# Desvendando a Cor e a Termoluminescência do Topázio:

um estudo dos defeitos e processos termicamente e opticamente estimulados no cristal natural

#### Eduardo Gardenali Yukihara

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Emico Okuno

#### Banca Examinadora:

Profa. Dra. Emico Okuno (IFUSP) - orientadora

Prof. Dr. Tomás Calderón García (Universidad Autônoma de Madrid)

Prof. Dr. José Fernandes de Lima (Universidade Federal do Sergipe)

Prof. Dr. Walter Maigon Ponstuschka (IFUSP)

Prof. Dr. Chinta Mani Sunta (IFUSP)

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

Yukihara, Eduardo Gardenali

Desvendando a Cor e a Termoluminescência do Topázio: Um Estudo dos Defeitos e Processos Termicamente e Opticamente Estimulados no Cristal Natural. São Paulo, 2001.

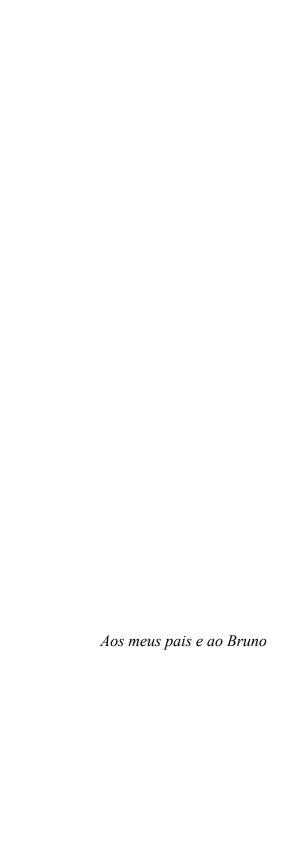
Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Departamento de Física Nuclear

Orientador: Profa. Dra. Emico Okuno Área de Concentração: Dosimetria das Radiações

Unitermos: 1. Termoluminescência; 2. Topázio;

- 3. Absorção Óptica;
- 4. Ressonância Paramagnética Eletrônica;
- 5. Defeitos em Sólidos.

USP/IF/SBI-036/2001



# Agradecimentos

Quero agradecer, em primeiro lugar, à Emico, não apenas pela orientação, mas pela confiança, amizade, constante incentivo na minha carreira e, fundamentalmente, pela inestimável contribuição para a minha formação acadêmica ao ensinar-me o caminho para a realização de ciência de qualidade.

Agradeço de forma especial ao Prof. Stephen W. S. McKeever (*Optically and Thermally Stimulated Laboratory - Oklahoma State University*) e ao Prof. Thomas M. Piters (*Centro de Investigación en Física - Universidad de Sonora*), que me receberam em seus respectivos laboratórios, deram-me todo o apoio necessário, tanto do ponto de vista profissional quanto pessoal, e desvelaram-me um universo de possibilidades, métodos e questionamentos em Física. Agradeço aos outros professores e estudantes desses laboratórios pelo apoio, ajuda e pelas interessantes discussões: Dan Bloom, Jerimy Polf, Ken Lepper, Prof. Marcelino Barbosa, Prof. Raúl Acéves, Prof. Raúl Perez-Salas, Prof. Rodrigo Melendrez e Von Whitley.

Várias pessoas contribuíram para a realização deste trabalho, aos quais sou extremamente grato: à Nancy Umisedo (Laboratório de Dosimetria – IFUSP), pelo suporte constante e irrestrito nas dificuldades experimentais; a Elisabeth Somessari e Carlos da Silveira (IPEN) pela presteza e cuidado nas irradiações; a Dirceu Vizeu, Beatriz Artel, Angela Lucena e Ari Rodrigues Jr. (EMBRARAD) pelas irradiações; aos professores, alunos e técnicos do Laboratório de Biofísica (IFUSP), em especial ao Roberto Fernandez e Roberto Lopez, por disporem dos equipamentos e auxiliarem nos primeiros passos; ao Prof. Walter Pontuschka (IFUSP), pelas discussões sobre EPR; ao Prof. Manfredo Tabacniks (LAMFI-IFUSP) pelo auxílio com as análises por PIXE; ao Prof. José Madureira (IG-USP), pelas primeiras discussões sobre o topázio; ao Sr. Jozo (Itakolor Pedras Preciosas), pelas amostras e pelo interesse em ajudar a realizar este trabalho; ao Prof. Tomás Calderón (Universidad Autônoma de Madrid), pelas sugestões na interpretação dos espectros de fotoluminescência; à Wanda Engel do Laboratório de Alvos (DFN-IFUSP), pela preparação de amostras; a Antonio Carlos da Silveira, Marcia Fantini, Aldo Craievich e Hannes Fischer (IFUSP) pelas medidas e ajuda na interpretação das figuras de retro-reflexão de Laue; ao Prof. Noboro Kimizuka (*Universidad de Sonora*), pelas medidas de difração de raios X; à Carla Otero, pelo auxílio na diagramação; a toda a equipe da secretaria do DFN (IFUSP), da Oficina Mecânica do IFUSP e da CPG (IFUSP).

Não menos importantes foram o apoio, a amizade e a companhia de todos os amigos com os quais trabalhei, dos quais menciono em especial: Almy da Silva, Marcelo Freitas, Marcia Escote, Marina Urbina, Renata Ribeiro, Rossana Falcão, Sérgio Otsubo e Susana Alvarez.

Ao meu tio Luis Gardenali, pela introdução aos mistérios da Física que tanto aguçou a minha curiosidade, e ao meu amigo e ex-professor Walmir T. Cardoso, pela preocupação que teve com o meu futuro em momentos críticos que vivi. Essas duas pessoas são para mim muito especiais, pois tiveram forte influência na minha escolha profissional. Eles possivelmente negarão a sua parte da culpa nessa escolha.

Ao Maurício Pinheiro Dias, pela amizade e paciência nas entusiasmadas discussões (da minha parte, ao menos).

À Elisabeth M. Yoshimura, pelo apoio dentro do Laboratório.

Agradeço também a todas as pessoas que, em diversos momentos ao longo desses cinco anos de trabalho, deram-me a tranquilidade necessária para realizar esse projeto e atingir um resultado com o qual estou extremamente satisfeito. Espero que saber da minha satisfação e sentimento de realização compensem, ao menos em parte, os momentos difíceis que compartilhei. A essas pessoas, tão importantes para a formação da minha individualidade, um carinhoso muito obrigado.

Agradeço especialmente à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), cujo apoio foi fundamental não apenas para o desenvolvimento deste projeto, mas também para a minha formação como pesquisador, possibilitando a minha interação com pesquisadores de destaque na área em estágios e conferências no Brasil e no exterior.

"Se me hace que todos queremos cerrar nuestras vidas, saber que el círculo ha concluido y que la línea ha vuelto a encontrar la línea, el início: queremos completar tantas vidas dentro de nuestra vida, queremos, así sea nuestro sustento la razón, la voluntad o el sueño, creer que nuestro pasado significa algo em sí; todos somos poetas inconscientes y oponemos a la naturaleza estos designios aislados, a ella que no nos considera seres distintos, sino mezclas indiferenciadas de esta marea sin principio ni fin."

Carlos Fuentes, Cambio de Piel

#### Resumo

O topázio [Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(F,OH)<sub>2</sub>] é mais frequentemente encontrado na natureza na forma incolor, a partir do qual gemas azuis vêm sendo produzidas comercialmente através da aplicação de radiação ionizante seguida de tratamentos térmicos. O topázio também exibe termoluminescência (ou luminescência termicamente estimulada) relativamente intensa, que é a luz emitida por cristais previamente irradiados durante o aquecimento e representa a base para a aplicação de muitos cristais naturais e artificiais em dosimetria e datação. Nos últimos quarenta anos, um período de intenso estudo de vários materiais termoluminescentes, raros são os resultados relatados sobre a termoluminescência do topázio e, apesar de alguns esforços para entender a cor do cristal, os defeitos que participam tanto do mecanismo de emissão termoluminescente quanto do bem sucedido tratamento de melhoria de cor usado comercialmente não estão bem identificados. Neste trabalho foram estudadas as propriedades termoluminescentes do topázio e sua relação com o processo de produção de cor usando radiação ionizante. A termoluminescência foi investigada com três objetivos principais: caracterização básica, determinação de sua adequabilidade para aplicações em dosimetria e como uma ferramenta para o estudo dos processos de relaxação no sólido. Para entender os processos que ocorrem no cristal e determinar os possíveis defeitos envolvidos, além da termoluminescência, o material foi também estudado usando as seguintes técnicas: absorção óptica, fotoluminescência, ressonância paramagnética eletrônica, condutividade termicamente estimulada, luminescência e condutividade opticamente estimulada, fluorescência de raios X, etc. Baseado nos resultados experimentais e na solução numérica das equações de taxa para um sistema de múltiplas armadilhas interativas, propomos um modelo de termoluminescência que é capaz de explicar a maioria das propriedades observadas no cristal tais como a resposta com a dose linear-supralinear-saturação e a ausência de sensibilização, a particular resposta com a dose da condutividade termicamente estimulada, a cinética de formação da cor, a estabilidade da cor, etc. Além disso, a correlação entre os resultados de ressonância paramagnética eletrônica, absorção óptica e termoluminescência sugere que os defeitos AlO<sub>4</sub><sup>4</sup>, Ti<sup>3+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> estão envolvidos no mecanismo de produção de cor e da termoluminescência.

# **Abstract**

Topaz [Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(F,OH)<sub>2</sub>] is most frequently found in nature in the colourless form, from which blue gems have been commercially produced applying colour enhancement treatments with ionising radiation followed by annealing. Topaz also exhibits relatively intense thermoluminescence (or thermally stimulated luminescence), which is the light emitted by previously irradiated materials during heating and represents the basis for application of many natural and artificial crystals in dosimetry and dating. In the last forty years, a period of intense study of plenty thermoluminescent materials, results on the thermoluminescence of topaz have seldom been reported and, in spite of some efforts to understand the colour of the crystal, the defects participating both in the mechanism of thermoluminescence emission and in the commercially successful colour enhancement treatments are not well identified. In this work the thermoluminescence properties of topaz and its relation to the process of colour production using ionising radiation were studied. Thermoluminescence was investigated with three main objectives: basic characterisation, determination of its suitability for dosimetric applications and as a tool for studying the relaxation processes in the solid. In order to understand the processes occurring in the crystal and to determine the possible defects involved, in addition to thermoluminescence, the material was also studied using the following techniques: optical absorption, photoluminescence, electron paramagnetic resonance, thermally stimulated conductivity, optically stimulated luminescence and conductivity, X-ray fluorescence, etc. Based on the experimental results and on the numerical solution of the rate equations for a multiple trap interactive system, we propose a model of thermoluminescence which is able to explain most of the properties observed in the crystal as, for example, the linear-supralinear-saturation dose response of thermoluminescence and the absence of sensitisation, the particular dose response of the thermally stimulated conductivity, the kinetic of colour formation, the thermal stability of colour, etc. Besides, the correlation between the electron paramagnetic resonance, optical absorption and thermoluminescence results suggest that the defects  $AlO_4^{4-}$ ,  $Ti^{3+}$  and  $PO_4^{4-}$  are involved in the mechanism of colour production and in the thermoluminescence.

1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
	1.1. A TERMOLUMINESCÊNCIA	3
	1.2. A Descrição do Topázio Na Literatura	6
	1.2.1. Descrição gemológica	6
	1.2.2. Estrutura cristalina	7
	1.2.3. A termoluminescência do topázio	11
	1.2.4. Cores e bandas de absorção óptica	12
	1.2.5. O processo de produção de cor usando radiação ionizante	13
	1.2.6. Defeitos propostos	14
	1.3. Objetivos do estudo	20
2)	CONCEITOS BÁSICOS	23
<b>گ</b>	2.1. Introdução	25
	2.1.1. Cristais perfeitos e defeitos	26
	2.1.2. Transições eletrônicas em cristais isolantes	28
	2.1.3. Processos eletrônicos termicamente e opticamente estimulados	33
	2.2. MODELOS DE TERMOLUMINESCÊNCIA	37
	2.2.1. O sistema de equações diferenciais para um diagrama de dois níveis	37
	2.2.2. Desacoplando as equações diferenciais: a condição de quasi-equilibrium	(Q.E.)
	e o modelo generalizado	38
	2.2.3. Casos particulares do modelo generalizado: as expressões de Randall-W	ilkins e
	Garlick-Gibson	40
	2.2.4. A cinética de ordem geral	47
	2.2.5. O modelo de "ordem mista"	48
	2.2.6. O modelo de distribuições contínuas em energia	50
	2.2.7. Discussão sobre a condição de quasi-equilíbrium	56
	2.3. MÉTODOS PARA ESTIMAR OS PARÂMETROS DOS MODELOS DE TL	59
	2.3.1. O método da subida inicial (initial rise method)	60
	2.3.2. Método das várias taxas de aquecimento (various heating rate method)	60
	2.3.3. Ajuste das curvas de TL	62
	2.3.4. A separação dos picos pelo método $T_m$ - $T_{stop}$	65
	2.4. PROCESSOS ÓPTICOS E TERMOLUMINESCÊNCIA	66
	2.5. O EFEITO DE THERMAL QUENCHING	70
	2.5.1. A TL e a função de eficiência de luminescência	70
	2.5.2. Determinando a função de eficiência a partir das curvas de TL	72
	2.6. Supralinearidade e sensibilização	74
	2.6.1. Alguns modelos de superlinearidade	76
	2.6.2. Sensibilização	86

2.7. CONDUTIVIDADE TERMICAMENTE ESTIMULADA	88
2.7.1. As curvas de TSC	88
2.7.2. A diferença em temperatura dos picos de TL e de TSC	90
2.8. DECONVOLUÇÃO DAS CURVAS DE TL/TSC	93
2.8.1. Teoria	93
2.8.2. Exemplos	98
2.9. TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA	102
2.9.1. Níveis de energia dos íons no cristal	104
2.9.2. As técnicas de espectroscopia	107
2.10. Princípios Básicos de Ressonância Paramagnética Eletrônica	(EPR)109
2.10.1. A condição de ressonância	110
2.10.2. Os espectros de EPR	113
2.10.3. A Hamiltoniana de Spin	115
MATERIAIS E MÉTODOS	119
3.1. Amostras	
3.1.1. Origem e preparação	121
3.1.2. Composição química	123
3.2. Procedimentos de irradiação, iluminação UV e tratamentos té	RMICOS128
3.3. EQUIPAMENTOS	129
3.3.1. Leitor de termoluminescência (TL)	129
3.3.2. Leitor de espectros de termoluminescência (TL)	130
3.3.3. Sistema Risø de Termoluminescência e Luminescência Optican	
3.3.4. Sistema de Condutividade Termicamente Estimulada e Termolo 3.3.5. Sistema de Luminescência Opticamente Estimulada com e	uminescência . 133
(POSL)	135
3.3.6. Sistema de Luminescência Opticamente Estimulada (OSL temporal	
3.3.7. Sistema de fotocondutividade com excitação linearmente modu	ılada (LM-PC)
3.3.8. Espectrofotômetros	
3.3.9. Espectrofluorímetros	140
3.3.10. Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (El	PR)141
LUMINESCÊNCIA TÉRMICA E OPTICAMENTE ESTIMULADA	145
4.1. CURVAS DE TERMOLUMINESCÊNCIA DO TOPÁZIO	147
4.2. Dependência da TL com a dose	150
4.2.1. Curvas de TL para várias doses	151

4.2.3. Sensibilização	
4.2.4. Discussão sobre a questão da supralinearidade no topázio	156
4.3. EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NA TL DO TOPÁZIO	157
	159
4.4. ESPECTROS DE EMISSÃO TL DO TOPÁZIO	160
4.5. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (OSL)	172
4.5.1. cw-OSL	173
4.5.2. POSL	177
4.6. THERMAL QUENCHING	179
4.6.1. O thermal quenching nas amostras de topázio	179
4.6.2. Determinação da função de eficiência de luminescência	184
4.7. Efeito da iluminação UV	186
4.8. CORRELAÇÃO ENTRE A COR E O SINAL DE TL E OSL	193
4.9. TENTATIVAS DE DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE DECAIMENTO DA LUMINESCÊNCIA.	199
4.10. Análise das curvas de TL	204
4.10.1. Separação e caracterização dos picos pelo método $T_m - T_{stop}$	206
4.10.2. Determinação das energias de ativação pelo método da subida inicial	208
4.10.3. Método das Várias Taxas de Aquecimento	209
4.10.4. Ajuste das curvas com o modelo de cinética de ordem geral	213
4.10.5. Análise dos picos com distribuições de energias	217
4.10.6. Comparação dos métodos de análise	221
CONDUTIVIDADE TÉRMICA E OPTICAMENTE ESTIMULADA	223
5.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	225
5.2. CONDUTIVIDADE TERMICAMENTE ESTIMULADA	226
5.2.1. Resultados iniciais: medidas independentes de TL e TSC	226
5.2.2. Medidas simultâneas de TL e TSC	228
5.2.3. TL/TSC em função da dose de radiação	232
	236
5.2.4. TL/TSC em função da taxa de aquecimento	
5.2.4. TL/TSC em função da taxa de aquecimento	238

	6.1.5. Estabilidade térmica da cor azul e correlação com a termoluminescência	273
	6.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	277
	6.2.1. Espectros de EPR do topázio	277
	6.2.2. Defeitos identificados	282
	6.2.3. Efeito da radiação gama sobre os espectros de EPR	290
	6.2.4. Estabilidade térmica das linhas de EPR	290
	6.2.5. Correlações com as bandas de absorção óptica	291
	6.2.6. Estabilidade das linhas de EPR com iluminação UV	295
7	MODELO PROPOSTO	299
	7.1. DISCUSSÃO SOBRE OS PRINCIPAIS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	301
	7.2. INVESTIGAÇÕES SOBRE A APLICABILIDADE DOS MÉTODOS DE ANÁLISE	307
	7.2.1. Aplicabilidade dos métodos tradicionais de análise às distribuições de end	_
	7.2.2. Influência do efeito de thermal quenching nos métodos de análise	313
	7.3. SOLUÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS	317
	7.3.1. Definição do modelo investigado e equações diferenciais	318
	7.3.2. Estimativa dos parâmetros usados nos cálculos	322
	7.3.3. Resultados das soluções numéricas	325
	7.3.4. Resumo do modelo proposto	341
	CONCLUSÕES FINAIS	345
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	353
	APÊNDICE A: NOTA SOBRE A EMISSÃO INCANDESCENTE NAS CURVAS DE T	[L A-1
	APÊNDICE B: CURVAS TL DE DIVERSAS AMOSTRAS	B-1
	APÊNDICE C: FILTROS ÓPTICOS USADOS	C-1
	APÊNDICE D: SENSIBILIDADE DOS SISTEMAS DE DETECÇÃO	D-1



0 capítulo introduz fenômeno da 0 termoluminescência em linhas gerais, destacando as possíveis aplicações da técnica e as motivações para o estudo da termoluminescência do topázio. A escassa literatura sobre o assunto é revisada com especial atenção às caracterizações existentes sobre a termoluminescência do material, ao processo de produção de cor usando radiação ionizante e às investigações sobre defeitos relacionados tanto à cor quanto à termoluminescência. Ao final estabelecemos os objetivos do presente estudo.

# 1.1. A TERMOLUMINESCÊNCIA

A termoluminescência (TL) é, simplificadamente, a luz emitida por alguns cristais previamente expostos à radiação ionizante, quando aquecidos. Ao contrário da incandescência que visivelmente ocorre sempre que um material é aquecido até temperaturas altas, a termoluminescência, para ser observada, requer a irradiação prévia do material. Um material que já foi aquecido até uma temperatura alta exibe incandescência sempre que sua temperatura atingir o mesmo valor. Em contraposição, um cristal irradiado pode exibir termoluminescência durante o primeiro aquecimento, mas se for novamente aquecido sem ser irradiado o fenômeno não se repetirá. A explicação reside no fato de que a termoluminescência é a emissão termicamente estimulada de uma energia que foi previamente armazenada no cristal durante a irradiação. Uma vez liberada, não há energia para produzir termoluminescência. Cristais naturais podem exibir termoluminescência sem terem sido irradiados em laboratório devido à radiação natural a que esses cristais estiveram expostos desde a sua formação.

