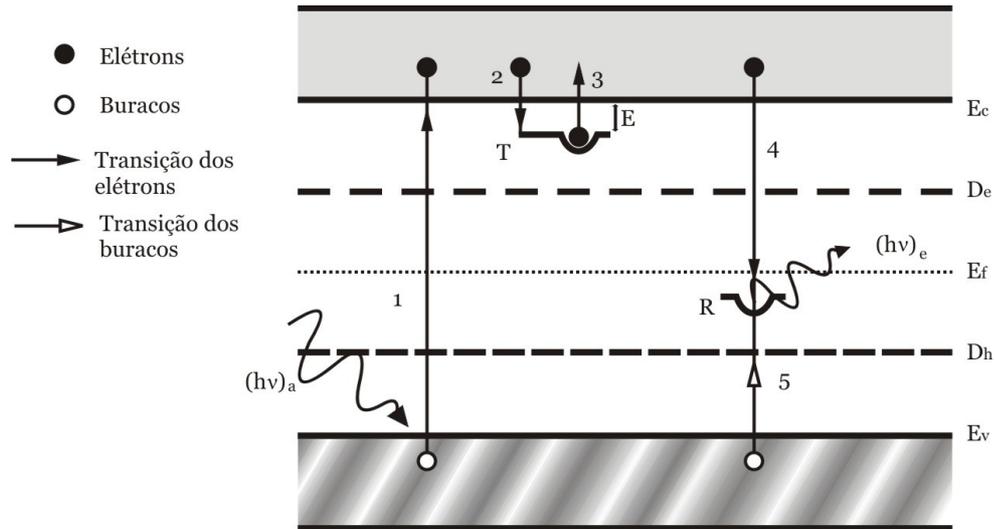


Figura 5: Modelo simples de emissão TL possuindo dois níveis definidos (adaptado de MCKEEVER, 1985).

Os portadores de carga que ocupam os centros após as transições 2 e 5 são considerados em condição metaestável. A permanência do elétron na condição metaestável representada pela armadilha T pode ser determinada pela equação de Arrhenius:

$$\tau = s^{-1} \cdot \exp\left[\frac{E}{kT}\right] \quad (5)$$

onde (τ) é o tempo de permanência do elétron na condição metaestável, a temperatura T , k é a constante de Boltzmann, s é o fator de frequência que será definida posteriormente, e E é a profundidade da armadilha. A equação (5) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$p = \tau^{-1} = s \cdot \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \quad (6)$$

onde p é definido como a probabilidade (por unidade de tempo) de liberação de um elétron da armadilha.

De acordo com a equação (6), a probabilidade de liberação do elétron da armadilha depende de T , E e s . À temperatura ambiente T_0 , o elétron pode permanecer armadilhado por um longo período de tempo, caso $E \gg kT_0$. O retorno ao equilíbrio pode ser acelerado aumentando a temperatura da amostra acima de T_0 , até que $E \leq kT$. Com o aumento de T a

probabilidade de desarmadilhamento p aumenta, e os elétrons agora podem ser liberados das armadilhas para a banda de condução.

O termo s , comumente conhecido como fator de frequência é, na termoluminescência, chamado de frequência da tentativa de escape (*attempt-to-escape frequency*). Define-se o termo s como a frequência (ν) com que um elétron interage com a rede, multiplicada pela probabilidade de transição (κ) para uma banda, multiplicada por outro fator relacionado à variação da probabilidade de transição devido à mudança na entropia (ΔS) (MCKEEVER; CHEN, 1997). Desta forma s pode ser escrito por:

$$s = \nu \cdot \kappa \cdot \exp \left[\frac{\Delta S}{\kappa} \right] \quad (7)$$

O valor máximo esperado para s , é da ordem da frequência de vibração da rede, ou seja, entre 10^{-12} a 10^{-14} s^{-1} . Um exame das condições de aplicabilidade da lei de Arrhenius (proposta por Gibbs em 1972, apud MCKEEVER, 1985. p. 29) sugere que s é essencialmente independente da temperatura. Entretanto, outros estudos sugerem uma pequena dependência de s em relação à temperatura.

No modelo proposto por Randall e Wilkins, a probabilidade de recaptura, durante a estimulação térmica, dos elétrons pelas armadilhas é considerado pequena. Aquele modelo considera ainda que os elétrons livres, oriundos das armadilhas, se recombinam quase que imediatamente com os buracos armadilhados (transição 4, na figura 5), emitindo luz.

O modelo de Randall e Wilkins pode ser analisado em função de equações que descrevam o fluxo de carga entre os vários níveis de energia durante a estimulação da termoluminescência. Neste caso, torna-se conveniente separar o fenômeno em duas etapas, uma para descrever o preenchimento das armadilhas durante a irradiação, e a outra para descrever o esvaziamento das armadilhas durante a excitação térmica. Assim, o processo de preenchimento das armadilhas segundo o modelo de Randall e Wilkins é descrito pelas seguintes equações (MCKEEVER, 1985):

$$\begin{aligned}
\frac{dn_c}{dt} &= f - n_c \cdot A_r \cdot n_h - n_c \cdot (N - n) \cdot A \\
\frac{dn}{dt} &= n_c \cdot (N - n) \cdot A \\
\frac{dn_v}{dt} &= f - n_v \cdot (N_h - n_h) \cdot A_h \\
\frac{dn_h}{dt} &= n_v \cdot (N_h - n_h) \cdot A_h - n_c \cdot A_r \cdot n_h
\end{aligned} \tag{8}$$

onde os termos envolvidos são:

n_c - concentração de elétrons na banda de condução (por unidade de volume);

n_v - concentração de buracos na banda de valência;

n - concentração de elétrons na armadilha;

N - concentração de armadilhas de elétrons disponíveis;

n_h - concentração de buracos no centro de recombinação;

N_h - concentração de centros de buracos disponíveis;

A - coeficiente que representa a taxa de transição de elétrons (volume por unidade de tempo) da banda de condução para as armadilhas (taxa de aprisionamento de elétrons);

A_h - coeficiente que representa a taxa de transição de buracos da banda de valência para os centros buracos (taxa de armadilhamento de buracos);

A_r - coeficiente que representa a taxa de transição de recombinação de elétrons na banda de condução com buracos nos centros de recombinação (taxa de recombinação);

f - taxa de geração do par elétron buraco (ionização, em volume por unidade de tempo).

Para descrever o processo de esvaziamento das armadilhas através do modelo de Randall e Wilkins, foram propostas as seguintes equações:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_c}{dt} &= np - n_c \cdot (N - n) \cdot A - n_c \cdot A_r \cdot n_h \\
\frac{dn}{dt} &= n_c \cdot (N - n) \cdot A - np \\
\frac{dn_h}{dt} &= -n_c \cdot A_r \cdot n_h
\end{aligned} \tag{9}$$

Todos os termos das equações (9) permanecem como previamente definidos. Transições de ou para a banda de valência não são consideradas neste caso. Assim, a condição de neutralidade de cargas no sistema agora se torna:

$$n_c + n = n_h \quad (10)$$

Uma importante diferença entre o preenchimento e esvaziamento das armadilhas é que a probabilidade (p) de liberação por temperatura é considerada zero nas equações do preenchimento, mas é grande nas equações do esvaziamento.

Embora seja possível utilizar o modelo simplificado com dois níveis para descrever vários fatores essenciais da termoluminescência, ele é inadequado para a descrição completa do processo em um fósforo (MCKEEVER, 1985). Por exemplo, neste modelo elementar apenas um pico termoluminescente pode ser observado aquecendo a amostra após ser irradiada. Além disso, a emissão termoluminescente pode ser apenas de uma cor básica (emissão em apenas uma faixa de comprimento de onda). Levando em consideração a existência de vários níveis de energia para as armadilhas e para os buracos podemos entender a existência de vários picos termoluminescentes, cuja emissão ocorre em diferentes comprimentos de onda. Modelos mais completos, além de considerarem vários níveis de energias, consideram outras possíveis transições de elétrons e buracos conforme originalmente apresentado por Klasens (1946); Bräunlich & Scharmann (1966) (apud MCKEEVER, 1985. p. 61).

2.1.4 Curva de emissão termoluminescente

A curva de emissão termoluminescente (*glow curve*) representa a luz emitida pelo cristal em função da temperatura ou do tempo de aquecimento e consiste do(s) pico(s) de emissão. Cada pico está associado a uma determinada armadilha de profundidade E , sendo caracterizado pela temperatura onde ocorre o máximo de emissão TL. A forma da curva de emissão depende de vários fatores dentre os quais se destacam: os tipos de armadilhas e centros de recombinação existentes no cristal; a população dos portadores de carga armadilhados e a taxa de aquecimento durante a leitura da emissão termoluminescente.

Para descrever a intensidade do pico de emissão TL Halperin & Braner (1960) (apud MCKEEVER, 1985. p. 67) consideraram inicialmente que, como a intensidade de emissão TL está diretamente relacionada às recombinações com buracos nos centros de recombinação, pode-se relacionar a intensidade de emissão TL com a diminuição na concentração de buracos nos centros de recombinação (ou taxa de esvaziamento do centro de recombinação). Esta relação é apresentada na equação (11), qual seja:

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt} \quad (11)$$

Relacionando as equações (9) com a equação (11), obtém-se:

$$I(t) = \frac{p \cdot n \cdot A_r \cdot n_h}{A_r \cdot n_h + A \cdot (N - n)} \quad (12)$$

Como estamos observando a condição de esvaziamento, se pode considerar que a concentração de elétrons na banda de condução é muito menor que a concentração de elétrons na armadilha, ou seja, $n_c \ll n$ (isto é, $n = n_h$ para a equação (10)), e a equação (12) torna-se:

$$I(t) = \frac{p \cdot n^2}{n + R \cdot (N - n)} \quad (13)$$

onde $R = A/A_r$.

Considerando como insignificante a probabilidade de rearmadilhamento comparado com a probabilidade de recombinação, Randall & Wilkins (1945) (apud MCKEEVER, 1985. p. 67) desenvolveram o modelo simplificado para a termoluminescência, conforme apresentado anteriormente na Figura 5. Esta consideração implica em:

$$R \ll \frac{n}{N - n} \quad (14)$$

Aplicando a equação (14) na equação (13), teremos:

$$I(t) = p.n = n.s.\exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \quad (15)$$

Uma consideração importante para o esvaziamento dos níveis de energia é que a concentração de elétrons livres é aproximadamente constante, sugerindo que o tempo dos elétrons na banda de condução é muito inferior ao tempo dos elétrons nas armadilhas. Esta consideração é expressa pela seguinte inequação:

$$\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt} \quad (16)$$

como consequência da inequação (16), temos que $dn_h/dt \cong dn/dt$, e a equação (11) pode ser reescrita como:

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt} = -\frac{dn}{dt} \quad (17)$$

que substituída na equação (15), fornece

$$-\frac{dn}{dt} = n.s.\exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \quad (18)$$

Integrando no intervalo de tempo de t_0 a t (onde $n = n_0$ para $t = t_0$) e assumindo uma forma de aquecimento linear ($T = T_0 + \beta t$, onde $\beta = dT/dt$), temos:

$$I(t) = n_0.s.\exp\left[-\frac{E}{kT}\right].\exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right)\int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dt\right] \quad (19)$$

que é a expressão de Randall & Wilkins para cinética de primeira ordem.

Garlick & Gibson (1948) (apud. MCKEEVER, 1985. p. 68) assumiram que o rearmadilhamento fosse significativo. Neste caso, a inequação (14) não se aplica. Em vez disso:

$$R \gg \frac{n}{N-n} \quad (20)$$

que quando aplicada a equação (13) fornece,

$$I(t) = \frac{n^2 \cdot s \cdot \exp\left[-\frac{E}{kT}\right]}{R \cdot N} \quad (21)$$

A equação (21) é de fato a equação de segunda ordem, que pode ser reescrita por:

$$I(t) = n^2 \cdot s' \cdot \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \quad (22)$$

onde $s' = s/RN$. Substituindo a equação (22) na equação (17), obtemos:

$$-\frac{dn}{dt} = n^2 \cdot s' \cdot \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \quad (23)$$

Integrando a equação (23) no intervalo de tempo de t_0 a t , assumindo uma forma de aquecimento linear, obtém-se:

$$I(T) = \frac{n_0^2 \cdot s' \cdot \exp\left[-\frac{E}{kT}\right]}{\left[1 + \left(\frac{n_0^2 \cdot s'}{\beta}\right) \times \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT\right]^2} \quad (24)$$

A inserção do rearmadilhamento implica em um sistema cuja cinética é de segunda ordem (MCKEEVER, 1985).

De acordo com a equação (24), a primeira função exponencial (no numerador) contribui positivamente enquanto a segunda função exponencial (no denominador) contribui negativamente para o aumento da intensidade do pico TL, em função da temperatura. Na temperatura em que estas funções se cancelam (T_m) ocorre o máximo de intensidade TL. Para temperaturas acima de T_m , a segunda exponencial prevalece e causa a diminuição da intensidade. Visto de outra forma, podemos analisar que, com o aumento da temperatura, os elétrons são liberados e a recombinação toma lugar, reduzindo a concentração de buracos armadilhados e aumentando a intensidade da termoluminescência. Como as armadilhas de elétrons são progressivamente esvaziadas, a taxa de recombinação decresce e, por conseguinte, a intensidade da termoluminescência decresce. Isto produz o pico característico da termoluminescência. A Figura 6 apresenta um pico típico de primeira ordem (curva I) e um pico típico de segunda ordem (curva II). Ambas as curvas são simuladas numericamente com $E = 0,4eV$ e são normalizadas em relação à intensidade máxima (adaptado de MCKEEVER; CHEN, 1997).

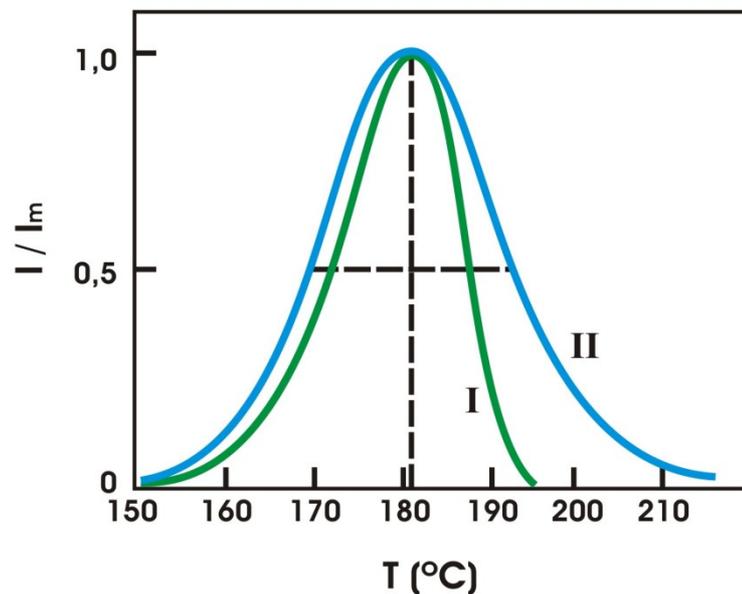


Figura 6: I – pico de primeira ordem. II – pico de segunda ordem.

As cinéticas de primeira e segunda ordem descritas pelas equações (19) e (24), respectivamente, aplicam-se às curvas de emissão TL que possuem um único pico de emissão. Todavia é observado nos fósforos mais de um pico, sendo necessários outros modelos para entender todos os mecanismos existentes no processo TL. O tratamento matemático destes

modelos é complexo e não será deduzido nesse trabalho. Tais modelos estão apresentados no trabalho de Bräunlich & Scharmann de 1966 (apud MCKEEVER; CHEN, 1997).

Os métodos mais utilizados para avaliar a dose absorvida nos materiais termoluminescentes são: por meio da análise da curva de emissão TL, utilizando como parâmetros a altura do pico de emissão, ou pela integração da área do pico. Essas medidas informam a quantidade de portadores de carga produzidos pela incidência do feixe de radiação ionizante no material (ATTIX, 1986). Portanto, a curva de emissão depende de fatores como: a natureza da radiação ionizante, a dose de radiação absorvida e principalmente da natureza do material (MAHESH; WENG; FURETA, 1989).

2.2 QUARTZO: ESTRUTURA E RESPOSTA TL

A utilização do quartzo como material TL tem contribuído principalmente para o desenvolvimento das áreas de datação arqueológica e dosimetria retrospectiva, sendo material de pesquisa de muitos autores (JANI et al., 1983; MCKEEVER, 1984; WINTLE; MURRAY, 1999; BAILEY, 2000). Entretanto, pouco se tem relatado sobre a utilização do quartzo para dosimetria pessoal de baixas doses, da ordem de mGy. Estudos que indicam a utilização do quartzo para baixas doses, em sua maioria, utilizam grãos de quartzo (BLUSZCZ; BOTTER-LENSEN, 1995; ADAMIEC, 2000). Todavia, Guzzo et al. (2006) analisaram algumas propriedades dosimétricas de cristais de quartzo natural, de diferentes procedências geológicas, e relacionaram a sensibilidade TL com a concentração relativa de impurezas Li/Al e Li/OH previamente analisados. Posteriormente, Khoury et al. (2007) relatam o efeito da alta dose de radiação na sensibilização do quartzo natural, onde se observa que a resposta TL depende tanto da alta dose quanto das concentrações relativas de Al, Li e OH.

Para que os conceitos apresentados anteriormente sejam bem compreendidos, nesta seção será apresentada uma revisão bibliográfica, que consta primeiramente, da estrutura cristalina do quartzo e dos seus defeitos pontuais; em seguida será apresentada uma seção sobre a interação com a radiação ionizante e posteriormente será apresentada a resposta TL do quartzo.

2.2.1 Estrutura cristalina

A sílica (SiO_2) pode ocorrer segundo vários polimorfos cristalinos (mineiras de sílica), variedades criptocristalinas e também compostos amorfos. Os minerais de sílica mais importantes são: quartzo- α , quartzo- β , a tridimita, a cristobalita, a coesita e a stishovita (PUTNIS, 1992). A tridimita e a cristobalita são fases metaestáveis à temperatura ambiente e pertencem, respectivamente, aos sistemas hexagonal e cúbica. A tridimita é a fase estável do SiO_2 entre 870°C e 1470°C, enquanto que a cristobalita é estável acima de 1470°C. O quartzo- β , também conhecido como quartzo de alta temperatura, cristaliza-se no sistema hexagonal e é estável entre 573°C e 870°C. Abaixo de 573°C, a sílica se cristaliza no sistema trigonal e é conhecida como quartzo- α ou quartzo de baixa temperatura. O processo de transformação das fases de alta e baixa temperatura, α e β , trata-se de polimorfismo de deslocamento onde ocorre a reorientação espacial das ligações químicas presentes na rede cristalina, sem o rompimento de ligações Si-O. A Figura 7 apresenta os campos de estabilidade dos principais polimorfos cristalinos naturais de SiO_2 em função da temperatura e da pressão.

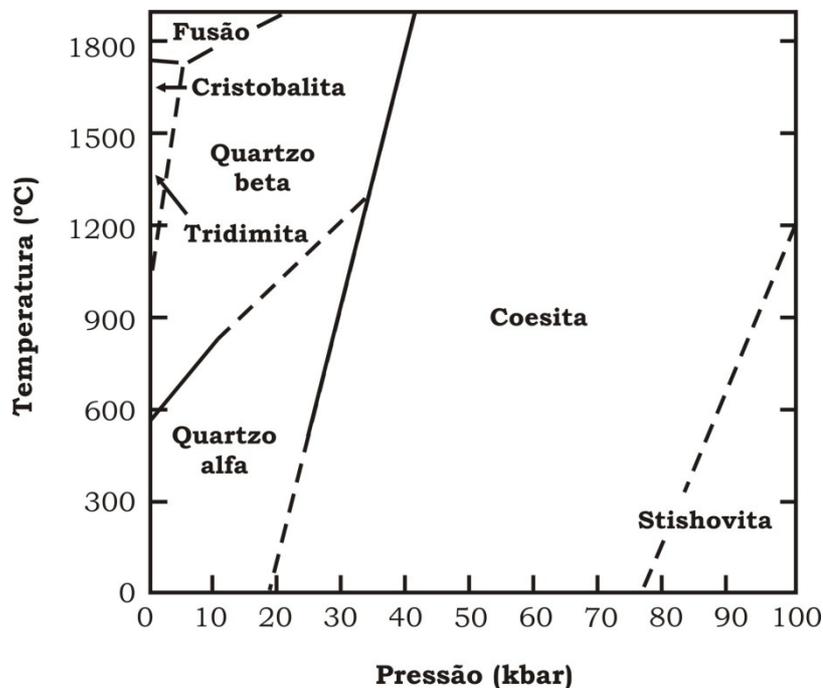


Figura 7: Campos de estabilidade dos principais polimorfos cristalinos naturais de SiO_2 em função da temperatura e da pressão litostática (KLEIN, HURLBUT, 2002)

O quartzo- α é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre constituindo cerca de 12,6% da massa da crosta terrestre. Ocorre em rochas sedimentares, metamórficas e ígneas (FRONDEL, 1962). Apresentam-se em diferentes variedades, quais sejam: cristal de rocha, quartzo leitoso, quartzo esfumado, quartzo róseo, ametista, citrino e prázio. O Brasil possui as principais reservas de quartzo natural de boa qualidade cristalina, constituindo-se matéria-prima básica para produção de quartzo cultivado, sílica vítrea de alta pureza e silício grau eletrônico (GUZZO, 2005). A Figura 8(a) apresenta um cristal de quartzo natural.

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 $1,606\text{\AA}$ e $1,612\text{\AA}$, 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, $a = 4,9134\text{\AA}$ e $c = 5,4050\text{\AA}$. A Figura 8(b) representa o sistema de eixos ortogonais e a projeção da rede cristalina paralela ao plano basal (0001), onde se pode observar os tetraedros de SiO_4 e a célula unitária.

O quartzo- α pertence à classe de simetria 32 (PUTNIS, 1992). 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 cristais não se sobrepõem, ou seja, são enantimorfos devido à ausência de plano e centro de simetria.

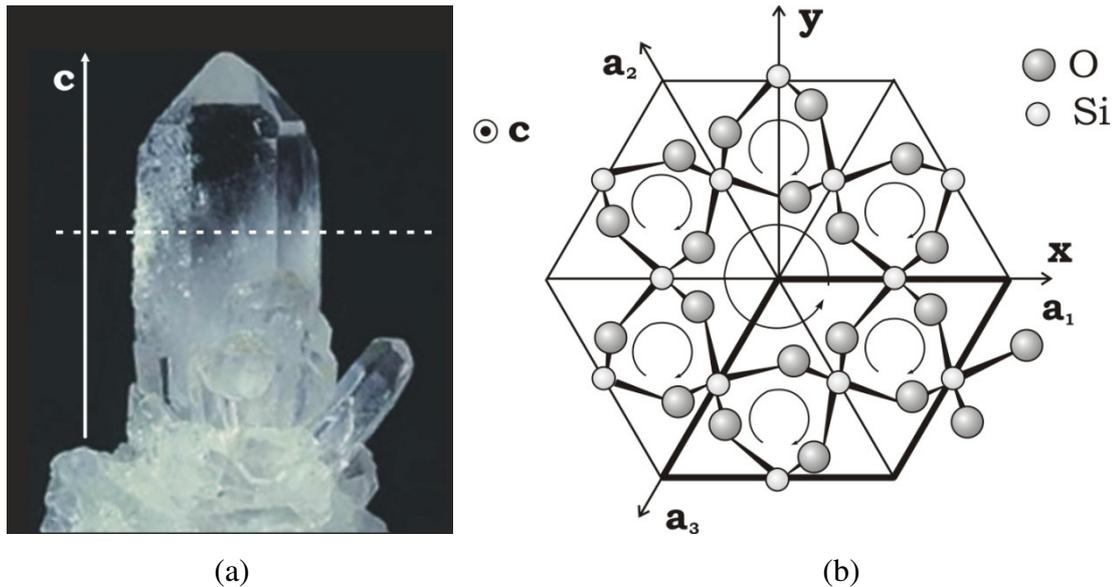


Figura 8: (a) Cristal de quartzo natural; (b) Sistema de eixos ortogonais (x , y , z) e cristalográfico (a_1 , a_2 , a_3 , c) e projeção da rede cristalina paralelo ao plano basal (0001) (PUTNIS, 1992).

A Figura 8(b) apresenta as projeções das posições atômicas perpendiculares a c (eixo também indicado na Figura 8(a) do quartzo- α). Por essas projeções atômicas observa-se que o quartzo- α possui uma estrutura aberta, ou seja, espaços vazios da ordem de 1 \AA 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).

2.2.2 Defeitos pontuais

Como apresentado na seção 2.1.1, a presença de impurezas gera defeitos na estrutura do cristal. Desta forma, entende-se por defeito estrutural todas as modificações que ocorrem no arranjo periódico e regular dos átomos, íons ou moléculas de um sólido, sendo classificados como: defeitos pontuais, lineares e de plano cristalino (KITTEL, 1996). Dentre eles, os mais relevantes para a termoluminescência são os defeitos pontuais. Para a caracterização dos defeitos pontuais é necessário técnicas de análise como: perda dielétrica, condutividade elétrica, espectroscopia por absorção no infravermelho (IV) e no ultravioleta-visível (UV-VIS) e espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE). A

utilização da termoluminescência para caracterização dos defeitos pontuais, por não identificar a natureza do defeito (ou seja, a impureza), é uma técnica complementar (MCKEEVER, 1985).

Os defeitos pontuais podem ser gerados durante o crescimento do cristal, por tratamentos térmicos prolongados ou pela radiação ionizante. Novos defeitos podem ser gerados devido à interação de defeitos previamente existentes com a radiação ionizante ou devido a tratamentos térmicos. Como mostrado na seção 2.1.3, a base para o fenômeno da termoluminescência é a existência dos defeitos pontuais, pois estes agem como armadilhas para os portadores de cargas que se encontram livres dentro da estrutura cristalina. A seguir apresenta-se a definição dos principais defeitos pontuais, apresentados esquematicamente na Figura 9.

Vacância: ausência de átomo ou íon em posição da rede que naturalmente deveria estar preenchida. Este defeito é gerado sempre que tivermos temperatura acima do zero absoluto (0 K), ou seja, existe sempre um número de vacâncias termodinamicamente estáveis na estrutura. A concentração de vacância n_v aumenta exponencialmente com a temperatura, conforme a seguinte relação:

$$n_v = N_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_{av}}{kT}\right] \quad (25)$$

onde N_0 é o número de posições da rede cristalina por cm^3 , E_{av} é a energia de ativação, ou seja, a energia necessária para gerar o defeito, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

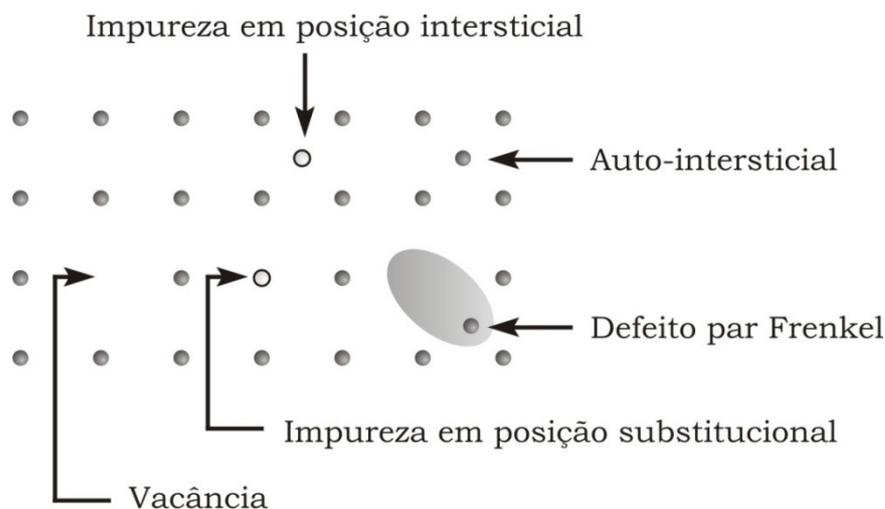


Figura 9: Defeitos pontuais comumente encontrados em cristais iônicos.

Auto-intersticial: átomo do próprio material em sítio fora da sua posição na rede. Sua densidade no material n_I também é determinada termodinamicamente e é dada por:

$$n_I = N_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_{av}}{kT}\right] \quad (26)$$

onde se verifica que a concentração de vacância e a concentração auto-intersticial obedecem a mesma expressão. Isto é esperado visto que a criação da vacância implica na criação do defeito auto intersticial.

Par Frenkel: quando um átomo é transferido de um local da rede para uma posição intersticial, i.e., uma posição não ocupada originalmente por um átomo. O par átomo intersticial e vacância são ditos par Frenkel (KITTEL, 1996).

Impureza substitucional: corresponde à presença de um átomo estranho ao material em uma posição da rede. Há casos que se deseja a presença de certas impurezas, em concentrações especificadas, em posições substitucionais, como é o caso das impurezas tipo dopante nos semicondutores.

Impureza intersticial: corresponde à presença de um átomo de elemento estranho ao material em sítios que não são posições da rede.

O quartzo por apresentar ligações mistas (iônica e covalente), canais intersticiais e anisotropia, permite a incorporação de impurezas e a formação de centros de defeitos de diferentes naturezas, oferecendo dificuldades na caracterização dos seus vários tipos de defeitos pontuais também por ocorrer em pequenas concentrações. Dois importantes grupos de defeitos pontuais destacam-se, quais sejam: os centros associados ao alumínio (Al), e as vacâncias de oxigênio (O) (HALLIBURTON, 1985).

- **Centros associados ao alumínio (Al)**

O defeito pontual de um íon de alumínio (Al^{3+}) em uma posição substitucional ao silício 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. As cargas compensadoras são os íons H^+ , Li^+ , Na^+ e K^+ que se localizam em interstícios da rede e/ou em buracos associados aos íons de oxigênio. Podemos relacionar três centros de defeitos ao alumínio, são eles: $[AlO_4/H^+]^\circ$, $[AlO_4/M^+]^\circ$ e o $[AlO_4]^\circ$ (Al-buraco), como representado esquematicamente na Figura 10.

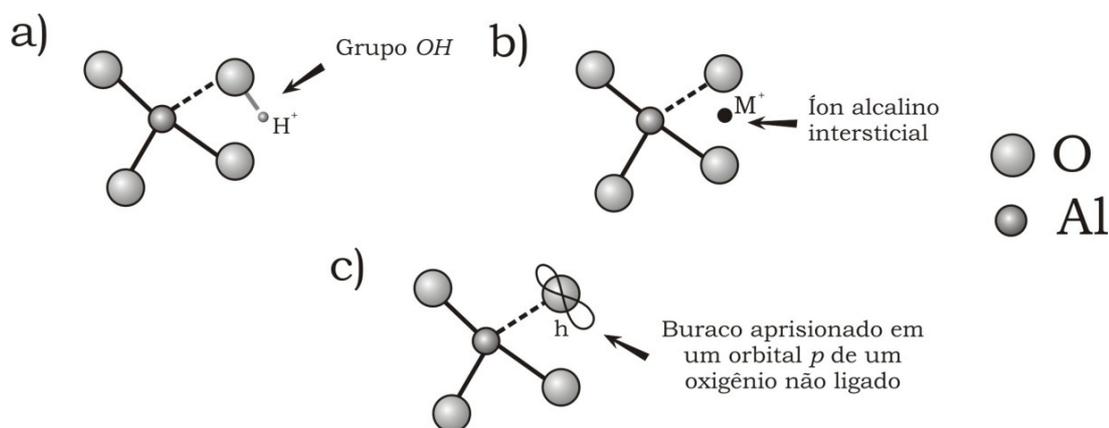


Figura 10: Centros de alumínio no quartzo (adaptado de HALLIBURTON, 1985).

O centro relacionado ao H^+ , geralmente representado por $[AlO_4/H^+]^0$, mostrado na Figura 10(a), consiste de um próton intersticial ligado a um íon de oxigênio (isto é, uma molécula OH^-) adjacente ao alumínio substitucional. Excitando as vibrações dessas moléculas, com radiação infravermelha, estes centros podem ser detectados por espectroscopia de absorção no infravermelho. 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 em 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.

Na Figura 10(b), nos centros representados por $[AlO_4/M^+]^0$, M^+ indica os íons de metais alcalinos, Li^+ , Na^+ ou K^+ . Estes centros consistem de um íon de alumínio com um íon alcalino intersticial adjacente. A formação destes centros não se dá por radiação ionizante. Para detectar este centro, que não apresenta banda de absorção característico no infravermelho, é necessário uso de medidas de perda acústica ou dielétrica (MCKEEVER, 1985). 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 dominância dos centros $[AlO_4/Li^+]^0$ pode ser explicada pelo menor raio atômico do Li (o raio atômico do $Li = 0,68\text{Å}$, enquanto do $Na = 0,97\text{Å}$ e $K = 1,33\text{Å}$), que provoca menor deformação elástica na rede cristalina, possibilitando a maior mobilidade de íons através da rede, aumentando a probabilidade da ligação com o Al substitucional. Esta hipótese foi confirmada experimentalmente através da relação entre as concentrações de Al,

Li, Na e K e a densidade ótica causado pela radiação gama em cristais de quartzo natural (GUZZO et al., 1997).

O centro Al-buraco, geralmente representado por $[AlO_4]^\circ$, consiste de um buraco eletrônico armadilhado no orbital p não ligado de um íon de oxigênio, localizado nas proximidades do alumínio substitucional (O'BRIEN, 1954), como mostrado na Figura 10(c). A formação de buraco (isto é, remoção de elétron) deixa uma lacuna eletrônica no oxigênio. Então, o centro $[AlO_4]^\circ$ é um defeito paramagnético sendo detectado a -196°C por ressonância paramagnética eletrônica. A coloração esfumada 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 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 centro de recombinação (JANI et al., 1983; MCKEEVER et al., 1985).

Vários outros defeitos adicionais, similares ao centro $[AlO_4]^\circ$, foram sugeridos. Um deles é formado quando um centro $[AlO_4/M^+]^\circ$ 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).

Outra classe de defeitos encontrados na estrutura cristalina do quartzo é a dos centros associados ao hidrogênio. Todas as variedades de quartzo apresentam a presença do hidrogênio e este influencia diretamente na resposta TL. Este hidrogênio tem origem da dissociação da molécula OH^- , provocadas por radiação ou por energia térmica (HALLIBURTON, 1985). E esta molécula dissociada origina outros defeitos relacionados ao hidrogênio, tal como os centros E' , que será apresentado posteriormente. Esta molécula dissociada, pode se associar com impurezas intersticiais como Li formando os centros $[AlO_4/Li^+]^\circ$ ou com átomos do próprio Si (formando o centro Si-OH). Outros defeitos podem ser provocados pelo radical OH^- , como uma molécula de H_2O e os centros H_4-O , formado pela substituição do Si por quatro prótons. O centro $[H_4O_4]^\circ$ é responsável pela banda a 3595 cm^{-1} (AINES; ROSSMAN, 1984; HALLIBURTON, 1985).

- **Vacâncias de Oxigênio**

Refere-se aos defeitos pontuais causados pela vacância de oxigênio, sendo denominado de centros E. Os defeitos causados pela vacância de oxigênio só foram identificados e preliminarmente caracterizados por RPE.

Vários modelos foram propostos para explicar os centros E. Basicamente, o centro E'_1 é uma vacância de oxigênio com um elétron desemparelhado. O elétron desemparelhado é localizado no orbital híbrido sp^3 , prolongando para a vacância de um silício adjacente. Um importante fator deste modelo é uma relaxação assimétrica dos dois íons Si^{4+} vizinhos à vacância. O silício com o elétron desemparelhado desloca-se para a vacância e o silício oposto caminha para fora da vacância, como esquematizado na Figura 11.

Outros centros associados à vacância do oxigênio foram observados, como o E'_2 , que possui um próton associado e o elétron é localizado nas redondezas do Si(II). O centro E'_4 , caracteriza-se por ser um íon híbrido ligado ao átomo de Si(I), e um elétron armadilhado localiza-se entre os átomos Si(I) e Si(II). Dados de espectroscopia UV-VIS e RPE informam que bandas de absorção em 215 nm (5,8 eV) e em aproximadamente 235nm (5,3eV) ocorrem devido os centros E'_1 e E'_2 , respectivamente (MCKEEVER, 1985).

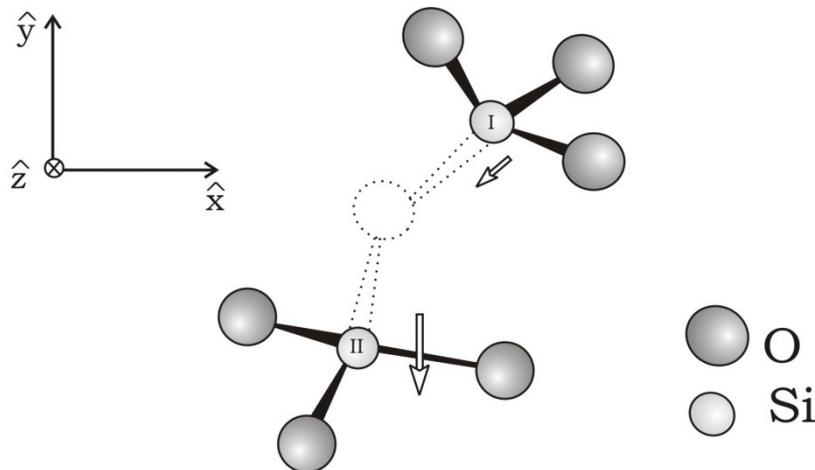


Figura 11: Centro de defeito E'_1 associado à uma vacância de oxigênio (adaptado de HALLIBURTON, 1985).

A formação dos centros E'_1 e E'_2 se dá pela irradiação da amostra que cria um precursor (uma vacância de oxigênio) que pode se converter em um centro E'_1 pelo subsequente aquecimento a 300°C durante 15 minutos. Mesmo com muitos estudos sobre os centros E'_1 , seus mecanismos de formação, estabilização e estrutura eletrônica ainda não estão completamente compreendidos. Entretanto, é sabido que amostras de quartzo com alta

concentração de íons alcalinos, criam facilmente centros E'_1 , depois de serem irradiadas (JANI; BOSSOLI; HALLIBURTON, 1983).

A quebra das ligações Si-O são defeitos importantes na rede cristalina do quartzo. Oxigênios não ligados são potenciais armadilhas de buracos, enquanto que os orbitais vazios do Si podem atuar como armadilhas de elétrons. Os radicais livres de Si e O podem ocorrer tanto durante o crescimento do cristal como pela incidência de radiação ionizante (MCKEEVER, 1985).

2.2.3 Interação com a radiação ionizante

A largura da banda proibida do quartzo- α é aproximadamente 9 eV. As radiações ionizantes criam um grande número de pares elétrons-buracos que causam uma contribuição nas transições eletrônicas. Como consequência, a radiação ionizante aumenta a mobilidade de cátions intersticiais na rede do quartzo (HALLIBURTON, 1985).

O aumento na mobilidade do hidrogênio e dos íons alcalinos intersticiais devido à radiação se dá de forma praticamente igual. Entretanto, a influência da temperatura nesta mobilidade é significativamente diferente para os prótons e os íons alcalinos. Prótons inicialmente armadilhados promovem o crescimento das bandas de absorção no infravermelho a 3585 (que ocorre a baixas temperaturas e a temperatura ambiente), 3440, 3400 cm^{-1} , formando os centros de defeitos $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$ denominados “*as-grown OH*”. Quando os hidrogênios são movidos para as proximidades do Al^{3+} substitucional ocorre o centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^\circ$ com banda em 3367 e 3306 cm^{-1} , nos espectros obtidos a -195°C . Algumas questões ainda não estão bem entendidas, como o mecanismo da dissociação da molécula OH^\cdot (HALLIBURTON, 1985).

A liberação dos metais alcalinos nos centros de alumínio é um processo de ativação térmica. Primeiramente, o buraco é armadilhado por um centro $[\text{AlO}_4/\text{M}^\cdot]^\circ$ que forma um centro $[\text{AlO}_4/\text{M}^\cdot]^+$. Depois, em um curto intervalo de tempo, o elétron retorna para recombinar com o buraco. Então, um ou dois eventos possíveis podem ocorrer, em função da temperatura. Se a temperatura é acima de -73°C , o metal alcalino intersticial supera imediatamente a barreira térmica e difunde-se ao longo do eixo c criando um centro $[\text{AlO}_4]^\circ$. Se a temperatura é abaixo de -73°C , o íon metal alcalino não superara a barreira térmica e o centro $[\text{AlO}_4/\text{M}^\cdot]^+$ permanece inativo até o elétron retornar da recombinação com o buraco e

reconstituir o centro $[AlO_4/M^+]^{\circ}$. Então, amostras sendo irradiadas com até 200 K os íons alcalinos não podem se mover para fora do centro de alumínio e não permite a existência de um centro estável $[AlO_4]^{\circ}$ (HALLIBURTON, 1985). O metal alcalino mais representativo para o centro $[AlO_4/M^+]^+$ é o Li, desta forma os centros $[AlO_4]^{\circ}$ são formados principalmente pela dissociação do Li. A formação do centro $[AlO_4]^{\circ}$ ainda está associada a concentração do grupo OH, a formação do centro $[AlO_4]^{\circ}$ é baixa para uma alta concentração do grupo OH (GUZZO et al., 1997).

O centro $[H_4O_4]^{\circ}$ que na espectroscopia no infravermelho está associado à banda a 3595 cm^{-1} (à temperatura ambiente), é influenciado por tratamentos térmicos, mas se mostra praticamente constante para irradiação (BAHADUR, 1989). Enquanto o centro Li-OH, que está associado à banda a 3484 cm^{-1} (à temperatura ambiente), pode ter dissociado o Li por irradiação ou por tratamentos térmicos. Tratamentos térmicos e irradiação ainda podem causar o aumento na concentração do centro $[AlO_4/H^+]^{\circ}$, que está associado à banda a 3380 cm^{-1} (HALLIBURTON, 1985; BAHADUR, 1989).

2.2.4 Resposta termoluminescente

A resposta TL do quartzo apresenta picos em uma ampla faixa de temperatura de 160°C a 375°C . Os picos abaixo da temperatura ambiente (25°C) foram estudados por vários autores, que relacionaram os picos encontrados com a impureza relacionada e o comprimento de onda emitido daquele pico (MCKEEVER, 1984). A Tabela 1 apresenta as impurezas relacionadas aos picos e os seus comprimentos de onda, observados por alguns autores.

Tabela 1: Resposta TL para baixas temperaturas no quartzo (adaptado de McKeever, 1984).

Autor	Ano	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Impureza	Comprimento de onda (nm)
Medlin	1963	-108	Ti^{+4}	380
Schlesing	1965	≥ 25	Ge	380
Malik et al.	1981	-158 até -128	$[AlO_4]^{\circ}$	450
		-128 até -3	$[AlO_4/M^+]^{\circ}$	380

Assim como a resposta TL do quartzo para baixas temperaturas, acima da temperatura ambiente a resposta TL do quartzo é fortemente dependente da formação dos cristais (influenciando na concentração de defeitos), das condições de leitura (como a taxa de aquecimento) e dos pré-tratamentos (térmicos ou por radiação). Devido à variação destas condições, a comparação entre as curvas de emissão do quartzo, apresentadas na literatura, é dificultada. A identificação dos defeitos responsáveis pelos picos TL não é simples, pois depende da complexidade dos defeitos da estrutura, que estão apenas superficialmente caracterizados. A Figura 12 apresenta uma curva característica de emissão TL de uma amostra de quartzo. Observa-se que esta curva apresenta sete picos, indicando a presença de diferentes armadilhas eletrônicas, sendo estas armadilhas associadas a diferentes defeitos.

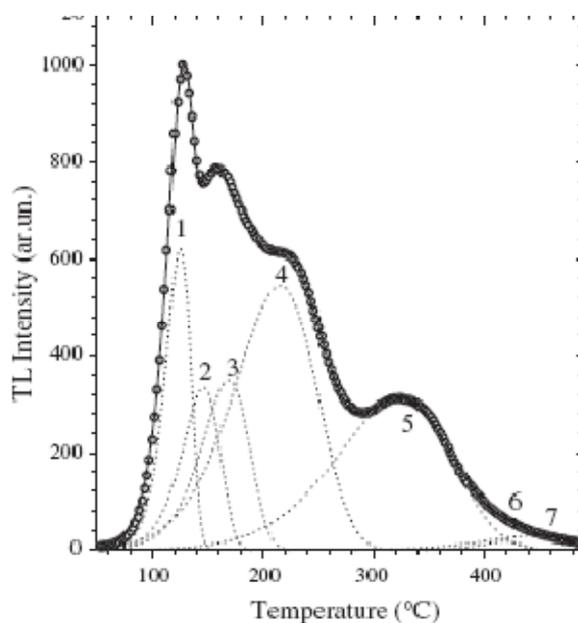


Figura 12: Curva característica de emissão TL de um quartzo (YAZICI; TOPAKSU, 2003).

São encontrados vários picos de emissão TL para o quartzo a temperatura acima da temperatura ambiente, alguns citados na literatura, são a 60°C, 80°C, 100-110°C, 130°C, 180°C, 200°C-210°C, 230°C, 310°C, 350°C e 375°C (PETROV; BAILIFF, 1995; YAZICI; TOPAKSU, 2003). Os picos em 110°C, 210°C, 350°C e 375°C foram especialmente os mais estudados, por suas aplicações diretas à datação arqueológica ou a dosimetria retrospectiva e devido as suas maiores intensidade, comparados aos outros mencionados.

Yang e McKeever (1990) mostraram que além da armadilha de elétron, que está relacionada à impureza substitucional de Ge, o pico a 110°C emite luminescência basicamente a 380nm e 470nm, devido a recombinações com buracos armadilhados nos

centros $[H_3O_4]^\circ$ e $[AlO_4]^\circ$, respectivamente. Apesar de ser bastante utilizado, o pico a $110^\circ C$ apresenta *fading* térmico, e torna-se necessária a correção da resposta TL. Portanto, picos mais estáveis a $350^\circ C$ e $375^\circ C$ são cada vez mais utilizados para fins, por exemplo, da datação (HORNYAK; CHEN; FRANKLIN, 1992). Por apresentar sensibilidade a luz, os picos a $350^\circ C$ e 375 , são estudados pela resposta LOE (Luminescência Oticamente Estimulada).

2.3 SENSIBILIZAÇÃO DA RESPOSTA TL

2.3.1 Fundamentos e modelos

A sensibilidade (S) 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 ou ambos. Quando o tratamento proporciona o aumento da sensibilidade, diz-se que ocorreu a sensibilização. A razão entre a sensibilidade que o material possui após o tratamento de sensibilização e a sensibilidade antes do tratamento nos fornece o fator de sensibilização.

Tanto tratamentos por irradiação como por temperatura podem causar um decréscimo na concentração de centros competidores, um aumento na concentração do centro de luminescência ou um aumento na concentração de armadilhas. Todos estes fenômenos podem representar um aumento na sensibilidade e todos têm sido propostos para explicar situações específicas. 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 modelo de competição entre armadilhas é utilizado para explicar a sensibilização do LiF. Esta sensibilização consiste de um tratamento de pré-dose de aproximadamente 10 kGy acompanhado de um tratamento térmico de $300^\circ C$ por quatro horas (MCKEEVER,

1985). O tratamento combinado promove o preenchimento de armadilhas profundas (com temperaturas acima de 300°C) que podem atuar como competidores para armadilhas de baixa temperatura ($\leq 300^{\circ}\text{C}$), mais especificamente o 5° pico do LiF como apresentado na Figura 13. Depois do tratamento combinado, irradiações subsequentes com dose insuficientes para sensibilizar o material (dose-teste) preenchem as armadilhas do 5° pico sem interferência de armadilhas competitivas profundas. Este procedimento aumenta a eficiência de luminescência (η) e, conseqüentemente, a sensibilidade.

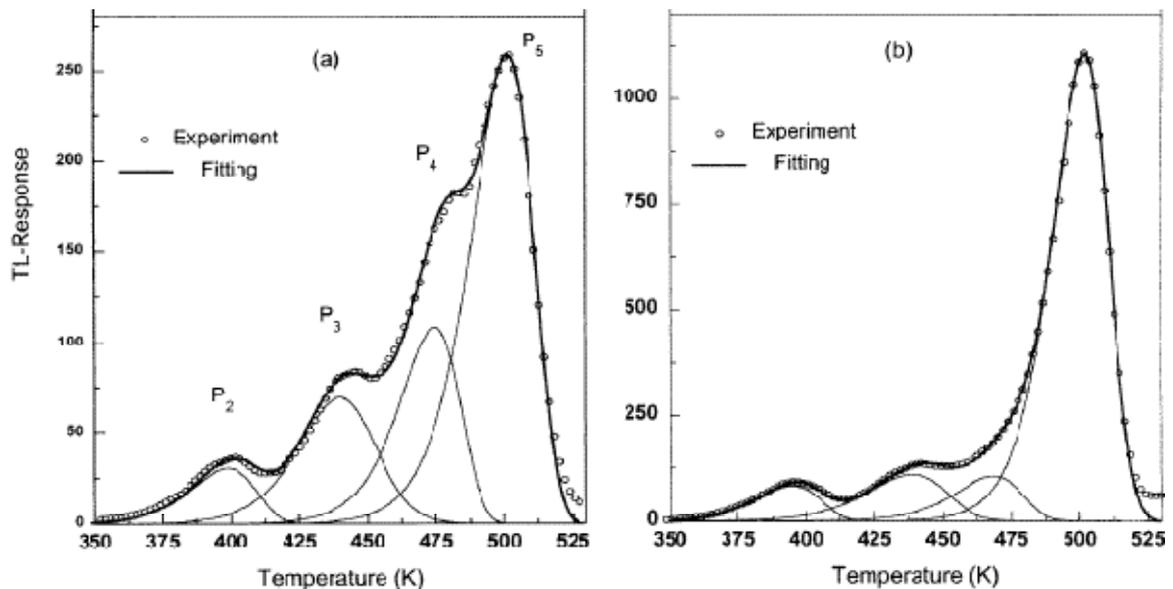


Figura 13: – Deconvolução das curvas de emissão do TLD-100 para (a) não sensibilizado e (b) sensibilizado com 100 Gy e 300°C por 1h (adaptado de MAHMOUD et al., 1998).

Outra forma de entender a sensibilização pelo modelo de competição de armadilhas baseia-se no fato que a radiação pode causar dano à estrutura do material e, conseqüentemente, às armadilhas competidoras. Desta forma, o baixo número 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).

Como apresentado na seção 2.2.3, a radiação pode criar defeitos e/ou interagir 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 de aniquilamento. Todos estes fenômenos, combinados ou não, aumentam a sensibilidade, e foram propostos para explicar a sensibilização de uma variedade de materiais (MCKEEVER, 1985). Entretanto, a radiação também pode causar a diminuição na sensibilidade. 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.

Na seção 2.2.2, observou-se que 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 LiF (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 emissão TL seja deformada, de forma 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 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.

2.3.2 Sensibilização da resposta TL do quartzo

Como foi apresentado na seção 2.2.1, o quartzo muda da fase α para a fase β a temperatura de aproximadamente 573°C. Esta transição significa ajustes nas posições atômicas sem a quebra das ligações químicas. Tem sido observado por vários autores que depois de um tratamento térmico acima da transição α - β , há um aumento na sensibilidade do pico de emissão a aproximadamente 110°C. Caso o tratamento seja entre 450°C e 573°C, ocorre um aumento na concentração dos centros de recombinação e um aumento na sensibilidade da resposta TL na região próxima a 300°C. A região próxima a 300°C está relacionada ao defeito $[AlO_4]^\circ$ e o aumento na sensibilidade é relacionado ao aumento deste defeito (DAVID, 1981 apud MCKEEVER, 1984, p.91).

Apesar de vários autores rotularem o primeiro pico como ocorrendo a 110°C, sua temperatura varia consideravelmente dependendo do tipo de amostra, tratamento de sensibilização e da taxa de aquecimento usada durante a leitura TL. No entanto, a descrição “pico 110°C” é tradicionalmente aceita (YANG; MCKEEVER, 1990).

Propõe-se que o aumento na sensibilidade do pico a 110°C (para a taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹) é induzido por efeitos combinados de radiação e tratamento térmico. A mudança na sensibilidade deste pico é atribuída ao tratamento de pré-dose, que

consiste em um tratamento com altas doses da ordem de $krad^1$ seguido de aquecimento próximo de $500^\circ C$ (ZIMMERMAN, 1971). Irradiando o material com uma dose-teste é percebido o aumento de sua sensibilidade TL.

O modelo proposto para descrever a sensibilização para o pico a $110^\circ C$ foi inicialmente proposto por Zimmerman (1971), utilizando resultados de radioluminescência, emissão exoelétrica estimulada termicamente, e TL. Chegou-se a conclusão 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 14 ilustrar o modelo de Zimmerman.

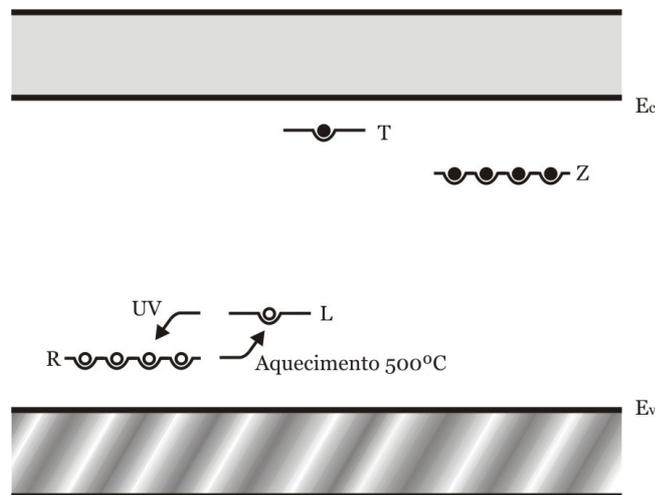


Figura 14: Modelo de Zimmerman para sensibilização do pico a $110^\circ C$ do quartzo (adaptado de MCKEEVER, 1984).

O modelo proposto por Zimmerman (1971) consiste de duas armadilhas de elétrons, sendo uma no nível T correspondente ao pico a $110^\circ C$, e outro no nível Z. Existem também duas armadilhas de buraco, uma em L, atuando como centro de luminescência para a emissão a $110^\circ C$, e outras em R, que atua como local de não luminescência. Durante a irradiação com alta dose (pré-dose), elétrons preenchem Z, mas T possui baixa profundidade para acumular carga. 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 buracos em L. Aquecendo além de $110^\circ C$, são liberados elétrons e alguns centros de recombinação em L. Aumentando a temperatura além de $500^\circ C$, há transferência de buraco de R para L (presumivelmente pela banda de valência),

¹ O *rad* (*radiation absorbed dose*) é a unidade antiga de dose absorvida, onde 1 gray (Gy) equivale a 100 rad.

mas, segundo o modelo, elétrons no centro Z permanecem inalterados. Desta forma, um número significativo de buracos agora reside em L, e com outra dose-teste os buracos em L recombinam com os elétrons de T. 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 ou aquecimento pode ser removida, indicando uma concentração de buracos residuais em L.