A caracterização de materiais termoluminescentes permite estabelecer a relação entre dose absorvida de radiação ionizante e intensidade da termoluminescência emitida, abrindo assim áreas de aplicação para esse fenômeno, das quais citamos a dosimetria pessoal, ambiental, dosimetria de equipamentos médicos e datação geológica e arqueológica. Dosímetros podem ser preparados a partir de cristais termoluminescentes para a monitoração pessoal e ambiental, por exemplo.

No dosimetria ou monitoração individual de trabalhadores ocupacionalmente expostos, os dosímetros são usados pelos usuários durante um certo período. Após esse período de uso, mede-se a termoluminescência com um aquecimento controlado para determinar, a partir da intensidade da termoluminescência e de uma curva de calibração, a dose absorvida pelo cristal. Assim, pode-se estimar a dose absorvida pelo trabalhador durante o respectivo período. O mesmo tipo de procedimento pode ser usado para a dosimetria ambiental, deixando o dosímetro exposto no local de interesse e estimando a taxa de dose através da intensidade da termoluminescência emitida pelo cristal após o período de exposição. Doses tipicamente avaliadas em dosimetria pessoal são da ordem de miliGrays (mGy), o que corresponde a uma energia absorvida da ordem de miliJoules/kg. Os materiais mais utilizados para essas finalidades são os cristais artificialmente crescidos, dopados com impurezas específicas, como o fluoreto de lítio

dopado com magnésio e titânio (LiF: Mg, Ti), óxido de alumínio dopado com carbono (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C), entre outros, e os cristais naturais como a fluorita (CaF<sub>2</sub>).

A termoluminescência pode ser usada para datar peças arqueológicas ou camadas sedimentares. Os principais materiais usados para esses fins são o quartzo e o feldspato. Nesse caso mede-se a termoluminescência de cristais naturais, extraídos do material que se pretende datar, para estimar a dose absorvida e, a partir da estimativa da taxa de dose ambiental, inferir o tempo necessário para acumular tal dose no material. Peças arqueológicas tais como cerâmicas e vasos são perfeitos para a datação por termoluminescência, uma vez que o cozimento usado na produção das peças estimula a emissão de energia termicamente, "zerando" a energia até então acumulada nos cristais presentes no material. Medindo-se a termoluminescência desses cristais pode-se estimar a dose absorvida desde a produção das peças e inferir o intervalo de tempo decorrido desde então.

A termoluminescência está relacionada à captura de elétrons e entidades correspondentes à ausência de um elétron que se comportam como partículas positivamente carregadas e são denominadas buracos, criados pela radiação ionizante, em defeitos pontuais presentes no cristal (impurezas, vacâncias, átomos em posições intersticiais). Enquanto técnica de caracterização de materiais, a termoluminescência é extremamente sensível a baixas concentrações de defeitos e permite estudar os processos de relaxação que ocorrem durante o aquecimento do cristal. A desvantagem está no fato de ser um processo que envolve múltiplos defeitos, no mínimo de dois tipos: um defeito que atua como armadilha para os portadores de carga (elétron ou buracos), e um que atua como centro de recombinação, no qual os portadores de carga de sinais opostos recombinam, emitindo um fóton. A termoluminescência permite investigar o processo de recombinação, mas o estudo específico dos defeitos apenas pode ser realizado através de medidas do espectro de emissão da termoluminescência ou do emprego de outras técnicas específicas como absorção óptica, fotoluminescência, ressonância paramagnética eletrônica, etc. Além dessas, informações importantes sobre o mecanismo de produção da termoluminescência podem ser obtidas investigando outros fenômenos que ocorrem simultaneamente, como a condutividade termicamente estimulada, ou de fenômenos análogos como a luminescência opticamente estimulada. A forma como essas diferentes técnicas complementam a termoluminescência na caracterização do material ficará mais clara no capítulo sobre conceitos básicos (Capítulo 2).

O Laboratório de Dosimetria do Instituto de Física da USP desenvolve projetos de

pesquisa tanto nas áreas de dosimetria e Física médica quanto na área de caracterização básica de materiais relacionados à dosimetria, em geral materiais termoluminescentes. Essa linha de pesquisa resultou anteriormente no desenvolvimento de um dosímetro baseado na fluorita natural (CaF<sub>2</sub>) que é, juntamente com o TLD-100 (LiF: Mg, Ti), rotineiramente usado na prestação de serviços de monitoração individual externa do Laboratório (Sunta, Yoshimura & Okuno, 1994b; Okuno *et al.*, 1993; Trzesniak *et al.*, 1990; Okuno & Watanabe, 1972; Watanabe & Okuno, 1971; 1971). Na linha de caracterização de materiais, dosimétricos ou não, além da CaF<sub>2</sub> o laboratório também tem desenvolvido pesquisa com o fluoreto de lítio (LiF) (Chernov *et al.*, 2000; Piters *et al.*, 1996; Srivastava *et al.*, 1996; Piters *et al.*, 1995, etc.), carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (Lima *et al.*, 1990; Lima, Yoshimura & Okuno, 1989), ametista (Cortezão & Blak, 2001; Cortezão & Blak, 1998), espinélio (Oliveira Neto, Souza & Blak, 1999; Souza, Oliveira Neto & Blak, 1999; Souza & Blak, 1998) e berilo (Vianna & Blak, 1995; Blak & McKeever, 1993).

Nesse contexto, a caracterização do topázio, apontado como um material termoluminescente potencialmente útil em dosimetria (Moss & McKlveen, 1978), assume relevância por diversos aspectos. Em primeiro lugar, pela necessidade de realizar um mapeamento das propriedades do material, tais como a determinação dos picos de TL, da curva de resposta com a dose, do efeito da iluminação UV sobre o sinal TL, etc., que são propriedades mais diretamente relacionadas à potencial aplicação do material. Em segundo lugar, pela oportunidade de trabalhar com um material até então pouco estudado e cuja escassa literatura está dispersa em artigos de caracterização superficial da termoluminescência, publicados em revistas dedicadas à dosimetria e na área de estado sólido, artigos sobre os aspectos relacionados à cor do cristal, publicados em revistas de mineralogia, e artigos ou teses sobre defeitos, em geral relacionados à cor do material, publicados na literatura alemã e às vezes sem uma versão equivalente em língua inglesa. Em terceiro lugar, pela possibilidade de estudar problemas muitas vezes comuns a diversos outros materiais também de interesse para a dosimetria ou datação. Além desses aspectos, o topázio é um cristal bastante utilizado na produção de gemas artificialmente coloridas por radiação, um processo bastante conhecido, mas pouco entendido. A criação de centros de cor pela radiação ionizante também está relacionada à criação e captura de elétrons e buracos por defeitos no cristal, sendo portanto natural tentar determinar se os fenômenos de indução de cor e termoluminescência estão relacionados no caso do topázio.

# 1.2. A DESCRIÇÃO DO TOPÁZIO NA LITERATURA

# 1.2.1. Descrição gemológica

O topázio é um fluorsilicato de alumínio com composição química razoavelmente constante. A fórmula química, escrita como Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(F, OH), indica que parte dos átomos de flúor podem ser substituídos pela hidroxila (Deer *et al.*, 1966). Ocorre na natureza mais freqüentemente na forma incolor, mas é encontrado nas cores azul, verde, laranja, violeta, rosa, marrom e amarelo (Nassau, 1985). A dureza do cristal na escala Mohs é 8, o sistema cristalino é ortorrômbico, varia de transparente à translúcido, possui brilho vítreo e a gravidade específica varia entre 3,4 e 3,6. A clivagem é perfeita ao longo do plano perpendicular ao eixo cristalino *c*. Dentro do grupo dos silicatos é classificado como um nesossilicato, contendo grupos SiO<sub>4</sub> que não possuem átomos em comum. Segundo Brocardo (1986), o topázio imperial vem de Minas Gerais (Fazenda do Funil e Ouro Preto), topázios azuis e amarelos de Murinska (Urais) e Burma, e no Brasil, topázios azuis são encontrados em Araçuaí, Teófilo Otoni e Pedra Azul (MG), Senador Pompeu (CE) e Nova Conquista (BA).

Topázios incolores são comercialmente irradiados para produzir cristais de cor azul, principalmente. Hage (1992) menciona os seguintes preços em dólares por quilate (0,2 g): 0,40 para o topázio incolor, 3 para o topázio do tipo Sky Blue (produzido por irradiação em feixe de elétrons), 8-15 para o topázio London Blue (produzido por irradiação em reator nuclear) e >300 para topázios de cor azul natural, o que evidencia a importância do processo de irradiação em agregar valor ao material bruto. A produção de topázios de cor verde (Ocean Topaz) por irradiação em reatores nucleares também tem sido realizada, mas aparentemente a cor não é estável à exposição direta à luz solar (Ashbaugh III e Shigley, 1993).

O topázio é fracamente atacado pelo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Deer *et al.* 1966) e decompõe-se em diversas fases com aquecimento acima de 1100°C (Day *et al.* 1995). Cristais de topázio com dimensões de 30-300 μm e composição Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> têm sido crescidos recentemente em laboratório (Wunder *et al.*, 1993; Northrup *et al.*, 1994).

#### 1.2.2. Estrutura cristalina

A estrutura do topázio foi determinada simultaneamente por Pauling (1928) e Alston & West (1928). As características da estrutura podem ser entendidas observando o modelo da Figura 1-1 para um topázio livre de hidroxila, Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>. Pauling descreveu a disposição dos ânions como um empilhamento do tipo *close-packing* em camadas ABAC, ou seja, um tipo misto de empilhamento hexagonal (ABAB...) e cúbico (ABCABC...), sendo as camadas A compostas somente por oxigênios e as camadas B e C compostas por flúor e oxigênio na proporção 2:1. Essas camadas estão dispostas no plano perpendicular ao eixo *b* do cristal, sendo facilmente observadas na Figura 1-1(a) na orientação escolhida para representar a estrutura. Os cátions de alumínio e silício ocupam posições intermediárias entre essas camadas. Cada átomo de alumínio está ligado a 4 átomos de oxigênio e 2 átomos de flúor, o que pode ser representado por um octaedro AlO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> no qual os ânions ocupam os vértices e o cátion se situa no centro do poliedro. Cada átomo de silício está ligado a 4 átomos de oxigênio formando tetraedros SiO<sub>4</sub>. A Figura 1-1(b) representa a estrutura do topázio através desses poliedros, tornando mais fácil a visualização de como os octaedros AlO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> e tetraedros SiO<sub>4</sub> se combinam.

Na estrutura do topázio, cada oxigênio é compartilhado por 2 átomos de Al e 1 átomo de Si, enquanto cada flúor é compartilhado por dois átomos de Al apenas. Pode-se também observar que os tetraedros  $SiO_4$  encontram-se isolados entre si, justificando a classificação do topázio como um nesossilicato. O plano de clivagem, perpendicular ao eixo c, correspondente ao único plano possível em que ligações Si-O não são quebradas.

Ribbe e Gibbs (1971) fornecem uma descrição mais minuciosa da estrutura cristalina de um topázio com parâmetros de célula unitária a = 4,6499(3) Å, b = 8,7968(6) Å e c = 8,3909(5) Å. A distância média das ligações Al–O é de 1,895 Å e as distâncias Al–F são 0,1 Å mais curtas do que as ligações Al–O. Os tetraedros do grupo SiO<sub>4</sub> são descritos como relativamente regulares, a diferença na distância entre as ligações Si–O e o valor médio da distância Si–O (1,641 Å) sendo menor do que 0,005 Å e os ângulos O–Si–O não diferindo mais do que  $2^{\circ}$  em relação ao tetraedro ideal. O artigo também traz diagramas de configuração para as três posições não-equivalentes de O e para a posição do F. Segundo Rosenberg (1967), a substituição do F pelo OH, cerca de 12,5% maior, provoca o aumento do parâmetro b da célula unitária. Um pequeno aumento na direção c foi observado, enquanto que na direção do eixo a não houve alteração. O autor estima o valor mínimo  $b_0 = 8,789$  Å para o topázio sem OH.

O grupo espacial do topázio é o *Pbnm* e os seguintes elementos de simetria estão presentes na célula unitária: um centro de inversão, planos de reflexão perpendiculares ao eixo cristalográfico c em c/4 e 3c/4 e eixos de parafuso duplo (2-fold screw axis) paralelos ao eixo a em c/2 e c (Figura 1-2). Nos casos em que a translação é irrelevante, como nas medidas de EPR, os elementos de simetria reduzem-se a três planos de reflexão perpendiculares aos eixos cristalinos (Priest, 1989).

As oito posições cristalográficas do Al³+ na célula unitária do topázio são reduzidas pelo centro de inversão a quatro posições não equivalentes. Durante uma medida de EPR, se o campo magnético externo estiver em um dos planos cristalográficos (100), (010) ou (001), o plano de reflexão reduz o número de posições não equivalentes a apenas duas. Se o campo for aplicado na direção de um dos eixos cristalinos, a simetria do cristal é preservada e as oito posições do Al³+ são equivalentes. De forma análoga, as quatro posições cristalográficas do Si⁴+ são reduzidas pelo centro de inversão a duas posições independentes para uma orientação arbitrária do campo magnético. Se o campo estiver aplicado em um dos planos (100), (010) ou (001), todas as posições são equivalentes.

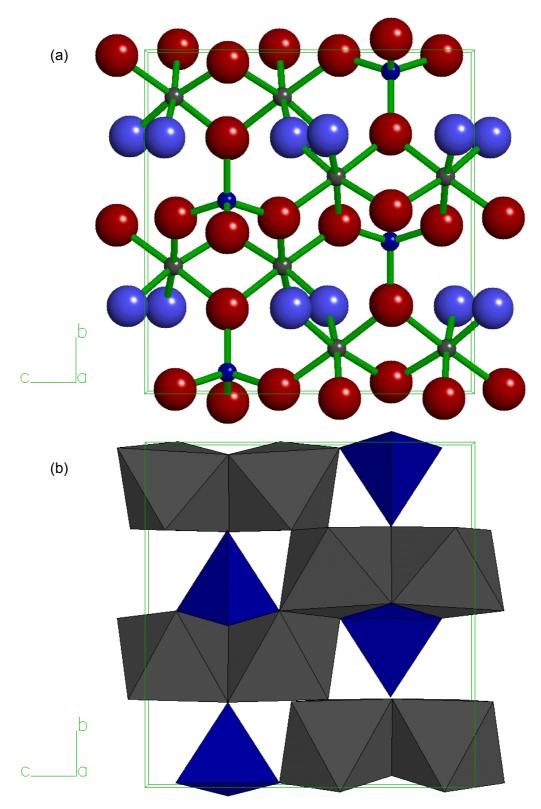


Figura 1-1. Modelo da estrutura do topázio  $Al_2SiO_4F_2$  representado por (a) átomos e (b) poliedros. Na figura (a) os ânions são representados em vermelho (oxigênio) e azul claro (flúor) e os cátions são representados em cinza (alumínio) e azul escuro (silício). Na figura (b) os octaedros  $AlO_4F_2$  estão em cinza e os tetraedros  $SiO_4$  em azul. A orientação dos eixos cristalográficos é indicada nas figuras.

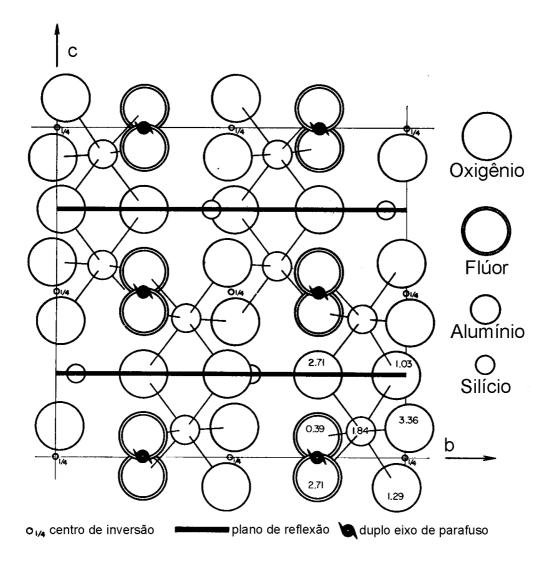


Figura 1-2. Elementos de simetria representados em projeção da estrutura do topázio no plano (100). Figura adaptada de Thyer *et al.* (1967).

## 1.2.3. A termoluminescência do topázio

No primeiro trabalho sobre TL do topázio de que temos notícia, Lietz e Klug (1956) apresentam uma curva de TL do cristal irradiado contendo dois picos principais em 105 e 175°C, obtidos com taxa de aquecimento de ~0,5°C/s. O espectro de emissão revela máximos em 440 e 560 nm. Moss e McKlveen (1978) estudaram a potencialidade do uso do topázio em dosimetria, tendo encontrado uma sensibilidade da ordem de 30% da resposta do LiF TLD-100 para raios gama do <sup>60</sup>Co e cerca de 3 vezes maior na região de baixas energias (~30keV), e uma resposta linear com a dose até a saturação em 700 Gy. Não foi observada qualquer dependência com a taxa de dose e, segundo os

autores, a sensibilidade foi aumentada irradiando o material com uma dose de saturação. Azorín et al. (1982) compararam a TL do topázio, ametista e aventurina. O topázio apresentou sensibilidade à radiação mais alta e resposta linear até a saturação em ~1 kGy. A curva TL apresentada é caracterizada por dois picos principais em 175°C e 300°C, obtida com taxa de aquecimento de 6,6°C/s. Ferreira-Lima et al. (1986) observaram uma curva TL com dois picos principais em 127 e 202°C em uma curva obtida com 10°C/s, e dois picos menores superpostos aos anteriores, um em ~87°C e outro em ~250°C. Esses autores mencionam uma sensibilidade 150 vezes inferior que a do LiF TLD-100. Souza et al. (2000) observaram apenas um pico de emissão exoeletrônica termicamente estimulada em 190°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/s. A área desse pico cresce de forma sublinear para raios X e gama na faixa de dose de 0,1 a 100 Gy. No mesmo trabalho, picos de TL foram observados em 110°C, 170°C e 250°C, caracterizados por espectros de emissão similar com máximos em 380, 420, 460 e 480 nm. Não foi observada saturação do sinal até 400 Gy. A termoluminescência de cristais naturais de diversas cores foi investigada por Petrov (1983), sendo os picos mais intensos observados em 270°C e 470°C. Não há menção quanto à taxa de aquecimento utilizada.

# 1.2.4. Cores e bandas de absorção óptica

Petrov (1977) investigou a cor de diversos topázios por meio dos espectros de absorção com luz polarizada. Seus resultados permitem a categorização dos topázios em quatro grupos de cores distintos. Topázios amarelos são coloridos por centros de cores cujos espectros de absorção nas três direções de polarização X, Y, Z apresentam bandas de absorção em 422 nm, 403 nm e 413 nm, respectivamente. Os topázios de cor marrom avermelhado são coloridos por dois tipos de centros de cor: o vermelho (absorção em 444 nm nas direções de polarização X e Y) e o amarelo (em 413 nm na direção de polarização Z). As bandas de absorção deste último estão parcialmente ou totalmente encobertos pelas bandas do centro vermelho. O espectro de absorção dos topázios violeta consiste de dois grupos, cada um contendo três bandas de absorção (em um grupo em 588 nm, 540 nm e 526 nm e no outro grupo em 425 nm, 384 nm e 377 nm) que podem ser correlacionadas ao Cr³+ substitucional ao Al, segundo o autor. O topázio laranja resulta da adição da cor "amarela" com a "violeta". A cor azul é resultante da banda de absorção em 657 nm e a cor verde é formada aditivamente pelas cores "azul" e "amarela". Os

resultados de Petrov de certa forma corroboram aqueles de Nassau e Prescott (1975a) ao identificar duas componentes para a cor marrom: a componente amarela, provavelmente observada isoladamente por Dickinson e Moore (1967), e a componente vermelha (ver seção 1.2.6).

# 1.2.5. O processo de produção de cor usando radiação ionizante

A indução da cor marrom no topázio pela radiação emitida por sais de rádio (Lind & Bardwell, 1923) ou por raios X (Pough & Rogers, 1947) foi observada há muito tempo, mas apenas na década de 70 um número significativo de gemas azuis, artificialmente coloridas por radiação, chegou ao mercado. A cor marrom é mais facilmente induzida, pois requer uma dose relativamente baixa, da ordem de quilograys, mas não é atraente e pode ser facilmente removida pelo aquecimento ou por exposição à luz solar.

A cor azul é muito mais apreciada, mas o processo de produção utilizando radiação só foi descrito mais tarde por Nassau e colaboradores (Nassau, 1974; Nassau & Prescott, 1975a). Ele consiste essencialmente em duas etapas. Na primeira etapa, a irradiação dos topázios incolores promove aumento da absorção óptica principalmente na região do visível, causando a cor marrom. A cor induzida varia bastante com a procedência do cristal ou mesmo dentro de uma mesma amostra, sendo comum a formação de zonas de cor. Na segunda etapa, o material é aquecido até uma temperatura da ordem de 250°C. O aquecimento remove a componente marrom, resultando na cor azul desejada, dependendo do cristal. A cor azul, causada por uma banda de absorção em 620 nm (2 eV), é indistinguível por testes gemológicos da cor azul natural, segundo os autores, e ambas são removidas pelo aquecimento a 500°C.

Nassau e Prescott (1975a) viram que o crescimento da cor marrom em função da dose, quantificada pela absorção em 500 nm, pode ser descrito por duas componentes de saturação exponencial do seguinte tipo:

$$\alpha(D) = \alpha_{\text{max}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\ln(2)D}{D_{1/2}}\right) \right]. \tag{1-1}$$

Nessa expressão,  $\alpha(D)$  é o coeficiente de absorção em função da dose de radiação D,  $\alpha_{max}$ 

é o coeficiente de absorção máximo e  $D_{1/2}$  é a "meia-dose", ou seja, a dose necessária para atingir um coeficiente de absorção igual a 50% do coeficiente máximo. O valor de  $D_{1/2}$  determinado pelos autores para a componente de saturação rápida é 580 Gy e para a componente de saturação lenta é 126 kGy. Doses de até 300 kGy foram empregadas nesse estudo.

Segundo os autores, as duas componentes reagem diferentemente quando expostas à luz. A componente formada rapidamente é a mais instável, desaparecendo após 1 ou 2 dias de exposição à luz solar, enquanto a componente formada mais lentamente, de coloração mais escura, tarda semanas em desaparecer.

Rossman (1981) sugeriu o uso da termoluminescência para distinguir os topázios de cor azul natural dos topázios artificialmente coloridos por irradiação. Comparando as curvas de termoluminescência de amostras azuis naturais e irradiadas, ele observou que nas amostras naturais a intensidade aumenta muito a partir de ~350°C, a despeito das variações de amostra para amostra, e que nas amostras irradiadas esse aumento ocorre antes, a partir de ~300°C. O autor argumenta que na região de temperatura entre 300 e 350°C a termoluminescência decai espontaneamente durante o longo período em que a amostra está sendo irradiada na natureza, mas é suficientemente estável em uma escala de tempo mais curta, em especial no caso do tempo decorrido desde uma possível irradiação artificial. As amostras artificialmente irradiadas possuem portanto termoluminescência mais intensa nessa região.

Uma revisão geral sobre a alteração da cor do topázio por diversos tratamentos de irradiação foi realizada por Nassau (1985).

## 1.2.6. Defeitos propostos

Defeitos formados por impurezas substituindo átomos da estrutura do cristal e centros de cor têm sido identificados no topázio principalmente através da técnica de EPR. Podemos mencionar como principais trabalhos o de Samoilovich e Novozhilov (1965) sobre um centro induzido por radiação que se correlaciona à cor marrom do cristal, o de Dickinson e Moore (1967) sobre vários centros em amostras naturais ou irradiadas, o de Denison, Ensign e Sims (1967) e os de Holuj e colaboradores (Thyer, Quick & Holuj, 1967; Holuj & Quick, 1968; Barry & Holuj, 1973) sobre os centros de Fe<sup>3+</sup>, as investigações de Priest e colaboradores (Priest, 1989; Priest *et al.*, 1990; Priest *et al.*,

1991) sobre topázios irradiados com nêutrons e, principalmente, a excelente monografía de Petrov (1983) sobre centros de EPR de diversas amostras de topázio de diferentes colorações. A seguir apresentamos os principais resultados obtidos por esses autores.

Topázios de coloração violeta possuem bandas de absorção em dois grupos principais, um na região de 377-426 nm e outro na região de 526-588 nm, ou mais especificamente em 23 500 cm<sup>-1</sup>, 26 000 cm<sup>-1</sup>, 26 500 cm<sup>-1</sup> (primeiro grupo) e 17 000 cm<sup>-1</sup>, 18 500 cm<sup>-1</sup> e 19 000 cm<sup>-1</sup> (segundo grupo) (Petrov, Schmetzer e Eysel, 1977; Petrov, 1977). As bandas se originam das transições entre os níveis eletrônicos de impurezas de  $Cr^{3+}$  substituindo o  $Al^{3+}$  estrutural. Os dois grupos principais de bandas de absorção observados são correspondentes, em primeira aproximação, às transições  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  e  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  do  $Cr^{3+}$  em simetria octaédrica  $O_h$ . No topázio, a simetria na posição do  $Al^{3+}$  é reduzida devido à presença de 2 átomos de flúor no octaedro  $AlO_4F_2$  e a distorções do octaedro, resultando em simetria  $C_1$ . Com a redução da simetria, os tripletos  $^4T_{2g}$  e  $^4T_{1g}$  são quebrados pelo campo cristalino em singletos e cada uma das bandas de absorção óptica se subdivide em três componentes, explicando assim o espectro observado. O efeito da temperatura na região de 77-979 K no espectro de absorção óptica do  $Cr^{3+}$ , estudado em vários minerais por Taran *et al.* (1994), é muito pequeno no caso do topázio.

O espectro de EPR do  $Cr^{3+}$  (S=3/2) em simetria  $C_1$  é composto por uma estrutura fina de 3 linhas com g=1,9056-1,9736, conforme observado por Petrov (1983) em topázios violetas com concentração de Cr de 0,03% a 0,07%. Os parâmetros da Hamiltoniana não foram determinados devido à superposição das linhas do  $Cr^{3+}$  com outras linhas do espectro de EPR.

Um tipo de defeito similar formado por impurezas de Fe<sup>3+</sup> (S = 5/2) substituindo o Al<sup>3+</sup> estrutural pode ser observado nos espectros de EPR à temperatura ambiente. Com o campo magnético externo aplicado na direção dos eixos cristalográficos a estrutura fina é composta por até 5 grupos de linhas com estrutura superhiperfina de 3 ou 4 linhas causada pela interação do sistema de spin com dois átomos de flúor adjacentes (I = 1/2). As linhas do espectro de EPR desse defeito foram identificadas por Denison, Ensign e Sims (1967), Dickinson e Moore (1967) e Thyer, Quick e Holuj (1967). Esse último trabalho é complementado por investigações da estrutura superhiperfina (Holuj & Quick, 1968) e pelas de ENDOR (Barry & Holuj, 1973). A presença de Fe<sup>3+</sup> foi detectada através de EPR em topázios incolores e de cor azul por Dickinson & Moore (1967), e em topázios

incolores e de cor azul, violeta, amarela e laranja por Petrov (1983).

Oito linhas centradas ao redor de g=2 com separação de ~142 G entre elas foram observadas por Dickinson e Moore (1967) nos espectros de EPR de topázios de cor amarela. Esse octeto também foi observado por Petrov (1983) em topázios de cor violeta e laranja. As linhas foram atribuídas ao  $^{51}V^{4+}$  (S=1/2, I=7/2, com abundância natural de 99,76%), sendo as 2I+1 linhas resultantes da interação hiperfina do sistema de elétrons com spin 1/2 com o núcleo de spin 7/2. A concentração de vanádio nas amostras amarelas estudadas por Dickinson e Moore é de 0,002%, e nas amostras violeta estudadas por Petrov de 0,02 – 0,04%. Petrov, em particular, observou a presença de dois conjuntos de octetos no espectro de EPR com o campo magnético externo aplicado paralelamente ao eixo c do cristal, atribuídos pelo autor aos dois tipos de octaedros  $VO_4(OH, F)$  e  $VO_4F_2$  possíveis, sendo apresentados os tensores g e os parâmetros de interação hiperfina para os dois tipos de defeitos.

Samoilovich e Novozhilov (1965) notaram a correlação entre a cor marrom de cristais naturais e irradiados com a presença de uma linha isotrópica em  $g = 1,982 \pm 0,002$ , com largura de 50 G e estrutura superhiperfina complexa composta por cerca de 20 linhas igualmente espaçadas em ~3,5 G. A intensidade dessa linha e a cor aumentam proporcionalmente à dose, saturando com uma dose de  $10^4$  Gy e desaparecendo com o aquecimento do cristal a 300°C. A linha foi atribuída a um defeito do tipo F formado por um elétron localizado em uma vacância de flúor, a estrutura superhiperfina sendo explicada pela interação do elétron com o flúor (I = 1/2, abundância natural de 100%) e os dois átomos de alumínio (I = 5/2, abundância de 100%) adjacentes, o que resulta em 22 linhas, se a contribuição dos dois íons de  $A1^{3+}$  for considerada equivalente. A largura da linha foi atribuída à interação com os núcleos dos segundos e terceiros vizinhos.

Dickinson e Moore (1967) observaram um sinal de EPR com g = 2,096 e estrutura superhiperfina composta por 11-22 linhas separadas por 6,4 G em topázios de coloração amarela induzida por  $5\times10^4$  Gy de radiação gama. A cor e o sinal de EPR desaparecem com aquecimento a  $500^{\circ}$ C. Os autores sugerem um modelo de defeito formado por um buraco capturado em um dos oxigênios do tetraedro SiO<sub>4</sub> que é coplanar a seis íons de flúor no plano cristalino (010).

Petrov (1983) também notou uma correlação entre a cor vermelho-marrom, causada por uma banda de absorção em ~450 nm (22 500 cm<sup>-1</sup>), e um sinal de EPR largo

e isotrópico, com g = 2,003 - 2,007 e estrutura superhiperfina composta de 26 linhas com separação de ~5 G. A linha de EPR ocorre em amostras de cor vermelho-marrom naturais ou irradiadas. A cor e a intensidade da linha diminuem simultaneamente com o aquecimento, desaparecendo em 220°C. Segundo o autor, a estrutura superhiperfina pode ser associada à interação de um sistema eletrônico de spin total S = 1/2 com cinco núcleos do  $^{27}$ Al $^{3+}$  (I = 5/2, abundância natural de 100%). Resultados de ENDOR apresentados pelo autor confirmam a interação do sistema com cinco  $^{27}$ Al $^{3+}$  e dois  $^{19}$ F não-equivalentes. O modelo proposto é um centro de buraco AlO $_4^{4-}$ , formado pela substituição de um Si $^{4+}$  estrutural por um Al $^{3+}$  com compensação de carga por um buraco localizado no oxigênio. O centro, de spin 1/2, sofre interação mais intensa com um Al em posição tetraédrica e interação mais fraca com 4 Al em posição octaédrica, como indicado pelo espectro de ENDOR.

Comparando os trabalhos de Samoilovich e Novozhilov (1965), Dickinson e Moore (1967) e Petrov (1983) nota-se que um sinal de estrutura similar é descrito com diferentes valores de g, todos relacionados a cor descrita como marrom, amarela ou marrom avermelhado, tanto natural como induzida por radiação. A diferença nos valores de g é significativa, sendo difícil saber se o mesmo tipo de defeito foi observado nos três trabalhos ou se as linhas de EPR observadas estão relacionadas a diferentes defeitos. O modelo melhor fundamentado é o do AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> proposto por Petrov (1983), cuja interpretação da estrutura superhiperfina é corroborada por espectros de ENDOR e que apresenta similaridade com defeitos observados em outros cristais como o quartzo, albaíta, fluorita, apatita. Nassau e Prescott (1975a) sugeriram que os resultados de Samoilovich e Novozhilov (1965) e os de Dickinson e Moore (1967) podem não ser inconsistentes entre si e com os seus próprios resultados se o centro de buraco com g > 2de Dickinson e Moore for correlacionado à cor amarela produzida rapidamente pela irradiação, e se o centro de elétron com g < 2 de Samoilovich e Novozhilov for correlacionado à cor marrom escuro produzida mais lentamente. A existência de duas componentes na saturação da cor induzida por radiação no topázio foi discutida na última seção.

No caso do quartzo, o sinal de EPR relacionado ao  $AlO_4^{4-}$  foi primeiramente descrito por Griffiths, Owen e Ward (1954). O defeito foi considerado origem das bandas de absorção óptica  $A_1$  em ~2 eV e  $A_2$  em ~2,7 eV (Weil, 1975; Mafunin, 1979b), supostamente responsáveis pela cor marrom (*smoky*). No entanto, Nassau e Prescott

(1975b) mostraram que a cor marrom do quartzo e o centro de EPR de Al estão associados a uma banda de absorção óptica  $A_3$  em ~2,9 eV. A conclusão foi baseada na observação de amostras irradiadas e submetidas a tratamentos térmicos que exibem as bandas  $A_1$  e  $A_2$ , mas não possuem cor marrom e não apresentam sinal do centro de Al. Como no topázio, o modelo do centro  $AlO_4^{4-}$  no quartzo é o de um buraco localizado no oxigênio associado a um  $Al^{3+}$  substituindo o  $Si^{4+}$ . À temperatura ambiente o buraco é compartilhado pelos quatro oxigênios do tetraedro e as linhas de EPR são bastante largas (Weil, 1984).

O espectro de EPR de um topázio azul foi estudado por Dickinson e Moore (1967). Linhas intensas próximas a g = 2 foram observadas, uma delas com uma estrutura superhiperfina similar a do centro relacionado à cor marrom descrito acima, mas nenhum detalhe mais específico foi apresentado pelos autores.

Petrov (1983) observou dois dubletos, denominados AA' e II', com separação de até 1 500 G nos espectros de EPR de topázios azuis, com o campo magnético externo aplicado paralelamente aos eixos cristalográficos. As linhas podem ser explicadas por um sistema com spin 1/2 interagindo com um núcleo de spin 1/2. Devido à grande separação na estrutura hiperfina, as linhas foram atribuídas a radicais PO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, formados pela substituição do Si<sup>4+</sup> pelo P<sup>5+</sup> e captura de um elétron, cuja separação em vidros fosfatados é de 1 000 G – 1 400 G. O defeito proposto é sustentado pelo estudo da dependência angular das linhas. Os dois dubletos foram atribuídos a duas posições não equivalentes do radical PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> causadas pela diferente distribuição de <sup>1</sup>H e <sup>19</sup>F nas vizinhanças próximas do tetraedro SiO<sub>4</sub>. Outro dubleto com separação de 610-640 G foi atribuído ao radical PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Outras duas linhas também foram observadas por Petrov (1983) no topázio azul. Uma linha central  $M_1$  com  $g_{xx} = 2,0031$ ,  $g_{yy} = 2,0063$  e  $g_{zz} = 2,0425$  foi atribuída a um centro de buracos  $SiO_4^{3-}$ , sendo que a simetria  $C_{1h}$  do centro foi confirmada pela dependência angular da linha. Os valores de g desse centro concordam com os de outros complexos isoeletrônicos, segundo comparação de Petrov (1983). A outra linha,  $M_2$ , isotrópica, com g = 2,0091 e estrutura superhiperfina de seis componentes separadas por 5,5 G, foi atribuída a um sistema  $SiO_3^{3-}$  interagindo com um  $^{27}A1^{3+}$ . O sinal  $M_1$  foi observado também em topázios incolores, apresentando crescimento com a irradiação.

Através de investigações com espectroscopia de luz polarizada, Schmetzer (1987) sugere a existência de diversos centros responsáveis pela cor azul, dependendo do tratamento de irradiação (raios gama, elétrons ou nêutrons) aplicado. Com no caso do

quartzo, a maioria dos defeitos parece estar relacionada à concentração de "precursores" (Al³+ substitucional ao Si⁴+ no quartzo, por exemplo), principalmente por causa da formação de cor em bandas ou manchas em topázios irradiados ou da diferença na coloração de topázios de diferentes origens. No caso de topázios irradiados com nêutrons, a cor azul não está restrita a espécimes ou a zonas, indicando, segundo o autor, que a irradiação produz os centros precursores em topázios submetidos a esse tratamento. Os radicais propostos por Petrov (1983) poderiam explicar, segundo Schmetzer, a ausência de zoneamento no caso de irradiação com nêutrons, sendo os precursores produzidos uniformemente a partir do Si estrutural através da reação nuclear:

$$^{30}\operatorname{Si}(\mathbf{n},\gamma)^{31}\operatorname{Si} \xrightarrow{\beta^{-}} ^{31}P \tag{1-2}$$

A hipótese é confirmada, segundo Schmetzer, pelo conteúdo de P revelado em análises por *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (ICP-AES) de topázios submetidos a diversos tratamentos.

Priest (1989) e colaboradores (Priest et al., 1991) estudaram topázios irradiados com nêutrons e detectaram, além da cor azul induzida, um sinal de EPR com valores principais  $g_{xx} = 2,0027$ ,  $g_{yy} = 2,0055$  e  $g_{zz} = 2,0407$  e largura de 10 G, que desaparece apenas com aquecimento acima de 550-600°C. Os valores principais coincidem com o do centro SiO<sub>4</sub><sup>3</sup>- proposto por Petrov (1983), mas Priest et al. argumentam que esta associação é incompatível com a extraordinária estabilidade térmica do defeito e com o mecanismo através do qual o defeito é produzido: uma vez que o defeito é produzido por irradiação com nêutrons, ele provavelmente está associado ao deslocamento dos ânions por colisões com nêutrons. O modelo proposto foi o de um defeito O<sub>2</sub>, equivalente a um oxigênio em posição intersticial. Os autores detectaram concentrações de até  $5\times10^{19}~{\rm cm}^{-3}$ nas amostras estudadas. Associado a esse centro, Priest et al. detectaram fotoluminescência em 490 nm. O estudo da estabilidade térmica mostra que a cor azul e o sinal de EPR são causados por diferentes defeitos. Priest et al. (1990) sugerem que durante a irradiação com nêutrons a produção do O<sub>2</sub><sup>-</sup> resulta também na produção de um número de vacâncias de oxigênio. A cor azul estaria portanto relacionada, segundo os autores, a vacâncias de oxigênio com duas cargas negativas, um defeito denominado ligação do silício pendente duplamente ocupada (doubly occupied dangling silicon bond).

Juntamente com as linhas de Fe<sup>3+</sup>, Petrov (1983) observou uma linha com g = 1,974 - 1,958 em topázios de cor amarela, denominada linha C. Em  $-180^{\circ}$ C essa linha se divide em duas, com g = 1,8754 e g = 1,9166. Linhas similares caracterizadas por g = 1,9652 e g = 1,9233 foram observadas em outra amostra. Baseado no trabalho de Bershov (1970), ao qual não tivemos acesso, Petrov (1983) atribui os sinais com g = 1,9166 e 1,8754 respectivamente aos centros  $VO_4(OH, F)_2$  e  $TiO_4(OH, F)$ . Os sinais com g = 1,9652 e g = 1,9233 foram respectivamente atribuídos aos centros  $TiO_4F_2$  e  $VO_4F_2$ . Segundo Petrov, as linhas correspondentes aos centros podem ser observadas separadamente em baixas temperaturas, mas em temperatura ambiente existe troca do elétron entre os complexos de  $Ti^{3+}$  e  $V^{4+}$  e a linha C é observada.

O efeito da irradiação sobre esses centros é descrito por Petrov da seguinte maneira. Antes da irradiação há um compartilhamento do elétron entre os centros  $[\text{TiO}_4(F, \text{OH})_2]^{6^-}$  e  $[\text{VO}_4(F, \text{OH})_2]^{6^-}$ . Após a irradiação o elétron localiza-se completamente no centro do Ti, formando centros  $[\text{TiO}_4(F, \text{OH})_2]^{7^-}$  e  $[\text{VO}_4(F, \text{OH})_2]^{5^-}$ . Nesse último caso, a configuração eletrônica do V passa de  $3d^1$  para  $3d^0$  e o octeto correspondente desaparece. O centro  $[\text{TiO}_4(F, \text{OH})_2]^{7^-}$  ou equivalentemente o  $[\text{TiO}_4F_2]^{7^-}$  dá portanto origem ao espectro do  $\text{Ti}^{3^+}$  (spin 1/2 e spin nuclear predominantemente 0).