Estudos posteriores ao de Zimmerman (1971), utilizando espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), contribuíram para o melhor entendimento do defeito pontual que está envolvido no processo TL do pico a 110°C. Os dados sugerem que armadilhas de elétrons são centros $[\text{GeO}_4]^-$. O centro de recombinação, contudo, têm duas origens, o centro $[\text{AlO}_4]^\circ$ e o centro $[\text{H}_3\text{O}_4]^\circ$. Desta forma, elétrons liberados do centro $[\text{GeO}_4]^-$ recombinam em buracos armadilhados em centros $[\text{AlO}_4]^\circ$ e/ou $[\text{H}_3\text{O}_4]^\circ$ (YANG; MCKEEVER, 1990.). Dados experimentais utilizando RPE indicam ainda que os centros E'_1 tem participação na sensibilização tanto do pico a 110°C como de um pico próximo a 220°C. Alguns autores atribuem a diminuição da sensibilidade, induzido por radiação na faixa do UV, aos centros E'_1 (BENNY; RAO; BHATT, 2002).

Devido à forte dependência do pico a 110°C com a temperatura, passou-se a estudar o pico de emissão TL que ocorre a temperaturas mais elevadas. Esta região está sendo usada para dosimetria retrospectiva e para datação arqueológica de objetos de aproximadamente 1000 anos sem necessidade de correções devido à temperatura (GÖKSU; SCHWENK; SMIOCHKINA, 2001).

Pouco se tem relatado sobre a sensibilização da região seguida do primeiro pico no quartzo. Entretanto, utilizando o quartzo separado de areia, Benny e Bhatt (1997) estudaram a sensibilização para o pico a 210°C. Este estudo indica um fator de sensibilização máxima para uma pré-dose de 2,5 kGy seguido por um tratamento de 400°C utilizando pré-doses de 0,05-4 kGy. Utilizando dose-teste de 50 Gy, observou-se um fator de sensibilização (S/S_0) de 35, para pré-dose gama de 2,5 kGy. Embora este estudo tenha relatado a sensibilização do segundo pico, a relação da sensibilização com os defeitos induzidos pela radiação não foram sugeridos.

Um estudo sobre a relação entre a sensibilização da região seguida ao primeiro pico com os defeitos pontuais na estrutura do quartzo vem sendo realizado por pesquisadores da UFPE (GUZZO et al., 2006; KHOURY et al., 2007). 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, embora cristais apresentassem

sensibilidade superior ao TLD-100. Este estudo despertou o interesse do grupo para estudar de forma mais detalhada os fenômenos relacionados à sensibilidade do quartzo. Khoury et al. (2007) observaram que a sensibilização de um pico a $\sim 300^\circ\text{C}$ foi induzida por altas doses, como apresentado na Figura 15, e que a máxima sensibilização varia de acordo com a procedência das amostras utilizadas, portanto com as concentrações de impurezas. A Figura 16 apresenta a variação da sensibilidade TL para procedimentos com altas doses, como pode ser observado, a sensibilidade TL cresce até uma dose de 50 kGy, entretanto poucas medidas foram realizadas até esta dose. Ainda no trabalho de Khoury et al., (2007), observou-se que a sensibilização decresce à medida que aumenta a concentração de OH. Foi sugerido que as armadilhas responsáveis pela emissão TL a $\sim 300^\circ\text{C}$ estavam associadas ao Li, e desta forma, o aumento das razões das concentrações Li/Al e Li/OH eram condições necessárias para a emissão próxima a 300°C no quartzo cristalino.

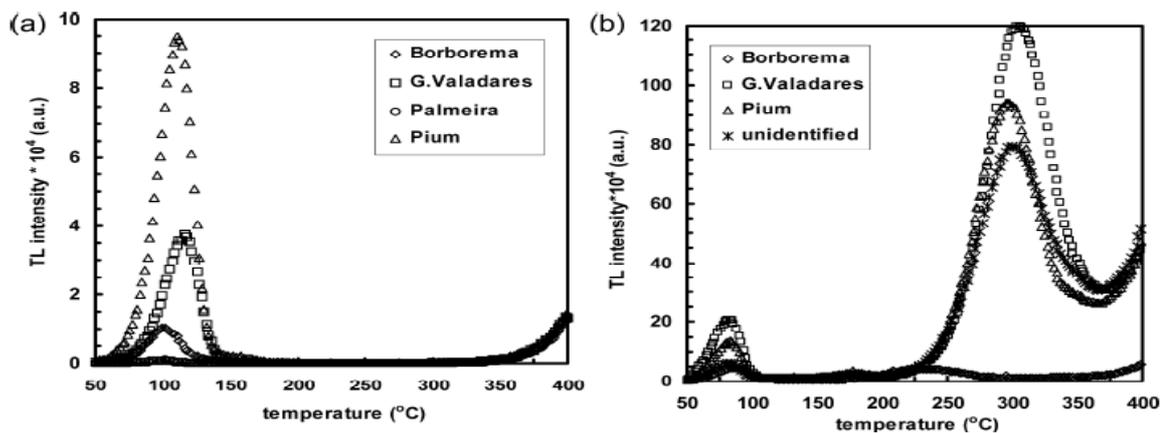


Figura 15: Curva de emissão TL antes ((a) e após (b) procedimento de sensibilização por alta dose (KHOURY et al., 2007).

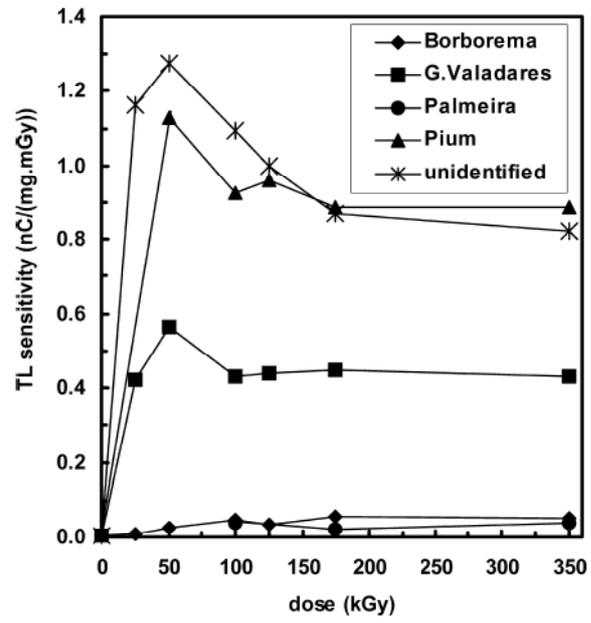


Figura 16: Sensibilidade TL do quartzo natural em função da dose acumulada (KHOURY et al., 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos de preparação de amostras e as técnicas utilizadas para acompanhamento da resposta TL e dos centros de defeitos em função dos métodos de sensibilização empregados. Para tanto, foram confeccionadas amostras circulares e retangulares a partir de um bloco de quartzo natural oriundo da Mina dos Tonhos, município de Solonópole, estado do Ceará. As amostras circulares sensibilizadas, foram utilizadas para o estudo da resposta TL, enquanto as amostras retangulares foram utilizadas para a análise dos centros de defeitos relacionados às impurezas de Al e grupos OH em função dos procedimentos de sensibilização.

Após cada etapa de sensibilização, as amostras circulares foram submetidas a tratamentos térmicos padrão. Em seguida, foram obtidas a curva da resposta TL vs. dose e as curvas de emissão TL. Já para as amostras retangulares (usadas para caracterização), após cada etapa de sensibilização, foram obtidos os espectros de absorção no ultravioleta-visível, no infravermelho e foi realizada a medida da densidade ótica, conforme será detalhado a seguir.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O bloco de quartzo natural utilizado na preparação das amostras apresentava coloração ligeiramente esfumada e massa de 475 g. Conforme pode ser observada na Figura 17, a morfologia externa do bloco era constituída essencialmente por fraturas conchoidais provocadas pelo processo de extração, ocorrendo apenas parte de duas faces romboédricas. Depois de ser lavado com água e detergente, o bloco foi colocado em um recipiente com água e ácido nítrico (em porções iguais) por um período de doze horas, a fim de remover incrustações superficiais.

Utilizando uma serra de disco diamantado, foram retiradas placas paralelas a uma das faces romboédricas remanescentes do cristal, ou seja, paralela ao plano cristalográfico $\{10\bar{1}1\}$. A maioria das placas foi cortada com aproximadamente 2 mm de espessura. Uma placa de aproximadamente 3,5 mm de espessura foi cortada para a preparação das amostras

retangulares. As placas, que apresentavam pequenas quantidades de inclusões e fissuras visíveis a olho nu, passaram por processo de lapidação com abrasivos de Al_2O_3 , com diferentes granulometrias decrescentes na seguinte ordem: #220, #400, #600 e #1000. As lapidações foram realizadas manualmente em placas de vidro.



Figura 17: Bloco de quartzo natural procedente de Solonópole (CE).

Para confecção das amostras circulares, três placas com aproximadamente 2 mm de espessura passaram por processo de lapidação, como descrito anteriormente, chegando a aproximadamente 1 mm de espessura. Ao passo que, para a confecção das amostras retangulares, a placa de ~ 3,5 mm de espessura foi cortada em placas de 10 mm x 10 mm. Em seguida, as placas foram lapidadas com abrasivos de Al_2O_3 decrescente até granulometria de #2000 e, posteriormente, foram polidas opticamente com suspensão de Al_2O_3 de 0,5 μm sobre disco com feltro. Foram preparadas 6 amostras retangulares com espessura de aproximadamente 2,5 mm.

A usinagem por abrasão ultrassonora (GUZZO et al., 2004) foi empregada para extração de amostras circulares de 6 mm de diâmetro. Para isso, foi utilizado um banco de usinagem modelo *Sonic Mill AP 3000D* e abrasivo SiC#400. A ferramenta utilizada na extração das amostras foi confeccionada em aço inoxidável. Após a usinagem, a limpeza das amostras ocorreu por ultra-som em banho de acetona durante quinze minutos. Foram preparadas 55 amostras. A Figura 18 apresenta algumas amostras confeccionadas. As massas

das amostras foram medidas utilizando uma balança analítica, com resolução de 0,0001 g. A massa média das amostras para estudo TL foi de $74,2 \pm 2,2$ mg.

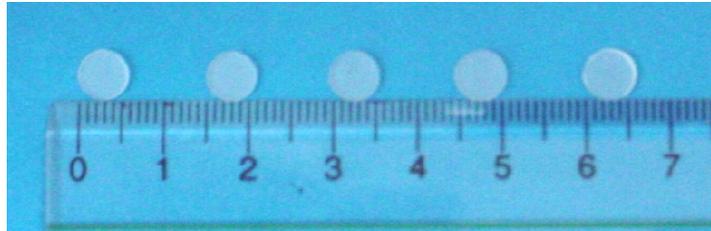


Figura 18: Amostras utilizadas para estudo TL com 1 mm de espessura e 6mm de diâmetro.

3.2 TRATAMENTOS, IRRADIAÇÕES E LEITURAS

Após a pesagem das amostras circulares, as mesmas passaram por um processo de tratamento térmico visando apagar qualquer efeito inerente à radiação natural. O procedimento de tratamento térmico descrito a seguir também foi empregado após cada leitura da emissão TL, a fim de sempre garantir que as amostras fossem irradiadas e lidas nas mesmas condições. Portanto, esse tratamento foi nomeado tratamento térmico padrão.

3.2.1 Tratamento térmico padrão

Para o tratamento térmico foi utilizado um forno tipo mufla de marca PTW. Este tratamento consistiu no aquecimento a 400°C por 1h e em seguida, resfriamento contínuo até 100°C permanecendo a esta temperatura por 2h. O ciclo térmico do tratamento térmico padrão das amostras é mostrado na Figura 19.

O tratamento térmico (*annealing*) teve a finalidade de esvaziar os níveis energéticos para que elétrons armadilhados não interferissem em medições futuras. Esse tratamento foi realizado durante todo o trabalho, após cada leitura TL, antes das amostras circulares serem reutilizadas.

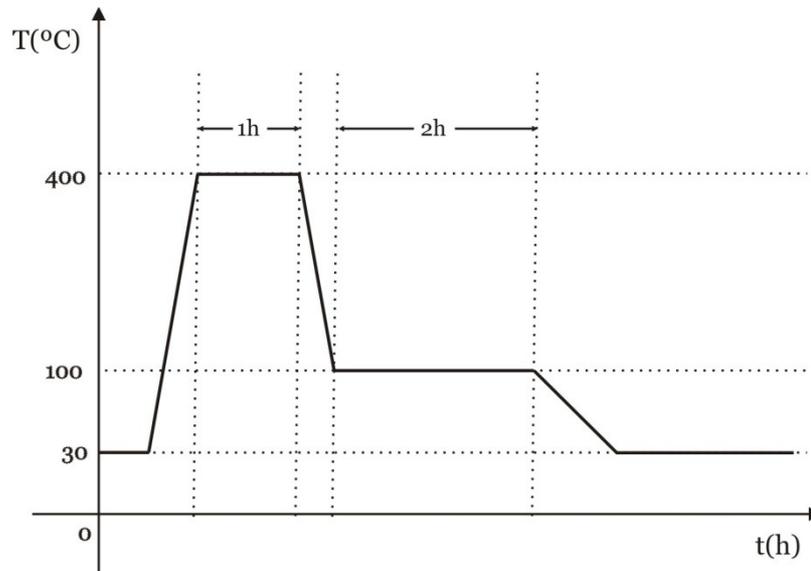


Figura 19: Tratamento térmico padrão utilizado para esvaziamento dos níveis metaestáveis.

3.2.2 Irradiação

Antes da irradiação, as amostras circulares foram encapsuladas em filmes plásticos que foram fixados a uma placa de acrílico com 5 mm de espessura; esta placa foi utilizada a fim de manter o equilíbrio eletrônico durante a irradiação.

Para irradiação das amostras circulares foi utilizada 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 42,99 mGy/h em Janeiro de 2007. A irradiação com esta fonte antecedeu à leitura TL, tanto para o estudo da resposta TL como para obtenção da curva de emissão TL.

3.2.3 Resposta e curva de emissão TL

Para leitura TL das amostras circulares foram utilizadas duas leitoras. Uma leitora para obter as curvas resposta TL vs. dose e outra para obter as curvas de emissão TL.

Para as curvas resposta TL vs. dose foi utilizada a leitora *Victoreen 2800 M* operando no modo “*step*”, sendo o primeiro intervalo da temperatura ambiente a 160°C em 10 s e o segundo intervalo de 160 a 320°C em 20 s.

O intervalo de 160 a 320°C foi a região utilizada para o estudo da sensibilidade TL em função dos métodos de sensibilização empregados. Esta região foi escolhida como região de interesse por ser a faixa de temperatura utilizada pelos dosímetros termoluminescentes. A Figura 20 ilustra o registro de uma leitura, onde é relacionado o intervalo de tempo com a intensidade de corrente elétrica. A área de cada região é dada em unidades de carga elétrica (nC ou μC). Como a resposta TL é diretamente proporcional à massa do material, os valores das leituras foram divididos pela massa de cada amostra, chegando a uma resposta em nC/mg. Todas as curvas de calibração obtidas neste trabalho utilizaram esta leitora, selecionando sempre a segunda região (2ª R) como a de interesse.

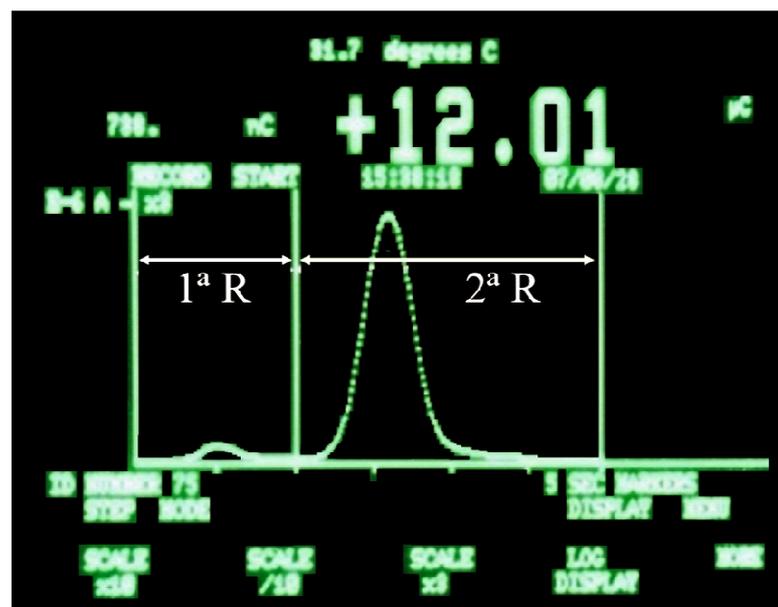


Figura 20: Picos de emissão TL e regiões de leitura na leitora Victorren 2800M

Para obter as curvas de emissão TL foi utilizada a leitora Hashaw 3500 operando no modo rampa com taxa de aquecimento igual a 2°C/s. O intervalo de temperatura selecionado foi de 50°C a 400°C. A dose administrada para obtenção das curvas de emissão TL foi de 50 mGy, utilizando a fonte de ^{137}Cs descrita anteriormente.

3.3 AGRUPAMENTO DAS AMOSTRAS EM LOTES

Antes do processo de sensibilização por irradiação o quartzo natural apresenta apenas um pico de emissão intenso que ocorre a aproximadamente 100°C (KHOURY et al., 2007). Conforme foi observado anteriormente, o pico de emissão a aproximadamente 270°C ocorre apenas após sensibilização. Como este trabalho tem por objetivo estudar detalhadamente o processo de sensibilização do 2º pico, foi necessário estabelecer um critério para realizar o agrupamento das amostras. O critério adotado baseou-se na intensidade de emissão TL proveniente de cada amostra na segunda região de leitura, i. e., entre 160 e 320°C.

Para isso, as 55 amostras (anteriormente preparadas) foram posicionadas no centro do campo de radiação, do irradiador *Gamma cell* de ⁶⁰Co da *Radionics Laboratory (Scotch Plains Nj, USA)*, onde a taxa de dose era de 7,115 Gy/h, em 6/11/2006. Todas as amostras foram irradiadas com uma dose de 10 Gy. A leitura TL e o tratamento térmico padrão subsequentes foram realizados seguindo os procedimentos descritos no item anterior.

A seqüência, dose (10 Gy)-leitura TL-tratamento térmico padrão, foi repetida três vezes. O valor médio e o desvio padrão das três leituras de cada amostra foram calculados. Com os valores das médias de todas as amostras, foram calculados a média geral e o desvio padrão associado.

Inicialmente, a resposta TL média de cada amostra foi analisada em relação à média geral de todas as amostras. Aquelas amostras que não apresentavam repetitividade (1º critério) e as que apresentavam valor médio da leitura TL distante da média geral (2º critério), foram excluídas. As amostras que apresentavam desvio padrão percentual, maior que 10%, entre as três medidas, também foram excluídas. As amostras cujas respostas médias estavam fora do intervalo $\bar{x} \pm 3\sigma$ (sendo \bar{x} o valor da média geral e σ o desvio padrão) foram excluídas. Assim, das 55 amostras inicialmente preparadas, 17 amostras foram excluídas e 38 foram selecionadas para esse trabalho. A Figura 21 apresenta a resposta TL das amostras selecionadas e eliminadas em relação à média geral e à linha de referência $\bar{x} + 3\sigma$.

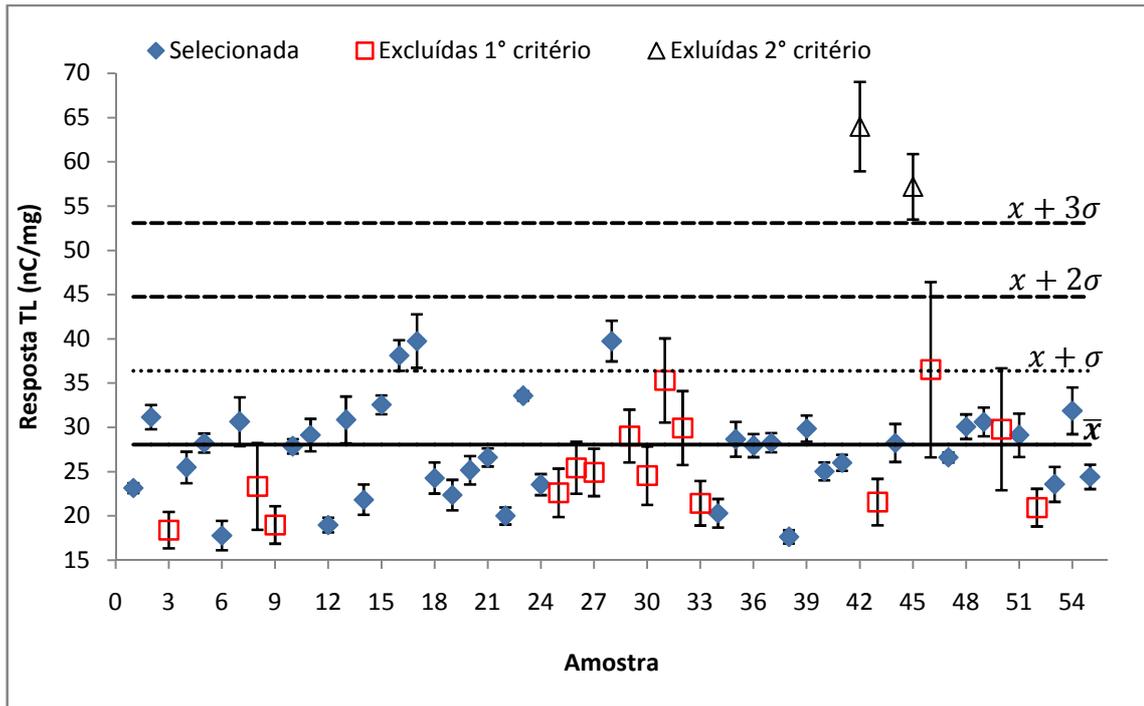


Figura 21: Resposta TL média das amostras circulares entre 160 e 320°C irradiadas com 10Gy com raios- γ de ^{60}Co .

A Figura 22 apresenta a resposta TL média das amostras remanescentes. O critério adotado para a separação dessas amostras em lotes foi a proximidade das respostas TL. Os dados utilizados para essa separação foram extraídos da Figura 21. O percentual de variação da resposta entre amostras do mesmo lote foi inferior a 6%.

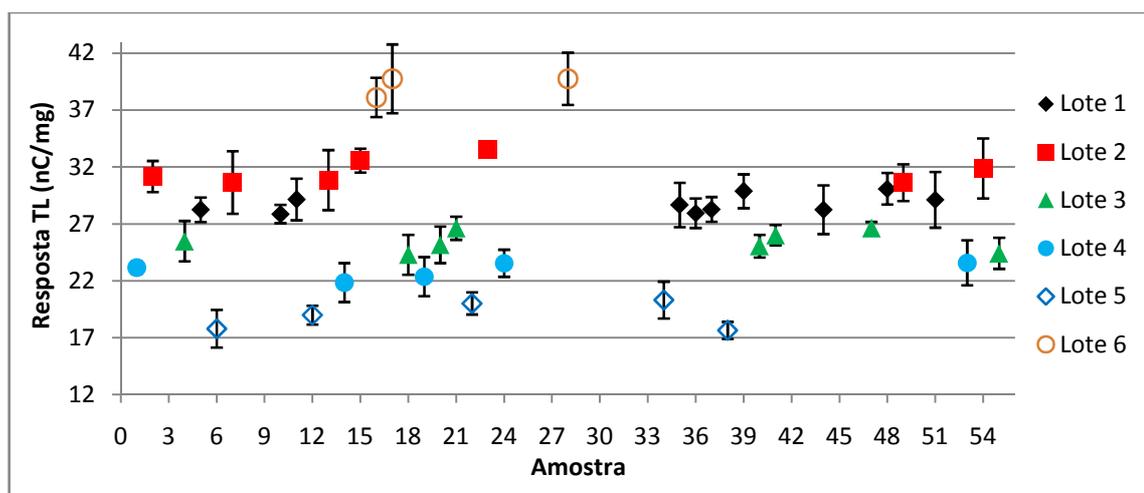


Figura 22: Resposta TL média das amostras circulares separadas por lotes.

Duas amostras de cada lote foram retiradas para servirem como amostras de referência ou testemunho. Desta forma, restaram 28 amostras que ficaram dispostas nos lotes da forma como está representada na Figura 23.

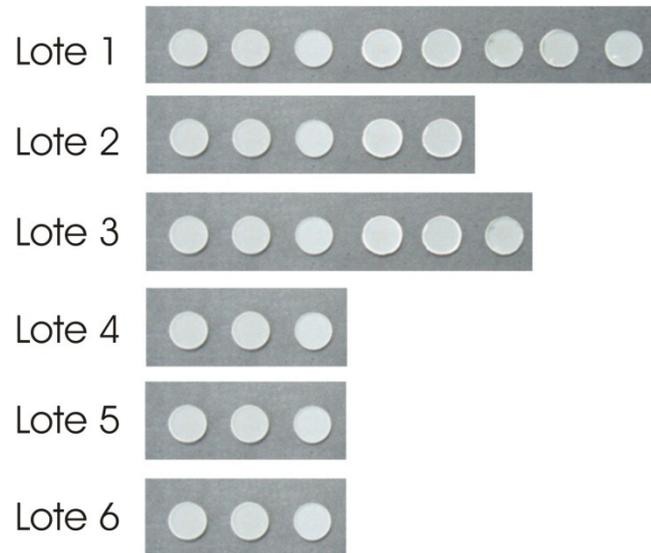


Figura 23: Disposição das amostras nos respectivos lotes.

As amostras retangulares foram preparadas e acompanharam os lotes das amostras circulares no procedimento de sensibilização como descrito na Tabela 2. Esta tabela ainda apresenta as espessuras das amostras retangulares. Apenas a amostra retangular 1 acompanhou o lote 1 nos três tratamentos térmicos padrões que sucederam a sensibilização. As amostras circulares do lote 6 não foram utilizadas neste trabalho.

Tabela 2: Amostras retangulares associadas aos respectivos lotes de amostras circulares.

amostra retangular	espessura (mm)	acompanhamento
1	2,502	Lote 1
2	2,497	Lote 1
3	2,498	Lote 2
4	2,492	Lote 3
5	2,490	Lote 4
6	2,493	Lote 5

3.4 SENSIBILIZAÇÃO POR ALTAS DOSES

Para o estudo do efeito das altas doses de radiação gama na resposta TL, foi utilizado o lote 1. Estas amostras foram irradiadas por etapas com doses de 5 kGy, chegando a uma dose acumulada de 50 kGy, no irradiador do Gamalab/DEN de ^{60}Co marca *NORDION* cuja taxa de dose em março de 2007 era de 10,040 kGy/h. Após cada dose de sensibilização foram efetuados três tratamentos térmicos padrão, como descrito na secção 3.2.1, a fim de esvaziar os níveis metaestáveis mais rasos. Em seguida, as respostas TL das amostras do lote 1 foram determinadas em função da dose-teste (curva de calibração), com doses entre 0,1 e 30 mGy, como descrito na secção 3.2.2.

O lote 5 também foi utilizado para o estudo da sensibilização por altas doses de radiação gama. As amostras deste lote foram sensibilizadas inicialmente com pré-dose de 2 kGy, em seguida 23 kGy e posteriormente com 25 kGy, chegando a uma dose acumulada de 50 kGy. Os irradiadores utilizados tanto para altas doses (da ordem de kGy) como para dose-teste foram os mesmos que os utilizados no lote 1. A leitora e suas condições também se mantiveram. As curvas traçadas com o lote 5 foram comparadas com as curvas do lote 1, possibilitando análise do efeito da sensibilização por altas doses administradas em diferentes intervalos de doses iniciais, ou seja, curtos intervalos entre as doses iniciais (5 kGy para o lote 1) e longos intervalos entre as doses iniciais (23 kGy para o lote 5).

3.5 SENSIBILIZAÇÃO POR TRATAMENTO TÉRMICO

Para estudo do efeito do tratamento térmico na resposta TL do quartzo natural, as amostras dos lotes 2, 3 e 4 foram tratadas termicamente a 500°C, 800°C e 1000°C, respectivamente. Como discutido no capítulo anterior, o quartzo apresenta mudança de fase a 573°C (de quartzo- α para quartzo- β) e a 870°C (de quartzo- β para tridimita). As temperaturas de 500°C, 800°C e 1000°C foram selecionadas por representarem temperaturas bem definidas em cada fase do quartzo natural, ou seja, temperaturas em que as respectivas fases (α , β e tridimita) estão estáveis.

Os tratamentos foram realizados à pressão ambiente em atmosfera oxidante (ar). Para isso foi utilizado o forno tipo mufla modelo, *LM 111.27, Linn High Therm*. As amostras

permaneceram à temperatura desejada por 2 horas após terem sido aquecidas a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A Figura 24 ilustra o processo de tratamento térmico utilizado no lote 3 e na amostra retangular 4. O resfriamento das amostras ocorreu no interior do forno a uma taxa de aproximadamente $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

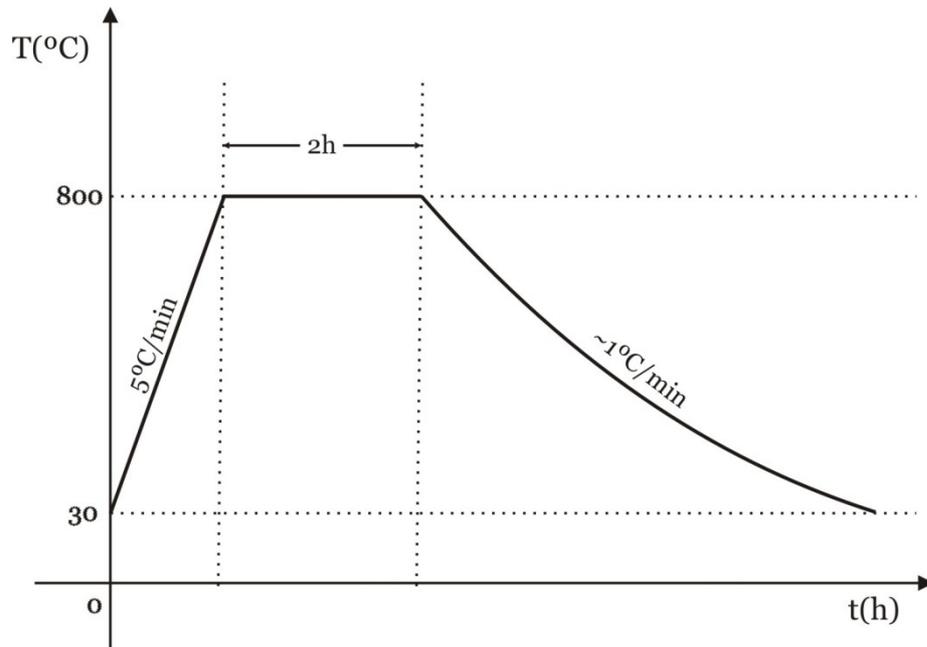


Figura 24: Ciclo térmico usado na sensibilização do lote 3 a 800°C .

As curvas de emissão TL foram obtidas utilizando os materiais e métodos descritos no item 3.2. As curvas resposta TL vs. dose não foram obtidas pois constatou-se, pelas curvas de emissão TL, que este procedimento não sensibiliza o segundo pico (2^{a} região) alterando predominantemente o primeiro pico (1^{a} região).

3.6 SENSIBILIZAÇÃO PELO EFEITO COMBINADO

Os lotes 2, 3 e 4, que passaram por processo de tratamento térmico foram posteriormente utilizados para o estudo da sensibilização pelo efeito combinado com altas doses. As amostras destes lotes foram então irradiadas com dose de 25 kGy , e posteriormente com mais 25 kGy , chegando a uma dose acumulada de 50 kGy , no irradiador de ^{60}Co . Após cada dose de 25 kGy , foram efetuados três tratamentos térmicos e foram obtidas as curvas resposta TL vs. dose, com doses-teste de $0,1$ a 30 mGy , como descrito na seção 3.2.

3.7 ESTIMATIVA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Neste item descrevemos o procedimento adotado para estimar a energia de ativação do pico de emissão TL que ocorre no quartzo após o processo de sensibilização. Sabe-se que a temperatura máxima de emissão depende da profundidade das armadilhas de elétrons que, na estrutura de bandas de energia, é identificada por E_t .

A literatura apresenta vários métodos para a determinação da energia de ativação, cada um com aplicação específica. McKeever (1985) apresenta alguns métodos, ressaltando suas equações e comentando suas vantagens e desvantagens. Neste trabalho utilizamos o método da subida inicial originalmente proposto por Garlick & Gibson (1948) (apud. CHEN; MCKEEVER, 1997, p. 101). Este método tem sido bastante utilizado para obtenção do parâmetro de energia de ativação, pois independe da ordem cinética do pico (primeira, segunda ou de ordem n). A utilização deste método também está ligada à sua simplicidade.

Este método fundamenta-se no fato que nas temperaturas próximas ao crescimento do pico, todas as ocupações relevantes dos estados em questão (armadilhas e centros de recombinação) podem ser considerados constantes, independentemente da cinética do pico. Ou seja, considerando um tempo final (t) próximo a um tempo inicial (t_0), as equações (19) e (24) (soluções para cinéticas de primeira e segunda ordem, respectivamente) podem ser aproximadas pela expressão seguinte:

$$I(T) \cong C \cdot \exp\left[-\frac{E_t}{kT}\right] \quad (27)$$

pois para $T \approx T_0$, na equação da cinética de primeira ordem, tem:

$$\exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right) \cdot \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E_t}{kT'}\right] dT'\right] \cong 1 \quad (28)$$

e, na equação da cinética de segunda ordem tem:

$$\int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E_t}{kT'}\right] dT' \cong 0 \quad (29)$$

Desta forma, independente da cinética do pico pode se utilizar a equação (33), para a região onde T é suficientemente próximo de T_0 . Reescrevendo esta equação chegamos a:

$$\ln(I) \cong C_1 - \frac{E_t}{kT} \quad (30)$$

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 25.

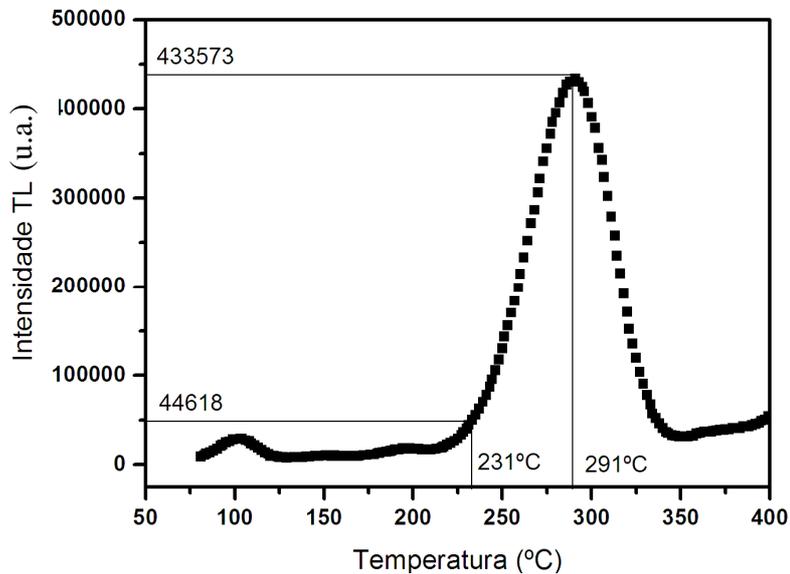


Figura 25: Identificação da intensidade máxima (I_{\max}) e intensidade $\sim 10\%$ de I_{\max} para o segundo pico do quartzo de Solonópole.

Posteriormente, repetidas leituras são realizadas, chegando a temperaturas limites pouco mais elevadas, mas que os valores estejam próximos de $\sim 0,1I_{\max}$. Estas leituras têm por objetivo obter valores médios mais exatos da energia de ativação. A Figura 26 mostra várias curvas de emissão TL obtidas com diferentes temperaturas de interrupção da leitura (T_{stop}).

De acordo com a equação 36, a inclinação da reta ajustada aos pontos experimentais na curva $\ln(I)$ vs $1/T$ corresponde ao parâmetro $-E_t/k$, sendo k a constante de Boltzmann. Logo, é possível determinar a energia de ativação para o pico de emissão correspondente. A Figura 27 ilustra uma das relações obtidas para determinação da energia de ativação do segundo pico de emissão do quartzo. 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 $-17585,89$.

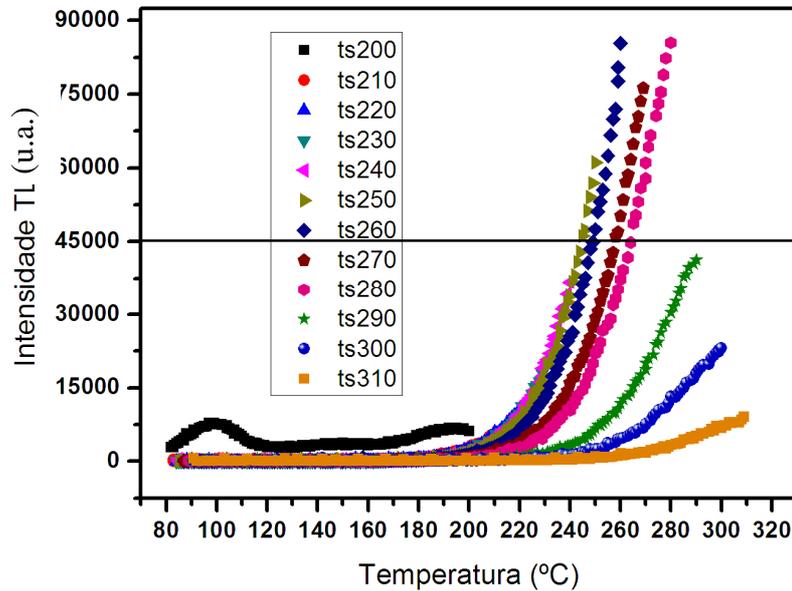


Figura 26: Curvas de emissão TL obtidas com temperaturas limites (T_{stop}) crescentes.

$I = 45000$ u. a. corresponde a aproximadamente 10% da intensidade máxima.

Neste trabalho, as energias de ativação térmica foram calculadas para amostras que passaram por processos de sensibilização por tratamentos térmicos seguidos de alta dose de radiação gama, de 25 kGy.

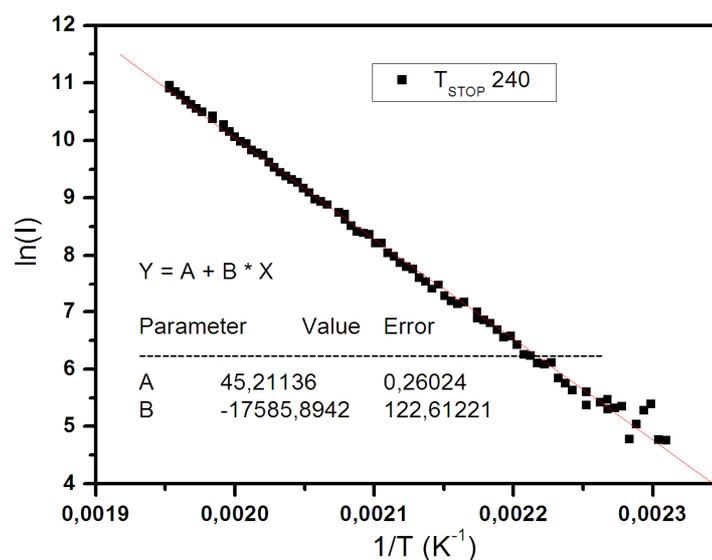


Figura 27: Determinação da energia de ativação pelo método da subida inicial para o segundo pico de emissão do quartzo de Solonópole ($T_{stop} = 240^{\circ}\text{C}$).

3.8 ESTIMATIVA DOS CENTROS DE DEFEITOS RELACIONADOS AO Al E GRUPOS OH

Como vimos no capítulo anterior, os principais defeitos pontuais do quartzo estão relacionados às impurezas de Al e grupos OH. Alguns desses defeitos podem ser identificados e semi-quantificados, usando as técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e no ultravioleta-visível (UV-VIS).

A espectrometria de absorção no IV consiste da absorção de radiação na faixa do infravermelho (entre o visível e as microondas no espectro eletromagnético), ou seja, da conversão de energia (IV) em vibração molecular. Os compostos químicos que estão envolvidos na absorção da radiação IV vibram com determinada frequência (vibração molecular), e quando a vibração molecular entra em ressonância com a radiação de IV incidente, há uma absorção máxima de energia (ou uma mínima transmitância). Na espectroscopia UV-VIS, a absorção da radiação produz modificações na energia eletrônica das moléculas, através da passagem de elétrons de valência do estado fundamental para orbitais de maior energia. Desta forma quando um material é submetido a uma faixa de energia (IV ou UV-VIS) algumas regiões dessa faixa são absorvidas, esta região é chamada de banda de absorção. Portanto, tanto os níveis vibracionais (para o IV) quanto às diferenças entre os níveis de energia (para o UV-VIS) de um elemento ou composto químico podem ser identificados e quantificados pelas bandas de absorção (ou transmissão) dos espectros (PUTNIS, 1992).

As intensidades dos centros $[AlO_4/H^+]^\circ$, Li-OH e $[H_4O_4]^\circ$ foram avaliadas através da espectroscopia no infravermelho, enquanto o centro $[AlO_4]^\circ$ foi avaliado através da espectroscopia no UV-VIS. A medida da densidade ótica também acompanhou as várias etapas da sensibilização, a fim de quantificar a densidade ótica das amostras, que também está diretamente ligado à concentração dos centros $[AlO_4]^\circ$.

Para realização desta etapa foram utilizadas as 6 amostras retangulares, cujo método de preparação foi descrito no item 3.1. Os lotes que estas amostras acompanharam no procedimento de sensibilização estão apresentados na Tabela 2.

3.8.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível e densidade ótica

Os espectros ultravioleta-visível (UV-VIS) foram obtidos no espectrômetro de duplo feixe *Lambda 6* da *Perkin Elmer*. Os espectros foram realizados com uma velocidade de varredura de 200 nm/min, cobrindo uma faixa de comprimento de onda de 190 nm a 900 nm e fenda com abertura de 2 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 a amostra retangular 2 na condição inicial e com dose acumulada de 25 kGy é apresentado na Figura 28.

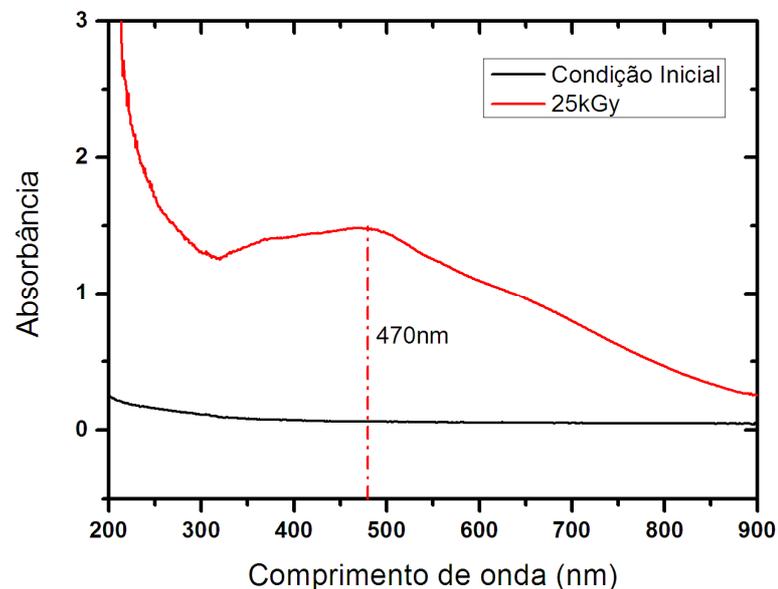


Figura 28: Espectro de absorção no UV-VIS do quartzo de Solonópole na condição inicial e após dose de 25 kGy.

Para a espectroscopia no UV-VIS o espectro traçado relaciona a absorbância² em função do comprimento de onda. Para o comprimento de onda nas proximidades de 470 nm, a absorção está associada ao centro $[AlO_4]^\ominus$ (HALLIBURTON, 1985). A banda de absorção a 470 nm foi determinada para diferentes tratamentos de sensibilização, utilizando a equação de Beer-Lambert, que segue:

² A absorbância (A) é uma medida de absorção de radiação, relacionada à intensidade do feixe incidente (I_0) e do feixe transmitido (I) ao atravessar um material. $A = \log_{10}(I_0/I)$.

$$\alpha = \frac{1}{t} \cdot (A - A_i) \quad (31)$$

onde t é a espessura da amostra retangular (cm), A é a absorvância depois de sensibilizada e A_i é a absorvância na condição inicial.

Como visto anteriormente, o centro $[\text{AlO}_4]^\circ$ é responsável pelo escurecimento do material quando este é submetido a altas doses de radiação. Além dos espectros UV-VIS, o escurecimento das amostras em função das doses aplicadas foi observado com o auxílio de um densitômetro, possibilitando relacionar a densidade ótica com a alta dose aplicada. Trata-se de medidas relativas à condição inicial de cada amostra retangular. O valor obtido após cada medida foi subtraído do valor da medida na condição inicial.

3.8.2 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho (IV) foram obtidos com o equipamento da ABB Bomem, modelo FTLA 2000, à temperatura ambiente e trabalhando com um ganho em torno de 60%, condições aceitáveis para o seu uso. A fim de obter os espectros em regiões das amostras livres de inclusões, visíveis a olho nu, foi utilizada uma janela com 5 mm de diâmetro, procurando posicioná-la sempre da mesma região. O ruído de fundo (*background*) foi tomado a cada duas leituras. Os espectros IV obtidos relacionam o número de onda (cm^{-1})³, com a transmitância (%). O intervalo de número de onda utilizado para obtenção dos espectros foi de 8000 a 4000 cm^{-1} , com feixe incidente não polarizado e perpendicular à face da amostra (plano romboédrico). Cada espectro corresponde ao sinal de 100 varreduras. A resolução do espectro é melhor que 4,0 cm^{-1} . A Figura 29 apresenta um espectro característico do quartzo natural de Solonópole; neste, estão representados os defeitos com suas respectivas bandas $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$ - 3595 cm^{-1} , Li-OH - 3484 cm^{-1} , $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^\circ$ - 3380 cm^{-1} e Si-O com bandas a 3300 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} (KATS, 1962).

³ Número de onda (w) é uma grandeza bastante utilizada na espectroscopia e é definida como o inverso do comprimento de onda (λ), em cm, ou seja, $w(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda$.

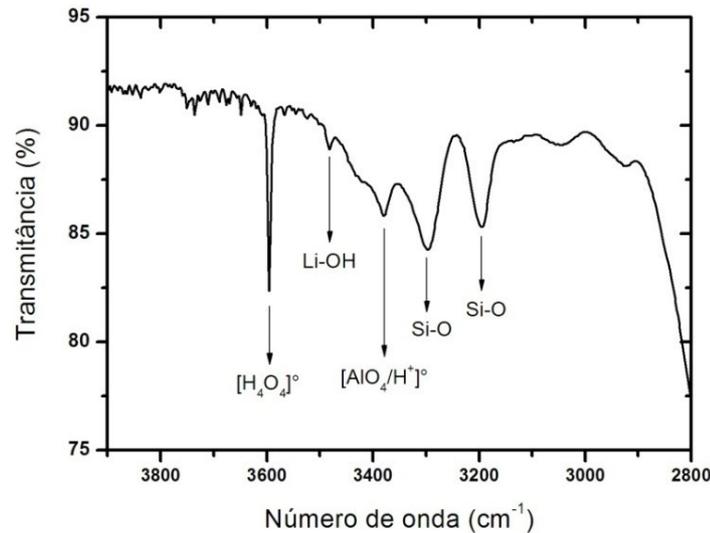


Figura 29: Espectro de absorção IV característico, do quartzo de Solonópole.

As bandas de absorção indicadas na Figura 29 foram avaliadas utilizando a técnica da densidade da linha de base (WILLIS et al., 1961). Este é um dos métodos mais utilizados para obtenção de uma absorção (ou transmissão) proporcional à concentração dos componentes analisados. Este método consiste em traçar uma linha tangencial a 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 30. A transmitância na intersecção entre as duas linhas anteriormente descritas é denominada transmitância na linha de base (T_b).

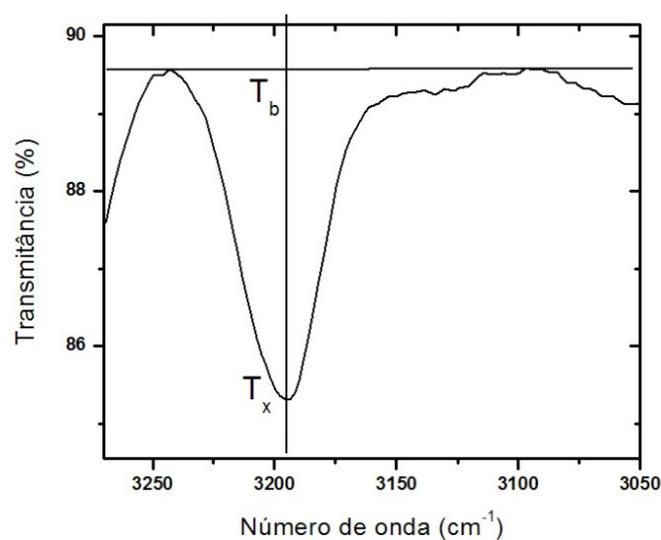


Figura 30: Método da densidade da linha de base, para estimativa da intensidade de absorção.

O coeficiente de absorção decimal (α) é obtido pela equação de Beer-Lambert e pode ser escrito da seguinte forma:

$$\alpha_x = \frac{1}{t} \cdot \log \left(\frac{T_b}{T_x} \right) \quad (32)$$

onde t é a espessura de cada amostra (em cm). Os coeficientes de absorção decimal relativo das bandas relacionados aos defeitos $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$, Li-OH, $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^\circ$ e Si-O foram medidos em função dos diferentes procedimentos de sensibilização.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos com as amostras para estudo TL (amostras circulares) e as amostras para caracterização (amostras retangulares). Para as amostras circulares, são apresentadas as curvas de emissão TL características de algumas etapas de sensibilização e as curvas da resposta TL vs. dose. As curvas de emissão TL são úteis para as discussões qualitativas dos resultados, enquanto as curvas das respostas TL vs. doses permitem mostrar, de forma quantitativa, os resultados das sensibilizações. Para as amostras retangulares, este capítulo apresenta os espectros de absorção característicos obtidos nas regiões do ultravioleta visível (UV-VIS) e do infravermelho (IV) em função do procedimento de sensibilização empregado, assim como as medidas da densidade ótica. Os resultados obtidos com as amostras retangulares auxiliaram nas discussões relacionadas aos centros de defeitos responsáveis pela emissão TL do quartzo.

4.1 CURVAS DE EMISSÃO TL

A curva característica de emissão TL para as amostras de Solonópole na condição inicial (após tratamento térmico padrão e dose-teste de 10 Gy) é apresentada na Figura 31. Observa-se a presença de três picos, o primeiro pico possui intensidade máxima a 90°C e corresponde ao pico usualmente citado na literatura a 110°C (MCKEEVER, 1984). Seguido ao primeiro pico, um pico centrado a aproximadamente 130°C é observado, sendo bem menos intenso que o pico a 90°C. O último pico observado ocorre a 320°C, com intensidade $\sim 10^4$ menor que o primeiro pico, e corresponde ao pico normalmente citado a 325°C a uma taxa de 5°C/s.

O primeiro pico é característico do quartzo. Este é observado em amostras coletadas de sedimentos e cristais (natural ou sintético) de várias procedências. Os defeitos pontuais usualmente considerados para a emissão do primeiro pico são as armadilhas de elétrons $[\text{GeO}_4]^-$ e os centros E' , que ainda não estão completamente compreendidos em relação à emissão TL. Os centros de recombinação são melhores compreendidos que as armadilhas de

elétrons, e os centros que estão relacionados aos centros de buracos são $[H_3O_4]^\circ$ e $[AlO_4]^\circ$, onde há predominância do centro $[H_3O_4]^\circ$ (YANG; MCKEEVER, 1990).

A região acima de 200°C , onde se localiza o pico a 320°C , apresenta intensidade TL baixa. Esta baixa sensibilidade indica inadequação do uso deste material, nestas condições, para dosimetria TL de baixas doses (monitoração pessoal). Os centros de recombinação que se relacionam com a emissão desta região são os defeitos $[AlO_4]^\circ$ (JANI; BOSSOLI; HALLIBURTON, 1983; MCKEEVER, 1985); as armadilhas de elétrons ainda não estão bem definidas. Acredita-se que os centros E' sejam armadilhas eletrônicas para os picos que ocorrem a temperaturas acima de 200°C (AGULLO-LOPEZ apud PETROV; BAILIFF, 1997). Na literatura vários picos de emissão são observados entre as temperaturas de 100°C e 400°C , sendo os mais intensos a 110°C e a 330°C (AITKEN, 1985 apud BAILEY, 2001)

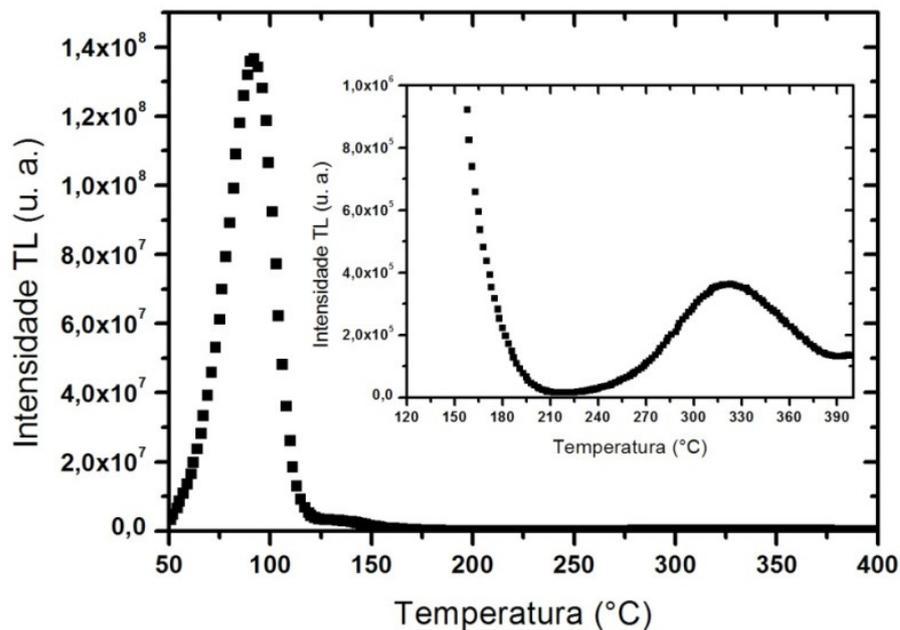


Figura 31: Curva de emissão TL do quartzo de Solonópole após tratamento térmico padrão e irradiação de 10 Gy, com raios- γ . Taxa de aquecimento de 2°C/s .