Além dos defeitos mencionados, Petrov também observou uma linha de EPR com g = 1,9982 - 1,9902 e estrutura hiperfina A = 90 G atribuído ao centro Mn<sup>2+</sup>, um elétron desemparelhado interagindo com o núcleo <sup>55</sup>Mn (I = 5/2, abundância natural 100%).

## 1.3. OBJETIVOS DO ESTUDO

O presente estudo tem como proposta principal estabelecer as características da termoluminescência do topázio e elaborar um modelo que explique essas características. Para atingir esse objetivo foi necessário investigar outros processos térmica e opticamente estimulados no cristal, além de empregar técnicas tais como a absorção óptica e ressonância paramagnética eletrônica com o objetivo de obter informações sobre os possíveis defeitos que participam nos processos que estamos interessados. Esperamos com isso preencher a lacuna existente quanto ao conhecimento da dinâmica de transferência de cargas entre os defeitos do cristal causada pela radiação ionizante, responsável entre outros fenômenos pela termoluminescência e pela indução de cor

marrom e azul no material originalmente incolor. Nesse sentido, o estudo da indução de cor no topázio pela radiação ionizante é complementar ao estudo da termoluminescência, contribuindo para o entendimento desta ao mesmo tempo em que a compreensão do fenômeno da termoluminescência permite explicar algumas características relativas à cor do cristal. A revisão da literatura mostra que, no caso da termoluminescência, pouco é conhecido sobre topázio além de uma caracterização superficial, existindo portanto um amplo campo de pesquisa. No caso da cor, nosso intuito é trazer novas informações para a discussão de questões tais como "Por que alguns cristais não adquirem cor com a irradiação?", ou "Qual a razão da diferença na intensidade da cor entre cristais diferentes ou pedaços diferentes do mesmo cristal?", ou ainda "Existem de fato duas componentes que causam a cor marrom?", etc. Além disso, esperamos contribuir para a discussão de aspectos básicos relacionados à teoria de termoluminescência.



# Conceitos básicos

O objetivo do presente capítulo é introduzir os conceitos básicos usados para o planejamento dos experimentos, análise dos dados e interpretação dos resultados. Damos especial atenção ao fenômeno da termoluminescência, apresentando o formalismo elementar que descreve o fenômeno, baseado na teoria de bandas em cristais isolantes, e os modelos mais simples. Discutimos os problemas e limitações desses modelos e apresentamos de forma geral os métodos que podem ser usados para determinar os parâmetros mais importantes. Discutimos também efeitos frequentemente observados como supralinearidade e o efeito de thermal quenching. Procuramos sempre deixar claro a relação entre o fenômeno de termoluminescência e outros fenômenos como a condutividade termicamente estimulada e a luminescência opticamente estimulada. damos uma noção introdutória sobre outras técnicas de espectroscopia e como essas técnicas podem auxiliar na compreensão do mecanismo termoluminescência do cristal.

# 2.1. INTRODUÇÃO

A termoluminescência (TL), ou luminescência termicamente estimulada (TSL – thermally stimulated luminescence), é apenas uma entre várias outras manifestações de processos envolvendo transições eletrônicas e transferências de carga entre imperfeições na estrutura de um cristal isolante. Ela é a luz emitida pelo material durante o processo de relaxação no qual elétrons capturados em defeitos no cristal escapam das armadilhas por estimulo térmico e recombinam com buracos emitindo um fóton. A existência da TL requer, portanto, a criação prévia do par elétron-buraco através da irradiação do cristal com radiação ionizante, natural ou artificial, e a captura do elétron e do buraco, separadamente, em diferentes defeitos metaestáveis no cristal.

A TL pode ocorrer acompanhada de outros fenômenos, como, por exemplo, por um aumento na condutividade do material, sendo este fenômeno denominado condutividade termicamente estimulada (TSC – *thermally stimulated conductivity*), ou por emissão de elétrons para fora do cristal, denominada emissão exo-eletrônica. Fenômenos análogos podem também ser observados por estimulo óptico, ou seja, durante a iluminação do material com luz visível, infravermelha ou ultravioleta. Nesse caso, o elétron escapa do defeito por absorção de um fóton e os fenômenos são denominados luminescência opticamente estimulada (OSL – *optically stimulated luminescence*) e fotocondutividade (PC – *photoconductivity*), que são, respectivamente, os análogos da TL e da condutividade termicamente estimulada.

Os fenômenos mencionados são entendidos no contexto da teoria de bandas considerando as transições eletrônicas e processos de captura e recombinação dos elétrons e buracos em níveis localizados introduzidos por defeitos na estrutura cristalina. Vários comportamentos são observados experimentalmente e uma descrição ao menos qualitativa pode ser obtida considerando a complexa dinâmica de transferência de carga entre diferentes defeitos. Essa mesma complexidade implica para a compreensão dos processos subjacentes a necessidade do estudo coletivo dos fenômenos, se possível simultaneamente, variando condições experimentais como as de irradiação, iluminação, aquecimento, etc.

Embora os processos termicamente e opticamente estimulados sejam úteis em revelar a dinâmica de transferência de carga dentro do cristal em condições de irradiação ou relaxação, eles não permitem identificar os defeitos responsáveis pela localização das cargas. Para isso outras técnicas são utilizadas. A espectroscopia óptica, através da análise em

comprimento de onda do espectro da termoluminescência ou de experimentos de absorção óptica e fotoluminescência, e a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR – electron paramagnetic resonance) fornecem informações complementares, potencialmente úteis na identificação dos defeitos envolvidos.

Introduzimos a seguir conceitos de defeitos mais simples em cristais e a estrutura básica para a descrição da TL e fenômenos relacionados; apresentamos os principais modelos que serão utilizados e, de forma concisa, os conceitos relacionados às técnicas de espectroscopia óptica e de EPR. A teoria foi adaptada para este trabalho a partir de Bube (1967), Chen e Kirsh (1981), Chen e McKeever (1997), Henderson e Imbush (1989), Marfunin (1979a, 1979b), McKeever (1985), além dos artigos específicos, citados ao longo do texto.

#### 2.1.1. Cristais perfeitos e defeitos

Um cristal perfeito é definido por Bube (1967) como aquele no qual cada átomo ocupa a posição que deveria ocupar no arranjo periódico e no qual não há nem a ausência de átomos do arranjo nem a presença de átomos que não deveriam participar do arranjo. No potencial periódico de um cristal perfeito, os níveis de energia bem definidos do átomo isolado são quebrados em um número de níveis da ordem de grandeza do número de átomos do cristal, formando bandas compostas por uma distribuição quase contínua de níveis muito próximos, separadas por bandas de energias não permitidas (proibidas). Em um isolante os elétrons de valência preenchem exatamente uma ou mais bandas. Nessa situação, existe uma banda completamente preenchida, denominada banda de valência, e uma banda completamente vazia, denominada banda de condução, sendo as duas separadas por uma banda proibida. Se uma ou mais bandas estiverem totalmente preenchidas, ou seja, se todos os estados acessíveis estiverem ocupados, não há como alterar a quantidade de movimento dos elétrons (Kittel, 1996). Portanto, a aplicação de um campo elétrico não produz corrente elétrica.

Defeitos em cristais são definidos como quaisquer alterações que quebrem a periodicidade da rede cristalina, podendo ser defeitos pontuais ou defeitos extensos tais como deslocações ou mesmo a superfície do cristal. Entre os defeitos pontuais, podemos mencionar: (a) impurezas que ocupam posições normalmente ocupadas por átomos do cristal perfeito (impurezas substitucionais); (b) impurezas ocupando posições entre aquelas normalmente ocupadas (impurezas intersticiais); (c) falta de átomos do cristal perfeito (vacâncias); (d)

átomos do cristal perfeito deslocados para posições interstiticiais.

A quebra da periodicidade do cristal permite aos elétrons ocuparem níveis de energia que seriam proibidos no cristal perfeito. A presença de um defeito introduz, assim, níveis permitidos entre a banda de valência e a banda de condução. A diferença é que esses níveis são localizados, ou seja, existem apenas no entorno do defeito, ao contrário dos níveis que fazem parte das bandas de energia e se estendem por todo o cristal. Conforme exemplifica Bube (1967), em um composto MX formado por elementos divalentes M2+ e X2-, por exemplo, a substituição de um átomo M<sup>2+</sup> divalente por um átomo N<sup>+</sup> monovalente resulta em deficiência local de carga positiva e consequente diminuição da energia necessária para liberar um elétron de um átomo X<sup>2</sup> adjacente em comparação com um cristal perfeito. Isso equivale à introdução de um nível de energia logo acima da banda de valência. Além disso, a liberação de um elétron equivale à formação de um buraco. Podemos dizer então que tal defeito atua como um centro de buracos. De forma análoga, a substituição do átomo  $M^{2+}$  por um átomo R<sup>3+</sup> resulta em uma deficiência local de carga negativa, introduzindo um nível logo abaixo da banda de condução que pode capturar elétrons. Tal defeito atua como um centro de elétrons. Diferenças de eletronegatividade podem fazer com que uma impureza substitucional atue como centro de elétron ou buraco mesmo quando não há diferença de valência entre a impureza e o átomo do cristal que ela está substituindo. A Figura 2-1 apresenta um diagrama de energia com as bandas de valência e de condução e alguns níveis localizados, representados por traços na banda proibida.

Os centros de elétrons e buracos podem ser classificados como armadilhas ou como centros de recombinação. Essa classificação baseia-se nas probabilidades envolvidas. Se o elétron em um determinado centro tem maior probabilidade de ser estimulado para a banda de condução do que recombinar com um buraco, o centro é denominado armadilha de elétrons. Se a probabilidade de recombinação é maior do que a de estimulação, o centro é denominado centro de recombinação (Bube, 1967; Chen & McKeever, 1997). Centros com energia próxima à banda de condução ou de valência atuam mais provavelmente como uma armadilha, mas como a definição depende das probabilidades envolvidas e da dinâmica de transferência de cargas, um centro que em determinadas condições atua como centro de recombinação, pode atuar como armadilha em condições diferentes. Na Figura 2-1 estamos representando os centros de elétrons apenas como armadilhas e os centros de buracos apenas como centros de recombinação. No entanto, existe também a possibilidade de centros de buracos atuarem como armadilhas e centros de elétrons atuarem como centros de recombinação. Como a situação é exatamente simétrica, por simplicidade consideramos

apenas o caso apresentado na figura. Neste trabalho também não consideramos a possibilidade de liberação simultânea de elétrons e buracos. É importante saber que ela pode existir e que complica bastante a análise da cinética do processo (Chen & McKeever, 1997).

Não vamos entrar na discussão histórica da evolução dos modelos de defeitos, mas é importante mencionar que muitos modelos se desenvolveram a partir do estudo em halogenetos alcalinos dos centros de cor, definidos como configurações eletrônicas especiais em um sólido que dão origem a absorção óptica em uma região normalmente transparente do espectro eletromagnético. Um dos defeitos mais simples propostos nesses materiais foi o centro F, constituído de um elétron capturado em uma vacância de um íon halógeno. Os níveis de energia desse centro podem ser determinados em primeira aproximação como sendo o de um elétron capturado em um poço potencial infinito ou, melhorando a aproximação, em um poço potencial finito (Henderson & Imbush, 1989). Os centros F em óxidos são constituídos de dois elétrons capturados em uma vacância de oxigênio (Henderson & Imbush, 1989). Além dos defeitos pontuais mais simples mencionados, os modelos de centros de cor incluem também diferentes centros envolvendo agregados de defeitos (Schulman & Compton, 1963). Uma revisão bastante ampla de centros de elétrons e buracos em minerais pode ser encontrada em Marfunin (1979b).

#### 2.1.2. Transições eletrônicas em cristais isolantes

Transições eletrônicas entre os níveis permitidos em um cristal envolvem a criação de pares elétron-buraco, processos de captura de elétrons e buracos por defeitos, recombinação dos pares e transições internas. A Figura 2-1 apresenta algumas dessas transições, não tendo sido representadas, para simplificar o diagrama, a formação de *excitons*, recombinações direta banda a banda, etc. (Bube, 1967; Chen & McKeever, 1997).

A transição 1 representa a criação de pares elétron-buraco promovida por ionizações induzidas principalmente por elétrons secundários gerados durante a exposição do material à radiação ionizante. A condutividade elétrica pode ser aumentada significativamente por esse tipo de processo, sendo que a condutividade  $\sigma$  observada tem a contribuição dos elétrons excitados para a banda de condução e dos buracos deixados na banda de valência, podendo ser expressa por:

$$\sigma = e(n_c \mu_e + n_v \mu_p) \tag{2-1}$$

na qual e é a carga do elétron,  $n_c$  é a concentração de elétrons na banda de condução,  $n_v$  a concentração de buracos na banda de valência, e  $\mu_e$  e  $\mu_p$  as mobilidades dos respectivos portadores de carga em cada banda, definida como a velocidade adquirida por unidade de campo elétrico aplicado\*.

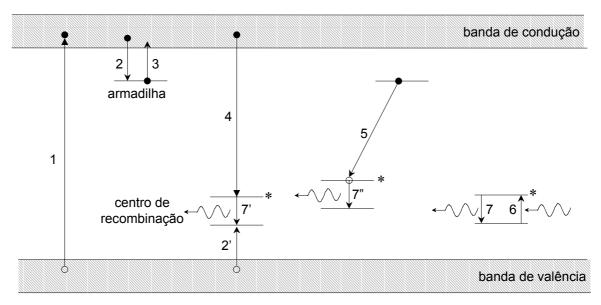


Figura 2-1. Diagrama com algumas das transições de elétrons (•) e buracos (o) entre os níveis de energia permitidos em um cristal isolante: (1) ionização, (2) captura de elétrons ou (2') buracos pelos defeitos, (3) ionização dos defeitos, (4) recombinação, (5) tunelamento, (6) excitação e (7) relaxação dos defeitos (transições internas). Os níveis marcados com "\*" representam estados excitados do defeito.

A transição 2 representa a captura dos elétrons excitados para a banda de condução por defeitos na estrutura cristalina. A probabilidade de captura por um dado tipo de defeito é  $(N-n)\sigma_n v_e$ , sendo N a concentração de defeitos, n a concentração de elétrons capturados [(N-n) representa portanto o número de armadilhas vacantes],  $\sigma_n$  a seção de choque de captura e  $v_e$  a velocidade dos elétrons na banda de condução ( $v_e = \sqrt{2kT/m_e}$ , sendo k a constante de Boltmann, T a temperatura e  $m_e$  a massa do elétron). A captura de buracos foi representada pela transição 2' da Figura 2-1.

Os elétrons podem escapar das armadilhas por estímulo térmico ou óptico, conforme representado pela transição 3. A probabilidade *p* de escape por estimulo térmico é dada por:

29

<sup>\*</sup> A condutividade  $\sigma$  não deve ser confundida com as seções de choque de captura eletrônica  $\sigma_n$  e  $\sigma_m$ , nem com a seção de choque de fotoionização  $\sigma_n$  que serão introduzidas a seguir.

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{2-2}$$

sendo s o fator de freqüência, da ordem da freqüência de vibração da rede ( $10^{12}$ – $10^{14}$  s<sup>-1</sup>), E a energia de ativação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. O elétron também pode escapar da armadilha por absorção de um fóton se o material estiver sendo iluminado. Nesse caso, a probabilidade de transição é proporcional à seção de choque de fotoionização do defeito  $\sigma_f(\lambda)$ , função do comprimento de onda  $\lambda$  da luz incidente, e à taxa de fluência de fótons  $\phi(\lambda)$ :

$$f = \phi(\lambda)\sigma_f(\lambda). \tag{2-3}$$

Os elétrons estimulados térmica ou opticamente contribuem também para a condutividade do material durante o tempo no qual permanecem na banda de condução, sendo que neste caso apenas o termo correspondente na eq. (2-1) deve ser considerado.

A probabilidade de recombinação dos pares por transições banda a banda é pequena. Em geral a recombinação ocorre através da localização de um dos pares em um defeito (transição 2' da Figura 2-1) e posterior captura do portador de carga oposto (transição 4 da Figura 2-1). A transição 4 representa portanto a recombinação de um elétron com um buraco localizado em um centro de recombinação. A probabilidade de captura do elétron por esse centro é  $m\sigma_m v_e$ , sendo m a concentração de centros de recombinação disponíveis, ou seja, a concentração de buracos nos defeitos,  $\sigma_m$  a seção de choque de captura pelos centros de recombinação e  $v_e$  a velocidades dos elétrons na banda de condução. Pode ocorrer que as armadilhas e os centros de recombinação estejam associados, tornando possível a recombinação através de tunelamento (transição 5 da Figura 2-1), caso no qual os elétrons não passam pela banda de condução e, consequentemente, não contribuem para a condutividade do material durante o processo de relaxação.

É importante observar que, considerando apenas a criação de pares e a recombinação, o tempo de vida do elétron na banda de condução à temperatura ambiente ( $v_e \approx 10^7$  cm/s), calculada utilizando os valores típicos  $\sigma_m = 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> e  $m = 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>, é muito pequena, da ordem de  $10^{-7}$  s\*. A presença de armadilhas, no entanto, aumenta significativamente o tempo

\_

<sup>\*</sup> Bube (1960), p. 61.

de vida de recombinação. Se a profundidade E da armadilha for suficientemente grande, o elétron permanecerá capturado por um longo período antes de escapar para a banda de condução e sofrer recombinação. Considerando, por exemplo, uma armadilha com E=1,2 eV e  $s=10^{12}\,\mathrm{s}^{-1}$ , o tempo de vida  $\tau=p^{-1}$  dos elétrons nesse nível metaestável à temperatura ambiente é de 4,6 anos.

Transições internas como as representadas pelas transições 6 e 7 da Figura 2-1 são responsáveis por bandas de absorção óptica e de fotoluminescência. A recombinação elétronburaco também dá origem a defeitos no estado excitado, que relaxam para o estado fundamental através de transições internas radiativas (transições 7 da Figura 2-1) ou não-radiativas.

Uma descrição qualitativa dessas transições internas entre o estado fundamental e o excitado dos defeitos é dada pelo diagrama de coordenada de configuração da Figura 2-2. No diagrama a coordenada de configuração representa o deslocamento dos íons, que vibram em torno de uma posição de equilíbrio, sendo as parábolas as energias potenciais do estado fundamental e excitado em função desse deslocamento. Transições entre o estado fundamental e o excitado por absorção de fótons ocorrem de forma rápida, sem que o sistema possa relaxar, sendo portanto representados por setas verticais (princípio de Franck-Condon). A absorção de um fóton de energia  $E_{abs}$  leva o sistema para o estado excitado (B). Por interação com fônons da rede o sistema relaxa, ocupando níveis vibracionais inferiores, até um novo mínimo de energia (C), deslocado  $q_0$  em relação ao mínimo do estado fundamental\*. A partir desse mínimo, o sistema pode retornar ao estado fundamental (D) de forma radiativa, emitindo um fóton de energia  $E_{em}$ , relaxando em seguida novamente para o ponto de equilíbrio do estado fundamental (A). No entanto, o sistema também pode ocupar termicamente níveis vibracionais de maior energia, atingindo eventualmente a intersecção entre os dois potenciais (E), passando para o estado fundamental sem emissão de fótons e relaxando para o ponto de equilíbrio (A).

\_

<sup>\*</sup> Henderson e Imbush ilustram a existência desse deslocamento calculando as energias do estado fundamental e do estado excitado para um modelo simplificado de centros F (um elétron aprisionado em um poço potencial finito) sujeito a vibrações harmônicas dos primeiros vizinhos (Henderson & Imbush, 1989, pp. 57-58).

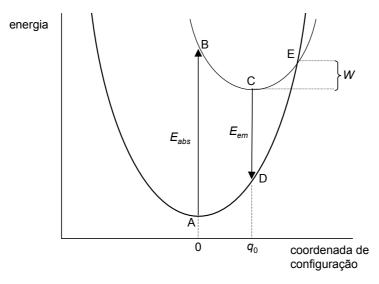


Figura 2-2. Diagrama de coordenadas de configuração.