Na Figura 32 estão representadas curvas características de emissão TL das amostras sensibilizadas com altas doses (doses acumuladas de 25 kGy e 50 kGy). A intensidade máxima do primeiro pico se manteve na temperatura de 90°C , enquanto a intensidade máxima do pico a 320°C , na condição inicial, passou para 285°C . Comparando-se as amostras na condição inicial com as amostras sensibilizadas por altas doses, percebe-se que o primeiro pico diminuiu de intensidade TL enquanto o pico a 285°C aumentou sua intensidade TL. Pode-se afirmar que os defeitos envolvidos para o primeiro pico foram os mesmos para curvas

de emissão antes e depois da irradiação, mas para o segundo pico esta afirmação não pode ser feita visto que houve uma mudança na temperatura de intensidade máxima. Também não se pode afirmar que o pico a 285°C foi criado, visto que o pico a 320°C, que existia na condição inicial, pode ser composto por um pico de menor intensidade centrado a 285°C. Em trabalho anterior Khoury et al. 2007 relatam que o aumento do pico próximo a 300°C está associado diretamente à sensibilização por altas doses. Um pico centrado a aproximadamente 180°C, que não era observado na curva de emissão na condição inicial, pode agora ser observado. Este pico é relatado na literatura (JANI et al., 1983; WINTLE, 1997; YAZICI; TOPAKSO, 2003), onde é apresentado como um pico de baixa intensidade. Os defeitos associados aos centros de armadilhas e recombinação, responsáveis pela formação do pico a 180°C não são descritos na literatura.

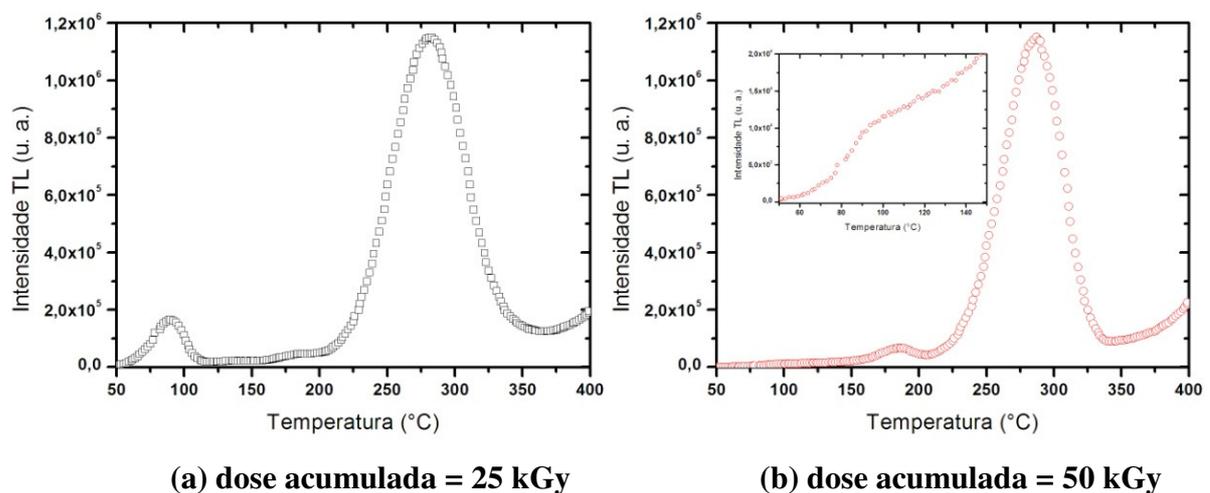


Figura 32: Curvas características de emissão TL para o lote 1 sensibilizado com altas doses. Dose-teste de 50 mGy e taxa de aquecimento de 2°C/s.

As amostras do lote 5, sensibilizadas por altas doses em intervalos de doses acumuladas mais amplos comparadas ao lote 1, apresentaram curvas de emissão TL semelhantes às obtidas com o lote 1, Figura 32, para doses acumuladas de 25 kGy e 50 kGy. Em ambos os casos, ocorreu uma sensibilização do pico centrado a aproximadamente 285°C e uma diminuição da intensidade do pico a 90°C. Na literatura pesquisada, não se encontrou associação entre a sensibilização do pico a 285°C e a diminuição da intensidade do pico a 90°C. Entretanto, Yang e McKeever (1990) concluíram que os centros de buracos responsáveis pela emissão TL do pico a 110°C constituíam-se da participação do centro $[H_3O_4]^\circ$, com ~60%, e do centro $[AlO_4]^\circ$, com ~40%. Por outro lado, Koumvakalis (1980); Jani et al. (1983) e Halliburton (1985) mostraram que os centros $[AlO_4]^\circ$ eram criados quando

o quartzo era irradiado (a temperatura acima de -73°C), e concluíram que a emissão TL entre 200°C e 300°C estava associada a recombinações com este centro. Desta forma, se a alta dose está aumentando a concentração de centros $[\text{AlO}_4]^{\circ}$, tanto o primeiro quanto o pico a 285°C deveriam estar aumentando suas intensidades, a menos que as altas doses estejam destruindo (ou saturando) os centros $[\text{H}_3\text{O}_4]^{\circ}$ e/ou as armadilhas de elétrons responsáveis pela emissão do primeiro pico. Nenhum artigo pesquisado relata a influência da alta dose na destruição ou saturação das armadilhas ou centros de recombinação $[\text{H}_3\text{O}_4]^{\circ}$, responsáveis pelo primeiro pico.

A Figura 33 apresenta curvas características de emissão TL para amostras tratadas termicamente, (a) em escala linear e (b) em escala semi-logarítmica. As três curvas apresentadas estão associadas aos tratamentos térmicos a 500°C , 800°C e 1000°C e dose-teste de 100 mGy. Comparando com a curva de emissão característica na condição inicial (Figura 31), percebe-se que os tratamentos térmicos influenciam predominantemente o primeiro pico, tornando-o mais intenso. Nota-se ainda que o primeiro pico passou a ter intensidade máxima a 130°C . A sensibilização desta região foi inicialmente relatada por Zimmerman (1971) que, utilizou quartzo natural com granulometria entre 2 e 5 μm , tratado a 700°C no ar. Este tratamento térmico foi justificado através de trabalhos anteriores (MEDLIN, 1963; ICHIKAWA, 1965 apud ZIMMERMAN, 1971) os quais relatam que amostras tratadas termicamente passam a ter sensibilidade TL, da primeira região, duplicada comparada ao quartzo na condição inicial.

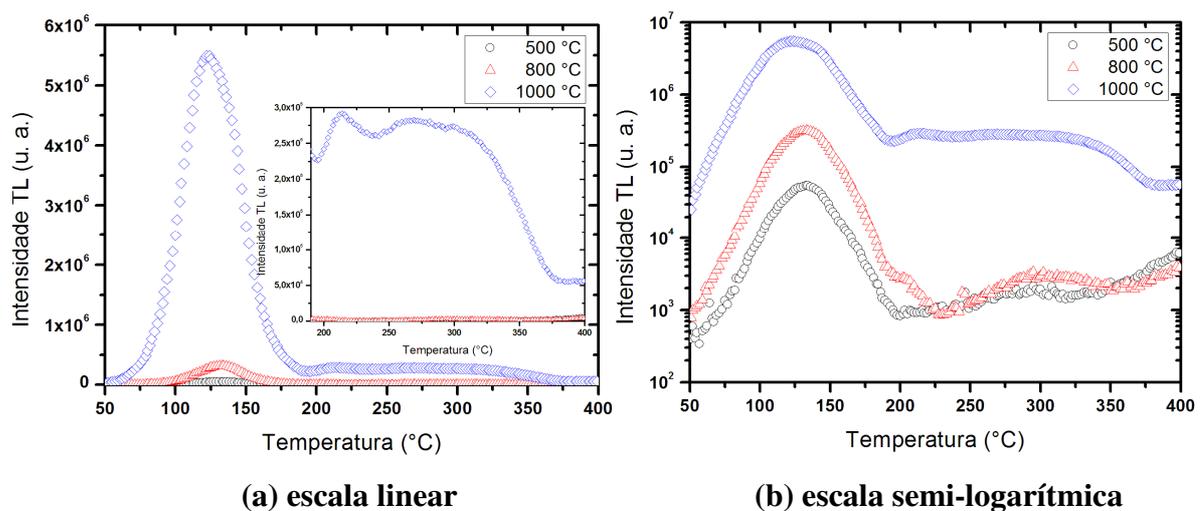


Figura 33: Curvas características de emissão TL para os lotes tratados termicamente. Dose-teste de 100 mGy e taxa de aquecimento de 2°C/s .

A influência dos tratamentos com altas temperaturas nas propriedades TL do quartzo, em particular nas mudanças da sensibilidade TL tem sido objetivo de vários trabalhos. Entre os trabalhos, dois argumentos se destacaram para justificar a sensibilização: (a) ocorre por alterações em centro(s) de competição ainda não compreendidos, que tem papel de armadilha de elétrons (KRISTIANPOLLER et al., 1974; CHEN et al., 1988; YANG; MCKEEVER, 1990); (b) o aumento na sensibilidade TL está conectado com a remoção de um centro de recombinação não radiativo ou criação de centros de luminescência, combinado isto com a expulsão de elétrons das armadilhas (BOTTER-JENSEN et al., 1995; MCKEEVER et al., 1996; PETROV; BAILIFF, 1997). Charitidis (2000) estudou o comportamento da sensibilidade e da resposta TL dos picos de emissão TL de quartzo sintético em função da temperatura de aquecimento de 300°C a 900°C (em intervalos de 100°C), e concluiu que a sensibilidade aumenta aos poucos até uma temperatura de 500°C e aumenta muito a partir de 600°C, indicando que a transição de fase do quartzo- α para o quartzo- β tem influência no aumento da sensibilidade. Outros autores comprovam essa conclusão (BOTTER-JENSEN et al., 1995; HASHIMOTO et al., 1996). Nos resultados obtidos nesse estudo observa-se que tratamentos a 800°C promovem maiores intensidades no primeiro pico que tratamentos a 500°C; desta forma, sugere-se que este aumento ocorre devido à transição da fase α para β (transição displaciva). Entretanto, o tratamento que promoveu a maior intensidade foi o realizado a 1000°C. Portanto, sugere-se que este aumento seja devido à transição da fase β para tridimita, que é uma transição reconstrutiva (ocorre quebra das ligações químicas Si – O), causando uma mudança mais profunda na estrutura do cristal, ativando grande número de centros envolvidos na emissão TL do pico a 110°C.

Quanto à região entre 190°C e 400°C, os tratamentos térmicos promovem alterações, principalmente para o tratamento a 1000°C, tornando essa região mais intensa como explicitado na Figura 33(a). Os tratamentos a 500°C e 800°C apresentam leituras com baixas intensidades, como pode ser constatado na Figura 33(b). A Tabela 3 apresenta a resposta TL média na segunda região da curva obtida com a leitora Victoreen para a condição inicial, irradiado com 25 kGy e para os tratamentos térmicos. Observa-se que da condição inicial para sensibilizado com 25 kGy a sensibilidade TL cresce ~1000x, enquanto que comparando a condição inicial com o tratamento térmico a 1000°C, a sensibilidade TL cresce ~100x. Desta forma, a sensibilização por altas doses promove sensibilidade TL ~10x maior que a tratamentos térmicos de 1000°C. Os tratamentos a 500°C e 800°C apresentam sensibilidade mais próxima da condição inicial do que da condição de sensibilizado com 25 kGy. Além disso, nenhum pico é bem definido na região de interesse dosimétrico, e como

a resposta TL é a integral da região de 160°C a 320°C, as curvas resposta TL vs. dose não representam a área de nenhum pico. Portanto, tratamentos térmicos mostraram-se inadequados para viabilizar o uso deste material para dosimetria termoluminescente na faixa de 160° a 400°C.

Tabela 3: Sensibilidade TL média na segunda região do Victoreen.

Condição	resposta (nC.mg ⁻¹)	dose-teste (mGy)	sensibilidade (nC.mg ⁻¹ .mGy ⁻¹)
Inicial	1,84 ± 0,25	10 ³	1,84 . 10 ⁻³
25 kGy	89,27 ± 7,46	50	1,78 . 10 ⁰
500°C	0,70 ± 0,26	100	7,00 . 10 ⁻³
800°C	3,34 ± 0,62	100	3,34 . 10 ⁻²
1000°C	18,30 ± 4,94	100	1,83 . 10 ⁻¹

A Figura 34 mostra curvas características de emissão TL das amostras que foram tratadas termicamente e posteriormente receberam alta dose de radiação gama. Comparando as curvas características de emissão TL na condição inicial e sensibilizada por efeito combinado, percebe-se que as intensidades máximas do primeiro pico ocorrem a temperaturas semelhantes (90°C), sendo a intensidade do primeiro pico diminuída. Comparando agora as curvas características de emissão TL das amostras tratadas termicamente (Figura 33) e sensibilizadas pelo efeito combinado, percebe-se que o primeiro pico que se apresentava a 130°C, quando tratadas termicamente, se apresentou em torno de 100°C. A intensidade do primeiro pico diminuiu com a dose acumulada, assim como na sensibilização por altas doses.

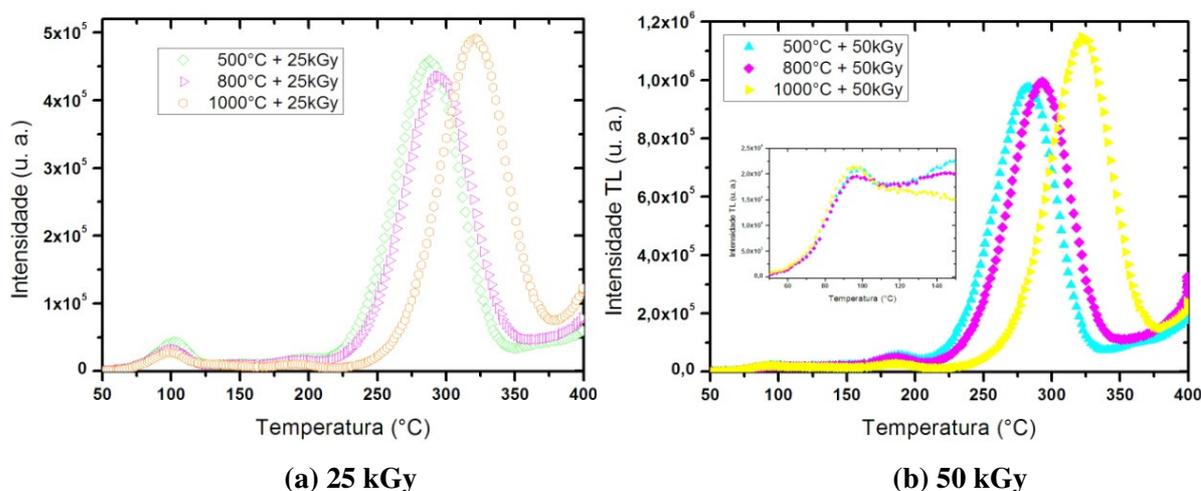


Figura 34: Curvas de emissão TL após sensibilização pelo efeito combinado (tratamento térmico e irradiação). Dose-teste 50 mGy e taxa de aquecimento de 2°C/s.

Ainda na Figura 34, percebe-se que os picos que ocorrem acima de 250°C, assim como na sensibilização por altas doses, têm sua intensidade aumentada, quando comparados ao pico na condição inicial. Assim como o lote sensibilizado por altas doses, os lotes sensibilizados pelo efeito combinado apresentaram um pico de baixa intensidade a ~180°C. Além disso, a diminuição da intensidade do primeiro pico em função da dose acumulada também foi observada. Portanto, sugere-se que os mecanismos de sensibilização por altas doses ou pelo efeito combinado são semelhantes, considerando a reorganização na estrutura cristalina provocada pelos tratamentos térmicos na sensibilização pelo efeito combinado.

As intensidades máximas dos picos sensibilizados pelos efeitos combinados ocorrem em temperaturas que variaram de acordo com as temperaturas dos tratamentos térmicos que antecederam as altas doses. Para tratamentos a 500°C, 800°C e 1000°C, as intensidades máximas do pico mais intenso ocorreram a 285°C, 295°C e 320°C, respectivamente. Desta forma, as amostras tratadas a 1000°C e que posteriormente receberam doses de 25 kGy, foram as que apresentaram intensidade máxima do último pico a temperatura mais elevada (320°C), ou seja, em armadilhas mais profundas. Novamente observa-se que o tratamento realizado a 1000°C causa uma mudança mais profunda na estrutura do cristal. Essa mudança influencia não só os centros (de armadilhas e buracos) envolvidos no pico de emissão TL a 130°C, como nos centros envolvidos no pico de emissão TL a 320°C, sensibilizado pelo efeito combinado.

4.2 ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PICO SENSIBILIZADO

A dosimetria TL exige que a temperatura de intensidade máxima do pico de emissão esteja em uma faixa de operação praticável (nem muito baixa devido ao desvanecimento nem muito alta devido à limitação do equipamento de leitura). É importante que se tenha conhecimento de como ou o quanto um procedimento de sensibilização pode alterar a temperatura do pico.

O procedimento de sensibilização por efeito combinado modificou a posição do pico de interesse dosimétrico; desta forma, fez-se necessário realizar a estimativa da energia de ativação deste pico. Como as amostras sensibilizadas por efeito combinado com dose de 50 kGy apresentaram intensidade máxima do pico nas mesmas temperaturas que no procedimento a 25 kGy, a energia de ativação não foi obtida para o efeito combinado a 50 kGy. Do mesmo modo, as amostras sensibilizadas por altas doses não apresentaram

variação na temperatura de intensidade máxima do pico, e a energia de ativação também não foi determinada. Desta forma, a estimativa da energia de ativação térmica do segundo pico foi realizada apenas nas amostras sensibilizadas por efeito combinado com dose de irradiação de 25 kGy.

Utilizando o procedimento descrito no item 3.7, foram obtidas relações $\ln(I)$ vs. $1/T$ para as diferentes temperaturas de parada (T_{stop}) utilizando uma amostra de cada lote. A Tabela 4 apresenta a energia de ativação média (calculada a partir da equação 36) estimada para os lotes 2, 3 e 4 e os respectivos desvios-padrão. Os erros percentuais são inferiores a 3,5% para as leituras realizadas. Os resultados mostram que os lotes 2 e 3 possuem a mesma energia de ativação considerando os desvios padrão. De acordo com a Tabela 4, a energia de ativação do pico sensibilizado com 1000°C é maior que as energias de ativação dos picos sensibilizados com 500°C e 800°C, em aproximadamente 13,5%. A maior energia de ativação sugere que as armadilhas de elétrons associadas ao segundo pico se encontram em subníveis de energia mais profundos (ou mais estáveis) após o tratamento a 1000°C. Desta forma, sugere-se que o tratamento a 1000°C esteja promovendo variações no “ambiente” dos níveis armadilhados de elétrons. E esta alteração certamente está associada à transição de fase do quartzo- β para tridimita, que são transições reconstrutivas (i.e. com quebra das ligações químicas) (DOLINO, 1990).

Ainda na Tabela 4, são apresentados o fator de frequência (s) e a permanência do elétron na armadilha à temperatura ambiente (τ). O fator de frequência foi calculado utilizando à condição de máximo do pico, em que a derivada na intensidade máxima deve ser igual a zero (HOOGENSTRAATEN, 1958 apud. MCKEEVER, 1985. p. 116). Para um pico de primeira ordem, a condição de máximo fornece a seguinte equação:

$$\frac{E_a}{kT_m^2} = s \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{kT_m}\right] \quad (33)$$

onde E_a é a energia de ativação, T_m é a temperatura na intensidade máxima e k é a constante de Boltzmann. Com os valores das energias de ativação e do fator de frequência, obtivemos o tempo de permanência do elétron na armadilha (τ), à temperatura ambiente, utilizando a equação 5.

Tabela 4: Energia de ativação média (E_a), fator de frequência (s) e permanência do elétron armadilhado a temperatura ambiente (τ).

Lote	trat. térmico	dose	pico	E_a (eV)*	s (Hz)	τ (s)
2	500°C		285°C	$1,494 \pm 0,051$	$1,7 \times 10^{12}$	$4,2 \times 10^{12}$
3	800°C	25kGy	295°C	$1,497 \pm 0,022$	$1,0 \times 10^{12}$	$7,6 \times 10^{12}$
4	1000°C		320°C	$1,728 \pm 0,049$	$2,4 \times 10^{15}$	$1,9 \times 10^{15}$

*A tabela completa com todos os valores dos coeficientes angulares, coeficientes de correlação linear e intervalo que foram realizados os T_{stop} , está no Apêndice A.

Em estudo realizado utilizando a técnica de emissão fracional para determinação dos parâmetros de três picos TL do quartzo sintético obteve-se para um pico a $(237 \pm 10)^\circ\text{C}$ uma energia de ativação de $(1,55 \pm 0,05)$ eV e fator de frequência de $1,1 \times 10^{14}$ (PETROV; BAILIFF, 1997). Outro estudo reafirma que a energia de ativação para o pico de emissão TL a 230°C é 1,55 eV, mas apresenta fator de frequência de 5×10^{14} para este pico (BAILEY, 2001). Posteriormente, utilizando vários métodos para determinação dos parâmetros dos picos de um quartzo sintético, Yazici e Topaksu (2003) sugerem a existência de 7 picos no quartzo sintético com diferentes parâmetros cinéticos. Dentre os picos analisados, um ocorre a 193°C e outro a 296°C (4° e 5° pico). Utilizando várias taxas de aquecimento os picos 4 e 5 apresentaram energia de ativação de 1,84 eV e 2,12 eV, respectivamente. O fator de frequência para o 4° pico foi de $3,1 \times 10^{14}$ enquanto que para o 5° pico foi de $2,0 \times 10^{13}$.

Os resultados da literatura apresentam maior energia de ativação para picos a temperaturas próximas aos picos trabalhados nesse estudo. Esta divergência é esperada visto que as metodologias utilizadas para determinação da energia de ativação são distintas. Além disso, os materiais apresentam procedências diferentes e portanto os picos podem ter características diferentes. As diferentes metodologias e procedências são argumentos também para explicar o baixo fator de frequência dos lotes 2 e 3, quando comparado aos apresentados na literatura. O lote 4 apresentou o maior fator de frequência, inclusive maior que os apresentados na literatura pesquisada. Além das diferentes metodologias e procedências, artefatos de medidas na obtenção da curva de emissão TL, podem ter contribuído para este resultado.

A permanência do elétron na armadilha (τ) obtida com amostras tratadas a 1000°C é em torno de 1000 vezes maior, comparadas às amostras tratadas a 500°C e a 800°C . Este resultado indica que tratamentos térmicos a 1000°C tornam as armadilhas eletrônicas mais

estáveis, à temperatura ambiente. Nas referências pesquisadas, não foram apresentados os resultados da permanência do elétron na armadilha, à temperatura ambiente.

4.3 AMOSTRAS SENSIBILIZADAS POR ALTAS DOSES

Como visto nas seções anteriores, os procedimentos de sensibilização por irradiação com altas doses e pelo efeito combinado (tratamento térmico e irradiação) alteram significativamente a intensidade de emissão TL do pico que ocorre acima de 250°C. Observou-se também que o procedimento de tratamento térmico não causou a sensibilização da região de interesse dosimétrico. Desta forma, nesta e na próxima seção serão apresentados e discutidos os resultados da resposta TL vs. dose-teste para as amostras sensibilizadas por altas doses e pelo efeito combinado. Paralelamente, serão apresentados e discutidos os espectros de absorção ultravioleta-visível (UV-VIS), as medidas da densidade ótica e os espectros de absorção no infravermelho (IV).

4.3.1 Curvas resposta TL vs. dose

A Figura 35 apresenta curvas resposta TL vs. dose (curvas de calibração) para o lote 1, sensibilizado com doses de radiação gradativas. Percebe-se que as barras de erro, relacionadas aos desvios padrão das respostas TL médias, aumentam em função da dose-teste. O aumento do desvio padrão ocorre porque com o aumento da dose-teste a diferença entre as sensibilidades das amostras torna-se mais evidentes. A faixa de resposta TL de 0,1 a 1 mGy é explicitada nas curvas de calibração e mostra que, mesmo para esta faixa de dose, a resposta TL é linear. As curvas de calibração do lote 5, que também foi sensibilizado por alta dose, mas em maiores intervalos de dose que o lote 1, apresentou curvas de calibração semelhantes às apresentadas na Figura 35.

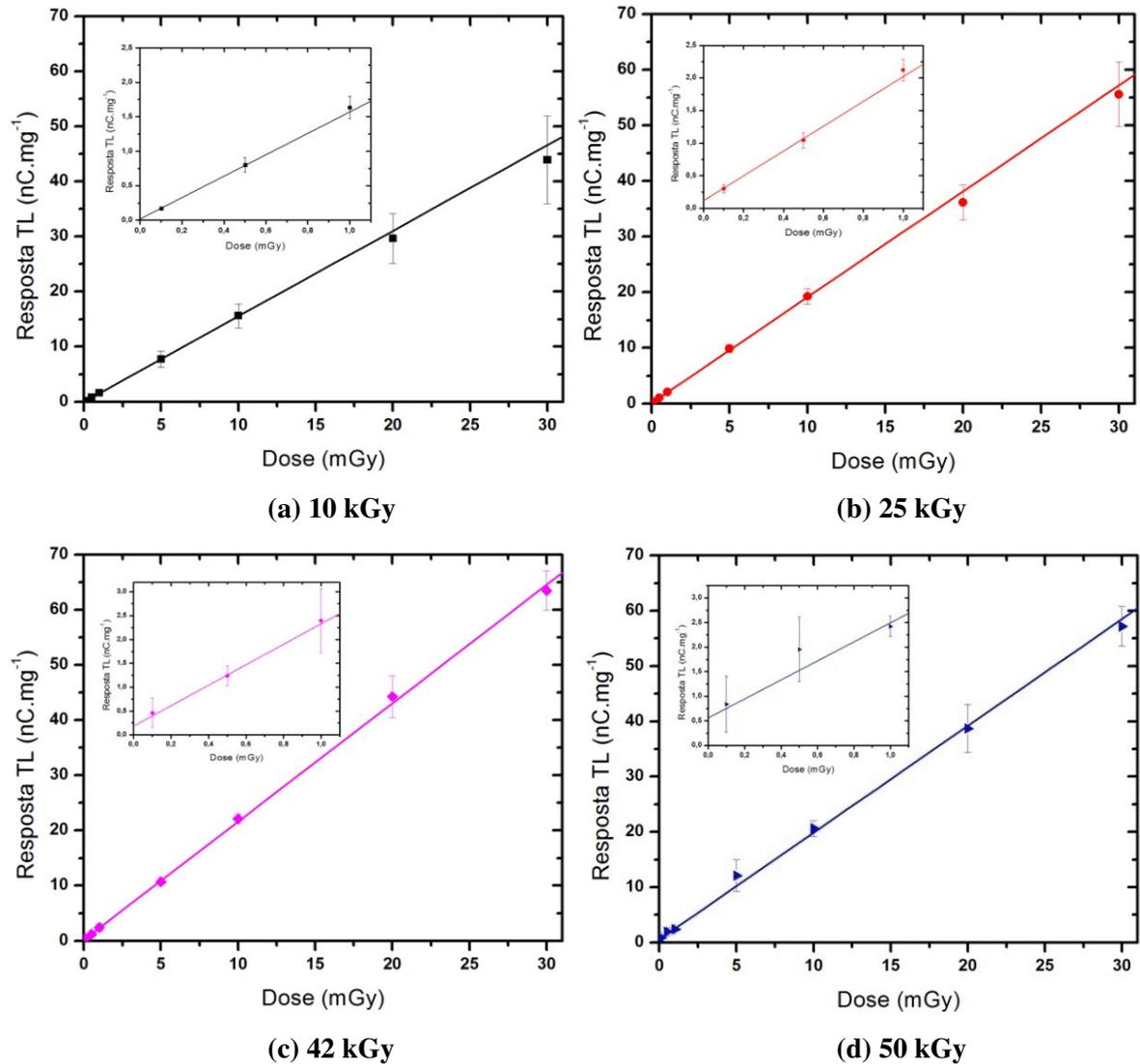


Figura 35: Curvas de calibração (resposta TL vs. dose) para diferentes doses acumuladas.