Considerando apenas as transições radiativas e não-radiativas, o tempo de vida  $\tau$  no estado excitado é dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + v \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \tag{2-4}$$

sendo  $\tau_0^{-1}$  a probabilidade de transição radiativa, e a segunda parcela da expressão, a probabilidade de transição não-radiativa, na qual v é o fator de freqüência [s<sup>-1</sup>], W a energia de ativação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. Podemos então escrever a eficiência de luminescência  $\eta(T)$ , definida como a probabilidade da transição radiativa para o estado fundamental em relação à probabilidade de transição total, como:

$$\eta(T) = \frac{\tau_0^{-1}}{\tau_0^{-1} + v \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)} = \frac{1}{1 + \tau_0 v \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)}$$
(2-5)

A eficiência de luminescência é máxima em temperaturas suficientemente baixas  $(kT \lt\lt\lt W)$ , mas decresce significativamente, tendendo a zero, com o aumento da temperatura  $(kT \gt\gt W)$ . Através do estudo do decaimento da luminescência e do *thermal quenching* da TL (discutido na seção 2.5), Akselrod *et al.* (1998) encontraram os valores  $W \approx 1,05$  eV e  $\tau_0 v \approx 10^{12}$  para os centros F do óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### 2.1.3. Processos eletrônicos termicamente e opticamente estimulados\*

No estudo dos *processos termicamente* ou *opticamente estimulados* monitora-se uma determinada propriedade do material que, tendo sido perturbado da condição de equilíbrio em que originalmente se encontrava através da aplicação de algum tratamento, retorna à situação de equilíbrio por estímulo térmico ou óptico. No contexto formalizado na última seção, a perturbação corresponde à criação de pares elétron-buraco no material por exposição da amostra à radiação ionizante. Se realizada em temperatura suficientemente baixa para que não haja relaxação imediata, os elétrons e buracos ficam localizados em níveis metaestáveis (defeitos) até que o equilíbrio seja restabelecido por aquecimento ou iluminação da amostra com luz infravermelha, visível ou UV. Durante o processo de relaxação a propriedade de interesse (luminescência ou condutividade, por exemplo) é monitorada.

A perturbação/relaxação do cristal é representada de modo simplificado na Figura 2-3. No estado de equilíbrio estável [Figura 2-3(a)] a concentração de elétrons nas armadilhas ou de buracos nos centros de recombinação é zero. A irradiação [Figura 2-3(b)] promove ionizações que criam pares elétron-buraco, sendo os elétrons excitados para a banda de condução e eventualmente capturados por armadilhas, ao mesmo tempo em que os buracos movem-se pela banda de valência sendo capturados pelos centros de recombinação. Cessada a perturbação e em condições apropriadas (temperatura baixa e nenhuma iluminação, no caso) o sistema atinge um estado de equilíbrio metaestável [Figura 2-3(c)]. Neste estado uma certa quantidade de portadores de cargas permanece capturada nos níveis localizados, mas as probabilidades de escape, determinada pela energia disponível no sistema, é muito pequena. A medida experimental se concentra no estágio seguinte, de relaxação [Figura 2-3(d)], no qual energia é controladamente fornecida ao sistema através de aquecimento ou iluminação, aumentando a probabilidade de escape das cargas dos níveis localizados, ao mesmo tempo em que a propriedade de interesse é monitorada. Os elétrons promovidos à banda de condução movem-se livremente pelo cristal podendo ser recapturados ou recombinarem com os buracos. Dessa recombinação resultam defeitos no estado excitado que podem relaxar através da emissão de luz. Após a recombinação de todas as cargas capturadas o sistema volta ao estado original, ao menos idealmente.

Como mencionado anteriormente, simetricamente pode ocorrer um processo no qual o

33

-

<sup>\*</sup> A classe de processos termicamente estimulados inclui aqueles relacionados à orientação de dipolos ou movimentos de íons dentro do cristal. Neste trabalho, entretanto, estamos interessados apenas nas propriedades resultantes da transferência de cargas elétricas entre os níveis de energia

buraco é termicamente estimulado, move-se pela banda de valência e termina por recombinar com o elétron. Nesse caso, o centro de buracos atua como armadilha e o centro de elétrons como centro de recombinação. Nos próximos diagramas representamos sempre as armadilhas como sendo centros de elétrons, mas tenhamos sempre em mente a outra possibilidade.

O processo de relaxação é detalhado na Figura 2-4. Em processos termicamente estimulados [Figura 2-4(a)], o elétron é estimulado para a banda de condução com uma probabilidade p, podendo ser recapturado por armadilhas vazias ou recombinar com os buracos. A condutividade do cristal cresce com o número de elétrons na banda de condução, dando origem à condutividade termicamente estimulada (TSC). A recombinação dos elétrons com os buracos, quando radiativa, resulta em termoluminescência (TL). Os mesmos processos são observados estimulando opticamente os elétrons [Figura 2-4(b)]. A condutividade neste caso é denominada fotocondutividade (PC) e a luminescência, luminescência opticamente estimulada (OSL).

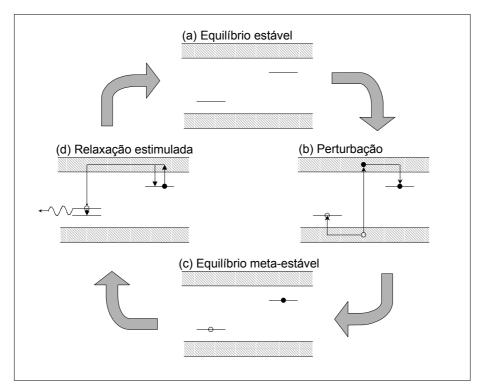


Figura 2-3. Diagrama do processo de perturbação e relaxação relacionada aos processos termicamente ou opticamente estimulados para um sistema simples com dois tipos de níveis de energia na banda proibida. (a) O diagrama representa o equilíbrio estável. (b) Durante a perturbação os pares elétron(•)-buraco(o) são formados e capturados nos seus respectivos centros. (c) O sistema permanece em equilíbrio metaestável enquanto não ocorre a estimulação. (d) Durante a estimulação o sistema relaxa; os elétrons são liberados das armadilhas com possível emissão de luz no processo de recombinação com os buracos.

de um cristal isolante e, por essa razão, nos restringimos aos processos eletrônicos.

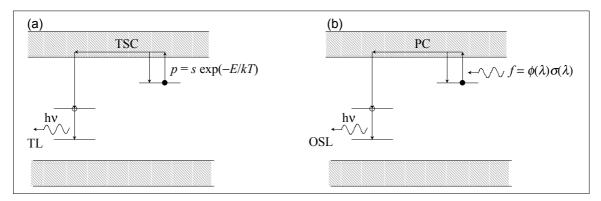


Figura 2-4. Alguns fenômenos eletrônicos (a) termicamente e (b) opticamente estimulados que ocorrem durante o processo de relaxação: termoluminescência (TL), condutividade termicamente estimulada (TSC), luminescência opticamente estimulada (OSL) e fotocondutividade (PC).

As medidas de termoluminescência são realizadas monitorando a luminescência com um sistema de detecção apropriado (uma fotomultiplicadora, por exemplo) enquanto a temperatura da amostra é aumentada geralmente de forma linear. As curvas de TL (sinal *versus* temperatura) são caracterizadas por um crescimento inicial que acompanha o aumento da probabilidade de escape dos elétrons das armadilhas p [eq. (2-2)] e segue até um ponto em que a concentração n de elétrons nas armadilhas começa a diminuir, e com ela o sinal de TL. A combinação dos duas tendências resulta em um pico na curva de TL. Portanto, cada pico de uma curva de TL está relacionado a um tipo de armadilha com diferente estabilidade térmica, sendo esta uma característica dos defeitos específicos do material. A TL também pode ser estudada através do registro isotérmico do sinal. Nesse caso a probabilidade p de escape permanece constante durante a leitura e um decaimento é observado.

As medidas de luminescência opticamente estimulada são realizadas iluminando a amostra com fontes de luz como diodos, lâmpadas e lasers, em geral com intensidade constante, e monitorando a luminescência resultante. Esse tipo de medida corresponde a uma medida de decaimento isotérmico da TL, mas com excitação óptica ao invés de térmica. Assim como um aumento controlado da temperatura permite registrar em uma mesma curva o sinal de armadilhas com estabilidades térmicas muito diferentes, medidas de OSL e PC com intensidade linearmente crescente (r-OSL – *ramped OSL*, ou LM-OSL – *linearly modulated OSL*) tem sido empregadas para estudar armadilhas com seções de choque de fotoionização muito diferentes (Whitley, 2000). O maior problema no estudo de OSL é discriminar entre a luz de excitação e a luz de emissão, essa última de intensidade muito inferior a primeira. Para resolver esse problema pode-se empregar filtros para cortar a luz de excitação ou então usar excitação pulsada (POSL – *pulsed OSL*), medindo-se o sinal nos intervalos em que a luz de

excitação está desligada.

A luminescência observada tanto por estimulo térmico quanto óptico deve-se à recombinação dos elétrons com os buracos nos centros de luminescência. A intensidade TL pode então ser escrita em função da taxa de variação dm/dt da concentração de buracos m nos centros de recombinação e da eficiência de luminescência  $\eta(T)$  [eq.(2-5)]:

$$I(t) = \eta(T) \left( -\frac{dm}{dt} \right). \tag{2-6}$$

Na expressão acima não explicitamos fatores experimentais de eficiência de detecção. Eles são difíceis de serem determinados e, por esse motivo, as curvas de TL são geralmente indicadas por uma grandeza experimental, contagens por segundo, por exemplo, ou simplesmente em unidades arbitrárias.

As medidas de condutividade termicamente estimuladas são realizadas monitorandose a corrente elétrica enquanto a amostra é aquecida controladamente. Para isso, eletrodos são colocados nas faces paralelas de uma amostra e ligados em série a uma fonte de tensão e a um amperímetro. Aplica-se uma tensão através dos eletrodos e mede-se a corrente elétrica durante o aquecimento. O arranjo experimental para as medidas de fotocondutividade é semelhante, mas nesse caso a amostra é iluminada com um feixe de luz de intensidade constante ou modulada.

No caso de um condutor de seção reta A, um campo elétrico  $\overrightarrow{E}$ , criado pela aplicação de uma diferença de potencial nas faces opostas, resulta em uma densidade de corrente:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \,, \tag{2-7}$$

sendo a corrente elétrica proporcional ao módulo da densidade de corrente vezes a área A, e a condutividade  $\sigma$  dada pela eq. (2-1). A relação entre a corrente elétrica e a condutividade, entretanto, tende a ser mais complicada devido a geometria da amostra real e a problemas com os contatos, como discutido por Chen e McKeever (1997). Como a condutividade não é *efetivamente* medida durante os experimentos de TSC, os gráficos apresentam a corrente elétrica em função da temperatura.

É importante ressaltar que os processos termicamente e opticamente estimulados nem sempre ocorrem separadamente. Durante uma medida de luminescência opticamente

estimulada, por exemplo, os elétrons podem simultaneamente estar sendo *termicamente* estimulados para a banda de condução, contribuindo para a luminescência ou condutividade observada.

### 2.2. MODELOS DE TERMOLUMINESCÊNCIA

#### 2.2.1. O sistema de equações diferenciais para um diagrama de dois níveis

O modelo mais simples que pode ser formulado para descrever a termoluminescência é composto de dois tipos de níveis localizados: uma tipo de armadilha e um tipo de centro de recombinação (Figura 2-5). Definimos N como a concentração total de armadilhas, n(t) e  $n_c(t)$  como a concentração de elétrons nas armadilhas e na banda de condução, respectivamente, e m(t) como a concentração de buracos nos centros de recombinação. Nesse modelo simples a conservação de carga impõe a seguinte relação:

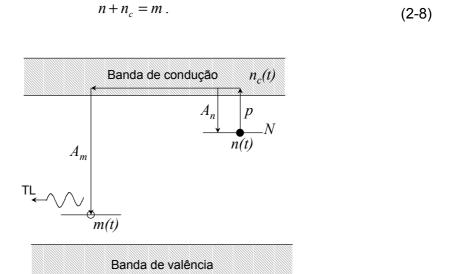


Figura 2-5. Esquema de níveis energéticos com um tipo de armadilha e um tipo de centro de recombinação.

Lembramos também que a probabilidade de recaptura dos elétrons pelas armadilhas é  $(N-n)\sigma_n v_e$  e pelos centros de recombinação é  $m\sigma_m v_e$ , sendo  $\sigma_n$  e  $\sigma_m$  as seções de choque de captura eletrônica pela armadilha e pelo centro de recombinação, respectivamente, e  $v_e$  a velocidade térmica dos elétrons na banda de condução.

Com essas definições, podemos escrever as equações para a taxa de variação nas variáveis n, m e  $n_c$ . A taxa de variação efetiva em n tem a contribuição dos elétrons que escapam (-np) e dos elétrons que são recapturados  $[n_c(N-n)\sigma_n v_e]$ :

$$\frac{dn}{dt} = -np + n_c (N - n)\sigma_n v_e$$
 (2-9)

A concentração de buracos *m* decresce com as transições dos elétrons da banda de condução para os centros de recombinação. A variação em *m* é portanto:

$$\frac{dm}{dt} = -n_c m \sigma_m v_e \tag{2-10}$$

A seguinte equação, derivada da equação de conservação de carga [eq. (2-8)], completa o sistema de equações desejado:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \tag{2-11}$$

O sistema obtido [eqs. (2-9), (2-10) e (2-11)] é composto de equações diferenciais acopladas e não possui solução analítica, exceto em casos aproximados.

2.2.2. Desacoplando as equações diferenciais: a condição de quasiequilibrium (Q. E.) e o modelo generalizado

Uma das aproximações comumente utilizadas é a de que a concentração de elétrons na banda de condução, inicialmente zero, não varia significativamente durante a leitura TL, ou seja, os elétrons que saem das armadilhas são rapidamente capturados por centros de recombinação ou recapturados nas armadilhas, não havendo acúmulo na banda de condução. Essa condição, denominada de condição de *quasi-equilibrium* (Q. E.), é representada por:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| << \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right| \tag{2-12}$$

e

$$n_c(t) << n(t), m(t).$$
 (2-13)

A eq. (2-11) na condição de Q. E. fica:

$$\frac{dm}{dt} \cong \frac{dn}{dt},\tag{2-14}$$

e a conservação de carga [eq. (2-8)] resulta em:

$$m(t) \cong n(t). \tag{2-15}$$

Consequentemente, a intensidade TL [eq. (2-6)] é proporcional à taxa de variação de elétrons nas armadilhas, considerando por ora  $\eta(T) = 1$ , ou seja:

$$I(t) \propto -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} \tag{2-16}$$

Substituindo as derivadas da equação acima pelas expressões dadas nas eqs. (2-9) e (2-10), obtém-se:

$$n_c = \frac{np}{(N-n)\sigma_n v_e + m\sigma_m v_e}$$
 (2-17)

Substituindo essa expressão para  $n_c$  na eq. (2-9), o resultado é:

$$\frac{dn}{dt} = -np \frac{m\sigma_m}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_m}.$$
 (2-18)

Aplicando a aproximação (2-15) e definindo  $R = \sigma_n/\sigma_m$ , a última expressão pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n^2 p}{n(1-R) + NR}$$
 (2-19)

A intensidade TL é então obtida com a eq. (2-16) e essa é a solução geral para o modelo de um tipo de armadilha e um tipo de centro de recombinação na condição de Q. E. conhecido como modelo generalizado.

2.2.3. Casos particulares do modelo generalizado: as expressões de Randall-Wilkins e Garlick-Gibson

#### A cinética de primeira ordem e a expressão de Randall-Wilkins

No modelo de TL de primeira ordem, proposto por Randall e Wilkins (1945a), a probabilidade de recaptura dos elétrons pelas armadilhas é considerada pequena, o que é expresso por:

$$m\sigma_m >> (N-n)\sigma_n$$
. (2-20)

Aplicando-se essa condição na eq. (2-18), obtém-se:

$$\frac{dn}{dt} = -np \tag{2-21}$$

Isso pode ser obtido, equivalentemente, eliminando o termo referente à recaptura na eq. (2-9). A solução no caso em que a probabilidade p é independente de t, ou seja, no caso em que a temperatura é constante, é:

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \,, (2-22)$$

sendo  $n_0$  a concentração de elétrons nas armadilhas em t = 0. Substituindo a solução na eq. (2-21) obtemos uma expressão para a variação do número de elétrons nas armadilhas:

$$\frac{dn}{dt} = -n_0 p e^{-pt} \tag{2-23}$$

Com a Eq. (2-16) podemos finalmente escrever:

$$I_{TL}(t) = I_0 e^{-pt}, (2-24)$$

sendo  $I_0 = n_0 p$ . Essa expressão mostra que o decaimento isotérmico da termoluminescência no modelo de primeira ordem é um decaimento exponencial. Nas medidas de OSL com iluminação constante a mesma equação é válida, bastando substituir a probabilidade p [eq. (2-2)] pela probabilidade p [eq. (2-3)].

Considerando um aquecimento linear do tipo:

$$T(t) = T_0 + \beta t {(2-25)}$$

temos que  $dT = \beta dt$  e, substituindo expressão para p [eq. (2-2)] na eq. (2-21), obtemos uma expressão para a concentração n(T) de elétrons nas armadilhas em função da temperatura:

$$n(T) = n_0 \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T} \exp \left( -\frac{E}{k\theta} \right) d\theta \right].$$
 (2-26)

A intensidade TL é então obtida com as eqs. (2-16) e (2-21), ou seja:

$$I_{RW}(T) = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = np = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right]$$
 (2-27)

que é a expressão obtida por Randall e Wilkins (1945a).

Deve-se ressaltar que a expressão de Randall-Wilkins original expressa a intensidade TL em função da temperatura, ou seja, I(T), enquanto taxa de recombinação por unidade de tempo (dm/dt). Ela é conveniente do ponto de vista experimental, pois reflete o fato de que a TL do material é maior com o aumento da taxa de aquecimento. Por exemplo: dobrando a taxa de aquecimento, a mesma quantidade de recombinações  $(n_0)$  ocorre em aproximadamente a metade do tempo, gerando assim o dobro de fótons por unidade de tempo. No entanto, a expressão derivada como dm/dt gera uma certa confusão, uma vez que a área das curvas de TL representadas em intensidade *versus* temperatura varia linearmente com a taxa de aquecimento, o que pode ser mostrado de forma simples:

$$\acute{A}rea = \int_{T_0}^{\infty} I_{RW}(T)dT = -\int_{T_0}^{\infty} \frac{dm}{dt}dT = -\int_{m_0}^{m_f} \frac{dT}{dt}dm = -\beta \int_{m_0}^{m_f} dn = \beta m_0 = \beta n_0$$
 (2-28)

Nesse modelo  $m_f = 0$ . Assim, ao compararmos curvas TL obtidas com diferentes taxas de aquecimento representadas em contagens por unidade de tempo, devemos lembrar sempre que a integral da área da curva TL *versus* temperatura inclui um parâmetro experimental que deve ser levado em conta. A solução para isso é converter as unidades de intensidade em contagens por unidade de temperatura, por exemplo, e derivar novamente a expressão (2-27) agora como dm/dT, ao invés de dm/dt. Sabendo que,

$$\frac{d}{dT} = \frac{d}{dt}\frac{dt}{dT} = \frac{1}{\beta}\frac{d}{dt},$$
(2-29)

concluímos que a expressão desejada pode ser obtida simplesmente dividindo a expressão de Randall-Wilkins pelo fator  $\beta$ :

$$I(T) = -\frac{dm}{dT} = -\frac{dn}{dT} = -\frac{1}{\beta}\frac{dn}{dt} = \frac{np}{\beta} = \frac{n_0 s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta}\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right]$$
(2-30)

Realizando a derivação da expressão para a TL dessa forma, temos que:

$$\acute{A}rea = \int_{0}^{\infty} I(T)dT = -\int_{0}^{\infty} \frac{dm}{dT}dT = -\int_{m_0}^{m_f} dn = m_0 = n_0,$$
 (2-31)

ou seja, a área das curvas depende apenas do parâmetro  $n_0$  e variações na área devido a fenômenos físicos como o *thermal quenching*, discutido adiante, deixam de ser confundidos com variações devido a diferentes taxa de aquecimento. Obviamente é indiferente usar a eq. (2-27) ou a eq. (2-30) se a mesma taxa de aquecimento for usada nos experimentos.