A Tabela 5 apresenta os coeficientes angulares (sensibilidade TL) e os coeficientes de correlação linear de todas as curvas de calibração dos lotes 1 e 5. Dos resultados obtidos com o lote 1, pode-se afirmar que a sensibilidade TL aumenta até uma dose acumulada de 15 kGy. Para doses acima de 15 kGy a sensibilidade TL se mantém praticamente constante, não fosse na dose acumulada de 42 kGy, em que observa-se uma sensibilidade mais alta. Com a finalidade de comprovar se está ocorrendo a estabilização da sensibilidade TL, outras medidas foram realizadas nas doses acumuladas de 35 kGy, 42 kGy e 50 kGy. Estas medidas utilizaram a região de leitura entre 160°C e 350°C em 25 s, e por isso se apresentam ligeiramente maiores. Destes resultados pode-se afirmar que um artefato de medida influenciou na resposta a 42 kGy (na condição a 320°C em 20 s), e com isso, podemos concluir que a sensibilidade TL praticamente se estabiliza a partir de 15 kGy. Medidas

adicionais são necessárias para indicar o comportamento da sensibilidade TL acima de 50 kGy.

O coeficiente de correlação linear (R^2) apresentado na Tabela 5 indica o quanto a resposta TL em função da dose tem um comportamento linear, no intervalo de dose-teste de 0,1 a 30 mGy. Apenas a curva obtida com 2 kGy apresenta $R^2 < 0,99$, que sugere um estado em que os centros responsáveis pela emissão TL ainda não se apresentam em quantidade que resulte numa resposta TL estável. Esta falta de estabilidade resulta numa resposta TL dispersa (alto desvio padrão entre as leituras) e não linear.

Tabela 5: Coeficientes das curvas TL vs. dose dos lotes sensibilizados com altas doses

Dose acumulada (kGy)	Lote 1			Lote 5	
	α (nC.mg ⁻¹ .mGy ⁻¹)	R^2		α (nC.mg ⁻¹ .mGy ⁻¹)	R^2
2	n.d.	n.d.		0,117	0,981
5	1,004	0,999		n.d.	n.d.
10	1,467	0,999		n.d.	n.d.
15	1,835	0,999		n.d.	n.d.
20	1,810	0,999		n.d.	n.d.
25	1,832	0,999		2,008	0,998
30	1,805	0,999		n.d.	n.d.
35	1,826	2,221*	0,996	0,998*	n.d.
42	2,133	2,227*	0,999	0,999*	n.d.
50	1,875	2,299*	0,999	0,999*	1,934

α : coeficiente angular ou sensibilidade TL

R^2 : coeficiente de correlação linear

* leituras obtidas entre 160°C e 350°C

n.d.: não determinado

Dos resultados obtidos com as amostras do lote 5, pode-se observar que a sensibilidade TL é pouco maior que a sensibilidade TL do lote 1, tanto na dose acumulada de 25 kGy quanto na dose acumulada de 50 kGy. A diferença na sensibilidade entre as amostras irradiadas gradativamente (lote 1) e irradiadas em intervalos mais amplos (lote 5), pode estar relacionada a um (ou alguns) dos fatores: (a) amostras diferentes apresentam capacidades de sensibilizações diferentes, certamente devido à quantidade de impurezas, ou centros de luminescência, (b) doses administradas em amplos intervalos de dose promovem maior sensibilização que doses administradas gradativamente e/ou ainda (c) grande quantidade de

tratamentos a 400°C por 1h estão diminuindo a sensibilidade TL, isto porque, após cada administração de alta dose, três tratamentos a 400°C por 1h são realizados. Apesar de nenhum dos fatores poderem ser descartados, as alterações na sensibilidade TL apresentadas devem-se certamente a quantidade de impurezas em cada lote de amostra.

A sensibilização por altas doses para temperaturas acima de 200°C é relatada na literatura (BAILIFF; HASKELL, 1983; HASKELL et al., 1985 apud BENNY; BHATT, 1997). Tais trabalhos relatam a sensibilização de um pico centrado a 220°C de amostras de grãos de quartzo extraídos de areia, e utilizam doses de sensibilização inferiores a 5 kGy, enquanto este trabalho chega à dose acumulada de 50 kGy. Além disso, os principais objetivos, dos trabalhos citados, eram o desenvolvimento da técnica de datação e dosimetria retrospectiva utilizando o fenômeno da pré-dose no pico centrado a 220°C, enquanto um dos objetivos desse trabalho é viabilizar a utilização do quartzo natural para dosimetria TL de baixas doses. Posteriormente, Sawakuchi e Okuno (2004) realizam estudo da resposta TL na faixa de dose de 1 a 1000 kGy, e relatam o aumento da intensidade de picos acima de 200°C; entretanto, o trabalho se restringe ao estudo do mecanismo de criação e destruição de defeitos. Recentemente, Khoury et al. (2007) em trabalho que chega a uma dose acumulada de 350 kGy, apresentam que a sensibilidade TL aumenta até cerca de 50 kGy. Neste artigo são obtidas curvas da resposta TL vs. dose para cada sensibilização por altas doses, entretanto, poucas medidas foram realizadas no intervalo que antecede a doses acumuladas de 50 kGy.

O presente trabalho detalha a sensibilidade TL para doses acumuladas de até 50 kGy. Dos resultados obtidos com as curvas da resposta TL vs. dose, pode-se afirmar que o desvio padrão entre as leituras de cada amostra é considerável nas sensibilizações por altas doses, mas a resposta TL é linear para a faixa de dose estudada.

4.3.2 Espectros de absorção no ultravioleta e no infravermelho

- Espectros de absorção no ultravioleta visível (UV-VIS)

As amostras retangulares 1 e 2 foram destinadas para obtenção dos espectros de absorção no ultravioleta visível (UV-VIS) e para as medidas da densidade ótica. Como descrito na metodologia, a amostra 1 acompanhou as amostras circulares nos três tratamentos térmicos que seguiram a sensibilização, enquanto a amostra 2 apenas recebe as altas doses. Os três tratamentos térmicos são suficientes para que os centros $[AlO_4]^\circ$, em grande parte, sejam

destruídos, impossibilitando de quantificá-lo por medidas do espectros de absorção no UV-VIS, ou seja, os espectros retornam a uma condição bem próxima da condição inicial. Com a diminuição dos centros $[\text{AlO}_4]^\circ$ ocorre o clareamento das amostras e as medidas de densidade ótica se assemelham às medidas da condição inicial. Portanto, serão apresentados apenas os resultados dos espectros de absorção no UV-VIS e das densidades óticas obtidos com a amostra retangular 2, que não recebeu nenhum tratamento térmico posterior às altas doses. O fato do espectro no UV-VIS não apresentar banda a 470 nm após os tratamentos térmicos não implica que não existem centros $[\text{AlO}_4]^\circ$, e sim que esta técnica não é sensível o suficiente para detectá-los, em pequenas concentrações.

A Figura 36 apresenta os espectros no UV-VIS para diferentes doses de radiação gama. Observa-se que a absorção entre 400 nm e 500 nm aumenta em função da dose acumulada, e que a partir de 15 kGy uma banda a 470 nm se torna evidente. Koumvakalis (1980) utilizando espectroscopia no UV-VIS e espectroscopia RPE (ressonância paramagnética eletrônica) confirmou que a banda entre 400 nm e 500 nm está relacionada à concentração dos centros $[\text{AlO}_4]^\circ$ formados após a irradiação. Uma banda a aproximadamente 370 nm cresce em função da dose e se torna mais evidente a partir de 10 kGy. Para a dose acumulada de 35 kGy, percebe-se que a ~370 nm uma região de descontinuidade é observada. Esta descontinuidade não é observada na literatura e provavelmente está relacionada a uma instabilidade do equipamento durante a medida. É importante ressaltar que essa descontinuidade não interfere na absorção a 470 nm, a qual está associada à concentração do defeito $[\text{AlO}_4]^\circ$ e que será utilizada neste trabalho. Duas outras bandas são observadas para doses de 5 kGy a 270 nm e a 206 nm. Esta última banda aumenta muito em função da dose e desloca-se para menores energias, sobrepondo a banda a 270 nm. O deslocamento desta banda está associado à transferência de elétrons para a banda de condução ou pode ser devida à transferência de carga do “ambiente” dos oxigênios para o “ambiente” dos íons Si^{4+} (PUTNIS, 1992).

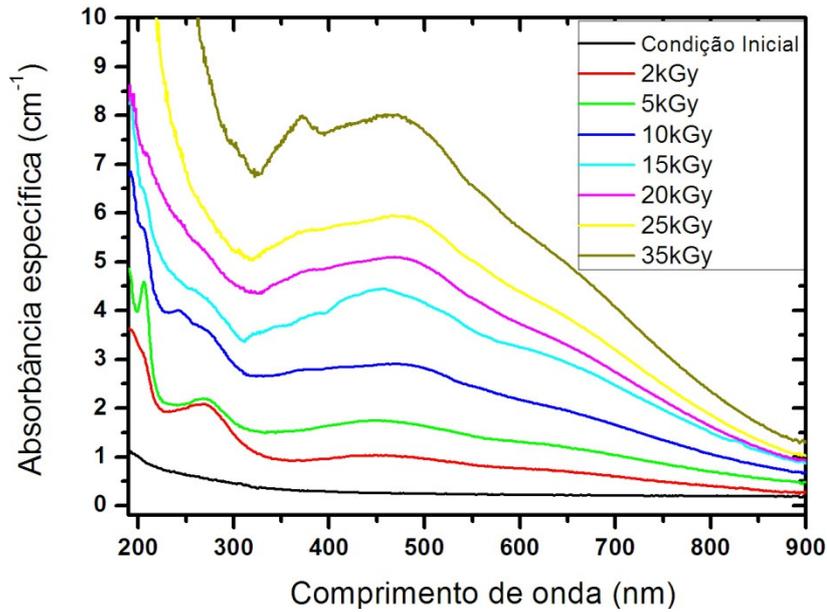


Figura 36: Espectros de absorção no UV-VIS para diferentes doses acumuladas.

A Tabela 6 apresenta a absorção específica líquida a 470 nm ($\alpha_{(470 \text{ nm})}$) do espectro UV-VIS e densidade ótica (D.O.) da amostra, com a dose acumulada. Os valores da absorção a 470 nm foram subtraídos da absorção a 470 nm na condição inicial e divididos pela espessura da amostra. A densidade ótica foi obtida subtraindo o valor da densidade ótica após a dose da densidade ótica na condição inicial.

Tabela 6: Absorção específica líquida da banda a 470 nm ($\alpha_{(470 \text{ nm})}$) e densidade ótica da amostra irradiada com altas doses.

Dose acumulada (kGy)	$\alpha_{(470 \text{ nm})}$	D.O.
2	1,020	0,08
5	1,713	0,22
10	2,899	0,33
15	4,402	0,42
20	5,095	0,54
25	5,945	0,61
35	8,015	0,73
50	n.d.	0,80

n.d.: não determinado, devido a impossibilidade de utilização do equipamento.

A Figura 37 apresenta a variação de $\alpha_{(470 \text{ nm})}$ e da densidade ótica da amostra, em função da dose acumulada. Percebe-se que a absorção ótica e a densidade ótica crescem

similarmente com o aumento da dose acumulada. Desta forma, a partir deste momento serão consideradas apenas a absorção específica líquida a 470 nm para a discussão dos resultados.

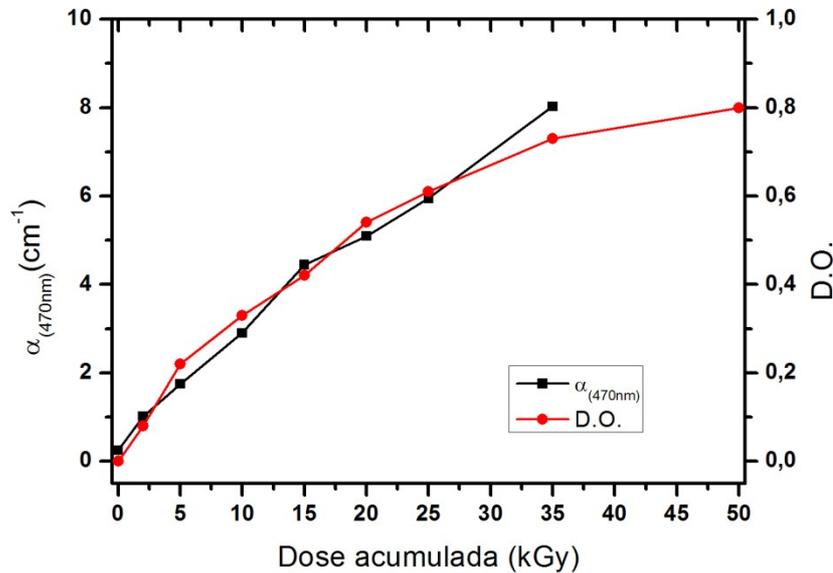


Figura 37: Variação da absorção a 470 nm e da densidade óptica, em função da dose acumulada.

Relacionando os dados da espectroscopia no UV-VIS com as curvas resposta TL vs. dose, percebe-se que para determinada faixa de dose acumulada tanto a concentração do centro $[\text{AlO}_4]^\circ$ quanto a sensibilidade TL (coeficientes angulares das curvas resposta TL vs. dose) crescem. A Figura 38 apresenta a correlação entre os $\alpha_{(470\text{ nm})}$ e as sensibilidades TL. Percebe-se que para doses acima de 15 kGy a sensibilidade TL se estabiliza, enquanto o $\alpha_{(470\text{ nm})}$ mostra-se crescente para doses acumuladas superiores a 15 kGy. Na Figura 38, a sensibilidade TL para a condição de leitura de 160 a 320°C está representada de preto (1ª condição) e a condição de leitura de 160 a 350°C está representada de azul (2ª condição).

Como os centros $[\text{AlO}_4]^\circ$ são reconhecidos como centros de recombinação responsáveis pela emissão TL acima de 200°C no quartzo (HALLIBURTON, 1985), afirmar-se que a estabilização da sensibilidade TL para doses acumuladas acima de 15 kGy pode estar relacionada a: (a) saturação das armadilhas eletrônicas responsáveis pela emissão do pico a 285°C e/ou (b) aumento na concentração de armadilhas competidoras.

Três tratamentos a 500°C por 1h foram realizados com as amostras do lote 1, quando estas estavam com dose acumulada de 50 kGy. Estes tratamentos tiveram a finalidade de esvaziar armadilhas eletrônicas mais profundas, que poderiam estar competindo com as armadilhas eletrônicas responsáveis pela emissão a 285°C. Observou-se que a resposta TL diminuiu cerca de 20% após os três tratamentos a 500°C. Estes resultados indicam que uma

das causas de ter ocorrido a sensibilização foi a saturação de armadilhas competidoras. Portadores de carga aprisionados em tais armadilhas competidoras não são liberados com tratamentos a 400°C.

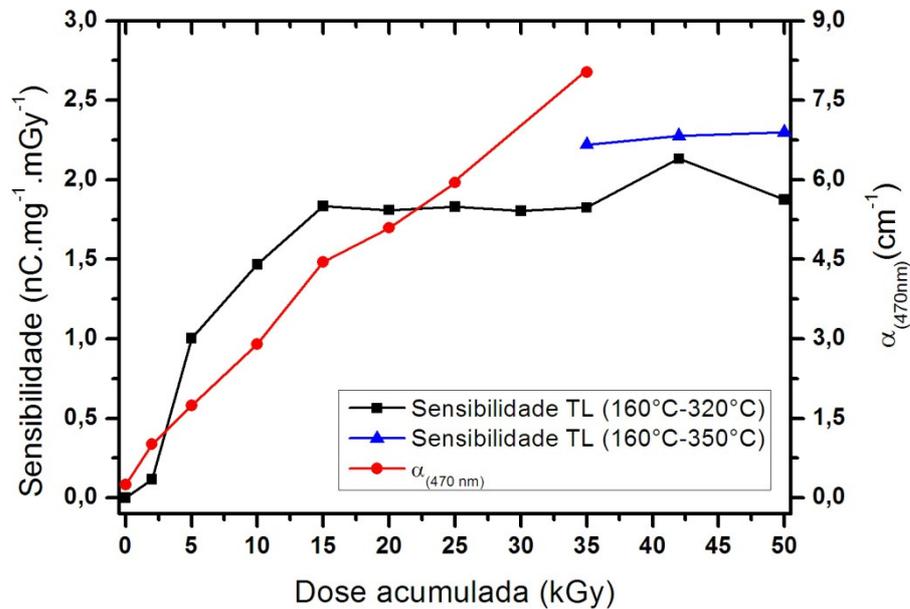


Figura 38: Variação do coeficiente de absorção a 470 nm e do coeficiente angular da resposta TL em função da dose acumulada.

- Espectros de absorção no infravermelho (IV)

A Figura 39 apresenta os espectros de absorção no infravermelho (IV) da amostra retangular 2 que acompanhou o lote 1 apenas na irradiação com altas doses. Analisando os espectros apresentados na Figura 39, não se consegue perceber grandes variações na maioria das bandas da condição inicial para a condição de irradiado com altas doses. Entretanto, é notável que com o aumento da dose acumulada, o centro Li-OH (banda a 3484 cm^{-1}) diminui, até o seu desaparecimento.

A Figura 40 relaciona os coeficientes de absorção decimal, calculados a partir da equação (32), com a dose acumulada. Como pode ser observado, a banda a 3200 cm^{-1} (associada às vibrações Si-O) se apresenta praticamente constante para o intervalo de dose aplicado, assim como a banda a 3380 cm^{-1} (associada ao defeito $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^\circ$). A banda a 3200 cm^{-1} ajuda a indicar a variabilidade relacionada à medida, visto que esta banda está associada às ligações Si – O.

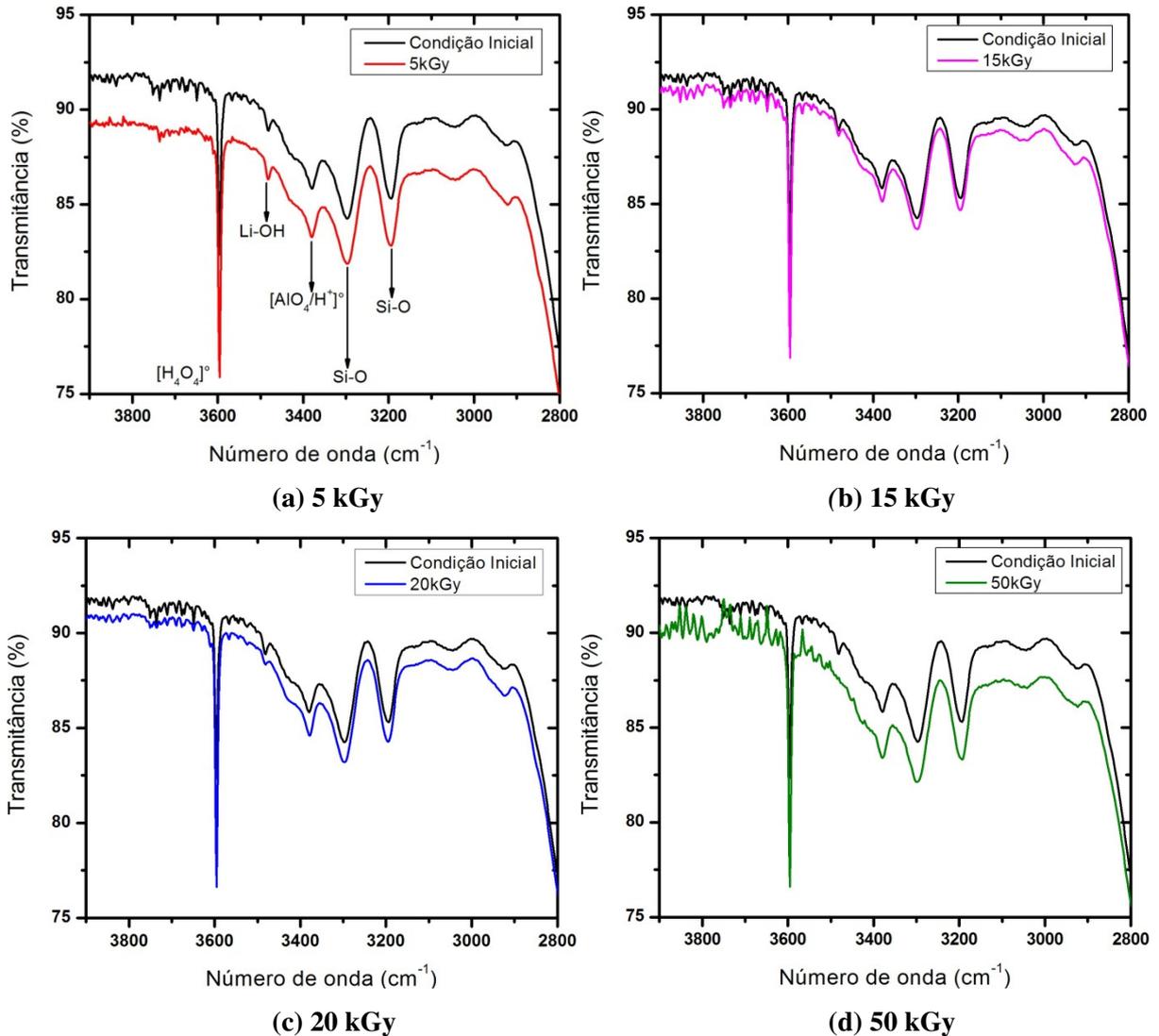


Figura 39: Espectros de absorção IV para diferentes doses acumuladas

De acordo com a Figura 40, a banda a 3595 cm^{-1} (associada ao defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$) é fortemente influenciada com a dose acumulada da condição inicial até 10 kGy. Da condição inicial para 5 kGy o coeficiente de absorção decimal do defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$ aumenta aproximadamente 10 cm^{-1} , sendo este é o maior aumento sofrido por essa banda. Um aumento menos acentuado no α_{3595} ocorre de 5 kGy para 10 kGy. A partir de 10 kGy este coeficiente tem uma pequena diminuição.

A banda a 3484 cm^{-1} (associada ao defeito Li-OH) se mantém praticamente constante da condição inicial até a condição em que está com uma dose acumulada de 10 kGy. De 10 a 20 kGy, o coeficiente de absorção desta banda diminui, chegando a um coeficiente de absorção bem próximo de zero, que se mantém para as demais doses acumuladas. Observa-se que a banda a 3484 cm^{-1} deixa de existir para doses acima de 20 kGy. A diminuição na

concentração do centro Li-OH, promovida pela radiação, é relatada na literatura (HALLIBURTON, 1985; BAHADUR, 1989).

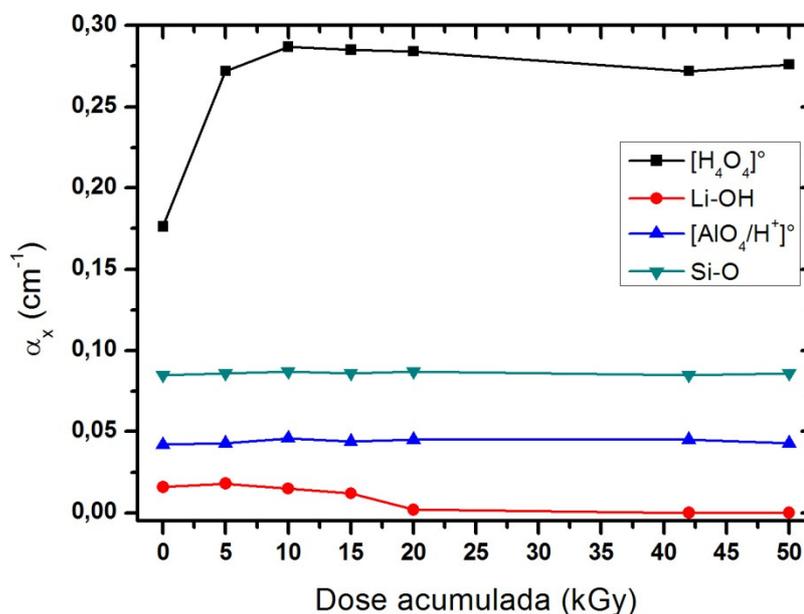


Figura 40: Variação dos coeficientes de absorção decimal das bandas de IV em função da dose acumulada.

A amostra 1, que recebeu três tratamentos térmicos padrão (a 400°C por 1h) após cada alta dose administrada, assim como as amostras circulares, tiveram seus espectros de absorção no UV-VIS obtidos. Entretanto, os espectros mostraram-se similares aos obtidos na condição inicial e invariantes com a dose acumulada, impossibilitando a análise do centro $[AlO_4]^\circ$. Desta forma, apenas os centros detectados por espectroscopia no IV foram analisados, para a amostra retangular 1.

Para a condição de dose acumulada de 50 kGy a amostra retangular 1 tinha recebido 9 procedimentos de irradiação com alta dose, ou seja, 27 tratamentos térmicos padrão. Os efeitos dos tratamentos térmicos padrão podem ser observados na Figura 41. Observa-se que a região entre 3500 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} é afetada pelos tratamentos térmicos, visto que não se observa diminuição na transmitância desta região, em amostras que foram apenas irradiadas (Figura 39). Esta diminuição na transmitância está associada à perda de elasticidade entre os grupos vibracionais envolvidos. Uma consequência da diminuição da transmitância entre 3500 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} é a degeneração da banda a 3380 cm^{-1} , que está associada ao defeito $[AlO_4/H^+]^\circ$.

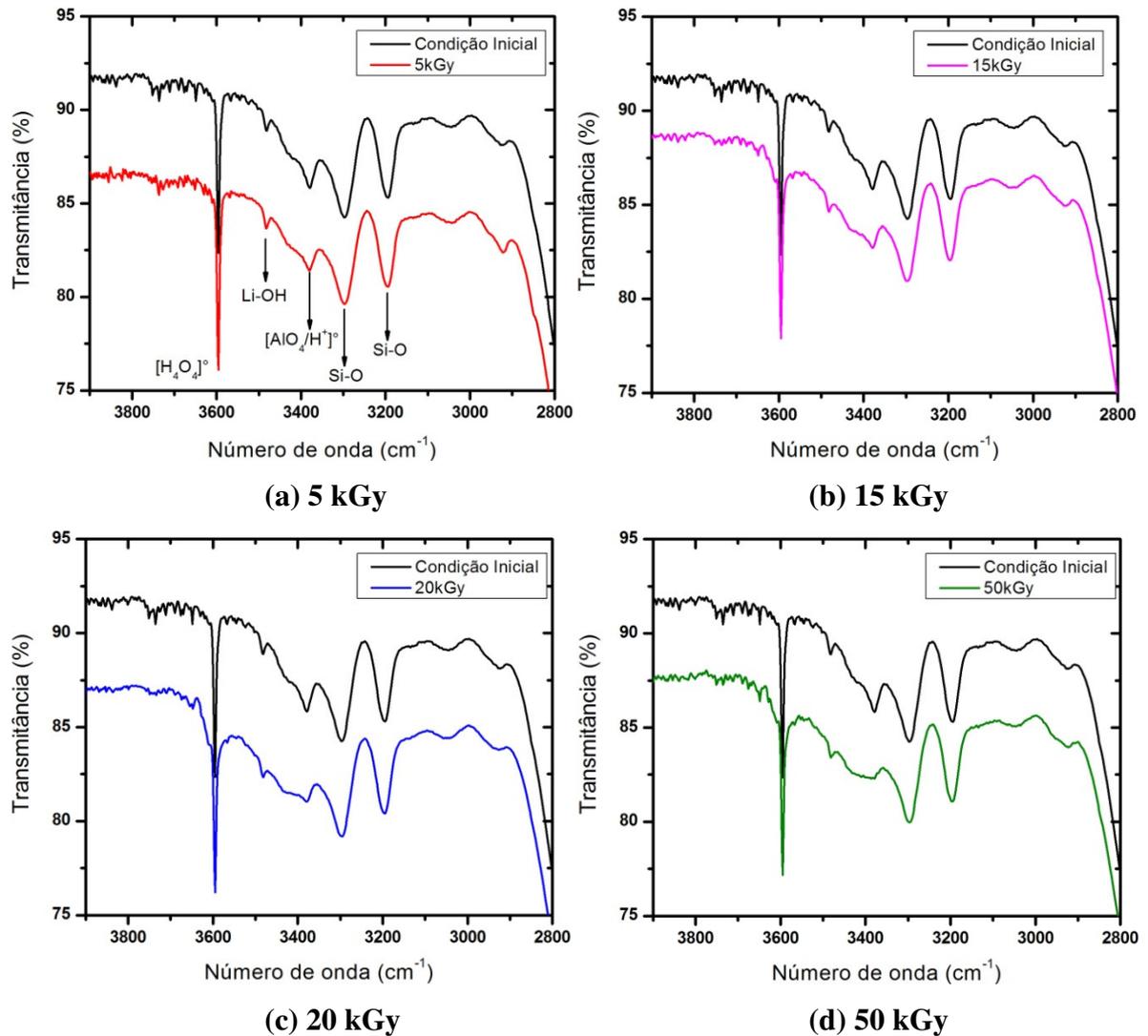


Figura 41: Espectros de absorção no IV para amostras submetidas a doses acumuladas seguidas de tratamentos térmicos, a 400°C.

A análise quantitativa dos espectros de absorção no IV apresentados na Figura 41 utilizou o coeficiente de absorção decimal, calculado usando a equação (32). A Figura 42 relaciona os coeficientes de absorção decimal com a dose acumulada. A banda a 3200 cm^{-1} (associada às vibrações Si-O) se apresenta praticamente constante para o intervalo de dose aplicado e tratamentos térmicos realizados. Comportamento semelhante é observado para a banda a 3595 cm^{-1} (que está associada ao defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$).

Da condição inicial para a dose acumulada de 5 kGy um aumento no coeficiente de absorção decimal no centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$ é observado. De 5 kGy para 10 kGy, o coeficiente de absorção decimal diminuiu e volta a subir, de forma suave, para doses de 15 para 20 kGy. Da dose acumulada de 20 kGy para a dose de 42 kGy, o coeficiente de absorção decimal é diminuído, e de 42 kGy para 50 kGy o coeficiente de absorção decimal volta a subir.

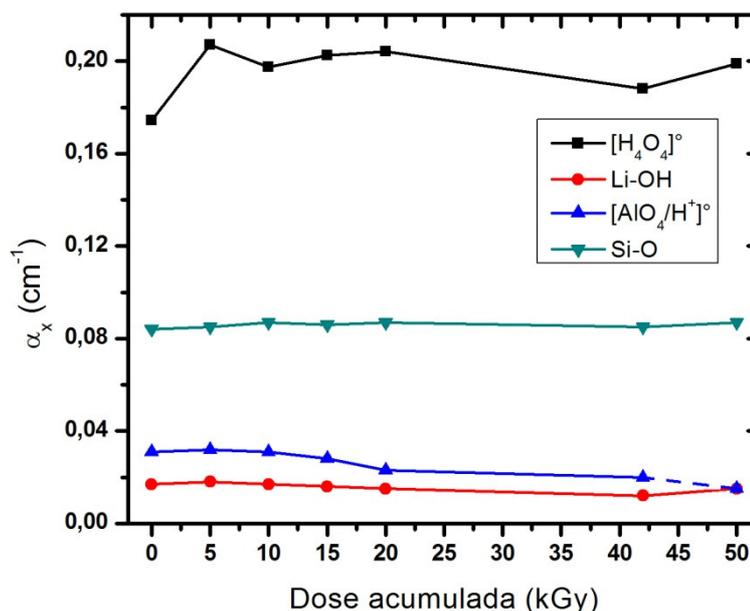


Figura 42: Variação do coeficiente de absorção decimal relativo com a dose acumulada seguidas de tratamentos térmicos a 400°C.

Da condição inicial até 10 kGy, o coeficiente de absorção decimal no centro $[AlO_4/H^+]^{\circ}$ é praticamente constante. Nos intervalos de dose entre 10 kGy e 20 kGy, o coeficiente de absorção é lentamente diminuído. Para doses acumuladas mais altas, o coeficiente se mantém praticamente constante, com uma diminuição para doses de 42 kGy a 50 kGy. Como mencionado anteriormente, a diminuição da transmitância entre 3500 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} degenera a banda a 3380 cm^{-1} , que não pode ser observada claramente. Conseqüentemente, o coeficiente de absorção decimal relativo não pode medir o centro $[AlO_4/H^+]^{\circ}$ com precisão, e por esse motivo não foi representado por linha e sim pontilhado.

A Figura 43 correlaciona as sensibilidades TL (na condição de 160°C a 320°C e na condição de 160°C a 350°C) e o coeficiente de absorção a 3484 cm^{-1} (das amostras retangulares 1 e 2) em função da dose acumulada. Para a amostra retangular 1, percebe-se que o coeficiente de absorção é praticamente constante para doses acumuladas de até 10 kGy, enquanto a sensibilidade TL cresce rapidamente. De 10 kGy para 15 kGy a sensibilidade TL continua crescendo, mas a concentração do centro Li-OH diminui. A partir de 15 kGy a sensibilidade TL praticamente se estabiliza, enquanto a concentração do centro Li-OH continua a diminuir de 20 kGy a 42kGy e tem um aumento de 42 kGy a 50 kGy.

Relacionando os coeficientes de absorção das amostras retangulares 1 e 2, observa-se que os três tratamentos térmicos reconstituem o defeito Li-OH, ou seja, a irradiação

dissocia o Li do centro Li-OH mas tratamentos térmicos padrão posteriores fazem com que o Li se difunda pela rede e reconstitua o defeito Li-OH. Esta reconstituição ocorre quase que por completo para doses acumuladas de até ~15 kGy, a partir de onde a reconstituição do defeito Li-OH passa a ser menor, ou seja, para doses acumuladas acima de 15 kGy a concentração de defeito Li-OH é diminuída, quando comparada à condição inicial, mesmo realizando tratamentos térmicos padrão.

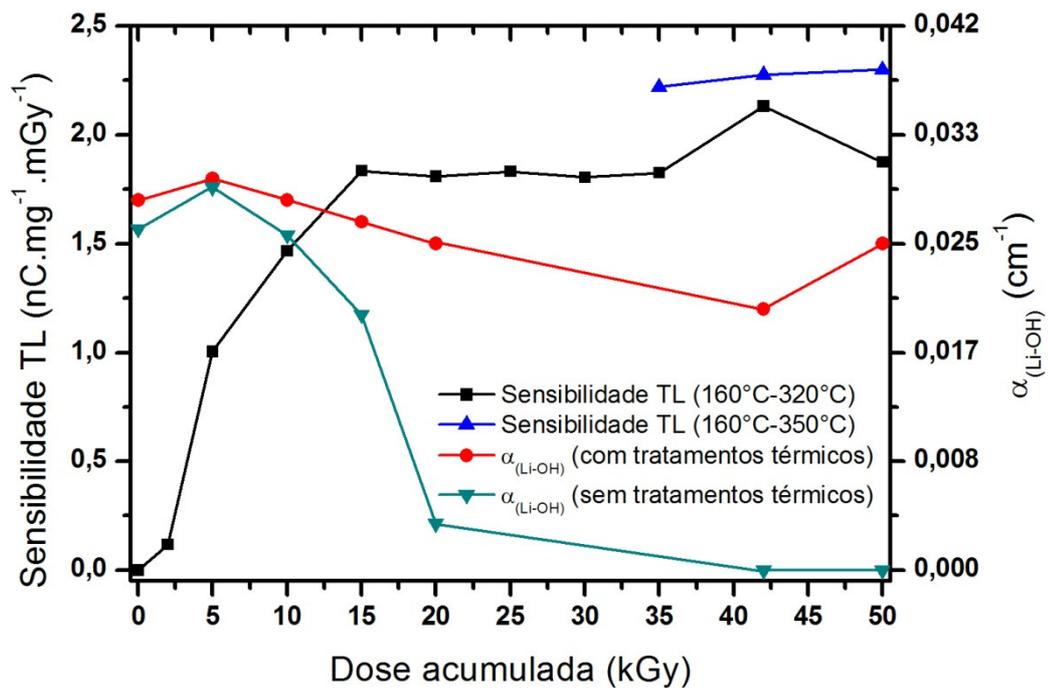


Figura 43: Correlação entre a sensibilidade TL e a absorção a 3484 cm^{-1} , em função da dose acumulada e de tratamentos térmicos padrão.

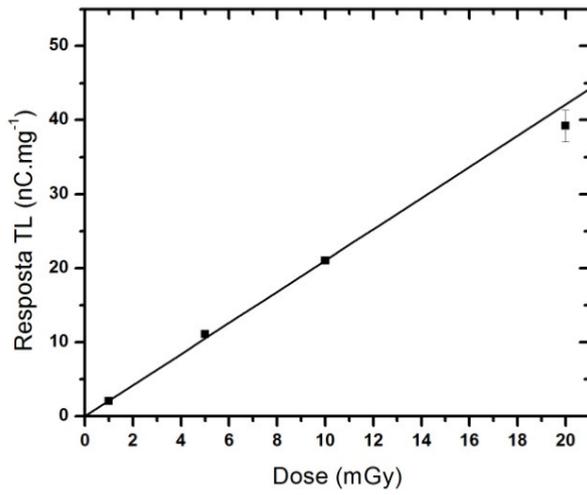
O destino do íon Li^+ dissociado não é conhecido, mas esse deve estar se associando a outro centro. Como o íon Li^+ é um positivo, este (ou sua associação com outro centro) é uma potencial armadilha de elétrons. O íon Li^+ já foi anteriormente associado às armadilhas eletrônicas (WILSON et al., 1986), entretanto o centro formado é instável à temperatura ambiente. Outros íons Li^+ podem estar sendo dissociados do centro $[\text{AlO}_4/\text{Li}^+]^\circ$, visto que seu principal precursor, o centro $[\text{AlO}_4]^\circ$, está aumentando. Desta forma, a irradiação da amostra cria centros de recombinação $[\text{AlO}_4]^\circ$ e pode criar armadilhas eletrônicas associadas ao íon Li^+ dos centros Li-OH e $[\text{AlO}_4/\text{Li}^+]^\circ$. Sendo assim, para doses acima de 15 kGy tanto os centros de recombinação quanto as possíveis armadilhas eletrônicas associadas ao íon Li^+ estão sendo criados, entretanto, a sensibilidade TL se estabiliza.

Contudo, sugere-se que as armadilhas eletrônicas associadas ao íon Li^+ estejam competindo com as armadilhas responsáveis pela emissão do pico a $\sim 300^\circ\text{C}$. Desta forma, se a estabilização da sensibilidade TL está relacionada ao aumento na concentração de armadilhas competidoras, estas armadilhas podem estar relacionadas ao íon Li^+ .

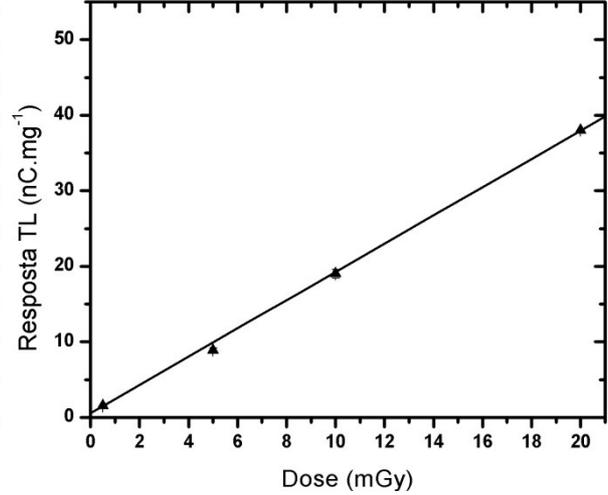
4.4 AMOSTRAS SENSIBILIZADAS PELO EFEITO COMBINADO

4.4.1 Curvas resposta TL vs. dose

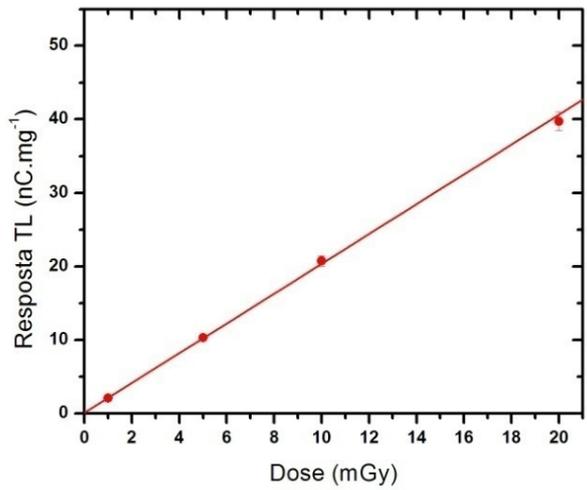
Como apresentado na seção 4.1, as curvas de emissão TL para as amostras tratadas termicamente e irradiadas com altas doses sensibilizaram um pico que estava centrado a temperaturas mais altas que nas amostras apenas irradiadas com altas doses. Desta forma, a resposta TL, a qual corresponde à intensidade da segunda região de leitura (de 160 a 320°C), não contabiliza por completo a intensidade do segundo pico. Por esse motivo, para obter as curvas resposta TL vs. dose para as amostras sensibilizadas pelo efeito combinado, a região de leitura estabelecida foi de 160 a 350°C . Com a finalidade de comparar os resultados pelo procedimento de sensibilização por alta dose com o efeito combinado, as curvas resposta TL vs. dose foram obtidas na região entre 160 e 350°C , com amostras do lote 5, que foram sensibilizadas apenas por altas doses. A Figura 44 apresenta as curvas resposta TL vs. dose utilizando esta região, com dose-teste de $0,5$ a 20 mGy. Observa-se que as dispersões para os lotes 2 e 3 (inicialmente tratadas com 500°C e 800°C , respectivamente) foram pequenas quando comparadas com as dispersões do lote 4 (inicialmente tratado com 1000°C). Uma justificativa para a alta dispersão observada pelo lote 4 é que este lote apresentava um número de amostras menor (apenas 3 amostras) e uma destas amostras apresentava resposta TL mais intensa que as outras. Portanto, é necessário um estudo com uma maior amostragem para analisar estas dispersões.



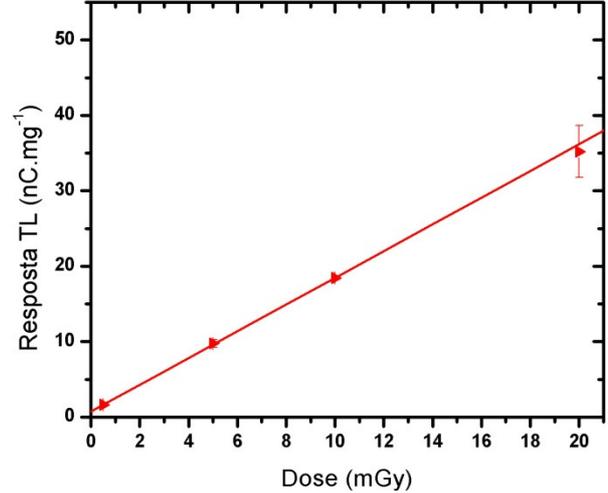
(a) 500°C + 25 kGy



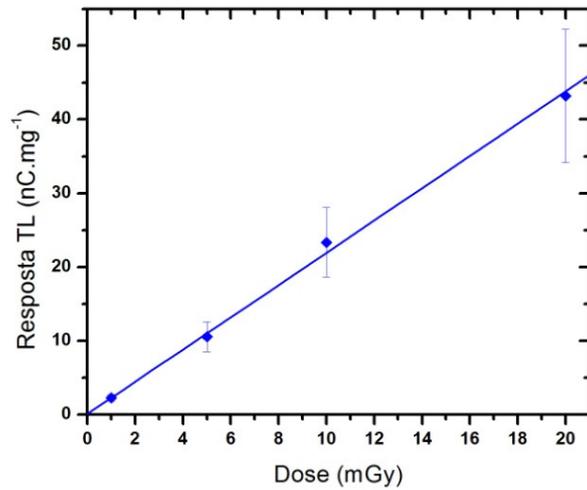
(b) 500°C + 50 kGy



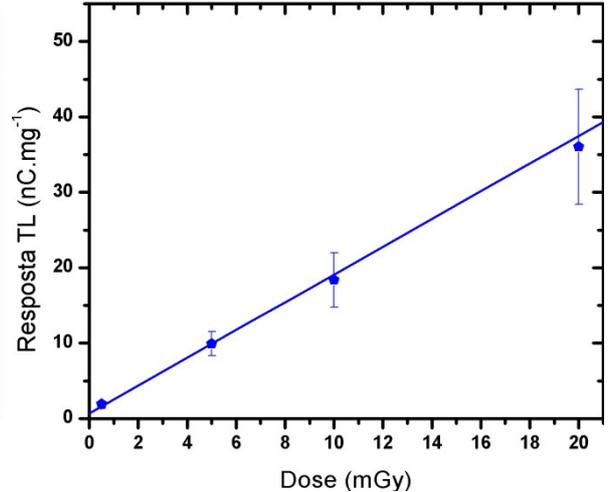
(c) 800°C + 25 kGy



(d) 800°C + 50 kGy



(e) 1000°C + 25 kGy



(f) 1000°C + 50 kGy

Figura 44: Curvas de calibração (resposta TL vs. dose) para diferentes efeitos combinados.

A Tabela 7 apresenta os coeficientes angulares e os coeficientes de correlação linear das curvas resposta TL vs. dose, para as sensibilizações pelos efeitos combinados e por altas doses do lote 5. Observa-se que de modo geral as sensibilizações que envolvem dose de 25 kGy resultam em sensibilidades ligeiramente maiores que as que envolvem dose de 50 kGy. O procedimento de sensibilização que fornece um maior coeficiente angular é o com tratamento a 1000°C seguido de dose de 25 kGy. O coeficiente de correlação linear apresentado na Tabela 7 indica que a resposta TL em função da dose tem um comportamento próximo do linear no intervalo de dose-teste de 0,5 a 20 mGy. Apenas os procedimentos de sensibilização a 500°C e 1000°C, seguidos de 25 kGy, resultaram em coeficientes de correlação linear inferiores a 0,999.

Tabela 7: Coeficientes angulares das curvas TL vs. dose para sensibilizados pelo efeito combinado e altas doses.

Tratamento	Dose	α	R^2
–		2,080	0,999
500°C	25 kGy	2,108	0,997
800°C		2,028	0,999
1000°C		2,187	0,997
–		1,971	0,999
500°C	50 kGy	1,871	0,999
800°C		1,770	0,999
1000°C		1,758	0,999

α : coeficiente angular ou sensibilidade TL, dado em nC.mg⁻¹.mGy⁻¹

R^2 : coeficiente de correlação linear

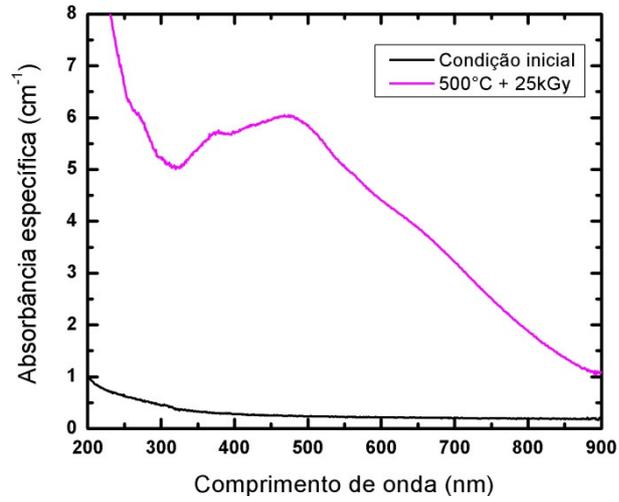
Dos resultados obtidos, pode-se afirmar que não existe uma diferença significativa na intensidade da resposta TL entre os procedimentos de sensibilização por altas doses e pelo efeito combinado, que envolve tratamentos a 500°C e a 800°C. Entretanto, a sensibilização pelo efeito combinado que envolve tratamento a 1000°C seguido de dose de 25 kGy, apresenta a maior sensibilidade TL. Este procedimento, como discutido na seção 4.2, apresenta as armadilhas eletrônicas mais estáveis, ou seja, que possuem o maior tempo de permanência (τ) à temperatura ambiente. Portanto, podemos sugerir que o procedimento de sensibilização mais adequado, para o material estudado, é pelo efeito combinado que envolve tratamento a 1000°C seguido de dose de 25 kGy.

4.4.2 Espectros de absorção no ultravioleta e no infravermelho

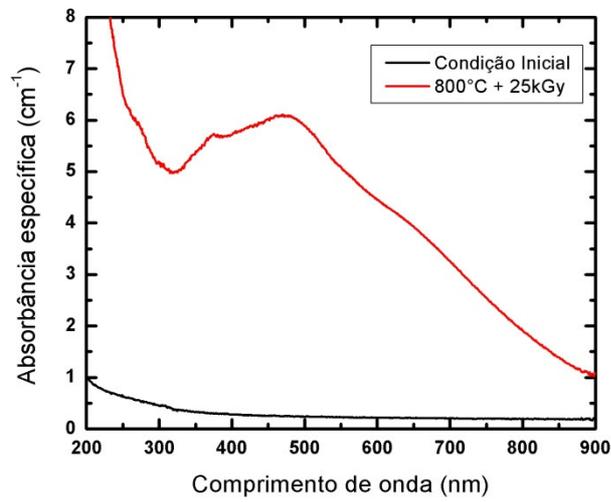
- Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS)

A Figura 45 apresenta os espectros no ultravioleta (UV-VIS) das amostras retangulares 3, 4 e 5 na condição inicial e sensibilizadas pelo efeito combinado, com dose de 25 kGy. Observa-se que a absorção entre 400 nm e 500 nm aumenta para todos os procedimentos de sensibilização pelos efeitos combinados, quando comparados à condição inicial, o que indica um aumento da concentração dos centros $[AlO_4]^\circ$, induzidos pela irradiação (KUMVAKALIS, 1980). Percebe-se que sensibilizações a 500°C e 800°C seguido de dose de 25 kGy apresentam espectros semelhantes. Para a amostra tratada com 1000°C a banda de absorção entre 400 nm e 500 nm, além de melhor definida é mais intensa que nos outros dois procedimentos e é deslocada para comprimentos de onda menores. A intensidade máxima da banda ocorre a 450 nm, para a sensibilização pelo efeito combinado com tratamento a 1000°C, enquanto que com tratamentos a 500°C e 800°C a intensidade máxima da banda ocorre a 470 nm. Uma banda é percebida a ~370 nm, assim como nas amostras apenas irradiadas por altas doses. A absorção a ~370 nm é observada na literatura (ITOH et al., 2005) e é atribuída a transições do centro $[AlO_4/H^+]^\circ$. Assim como apresentado na sensibilização por altas doses, os espectros no UV-VIS para as amostras sensibilizadas pelo efeito combinado apresentam uma banda que é percebida em parte para baixos comprimentos de onda. A banda mencionada desloca-se para maiores comprimentos de onda para tratamento térmico a 1000°C. Como discutido na seção 4.3.2 (Figura 36), a origem desta banda está associada a transições eletrônicas para a banda de condução ou pode ser devida à transferência de carga nos ambientes dos oxigênios para os ambientes dos íons Si^{4+} (PUTNIS, 1992).

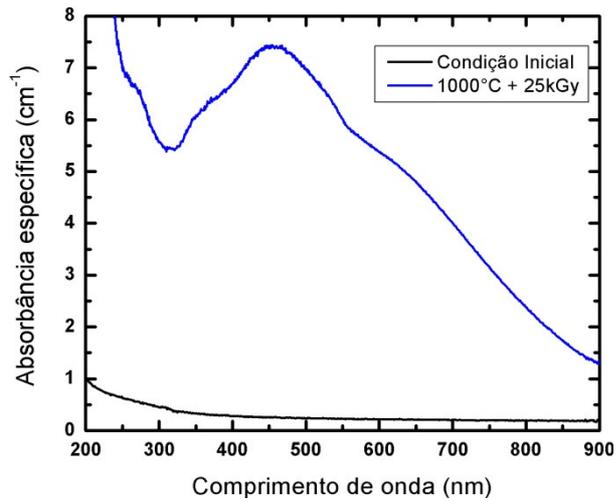
A Tabela 8 apresenta a absorção específica líquida da banda que ocorre a 470 nm ($\alpha_{(470\text{ nm})}$), para as amostras tratadas a 500°C e 800°C) e a 450 nm ($\alpha_{(450\text{ nm})}$), para as amostras tratadas a 1000°C) dos espectros de absorção no UV-VIS apresentado na Figura 45 e a densidade ótica, para os diferentes procedimentos de sensibilização pelo efeito combinado. Os valores da absorção foram subtraídos da absorção na condição inicial e divididos pela espessura da amostra, enquanto os valores da densidade ótica foram subtraídos da densidade ótica na condição inicial. Percebe-se que para doses de 25 kGy, o tratamento a 1000°C apresentou a maior absorção, enquanto os tratamentos a 500°C e 800°C apresentaram absorção a 470 nm bem próximas.



(a) 500°C + 25 kGy



(b) 800°C + 25 kGy



(c) 1000°C + 25 kGy

Figura 45: Espectros de absorção no UV-VIS após tratamentos térmicos e irradiação com alta dose.

Tabela 8: Absorção específica líquida da banda a 470 nm ($\alpha_{(470 \text{ nm})}$), a 450 nm ($\alpha_{(450 \text{ nm})}$)* e densidade ótica, nos efeitos combinados.

Tratamento	dose	$\alpha_{(470 \text{ nm})}$	D.O.
-		5,940	0,61
500°C	25 kGy	6,026	0,75
800°C		6,075	0,75
1000°C		7,403*	0,75
-		n.d.	0,81
500°C	50 kGy	n.d.	0,81
800°C		n.d.	0,81
1000°C		n.d.	0,85

n.d.: não determinado, devido a impossibilidade de utilização do equipamento.