A característica mais importante do modelo de primeira ordem está no fato de que o parâmetro  $n_0$  apenas muda a escala de intensidade e não altera a posição ou a forma das curvas de TL. Pode-se verificar na eq. (2-27) que o fator  $n_0$  aparece apenas como uma constante multiplicativa. Isso significa que a posição do pico é independente da dose absorvida e da aplicação de pré-aquecimentos empregados para esvaziar parcialmente as armadilhas. As propriedades do modelo de primeira ordem são exemplificadas na Figura 2-6,

na qual apresentamos a variação da função I(T) [eq. (2-30)] com os parâmetros E,  $s \in \beta$ .

#### A cinética de segunda ordem e a expressão de Garlick-Gibson

Se a probabilidade de recombinação for muito menor do que a de recaptura, *i.e.*, se  $m\sigma_m \ll (N-n)\sigma_n$ , e assumindo adicionalmente que as seção de choque de recaptura e recombinação são iguais  $(\sigma_m = \sigma_n)$  e que a ocupação das armadilhas está longe da saturação (N >> n), a eq. (2-18) reduz-se a:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n^2 p}{N}. ag{2-32}$$

na qual usamos também a conservação da carga na condição de Q.E.  $m \sim n$ . A mesma equação pode ser obtida simplesmente com  $\sigma_m = \sigma_n$  e  $m \sim n$  (Garlick & Gibson, 1948). Podese mostrar facilmente que a solução para o decaimento isotérmico é:

$$I(t) = I_0 \left[ n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + 1\right]^{-2}$$
(2-33)

e que a intensidade TL para um aquecimento linear com taxa  $\beta$  é:

$$I_{GG}(T) = \frac{n_0^2 s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{N\beta} \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right]^{-2}.$$
 (2-34)

Lembramos que, como no caso da cinética de primeira ordem, pode ser desejável dividir a expressão por  $\beta$  para que as áreas das curvas sejam independentes da taxa de aquecimento.

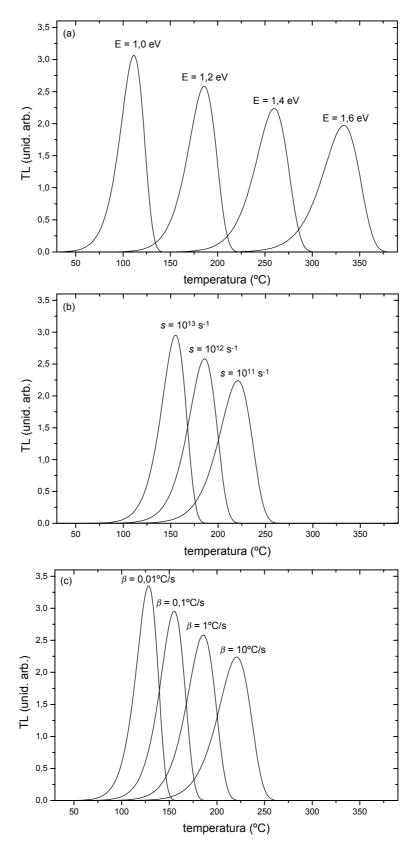


Figura 2-6. Curvas de TL segundo o modelo de primeira ordem com E = 1.2 eV,  $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  e  $\beta = 1^{\circ}\text{C/s}$  quando fixos. Nas curvas em (a) variamos a energia de ativação, em (b) variamos o fator de freqüência e em (c) variamos a taxa de aquecimento.

As curvas do modelo de segunda ordem são mais simétricas do que as do modelo de primeira ordem. A principal característica é que a posição dos picos depende da ocupação das armadilhas através do fator  $n_0/N$ , como exemplifica a Figura 2-7, o que implica a dependência da posição dos picos com quaisquer fatores que alterem a população inicial das armadilhas, tais como a dose de radiação ou temperaturas de pré-aquecimentos.

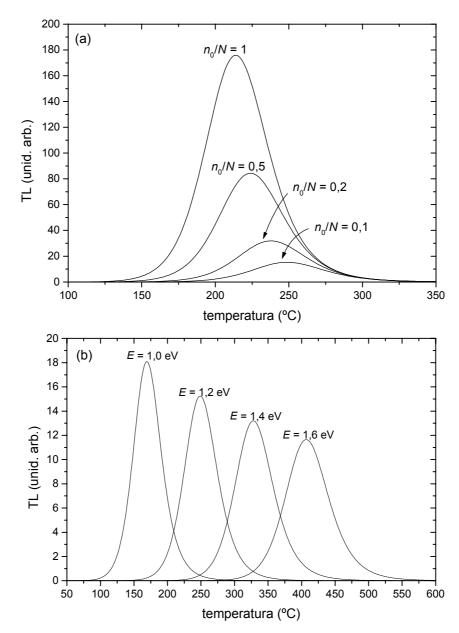


Figura 2-7. Curvas de TL segundo o modelo de segunda ordem com E = 1,2 eV,  $s = 10^{12}$  s<sup>-1</sup>,  $N = 10^{18}$  m<sup>-3</sup> e  $\beta = 1$ °C/s quando fixos. Nas curvas em (a) variamos o fator  $n_0/N$  mantendo E fixo em 1,2 eV e em (b) variamos a energia de ativação E mantendo  $n_0/N$  fixo em 0,1.

#### Limitações do modelo de 2 níveis

O diagrama de 2 níveis (um tipo de armadilha e um tipo de centro de recombinação) é

bastante ilustrativo e permite obter de forma simples as expressões dos modelos de primeira e de segunda ordem, mas a simplificação excessiva limita a compreensão da diversidade de comportamentos possíveis e impõe algumas dificuldades quanto a validade das aproximações.

A principal dificuldade do modelo de Randall-Wilkins derivado do diagrama de 2 níveis é que a condição (2-20) nem sempre é satisfeita para todo o intervalo de temperaturas. Rescrevendo-a como:

$$m(t) >> \frac{\sigma_n}{\sigma_m} [N - n(t)] = R[N - n(t)],$$
 (2-35)

podemos observar que o lado esquerdo da equação, m, é uma função decrescente com o tempo durante a leitura TL e vai a zero (pois nesse modelo  $m \sim n$ ), enquanto o lado direito é crescente devido ao fator N-n(t). Consequentemente, exceto em casos em que R é muito pequeno, a solução numérica se desvia significativamente da expressão de primeira ordem.

Como exemplo, realizamos uma comparação entre o resultado da expressão de Randall-Wilkins com a intensidade TL obtida a partir da solução numérica do sistema de equações (2-9) a (2-11). O resultado para as funções n(T), m(T) e  $n_c(T)$  são apresentados nos gráficos (a) a (c) da Figura 2-8 juntamente com os parâmetros utilizados. No gráfico (d) apresentamos a curva de TL obtida com a simulação numérica e a curva de Randall-Wilkins, mostrando que as duas soluções são diferentes para um valor R tão pequeno quanto  $10^{-5}$ . Verificamos que as duas soluções são coincidentes para os parâmetros utilizados apenas quando o valor  $R = \sigma_n/\sigma_m$  é  $10^{-6}$  ou inferior.

#### Nota sobre a integral da teoria

A integral que aparece nas expressões dos processos termicamente estimulados pode ser aproximada, exceto para  $T \approx T_0$ , por (Chen & McKeever, 1997):

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \cong \frac{kT^2}{E} e^{-\frac{E}{kT}} \left( 1 - \frac{2kT}{E} + \frac{6k^2T^2}{E^2} - \dots \right)$$
 (2-36)

sendo suficiente tomar apenas os dois ou três primeiros termos da série. Com essa aproximação, a equação de primeira ordem para a TL pode ser escrita como:

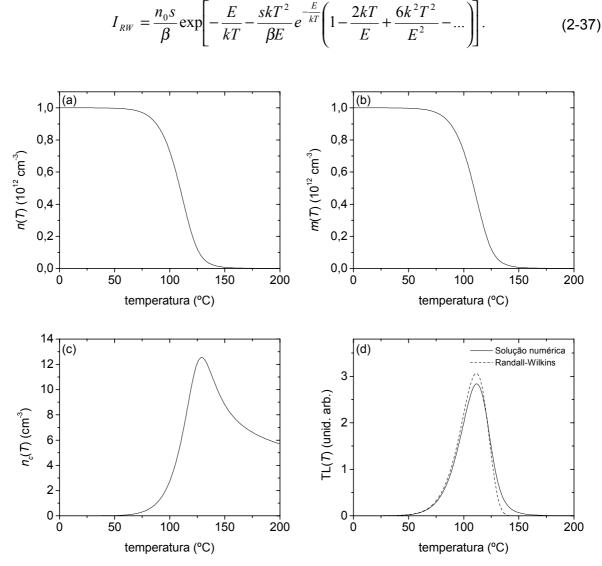


Figura 2-8. Resultado da solução numérica das eqs. (2-9) a (2-11) com parâmetros  $E=1~{\rm eV},~s=10^{12}~{\rm s}^{-1},~N=10^{16}~{\rm cm}^{-3},~n_0=10^{12}~{\rm cm}^{-3},~R=10^{-5}~{\rm e}$  aquecimento linear com  $\beta=1^{\rm o}{\rm C/s}$ . No gráfico (d) apresentamos também a curva de Randall-Wilkins (linha pontilhada).

#### 2.2.4. A cinética de ordem geral

May e Partridge (1964) argumentaram que o conceito de "ordem de cinética" perde o significado em casos complicados em que há muitos picos de TL ou muitas bandas de emissão de TL. As expressões de Randall-Wilkins e Garlick-Gibson representam soluções particulares da eq. (2-18), havendo combinações de parâmetros para os quais as curvas resultantes não são caracterizadas por uma cinética de primeira ou de segunda ordem.

Assim como na cinética de primeira ordem  $dn/dt = -ns \exp(-E/kT)$  [eq. (2-21)] e na cinética de segunda ordem  $dn/dt = -(n^2s/N) \exp(-E/kT)$  [eq. (2-32)], May e Partridge

utilizam uma expressão empírica do tipo  $dn/dt = -n^b s$  exp(-E/kT), na qual b é um número que denomina a ordem da cinética, para obter a intensidade TL:

$$I_{GOK} = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + (b-1)\frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right]^{-\frac{b}{b-1}}$$
(2-38)

na qual  $s'' = s' n_0^{(b-1)}$ .

Um dos problemas desse modelo empírico é que as dimensões do parâmetro  $s'[m^{3(b-1)}s^{-1}]$  variam conforme a ordem da cinética. Chen e McKeever (1997) mencionam que Rasheedy (1993), para contornar esse problema, propôs a utilização da expressão  $dn/dt = (n^b/N^{b-1})s \exp(-E/kT)$  para obter a expressão:

$$I_{GOK} = n_0^b s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) N^{(1-b)} \left[1 + \frac{s(b-1)(n_0/N)^{(b-1)}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right]^{-\frac{b}{b-1}},$$
 (2-39)

o que remove o problema da interpretação de s'.

As expressões acima reduzem-se à expressão de Randall-Wilkins no caso de  $b \to 1$  e à de Garlick-Gibson para b=2.

#### 2.2.5. O modelo de "ordem mista"

A existência de apenas dois níveis localizados (um tipo de armadilha e um de centros de recombinação), tal como representado até o momento, é uma simplificação extrema do problema. A multiplicidade de defeitos em cristais reais implica, com grande probabilidade, a existência de armadilhas mais rasas e mais profundas do que a "armadilha ativa" na qual estamos interessados. Em temperaturas na região do pico de interesse, a estabilidade térmica dos elétrons nas armadilhas rasas é muito pequena, praticamente não influenciando os resultados. Os elétrons capturados são rapidamente ejetados de volta para a banda de condução. Já a densidade de níveis profundos e a concentração de elétrons nesses níveis influenciam significativamente a forma das curvas de TL.

A principal diferença em um modelo no qual armadilhas profundas são consideradas, comparada ao modelo de 2 níveis, é que a igualdade m = n [eq. (2-15)] não é mais válida.

Considerando uma concentração h de elétrons nas armadilhas profundas de concentração total H, a equação da conservação de carga é  $m = n + n_c + h$ , que na condição de Q. E.  $n_c << n, h$  reduz-se a m = n + h. Essas armadilhas profundas são geralmente denominadas armadilhas profundas *termicamente desconectadas*, pois elas podem capturar elétrons da banda de condução, mas a probabilidade de escape dos elétrons é muito baixa na região de temperatura de interesse.

A intensidade TL na presença de armadilhas profundas saturadas\*  $(h \sim H)$  e na condição de recaptura desprezável  $[(N-n)\sigma_n << m\sigma_m]$  reduz-se novamente ao modelo de primeira ordem. Na condição de (a) recaptura significativa  $[(N-n)\sigma_n >> m\sigma_m]$  e n << N ou (b) se  $\sigma_n = \sigma_m$ , a intensidade TL é (Chen & McKeever, 1997):

$$I = s' nh \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + s' n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \tag{2-40}$$

na qual  $s' = s\sigma_m/N\sigma_n$  ou s' = s/(N+h), dependendo da condição (a) ou (b) utilizada, respectivamente. A equação acima reduz-se ao modelo de primeira ordem se h >> n ou ao modelo de segunda ordem se h << n. A solução é:

$$I = \frac{s'h^{2}\alpha \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[\frac{hs'}{\beta} \int_{T_{0}}^{T} \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right]}{\left\{\exp\left[\frac{hs'}{\beta} \int_{T_{0}}^{T} \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right] - \alpha\right\}^{2}}$$
(2-41)

na qual  $\alpha = n_0/(n_0 + h)$ .

O modelo de ordem mista enfatiza o papel das armadilhas profundas na definição da cinética dos processos e explica de forma mais consistente os casos em que um comportamento de primeira ordem é observado. Em primeiro lugar, a presença de elétrons em armadilhas profundas aumenta a concentração de buracos nos centros de recombinação m, tornando a condição de recaptura desprezável  $(N-n)\sigma_n << m\sigma_m = (n+h)\sigma_m$  válida em toda a

ou liberando elétrons.

-

<sup>\*</sup> A introdução das armadilhas profundas tem, neste caso, apenas o efeito de aumentar a concentração de buracos nos centros de recombinação em relação à concentração de elétrons nas armadilhas, uma vez que armadilhas profundas saturadas não interagem com o sistema capturando

região de temperatura se, inicialmente,  $N\sigma_n \ll h\sigma_m$ . Na realidade, o modelo mostra que um comportamento de primeira ordem é observado mesmo se as seções de choque de captura forem iguais ( $\sigma_n = \sigma_m$ ), desde que  $h \gg N$ . Em outras palavras, havendo centros de recombinação suficientes e a seção de choque de captura pelos centros de recombinação sendo comparável à de captura pelas armadilhas, a variação em n dependerá apenas da concentração n de elétrons nas armadilhas, caracterizando assim um comportamento de primeira ordem. Sunta et~al. (1994c) argumentam que o comportamento de primeira ordem aparentemente dominante na natureza pode ser devido a presença de armadilhas profundas interativas, o que implica a existência de uma grande concentração dessas armadilhas em materiais naturais.

#### 2.2.6. O modelo de distribuições contínuas em energia

Os modelos anteriores descrevem o fenômeno de TL a partir de armadilhas com energias de ativação discretas e bem definidas. Entretanto, em cristais naturais e, em maior extensão, em materiais amorfos, distorções do campo cristalino em torno do defeito podem causar variações no valor da energia de ativação criando uma distribuição de defeitos em energia. Essa possibilidade foi logo levantada por Randall e Wilkins (1945a) com base na forma dos picos de TL\*, na observação do deslocamento do máximo do pico TL em função do esvaziamento das armadilhas causada pelo decaimento isotérmico, e nas curvas de decaimento isotérmico (Randall & Wilkins, 1945b). O mesmo tipo de efeito causa o alargamento das linhas de emissão em processos de relaxação óptica em sólidos, denominado alargamento inomogêneo†.

#### Distribuições em uma cinética de primeira ordem

Em termos do formalismo que vem sendo apresentado, um determinado tipo de defeito com concentração total N e concentração de elétrons capturados n, antes descrito por uma única energia E, é agora caracterizado por uma determinada distribuição em energia, sendo

\_

Curiosamente, Randall e Wilkins (1945a) formulam a equação que descreve a TL em um modelo de primeira ordem, mas apresentam curvas de TL experimentais resultantes de distribuições de energias. Os autores utilizaram a equação de primeira ordem para justificar a idéia de que as curvas de TL representam uma "espectroscopia" das profundidades das armadilhas. No entanto, picos de primeira ordem não foram efetivamente observados pelos próprios autores, o que confirmaria a yalidade da expressão proposta.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Henderson & Imbush (1989), p. 235.

que para cada intervalo de energia entre E e E+dE temos uma concentração de defeitos N(E)dE e uma concentração instantânea de elétrons n(E)dE, tal que:

$$N = \int_{0}^{\infty} N(E)dE \qquad e \qquad n(t) = \int_{0}^{\infty} n(t, E)dE$$
 (2-42)

Podemos definir uma distribuição normalizada  $\xi(E)$  para descrever a distribuição de defeitos N(E) como:

$$N(E) = N\xi(E) \tag{2-43}$$

Para cada intervalo de energia, a variação na concentração de elétrons, desconsiderando a possibilidade de recaptura eletrônica, pode ser escrita como:

$$\frac{dn(t,E)}{dt}dE = -n(t,E)dE \times s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$
 (2-44)

A solução dessa equação para cada intervalo de energia, considerando um aquecimento linear com taxa  $\beta$  partindo de uma temperatura  $T_0$ , corresponde à solução (2-26):

$$n(t, E) = n_0(E) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right]$$
 (2-45)

Assumindo a condição de Q. E., a intensidade TL em função da temperatura pode então ser escrita como:

$$I_{TL}(T) \propto -\int_{0}^{\infty} \frac{dn(t, E)}{dt} dE = \int_{0}^{\infty} n_{0}(E) s \exp\left[-\frac{E}{kT} - \frac{s}{\beta} \int_{T_{0}}^{T} \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right] dE$$
 (2-46)

Se a ocupação inicial das armadilhas  $n_0(E)$  for uniforme, *i.e.*, se  $n_0(E) = fN(E)$ , na qual f é a fração inicial de armadilhas ocupadas, podemos escrever  $n_0(E) = fN \xi(E) = n_0 \xi(E)$ , sendo  $n_0$  a concentração total de elétrons inicialmente nas armadilhas. A expressão (2-46) fica então reduzida a:

$$I_{TL}(T) = \int_{0}^{\infty} \xi(E) I_{RW}(T, E) dE$$
 (2-47)

na qual  $I_{RW}(T, E)$  é a expressão de Randall-Wilkins [eq. (2-27)] para uma concentração  $n_0$  de elétrons em uma armadilha com energia discreta E. Se a ocupação não for uniforme, a eq. (2-47) ainda pode representar a eq. (2-46), sendo que, nesse caso,  $\xi(E)$  representa a distribuição da *ocupação inicial* das armadilhas, *i.e.* definida por  $n_0(E) = n_0 \xi(E)$ , ao invés da distribuição de armadilhas definida pela eq. (2-43).

É importante ter-se em mente que a intensidade TL como escrita acima, ou seja, como uma superposição de processos de primeira ordem, decorre da não-interatividade das armadilhas, imposta ao excluir a possibilidade de recaptura dos elétrons pelas armadilhas. Esse modelo equivale ao modelo de primeira ordem, mas para uma distribuição de energias\*.