Da Tabela 8, observa-se que a densidade ótica das amostras sensibilizadas pelo efeito combinado com 25 kGy, não apresenta diferença, enquanto a ($\alpha_{470 \text{ nm}}$) apresenta diferença, indicando que a densidade ótica possui menor sensibilidade que a espectroscopia no UV-VIS. Entretanto, para tratamento térmico seguidos de dose de 50 kGy, a densidade ótica do equipamento diferencia as amostras que foram tratadas a 500°C e 800°C das que foram tratadas a 1000°C, no processo de sensibilização pelo efeito combinado.

Comparando o espectro no UV-VIS das amostras apenas sensibilizadas por altas doses com os espectros das amostras sensibilizadas pelo efeito combinado, com 25 kGy, observa-se que enquanto a amostra sensibilizada apenas por alta dose apresenta $\alpha_{(470 \text{ nm})}$ igual a 5,945 as amostras sensibilizadas pelo efeito combinado tratadas a 500°C e 800°C apresentam $\alpha_{(470 \text{ nm})}$ maior que 6, e a amostra tratada a 1000°C apresenta $\alpha_{(450 \text{ nm})}$ maior que 7,4. Desta forma, pode-se afirmar que os tratamentos térmicos a 500°C e 800°C, na sensibilização pelo efeito combinado, não influenciam tanto na formação dos centros $[\text{AlO}_4]^\circ$, que são responsáveis pela absorção a 470 nm, enquanto que o tratamento a 1000°C além de deslocar a banda para intensidade máxima a 450 nm, faz com que esta banda aumente a intensidade consideravelmente, reafirmando que os tratamentos a 1000°C alteram a estrutura do material, de forma a ativar os centros de recombinação $[\text{AlO}_4]$. A ativação deste centro por tratamento térmico já foi observada por alguns autores no estudo da sensibilização do primeiro pico (BOTTER-JENSEN et al., 1995; HASHIMOTO et al., 1996).

- Espectros de absorção no infravermelho

A Figura 46 apresenta os espectros de absorção no infravermelho (IV) das amostras retangulares 3, 4 e 5, na condição inicial e sensibilizadas pelos efeitos combinados. De acordo com os espectros, uma notável redução no centro Li-OH (associado à banda a 3484 cm^{-1}) é percebida para tratamentos combinados.

Para quantificar o efeito da sensibilização pelos tratamentos combinados, foram calculados os coeficientes de absorção para as amostras 3, 4 e 5, que foram inicialmente tratadas termicamente (a 500°C , 800°C e 1000°C , respectivamente)⁴ e posteriormente foram irradiadas com altas doses. Os coeficientes de absorção para as amostras na condição inicial, tratadas termicamente e sensibilizadas pelos efeitos combinados, estão apresentados na Figura 47. Percebe-se que a banda a 3200 cm^{-1} (associada ao grupo vibracional Si-O) se mostra bastante linear tanto com os tratamentos térmicos quanto com as sensibilizações pelos efeitos combinados. Esta linearidade indica baixa variabilidade das medidas realizadas nas três amostras. Na Figura 47(a) o coeficiente de absorção do centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$ (associado à banda a 3595 cm^{-1}) aumenta muito para o tratamento térmico a 500°C e diminui quando administrada doses de 25 kGy e 50 kGy. Já nas Figura 47(b) e (c), o coeficiente de absorção do centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$ aumenta para os tratamentos a 800°C e 1000°C e se mantém praticamente constante para posteriores acréscimos de altas doses. Desta forma, o centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$ é influenciado por tratamentos térmicos, mas se mostra praticamente invariável com a administração de alta dose, o que está de acordo com a literatura (BAHADUR, 1989).

O centro Li-OH se mantém praticamente constante da condição inicial para um tratamento a 500°C e posteriores irradiações com altas doses fazem com que esse centro seja diminuído. O tratamento a 800°C implicou em uma diminuição do centro Li-OH, que continuou diminuindo para posteriores irradiações com altas doses chegando próximo de zero na condição de 800°C seguido de dose de 25kGy e se mantendo para a condição de 800°C seguido de dose de 50 kGy. Para o tratamento a 1000°C o centro Li-OH foi completamente dissociado e a administração posterior de altas doses não alterou nada o coeficiente de absorção. A dissociação do Li do centro Li-OH induzida pela radiação é observada na literatura (BAHADUR, 1989).

⁴ Os espectros de absorção no IV para condições iniciais e apenas tratadas termicamente encontram-se no Apêndice B.

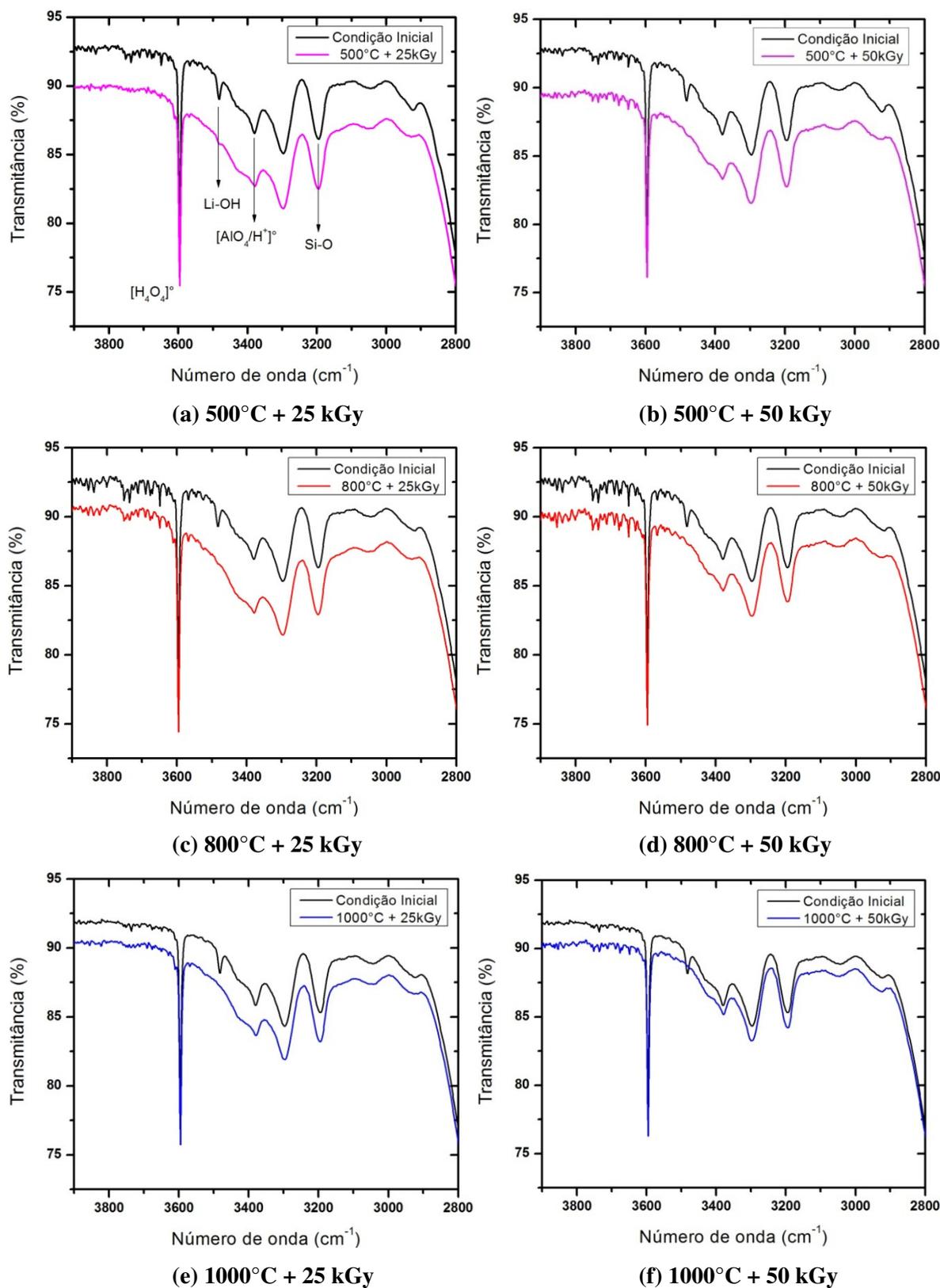
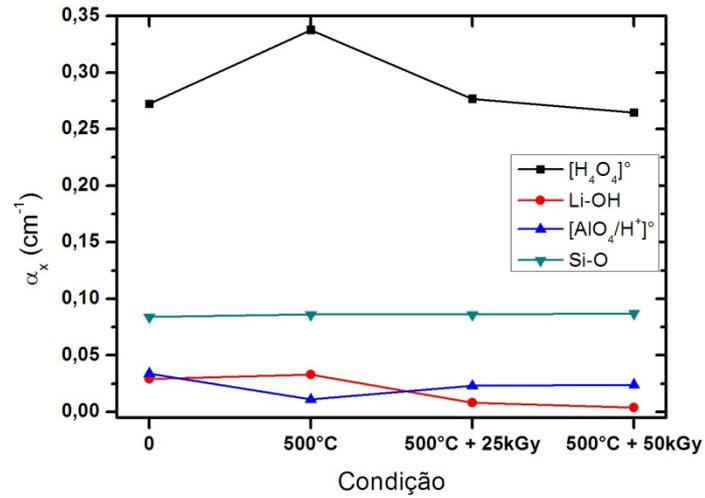
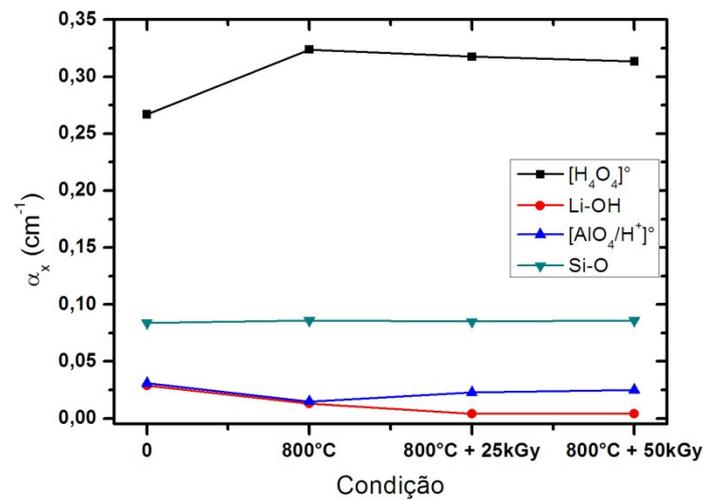


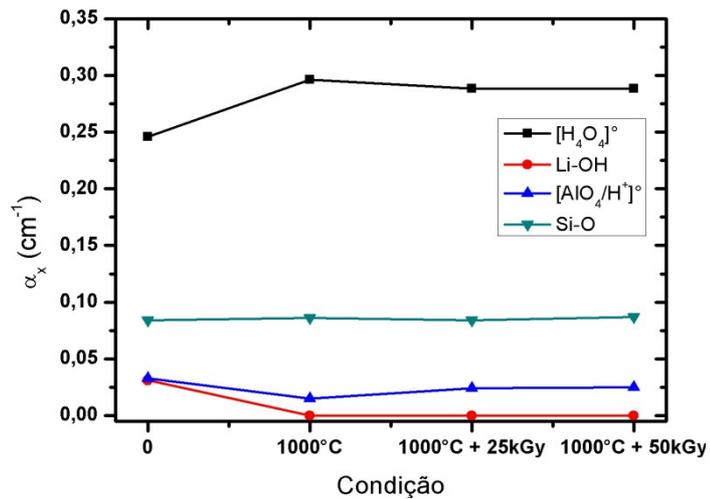
Figura 46: Espectros de absorção no IV para diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.



(a) Coeficientes de absorção para procedimentos na amostra 3



(b) Coeficientes de absorção para procedimentos na amostra 4



(c) Coeficientes de absorção para procedimentos na amostra 5

Figura 47: Coeficientes de absorção para amostras tratadas termicamente e irradiadas.

Os três tratamentos térmicos (a 500°C, 800°C e a 1000°C) causaram a diminuição do coeficiente de absorção da banda a 3380 cm⁻¹, que está associada ao centro [AlO₄/H⁺]^o. A banda a 3380 cm⁻¹ é alterada pelos tratamentos térmicos (assim como os espectros das amostras tratadas termicamente, Figura 41). A irradiação com 25 kGy, das amostras previamente tratadas termicamente, aumenta a concentração do centro [AlO₄/H⁺]^o, indicando que os centros que foram dissociados pelos tratamentos térmicos são reconstituídos pela alta dose. O aumento da concentração do centro [AlO₄/H⁺]^o induzido pela radiação é observado pela literatura (HALLIBURTON, 1985). Comparando a condição de sensibilizado pelos efeitos combinados entre 25 kGy e 50 kGy, percebemos que a concentração do centro [AlO₄/H⁺]^o mantém-se praticamente constante. Os resultados apresentados estão condizentes com a literatura (BAHADUR, 1989), onde foi verificado que apenas a concentração do centro [AlO₄/H⁺]^o é aumentada depois da amostra irradiada à temperatura ambiente.

5 CONCLUSÕES

As amostras de quartzo natural procedentes de Solonópole (CE) apresentam, em sua forma natural, um pico centrado a 320°C, e este possui baixa intensidade TL. Esta baixa intensidade indica inadequação do uso deste material, na condição natural, para dosimetria TL de baixas doses.

Irradiações com doses a partir de 2 kGy sensibilizam o pico a 285°C. A sensibilidade TL deste pico cresce em função da dose acumulada até 15 kGy. Entre 15 kGy e 50 kGy a sensibilidade TL praticamente não varia com a dose acumulada. A sensibilização até 15 kGy pode ser atribuída ao aumento na concentração de centros de recombinação $[AlO_4]^\circ$, observados por medidas de absorção a 470 nm na espectroscopia por UV-VIS. A sensibilização também pode ser atribuída à saturação de armadilhas competidoras, que liberam elétrons armadilhados a 500°C. A estabilização da sensibilidade TL, acima de 15 kGy, pode estar associada à saturação das armadilhas e/ou a criação de armadilhas competidoras. Sugere-se que, se a estabilização da sensibilidade TL está associada à criação de armadilhas competidoras, estas armadilhas podem estar associadas à presença do íon Li^+ . Além de sensibilizar o pico a 285°C, irradiações com altas doses diminuem a intensidade TL do pico característico do quartzo (90°C). Observou-se que irradiações gradativas ou em amplos intervalos de dose resultam na mesma sensibilidade TL. Portanto, sugere-se que trabalhos futuros esclareçam o papel dos íons Li^+ como armadilhas eletrônicas associadas ao pico a 285°C e que um estudo detalhado seja realizado para explicar a aparente competição entre os picos a 90°C e a 285°C.

Tratamentos térmicos a 500°C, 800°C e 1000°C aumentam a intensidade de emissão TL na faixa de 75°C a 180°C. O tratamento a 1000°C é aquele que promove a maior intensidade TL. A emissão TL acima de 180°C apresenta baixa sensibilidade TL e nenhum pico é definido nesta região. A administração de altas doses nas amostras tratadas termicamente sensibiliza o pico a 285°C, o qual apresenta temperatura de intensidade máxima dependente da temperatura do tratamento térmico empregado. Doses de 25 kGy apresentam sensibilidade TL ligeiramente maior que doses de 50 kGy. O tratamento a 1000°C apresenta o pico centralizado a temperatura mais elevada (320°C), com maior energia de ativação (cerca de 13,5% maior que os demais) e armadilhas eletrônicas cerca de 1000 vezes mais estáveis à temperatura ambiente. Portanto, a modificação nas energias das armadilhas envolvidas com o

pico a 285°C deve-se à reorganização na estrutura cristalina, causadas pelos tratamentos térmicos realizados a 800°C e 1000°C. Por sua vez, acredita-se que estas modificações, e as induzidas na faixa de 75°C a 180°C, estejam relacionadas com as transições de fase que ocorrem a 575°C e 870°C. Sugere-se que trabalhos futuros esclareçam de forma mais detalhada quais os centros luminescentes são ativados pelas transições de fase do quartzo natural.

Desta forma, conclui-se que o mecanismo de sensibilização do pico a 285°C deve-se principalmente às altas doses de radiação gama. Dentre os procedimentos investigados, conclui-se que o procedimento de sensibilização mais adequado é pelo efeito combinado, utilizando um tratamento térmico a 1000°C, radiação gama com dose de 25 kGy seguido de três tratamentos térmicos a 400°C por 1 hora. Em relação à condição inicial, este procedimento resultou em um aumento na sensibilidade TL do quartzo de Solonópole de aproximadamente 1200 vezes, chegando a um limite de detecção da ordem de 0,1 mGy.

REFERÊNCIAS

AINES, R. D.; ROSSMAN, G. R., Water in Minerals? A Peak in the Infrared. **J. Geophys. Res.**, 89 (B6). p. 4059-4071., 1984.

ATTIX, F. H. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**. New York: John Willey and Sons, 1986.

ADAMIEC, G. Variations in luminescence properties of single quartz grains and their consequences for equivalent dose estimation. **Radiation Measurements**, v.32, p. 427-432, 2000.

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

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

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 220°C 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.; RAO GUNDU, T. K.; BHATT, B. C. The E₁'-centre and its role in TL sensitization in quartz. **Radiation Measurements**, v.35, p. 369-373, 2002.

BLUSZCZ, A.; JENSEN, L. B. Dosimetric properties of natural quartz grains extracted from materials. **Radiation Measurements**, v.24, p.465-468, 1995.

BOTTER-JENSEN, L.; LARSEN, N. A.; MEJDAHL, V.; POOLTON, N. R. J.; MORRIS, M. F.; MCKEEVER, S. W. S. Luminescence sensitivity changes in quartz as a result of annealing. **Radiation Measurements**, v. 24, p. 535-541, 1995.

CAMERON, J. R.; SUNTHARALINGAN, N.; KENNEY, G. N.; DANIELS, F. **Thermoluminescent Dosimetry**. Madison: University of Wisconsin Press, 1986.

CAMPOS, L. L., Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâmica**, v.44, n.290, 1998.

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.

DOLINO, G. The α -inc- β transitions of quartz: A century of research on displacive phase transitions. **Taylor & Francis: Phase transitions**. Vol. 21, 1990, pages 59 – 72.

DRISCOLL, C. M. H.; BARTHER, J. R.; OBERHOFER, M.; BUSUOLI G.; HICKMAN, C. Annealing procedures for commonly use radiothermoluminescent materials. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 14, n. 1, p. 17-32, 1986.

ELBATAL, H. A.; GHONEIM, N. A. Absorption spectra of gamma-irradiated sodium phosphate glasses containing vanadium. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v. 124, p. 81-90, 1997.

FRONDEL, C. **The system of mineralogy – silica minerals**. New York: J. Wiley and Sons Inc., 7.ed., 1962.

GÖKSU, H. Y.; SCHWENK, P.; SMIOCHKINA, N. Investigation of the thermal stability of 210°C TL peak of quartz and dating the components of terrazzo from the monastery church of Tegernsee. **Radiation Measurements**, v. 33, p. 785-792, 2001.

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

GUZZO, P. L.; IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Al-related centers in relation to γ -irradiation response in natural quartz. **Phys, Chem. 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 piezeletricos. **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

HALLIBURTON, L. E. Defect models and radiation damage mechanisms in alpha quartz. **Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.** v. 12, p. 163-190, 1985.

HALPERIN, A.; JANI, M. G.; HALLIBURTON, L. E. Correlated ESR and thermoluminescence study of the $[\text{SiO}_4/\text{Li}]^0$ center in quartz. **Physical Review B.** v. 34, p. 5702-5707, 1986.

HASHIMOTO, T.; NOTOYA, S.; ARIMURA, T.; KONISHI, M. Changes in luminescence colour images from quartz slices with thermal annealing treatment. **Radiation Measurements**, v. 26, p. 233-242, 1996.

HOROWITZ, Y. S.; MAHAJNA, S.; OSTER, L.; WEIZMAN, Y.; SATINGER D.; YOSSIAN, D. The unified interaction model applied to the gamma-induced supralinearity and sensitization of peaks 4 and 5 in LiF:Mg, Ti (TLD-100). **Radiation Protection Dosimetry**, v. 78, n. 3, p. 169-193, 1998.

ICHIKAWA, Y. Thermoluminescence of natural quartz irradiated by gamma rays. **Japan. J. Appl. Phys.** v. 7, p. 220-226. 1968.

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

JOHNS, H. E.; CUNNINGHAM, J. R. **The physics of radiology.** Charles C Thomas Publisher, Springfield, Illinois, U.S.A. Fourth Edition. 1983.

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

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. Seventh edition. 1996.

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.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. **Manual of mineral science**: (after James D. Dana). 22nd ed. New York: J. Wiley, 2002.

KOUMVAKALIS, N., Defects in crystalline SiO₂: Optical absorption of the aluminum – associated hole center. **Jornal of Applied Physics**, v. 51, n. 10, p. 5528-5532, 1980.

KRISTIANPOLLER, N.; CHEN, R.; ISRAELI, M. Dose dependence of thermoluminescence peaks. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 7, p. 1063-1072, 1974.

KRISTIANPOLLER, N.; ABU-RAYYA, M.; SHMILEVICH, A.; CHEN, R. Effects of pre-dose treatment on the thermoluminescence in synthetic quartz. **J. Luminescence**. v. 72. p. 687-688. 1997.

MAHESH, K.; WENG, P. S.; FURETA C., **Thermoluminescence in solids and its applications**. England: Nuclear Technology Publishing, 1989.

MAHMOUD, A. G.; ARAFAH, D. E.; SHARABATI, H. Characterization of TL-glow curves resulting from sensitized TL-100. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 31, p. 224-230. 1998

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, R. Luminescence models. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 5/6, p. 625-661, 1997.

NAIL, I.; HOROWITZ, Y. S.; OSTER, L.; BIDERMAN, S. The Unified Interaction Model Applied to LiF:Mg,Ti(TLD-100): Properties of the Luminescent and Competitive Centers during sensitisation. **Radiation Protection Dosimetry**, v.102, n. 4, p. 295-304, 2002.

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

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.

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

ROQUE, C.; GUIBERT, P.; DUTTINE, M.; VARTANIAN, E.; CHAPOULIE, R.; BECHTEL, F. Dependence of luminescence characteristics of irradiated quartz with the thermal treatment and consequences for TL dating. **Geochronometria**. v. 23, p. 1-8. 2004.

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.

SILVA, C. P. S., **Estudo da resposta de cristais de quartzo natural para dosimetria termoluminescente**. 2005. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares na área de Dosimetria e Instrumentação Nuclear). Departamento de Energia Nuclear – Universidade Federal de Pernambuco – UFPE – 2005.

TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. **Física Moderna**. LTC Editora, 2001.

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.

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

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

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

ZIMMERMAN, J., The radiation-induced increase of the 100°C thermoluminescence sensitivity of fired quartz. **J. Phys. C: Solid St. Phys.** v. 4, p. 3265-3276, 1971.

Apêndice A

Tabela com os valores das estimativas da energia de ativação e das inclinações das curvas.

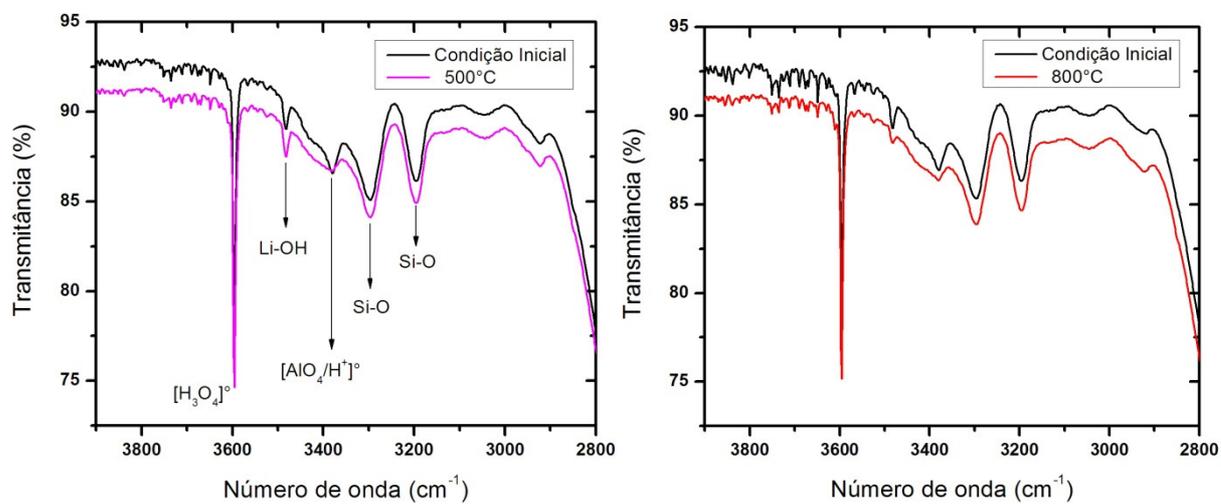
Lote	T_{stop}	α	R²	Energia estimada (eV)
2	210	-15015,6	0,982	1,29344
	220	-16472,7	0,984	1,41896
	230	-16933,0	0,994	1,45861
	240	-17569,2	0,998	1,51574
	250	-18118,3	0,998	1,56071
	260	-18137,4	0,999	1,56236
	270	-17559,3	0,998	1,51256
	280	-16976,9	0,997	1,46239
	290	-17029,1	0,993	1,46689
	300	-16078,3	0,993	1,38498
3	250	-17366,3	0,997	1,49593
	260	-17548,9	0,999	1,51166
	270	-17386,9	0,999	1,49771
	280	-17571,3	0,999	1,51359
	290	-17451,1	0,998	1,50324
	300	-16945,6	0,997	1,45969
	310	-15871,4	0,996	1,36716
	320	-14986,0	0,993	1,29089
4	270	-20093	0,997	1,73081
	280	-20227,3	0,997	1,74238
	290	-20574,5	0,997	1,77229
	300	-20496,2	0,999	1,76554
	310	-20527,3	0,999	1,76822
	320	-20061,2	0,998	1,72807
	330	-19479,2	0,996	1,67794
	340	-17616,5	0,992	1,51749
	350	-17545,9	0,997	1,5114

α – coeficiente angular

R² – coeficiente de correlação linear

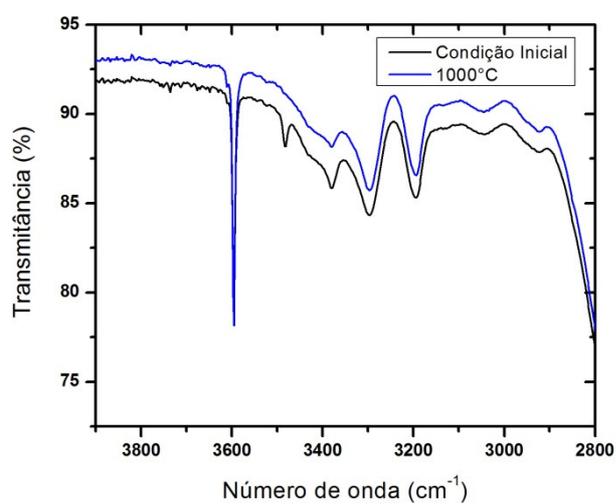
Apêndice B

Espectros de absorção no IV para condições iniciais e tratadas termicamente



(a) 500°C

(b) 800°C



(c) 1000°C