#### Distribuições gaussianas

Embora a distribuição  $\xi(E)$  seja arbitrária, é importante analisar os resultados para alguns casos de maior importância. Medlin (1961), por exemplo, argumenta que, uma vez que as distorções locais e armadilhas devem ser aleatoriamente distribuídas no cristal, uma distribuição lógica para a energia dos defeitos é a distribuição gaussiana:

$$N(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$
 (2-48)

sendo  $E_0$  e  $\sigma$  o centro e o desvio padrão da distribuição<sup>†</sup>. Medlin escreve uma equação da seguinte forma para a taxa de variação em n(E) durante a irradiação:

$$\frac{dn(E)}{dt} = -n(E)p(T) + [N(E) - n(E)]\delta$$
(2-49)

na qual p(T) é dada pela eq. (2-2) e a probabilidade de preenchimento das armadilhas  $\delta = \sigma_n v_e n_c$  é considerado constante durante a irradiação, independente de t e E. [Estamos

<sup>\*</sup> Uma análise do decaimento isotérmico considerando uma armadilha com distribuição de energias e possibilidade de recaptura foi realizada por Hornyak e Franklin (1988).

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> As equações apresentadas, adaptadas para este trabalho, são ligeiramente diferentes das expressões originais.

novamente omitimos a dependência temporal em n(E).] A solução para esta equação é:

$$n(E) = \frac{N(E)\delta}{p+\delta} \left[ 1 - e^{-(p+\delta)t} \right]$$
 (2-50)

Para temperaturas muito baixas ( $p << \delta$ ), a equação acima se reduz à distribuição N(E) multiplicada pelo fator entre colchetes, que representa a ocupação das armadilhas. Considerando a distribuição gaussiana de armadilhas [eq. (2-48)], isso significa que a distribuição de n(E) é também gaussiana, centrada em  $E_0$  e com desvio padrão  $\sigma$ .

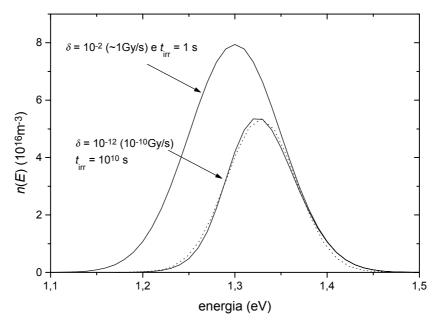


Figura 2-9. Distribuições n(E) da concentração de elétrons nas armadilhas, calculada com a eq. (2-50) para uma mesma dose de 1 Gy em condições de laboratório (taxa de dose de 1 Gy/s) ou em condições ambientais (taxa de dose de 3 mGy/ano). Consideramos armadilhas caracterizadas por uma distribuição N(E) gaussiana centrada em E=1,3 eV, com  $N=10^{18}$  m<sup>-3</sup>,  $s=10^{12}$  s<sup>-1</sup> e cinética de primeira ordem. No caso da irradiação com taxa de dose baixa, a concentração de elétrons nas armadilhas com menor energia diminui significativamente devido ao decaimento isotérmico ao longo do período de irradiação (~317 anos), resultando na distribuição assimétrica, evidenciada pela gaussiana colocada no gráfico para comparação (linha tracejada).

No entanto, distribuições n(E) não gaussianas podem ocorrer se a temperatura de irradiação for alta ou se a taxa de dose for muito baixa e realizada em um período longo, *i.e.*, se  $p\sim\delta$  ou  $p>>\delta$ . Para exemplificar, assumimos a existência de um tipo de armadilha caracterizada por uma distribuição N(E) gaussiana com  $E_0=1,3$  eV e  $\sigma=0,05$  eV, e por um fator de freqüência  $s=10^{12}$  s<sup>-1</sup>. Considerando um valor  $\delta=10^{-2}$  s<sup>-1</sup> as armadilhas em 1,3 eV saturam após irradiação com t=1000 s em temperatura ambiente. Como na maioria dos

materiais a saturação ocorre com doses em torno de 1000 Gy, podemos considerar  $\delta = 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> equivalente a 1 Gy/s. Para uma irradiação em temperatura ambiente com taxa de 1 Gy/s e dose de 1 Gy ( $\delta = 10^{-2}$  s<sup>-1</sup>, T = 300 K, t = 1 s), a distribuição em n(E) é praticamente igual a N(E), a menos de um fator multiplicativo. Se considerarmos, no entanto, uma irradiação em temperatura ambiente com taxa de dose da ordem da ambiental (3 mGy/ano ~  $10^{-10}$  Gy/s) e uma dose também de 1 Gy ( $\delta = 10^{-12}$  s<sup>-1</sup>, T = 300 K,  $t = 10^{10}$  s), a distribuição obtida é assimétrica e com máximo em um valor >1,3 eV, diferente da obtida anteriormente. As duas distribuições são comparadas na Figura 2-9.

O resultado discutido é muito importante para explicar alguns aspectos em relação à TL. Primeiramente, ele mostra que é possível a existência de distribuições assimétricas, o que não é destacado no artigo original de Medlin (1961). Em segundo lugar, mostra que as condições de irradiação na natureza e em laboratório podem ser responsáveis pelo fato de que, em alguns casos, os picos da amostra recozida e irradiada em laboratório, ou apenas irradiada em laboratório, aparecem em temperatura menor do que os picos da amostra natural. Diferenças entre as posições dos picos das amostra naturais e irradiadas em laboratório são em geral atribuídas a um rearranjo dos defeitos causado pelo aquecimento.

#### Distribuições retangulares

A distribuição retangular é importante para a análise que pretendemos realizar adiante, na qual a distribuição de energias é determinada a partir de curvas experimentais. Ela é definida como sendo uniforme no intervalo  $\Delta E$  entre  $E_1$  e  $E_2$  e com fator de normalização  $1/\Delta E$  (Figura 2-10), conforme proposto por Hornyak e Chen (1989).

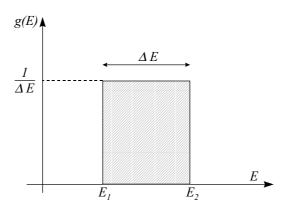


Figura 2-10. Distribuição retangular de energias.

Para essa distribuição podemos rescrever a eq. (2-47) como:

$$I_{TL}(T) = \frac{1}{\Delta E} \int_{E_1}^{E_2} I_{RW}(T, E) dE$$
, (2-51)

ou seja:

$$I_{TL}(T) = \frac{s}{\Delta E} \int_{E_1}^{E_2} \exp \left[ -\frac{E}{kT} - \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T} e^{-E/k\theta} d\theta \right] dE.$$
 (2-52)

Podemos aproximar a integral desta expressão utilizando a eq. (2-36). Obtemos assim:

$$I_{TL}(T) \approx \frac{s}{\Delta E} \int_{E_1}^{E_2} \exp \left[ -\frac{E}{kT} - \frac{skT^2}{\beta E} e^{-E/kT} \times \left( 1 - \frac{2kT}{E} + \frac{6k^2T^2}{E^2} + \cdots \right) \right] dE$$
 (2-53)

Neste ponto, Hornyak e Chen (1989) observam que o primeiro termo entre colchetes é muito maior do que o segundo termo e, além disso, a principal variação do segundo termo está no fator  $e^{-E/kT}$ . Propõem então utilizar a seguinte aproximação para o segundo termo:

$$-\frac{skT^{2}}{\beta E}e^{-E/kT}\left(1-\frac{2kT}{E}+\cdots\right)\approx -\frac{skT^{2}}{\beta E_{0}}e^{-E/kT}\left(1-\frac{2kT}{E_{0}}+\cdots\right),\tag{2-54}$$

na qual  $E_0$  é o centro da distribuição. A integração resulta então em:

$$I_{TL}(T) = \frac{skT}{\gamma \Delta E} \left[ \exp\left(-\gamma e^{-E_2/kT}\right) - \exp\left(-\gamma e^{-E_1/kT}\right) \right], \tag{2-55}$$

com

$$\gamma = \frac{skT^2}{\beta E_0} \left( 1 - \frac{2kT}{E_0} + \frac{6k^2T^2}{E_0^2} - \dots \right).$$
 (2-56)

Hornyak e Chen (1989) compararam o resultado aproximado [eq. (2-55)] com o

resultado numérico obtido dividindo  $\Delta E$  em 50 ou 100 intervalos menores, calculando a curva de primeira ordem para cada intervalo e somando o resultado para obter a curva TL da distribuição. Chegaram a conclusão que os dois resultados são idênticos para valores de  $\Delta E$  menores ou igual a 0,1 eV, com a vantagem de que a eq. (2-55) consome menos tempo de processamento.

Na Figura 2-11 comparamos o modelo de primeira ordem de Randall-Wilkins, com energia bem definida, com curvas obtidas para distribuições retangulares.

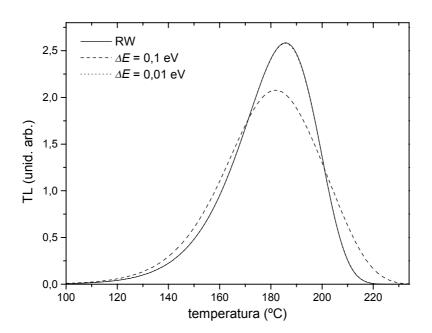


Figura 2-11. Curvas de TL teóricas para um modelo de primeira ordem com energia discreta [RW; eq. (2-27)], com parâmetros E = 1,2 eV,  $s = 10^{12}$  s<sup>-1</sup> e  $\beta = 1$ °C/s, e para uma distribuição retangular de energias [eq. (2-55)] com os mesmos parâmetros e com  $\Delta E = 0,01$  eV e 0,1 eV. As curvas para o modelo com energia discreta (RW) e para a distribuição com  $\Delta E = 0,01$  eV são praticamente coincidentes.

#### 2.2.7. Discussão sobre a condição de quasi-equilíbrium

A questão da validade da condição de *quasi-equilibrium* tem sido objeto de interesse de vários investigadores, dada a importância dessa aproximação para as equações obtidas analiticamente e usadas nos métodos de análise.

Kelly *et al.* (1971) compararam para vários parâmetros as curvas de TL e TSC calculadas numericamente a partir do sistema de equações diferencias com as curvas obtidas a partir de equações na aproximação de *quasi-equilibrium*. Os autores investigaram basicamente dois modelos, o de dois níveis (uma armadilha e um centro de recombinação) e o

de três níveis (dois níveis anteriores e uma armadilha profunda termicamente desconectada). Os autores concluíram que para uma concentração de armadilhas  $N < 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> as aproximações convencionais são inadequadas. Lendo o artigo com cuidado, no entanto, notamos que esse valor de N foi baseado apenas no modelo de dois níveis e para um valor específico de seção de choque de captura eletrônica. Em primeiro lugar, o valor mencionado depende do valor da seção de choque usada nas simulações. Em segundo lugar, já foi mostrado que o modelo de dois níveis é insuficiente para descrever os fenômenos de TL e TSC no cristal (seção 2.2.3). Pode-se verificar que uma concentração mínima de elétrons nas armadilhas profundas termicamente desconectadas é suficiente para garantir a condição de *quasi-equilibrium* nessas condições e, em cristais reais com muitos defeitos, é muito provável a existência de outros níveis localizados que atuariam como armadilhas profundas. Os próprios autores (Kelly *et al.*, 1971) notaram a influência de pequenas concentrações de armadilhas profundas para as soluções numéricas encontradas.

Como mostrado na seção 2.2.3, as equações de primeira e segunda ordem são obtidas através da aproximação de *quasi-equilibrium* e de considerações sobre as taxas de recombinação e recaptura, que determinam a ordem de cinética. Lewandowski e colaboradores (Lewandowski & McKeever, 1991; Lewandowski *et al.* 1994) descreveram matematicamente as curvas de TL e TSC sem as aproximações de *quasi-equilibrium* e de ordem de cinética. Consideremos a mesma nomenclatura que vem sido usada ( $n_c$ , n, m,  $\sigma_n$ ,  $\sigma_m$ , etc.). A aproximação de *quasi-equilibrium*  $dn_c/dt \ll dn/dt$ , que também pode ser expressa por  $dm/dt \approx dn/dt$  [eq. (2-14)], foi substituída pela função Q(T) definida por:

$$Q(T)\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt}$$
 (2-57)

que pode ser também escrita como:

$$Q(T) = \frac{R_{ex}(T) - R_{recap}(T)}{R_{recaph}(T)}$$
(2-58)

na qual  $R_{ex}$ ,  $R_{reacp}$  e  $R_{recomb}$  são as taxas de excitação, recaptura e recombinação, respectivamente. Definida dessa foram, a função Q(T) varia com a temperatura, ao invés de assumir o valor fixo 1 como na condição de *quasi-equilibrium*.

Ao invés de fazer suposições sobre as taxas de recaptura e recombinação,

Lewandowski e colaboradores também definem uma função ordem de cinética P(T) como:

$$P(T) \equiv \frac{(N-n)\sigma_n}{\sigma_m m} \tag{2-59}$$

que também pode ser expressa por:

$$P(T) = \frac{R_{recap}}{R_{recomb}}. (2-60)$$

Os autores argumentam que a condição de *quasi-equilibrium* [Q(T) = 1] e recaptura considerável [P(T) >> 1] são incompatíveis, pois a segunda resulta em  $R_{recomb} << R_{recap}$  [(2-60)] e, juntamente com a primeira, permite concluir que  $R_{ex} \approx R_{recap}$  [eq. (2-58)], ou seja, as armadilhas nunca esvaziariam. Na interpretação deles, esse argumento justifica a predominância do comportamento de cinética de primeira ordem na natureza.

Sunta et~al. (1999) chamaram a atenção para a falha oculta na aparente simplicidade do argumento acima, apontando que, ainda que  $R_{ex} \approx R_{recap}$ , o valor de  $R_{recomb}$  é suficientemente grande para promover o esvaziamento da armadilha, embora lentamente. Nesse trabalho, Sunta et~al. analisaram o comportamento do sistema de três níveis para vários conjuntos de parâmetros através da solução numérica das equações diferenciais, e chegaram à conclusão oposta de que a condição de quasi-equilibrium~Q(T)=1 e a condição de recaptura considerável P(T) >> 1, ou seja,  $R_{recap} >> R_{recomb}$ , é mais comum do que  $R_{recap} << R_{recomb}$  e que curvas de TL de primeira ordem são obtidas mesmo na condição de recaptura considerável. Além disso, os autores determinam critérios para que a condição de quasi-equilibrium~seja válida baseado nas densidades de níveis localizados e seções de choque de captura eletrônica.

Em relação ao trabalho de Sunta  $et\ al.$  (1999), gostaríamos de observar que, no caso de um modelo de armadilhas interativas, ou seja, no qual as armadilhas profundas não estão saturadas e podem capturar elétrons, a função P(T) não está mais relacionada à ordem de cinética, como os próprios autores observam, uma vez que uma cinética de primeira ordem é observada mesmo para P(T) >> 1. Do ponto de vista físico, a ordem da cinética está relacionada ao atraso na recombinação dos elétrons e, portanto, à razão entre a taxa de recaptura dos elétrons e a taxa de relaxação final, i.e., recombinação ou captura por armadilhas profundas (Sunta  $et\ al.$  1996). A função P(T) deveria mais propriamente ser definida como:

$$P(T) = \frac{(N-n)\sigma_n}{m\sigma_m + (H-h)\sigma_h}$$
 (2-61)

no qual H é a concentração total de armadilhas profundas termicamente desconectadas, h é a concentração instantânea de elétrons nessas armadilhas, e  $\sigma_h$  é a seção de choque de captura eletrônica correspondente. O termo  $(H-h)\sigma_h$  não é considerado no trabalho de Sunta *et al.* (1999). Com essa definição, os casos em que picos de primeira ordem são obtidos são caracterizados por P(T) = 0, o que reflete mais adequadamente a ordem da cinética. Esse problema não ocorre nos artigos de Lewandowski e colaboradores porque as armadilhas são consideradas saturadas, ou seja, não interativas, e, portanto, o termo (H-h) é zero.

## 2.3. MÉTODOS PARA ESTIMAR OS PARÂMETROS DOS MODELOS DE TL

A descrição mais realista para o fenômeno da TL vem da solução das equações diferenciais pertinentes ao sistema considerado. No entanto, extrair os parâmetros necessários para descrever a curva TL (E, s,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_n$ , N,  $n_0$ , etc.) é praticamente impossível em casos práticos. Felizmente, em muitos situações é possível reduzir o sistema de equações a expressões relativamente simples como a de Randall-Wilkins ou Garlick-Gibson. Com essas expressões o número de parâmetros é reduzido àqueles mais relevantes para o modelo, o número mínimo necessário para caracterizar as curvas de emissão TL e estimar a estabilidade dos picos a diferentes temperaturas. A análise das curvas de TL consiste então em determinar o modelo apropriado e extrair os parâmetros do modelo a partir das curvas experimentais empregando métodos apropriados.

Vários métodos de análise têm sido propostos para estimar os parâmetros dos modelos de TL. As descrições dos métodos mais importantes, vantagens e desvantagens podem ser encontradas em McKeever (1985), Chen e Kirsh (1981) e Chen e McKeever (1997). Nessa seção nos dedicamos ao método da subida inicial, o método das várias taxas de aquecimento e o método de ajuste da curva TL total. Devido às dificuldades inerentes a cada método, a recomendação geral é que as curvas sejam analisadas sempre por vários métodos e em várias condições experimentais, variando a dose, taxa de aquecimento, etc., e que os resultados sejam comparados (Chen & McKeever, 1997).

#### 2.3.1. O método da subida inicial (initial rise method)

O método da subida inicial ou *initial rise method* baseia-se na aproximação de que, na região inicial do pico de TL, a população da armadilha é aproximadamente constante, *i.e.*,  $n = n_0$ . Utilizando essa aproximação, as expressões para a intensidade TL em função da temperatura I(T) são reduzidas a uma forma simples independente da ordem de cinética:

$$I(T) \propto \exp(-E/kT) \tag{2-62}$$

na qual E é a energia de ativação e k é a constante de Boltzmann. A regressão linear dos pontos  $\ln(I) \times 1/T$  para a região inicial fornece o valor -E/k e permite, portanto, a determinação da energia de ativação. Naturalmente, o método é aplicável até uma temperatura crítica  $T_c$  a partir da qual a aproximação  $n \cong n_0$  não é mais válida.

Considera-se em geral que  $T_c$  não deve exceder uma temperatura correspondente a uma intensidade de 10-15% da intensidade TL máxima (McKeever, 1985). Nascimento *et al.* (1995) estudaram a dependência do desvio nas energias de ativação determinadas pelo *initial rise method* em função de  $T_c$  para vários modelos e verificaram que o método é tendencioso, em maior ou menor grau, para qualquer valor que se estabeleça. Propuseram então a aplicação de fatores de correção apropriados. Se o método for aplicado para um valor  $T_c$  correspondente a 10% da intensidade TL máxima, o fator de correção está entre 1,00 – 1,02 apenas. Se aplicado até uma temperatura crítica  $T_c$  correspondente a 80% do pico TL, o valor da energia encontrada pelo método pode estar subestimada em até 10%.

O método da subida inicial requer a existência de picos relativamente bem separados, mas pré-aquecimentos podem ser empregados para limpar os picos de temperatura inferior ao pico de interesse. Tais procedimentos podem ser aplicados sistematicamente para obter sucessivamente as energias de ativação dos picos de uma curva TL complexa.

# 2.3.2. Método das várias taxas de aquecimento (various heating rate method)

Esse método baseia-se na variação da temperatura de emissão máxima  $T_m$ , ou seja, a posição do pico, com a taxa de aquecimento. Sabendo que na posição de pico, em  $T_m$ , a derivada da curva TL é zero, pode-se obter a relação entre  $T_m$  e a taxa de aquecimento na

cinética de primeira ordem derivando a expressão de Randall-Wilkins e igualando-a a zero. O resultado é:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right),\tag{2-63}$$

no qual E e s são a energia de ativação do processo e o fator de frequência,  $\beta$  é a taxa de aquecimento e k é a constante de Boltzman. A partir dessa expressão pode-se verificar que o gráfico de  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus  $1/T_m$  é linear e possui coeficiente angular -E/k e coeficiente linear  $\ln(sk/E)$ .

Baseado nisso, o método das várias taxas de aquecimento consiste então em medir a curva de TL do mesmo material nas mesmas condições, com várias taxas de aquecimento  $\beta$ , obtendo-se assim um valor de posição de pico para cada valor de  $\beta$ . Colocando em um gráfico os valores de  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus  $1/T_m$ , um ajuste linear fornece os parâmetros desejados (Figura 2-12).

Chen e McKeever (1997) discutem a aplicabilidade do método e afirmam que ele é uma boa aproximação para qualquer ordem de cinética, embora seja estritamente correto apenas para a cinética de primeira ordem. Lewandowski e McKeever (1991) mostraram que o método é uma boa aproximação também em casos em que a condição de *quasi-equilibrium* não é válida.

A vantagem desse método, além da sua aplicabilidade, está no fato de que é necessário determinar apenas a posição do pico, o que reduz a influência da superposição de outros picos. No entanto, o método falha se a superposição for grande o suficiente para alterar a posição do máximo de TL. Taxas de aquecimento muito altas ou amostras muito grandes também não devem ser usadas, uma vez que a diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura medida pelo termopar aumenta.

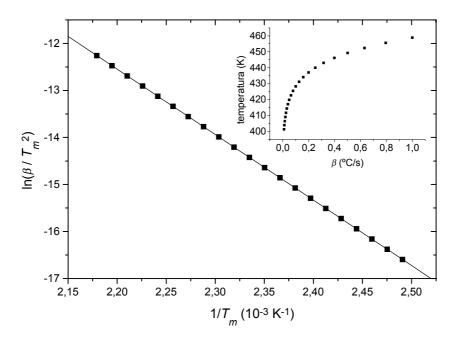


Figura 2-12. Exemplo da aplicação do método das várias taxas de aquecimento. O gráfico menor mostra a variação da temperatura de um pico de primeira ordem de parâmetros E = 1,2 eV e  $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  com a taxa de aquecimento  $\beta$ . Representando esses pontos como mostrado nos eixos do gráfico principal, obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é -E/k.

## 2.3.3. Ajuste das curvas de TL

Se o modelo que descreve um determinado pico de TL é supostamente conhecido, os parâmetros podem ser obtidos a partir da curva experimental através de um ajuste pelo método dos mínimos quadrados ou por outros métodos de minimização. Em geral os ajustes são realizados com as funções de Randall-Wilkins [eq. (2-27)], Garlick-Gibson [eq. (2-34)] ou com a expressão empírica para uma cinética de ordem geral [eq. (2-38)]. A aproximação expressa na eq. (2-36) é bastante conveniente para realizar os cálculo, reduzindo bastante o tempo de processamento.

O processo de minimização para funções não-lineares nos parâmetros pode ser realizado, por exemplo, pelo método de Gauss ou Gauss-Marquardt, ambos descritos em Vanin e Gouffon (1994) ou em outros livros de análise de dados. Os ajustes podem ser implementados de forma relativamente simples em programas como o Mathematica ou MathCAD, ou podem ser realizados através da ferramenta de ajustes não lineares do software Microcal Origin, por exemplo. Thomas M. Piters, da Universidade de Sonora (México), criou uma interface para a rotina FATAL que inclui o ajuste de vários modelos físicos, inclusive as curvas de primeira e segunda ordem e de ordem geral. Nessa seção restringimo-nos apenas a discutir as dificuldades centrais do método, uma vez que o assunto está suficientemente

explicado na literatura mencionada.

O problema mais imediato é, naturalmente, a adequabilidade do modelo escolhido. Os picos de primeira ordem são bastante característicos, assimétricos e, como foi mostrado, não alteram sua posição com variações na população das armadilhas. A simetria pode ser indicada pelo fator  $\delta/\omega$ , no qual  $\omega$  é a largura a meia-altura e  $\delta$  é a meia-largura a meia-altura do lado direito da curva (Figura 2-13), que é caracteristicamente 0,42 para picos de primeira ordem e 0,52 para picos de segunda ordem (Chen & Kirsh, 1981). A invariabilidade da posição dos picos de TL com a população das armadilhas fornece um teste para saber se a cinética do processo é realmente de primeira ordem. Antes de realizar um ajuste qualquer, é necessário portanto obter informações que justifiquem o uso do modelo escolhido. O ajuste também deve ser realizado em diversas condições, diversas doses de radiação, por exemplo, para conferir se os resultados são consistentes. Resultados obtidos com o ajuste de uma única curva são pouco significativos.

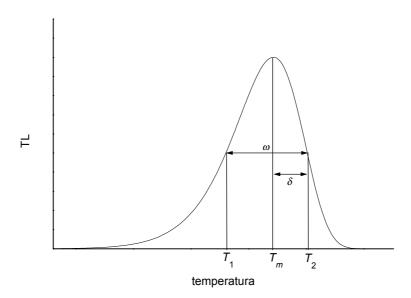


Figura 2-13. Definição dos parâmetros  $\delta$  e  $\omega$  usados para caracterizar a cinética dos processo de TL (adaptado de Chen & Kirsch, 1981).

Nos casos em que a cinética não é de primeira ordem, a situação é um pouco mais complicada. O modelo de segunda ordem ainda tem uma justificativa física, mas o modelo de cinética de ordem geral é uma expressão apenas empírica para descrever as curvas de TL e, portanto, os resultados devem ser analisados com cautela. A ordem de cinética está relacionada à importância dos processo de recaptura e de recombinação dos elétrons na banda de condução (ou buracos na banda de valência). Em um caso geral, a taxa em que esses processos ocorrem pode variar consideravelmente ao longo de uma leitura TL, e portanto a

ordem de cinética não pode ser definida por um parâmetro b de valor constante ao longo de toda a curva TL. Esse problema foi discutido por Sunta  $et\ al.\ (1997)$ , que mostrou que os parâmetros b e s' do modelo de cinética de ordem geral, obtidos ajustando a função a curvas calculadas numericamente com as equações diferenciais, variam em função da população inicial das armadilhas  $n_0$ . No entanto, os valores da energia de ativação obtidos com os ajustes por esses autores foram muito próximos do valor inicialmente adotado. Essa investigação foi realizada com um modelo de dois níveis apenas: uma armadilha e um centro de recombinação.

Outra questão que deve ser levantada quanto aos ajustes é o princípio da superposição implicitamente adotado: ao realizar os ajustes, procuramos representar as curvas de TL de um cristal real como uma superposição de picos que seguem um determinado modelo. Esse procedimento é justificável no caso de uma cinética de primeira ordem, pois, uma vez que a taxa de recaptura é insignificante, as armadilhas podem ser consideradas não interagentes. No caso de cinética diferente de 1, existe uma possibilidade significativa de recaptura das cargas e, eventualmente, uma carga proveniente de um dado nível pode ser capturada por outro nível. Nesses casos as armadilhas interagem, e a estrutura dos picos pode variar em função de condições experimentais como a dose de radiação, por exemplo. A existência de transferência de cargas é experimentalmente observada em processos de fototransferência, no qual a iluminação da amostra transfere cargas de armadilhas profundas para armadilhas mais rasas ou vice-versa.

Além dessas considerações, outros fatores podem distorcer a forma dos picos de TL, tais como a existência de *thermal quenching*, variações no espectro de emissão com a temperatura, auto-absorção da luminescência. Em algumas situações verifica-se que as equações derivadas a partir de modelos simples são capazes de descrever casos na realidade mais complexos, como, por exemplo, a liberação simultânea de elétrons e buracos (Chen e McKeever, 1997). Resolvendo as equações diferenciais numericamente, Sunta *et al.* (1999) obtiveram curvas para certa combinação de parâmetros no modelo de armadilhas não-interativas (uma armadilha ativa, uma armadilha profunda termicamente desconectada e um centro de recombinação) que podem ser representadas por um modelo de primeira ordem, embora a curva não corresponda aos valores de *E* e *s* usados para obter a solução numérica das equações diferenciais. Nesse caso particular, a taxa de recaptura dos elétrons é cerca de 100 vezes maior que a taxa de recombinação.

Uma revisão teórica e exemplos de aplicação do ajuste de curvas a vários materiais pode ser encontrada em Horowitz e Yossian (1995).

# 2.3.4. A separação dos picos pelo método T<sub>m</sub> - T<sub>stop</sub>

O método  $T_m - T_{stop}$  (McKeever, 1980) permite obter uma estimativa inicial do número de picos e das suas posições antes da utilização de outros métodos. Ele consiste no seguinte procedimento: (a) a amostra é pré-aquecida linearmente até uma temperatura final  $T_{stop}$ ; (b) atingida a temperatura  $T_{stop}$  deixa-se que a amostra esfrie; (c) segue-se a leitura da curva TL completa da curva "residual" com a mesma taxa de aquecimento e anota-se o primeiro máximo de emissão  $T_m$  que ocorre durante o aquecimento; (d) a seqüência é repetida diversas vezes com amostras "frescas", *i.e.*, nas mesmas condições iniciais que a amostra anterior, aumentando-se a temperatura  $T_{stop}$  a cada repetição. Ao final, os valores obtidos são colocados em um gráfico de  $T_m$  versus  $T_{stop}$ .

O pré-aquecimento é empregado para diminuir parcialmente a concentração de portadores de carga nas armadilhas. Lembrando que um pico de primeira ordem mantém-se na mesma posição independentemente da população da armadilha correspondente, o perfil  $T_m - T_{stop}$  de uma curva com diversos picos de primeira ordem superpostos deve ter a forma de "escada", cada patamar correspondente a um pico TL (Figura 2-14). No caso de picos de ordem diferente de 1, os picos se deslocam para temperaturas mais altas à medida que a população das armadilhas diminui devido ao pré-aquecimento. Nesse caso  $T_m$  apresenta aumento com  $T_{stop}$  e o perfil  $T_m - T_{stop}$  não mais terá a forma de escada. O deslocamento dos picos para temperaturas mais altas pode ocorrer também em função da existência de picos associados a distribuições de energias. Não se pode distinguir entre as duas possibilidades apenas com base no método  $T_m - T_{stop}$ .

O método  $T_m - T_{stop}$  pode ser usado associado ao método da subida inicial. Neste caso os pré-aquecimentos do método  $T_m - T_{stop}$  são utilizados para limpar gradualmente os picos de temperatura inferior a  $T_{stop}$ . A aplicação do método da subida inicial às curvas TL residuais resulta em um perfil  $E - T_{stop}$  na forma de "escada" que representa o espectro de energia dos picos. McKeever (1985) salienta, entretanto, que os erros envolvidos no cálculo das energia de ativação são freqüentemente maiores do que a diferença em energia entre os picos e que o perfil  $E - T_{stop}$  terá a forma de "escada" apenas se a curva TL for composta por picos com energias crescentes, o que pode não ser o caso. O método  $T_m - T_{stop}$  pode também ser aplicado juntamente com a deconvolução das curvas TL residuais permitindo-se obter as energias de ativação de curvas TL complexas ao menos no caso de picos de primeira ordem (Horowitz *et al.*, 1999).

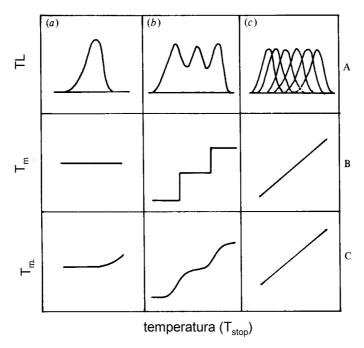


Figura 2-14. Curvas de TL (A), perfil  $T_m$ - $T_{stop}$  com uma cinética de primeira ordem (B) e com uma cinética de ordem diferente de 1 (C) para casos distintos: (a) um único pico, (b) superposição de picos e (c) distribuição de energias (McKeever, 1985).

# 2.4. PROCESSOS ÓPTICOS E TERMOLUMINESCÊNCIA

Fenômenos ópticos podem ser importantes em cristais isolantes através dos seguintes processos, representados na Figura 2-15: (1) transições da banda de condução para a banda de valência, (2) formação de excitons, (3) ionização de defeitos, (4) ionização de armadilhas pela irradiação e (5) transição interna.

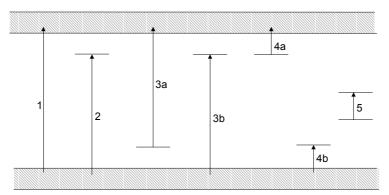


Figura 2-15. Diagrama de bandas com as transições ópticas esperadas em um isolante. (1) Ionização; (2) formação de exciton; (3) ionização de defeitos; (4) ionização de armadilhas; (5) transição interna. (Chen & McKeever, 1997).

As transições (1) e (2) praticamente não ocorrem por processos ópticos em isolantes

de grande *bandgap*, pois neste caso as energias envolvidas são da ordem ou maiores que a do ultravioleta de vácuo. O processo (5) não é importante para a TL porque não envolve transporte de carga entre defeitos, mas o fenômeno de fotoluminescência resultante pode ser útil para o estudo desses defeitos. As transições mais importantes são, então, a (3) e a (4), que influenciam a termoluminescência e fenômenos relacionados causando:

- (a) *Optical Bleaching* do sinal induzido por radiação: a exposição à luz diminui o sinal TL por causa do escape de cargas das armadilhas;
- (b) Termoluminescência fototransferida (PTTL\*) ou simplesmente fototransferência: TL induzida pela transferência de carga entre armadilhas.
- (c) Termoluminescência induzida por luz: TL induzida pela iluminação em amostras não irradiadas.

O fenômeno de *optical bleaching* da TL é descrito de modo semelhante ao decaimento isotérmico (Chen & McKeever, 1997). Considerando o modelo simples de uma armadilha e um centro de recombinação, equações diferenciais descrevendo a variação em n e  $n_c$  (a concentração de elétrons na armadilha e na banda de condução, respectivamente) durante a iluminação podem ser formuladas:

$$\frac{dn}{dt} = -nf + n_c (N - n)\sigma_n v_e$$
 (2-64)

e

$$\frac{dn_c}{dt} = nf - n_c(N - n)\sigma_n v_e - n_c m\sigma_m v_e$$
 (2-65)

Nas equações acima, N é o número total de armadilhas,  $\sigma_n$  e  $\sigma_m$  são as seções de choque de captura eletrônica pelas armadilha e centros de recombinação,  $v_e$  é a velocidade dos elétrons na banda de condução, m é o número de buracos nos centros de recombinação e f é a taxa de excitação óptica. Se considerarmos que não existe recaptura, obtemos uma solução simples:

$$n = n_0 \exp(-ft). \tag{2-66}$$

-

<sup>\*</sup> Phototransferred thermoluminescence.

A intensidade total *S* do sinal TL obtida em leituras subsequentes, proporcional a *n*, decai com a seguinte forma:

$$S = S_0 \exp(-ft). \tag{2-67}$$

Essa equação nos diz que a intensidade do sinal TL decresce exponencialmente indo a zero sob iluminação constante. Mesmo se considerarmos a possibilidade de recaptura dos elétrons, a solução aproximada\* seria:

$$\frac{n_0}{n} = 1 + n_0 \, \frac{ft}{NR} \tag{2-68}$$

Novamente  $n \to 0$  quando  $t \to \infty$ , *i.e.*, independentemente da cinética do processo, o sinal TL sempre vai a zero para longos tempos de iluminação.

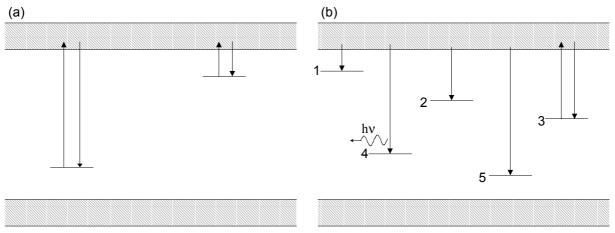


Figura 2-16. Diagrama representando as transições no modelo de (a) Chen, Hornyak e Mathur (1990) e (b) McKeever (1991) para explicar o *optical bleaching* da TL na qual uma intensidade residual é atingida após longos tempos de iluminação (Chen & McKeever, 1997). O modelo (a) é composto de apenas uma armadilha e um centro de recombinação. O modelo (b) é composto de armadilhas rasas (1), armadilhas ativas durante a leitura TL (2), armadilhas profundas (3), centros de recombinação radiativos (4) e não radiativos (5).

\_

<sup>\*</sup> As aproximações incluem assumir a condição de quasi-equilíbrio, na qual a taxa de variação do número de elétrons nas armadilhas é igual a taxa de recombinação, e a condição de recaptura rápida  $((N-n)A > mA_m)$ . Detalhes do tratamento matemático são encontrados em Chen e McKeever (1997).

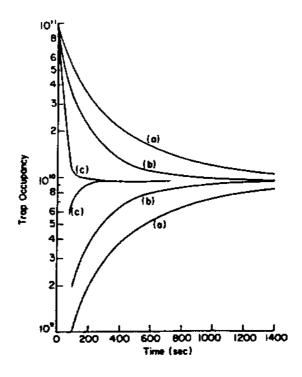


Figura 2-17. Curvas de excitação e *bleaching* do modelo de Chen *et al.* (a), (b) e (c) se referem a três intensidades de iluminação diferentes. (Chen, Hornyak & Mathur, 1990).

Experimentalmente isso pode ocorrer por exemplo na superposição de vários picos, quando existe um pico relacionado a uma armadilha que não é esvaziada pela luz com o comprimento de onda utilizado. Entretanto, alguns modelos explicam esse comportamento como uma característica intrínseca do pico TL. O modelo de Chen, Hornyak e Mathur (1990) é o mais simples: assume apenas uma armadilha e um centro de recombinação, mas considera a possibilidade da luz ionizar o centro de recombinação, como representado na Figura 2-16(a). Por este modelo, o sinal residual representa um equilíbrio estável entre o número de defeitos e as probabilidades das diferentes transições envolvidas. O modelo também prevê a indução de TL mesmo em amostras não irradiadas, pois a iluminação poderia transferir elétrons dos centros de recombinação para as armadilhas. Uma previsão importante do modelo é de que o sinal residual é independente da dose absorvida inicial ou da intensidade de iluminação, como exemplifica a simulação da Figura 2-17.

Um modelo alternativo para explicar o sinal residual (McKeever, 1991), ilustrado na Figura 2-16(b), considera ao menos 2 armadilhas, uma delas responsável pela TL de interesse (nível 2) e a outra, termicamente desconectada (nível 3), e dois centros de recombinação, dos quais apenas um é radiativo (nível 4). O detalhe deste modelo é que a população da armadilha 2, responsável pela TL, não é alterada pela luz. A iluminação promove transições da

armadilha profunda 3 para a banda de condução, podendo inclusive aumentar a população da armadilha 2. A diminuição inicial pela iluminação ocorre porque os elétrons de 3 podem recombinar em 4 diminuindo o número de centros de recombinação radiativos disponíveis e consequentemente reduzindo a TL total, mesmo que a população da armadilha 2 não seja alterada. O número de centros de recombinação em 4 após esgotados os elétrons de 3 corresponde então ao nível residual de TL. Se o número de elétrons em 3 é suficientemente grande, a TL pode até mesmo ser reduzida a um valor muito próximo de zero. Neste modelo, portanto, o comportamento da TL após longa exposição à luz depende das populações iniciais das armadilhas e, portanto, da dose de radiação.

## 2.5. O EFEITO DE THERMAL QUENCHING

## 2.5.1. A TL e a função de eficiência de luminescência

A eficiência de luminescência  $\eta(T)$  é definida como a razão entre a probabilidade das transições radiativas e a probabilidade total das transições do estado excitado para o estado fundamental dos centros de luminescência, podendo ser expressa pela eq. (2-5). Quanto todas as transições ocorrem de foram radiativa, a eficiência de luminescência é máxima e igual a 1. Nessas condições a área sob as curvas de TL é constante e independente da taxa de aquecimento  $\beta$ , como mostrado na eq. (2-31).

Na presença de *thermal quenching*, o fator  $\eta$  é uma função da temperatura, permanecendo dentro da integral no cálculo da TL total (área):

$$\acute{A}rea = -\int_{T_0}^{T} \eta(T) \frac{dm}{dT} dT$$
(2-69)

Nesse caso a área não é mais constante, dependendo da função  $\eta(T)$ . Se o valor de  $\eta$  se desvia da unidade na mesma região da temperatura do pico de TL, a intensidade TL total, ou seja, a área sob o pico, será menor quanto maior for a taxa de aquecimento. Isso ocorre porque com aquecimentos mais rápidos o pico de TL se desloca para temperaturas maiores, o que implica uma maior parte da emissão TL ocorrendo em temperaturas na qual a eficiência de luminescência é menor. Consequentemente, a intensidade TL total é reduzida.

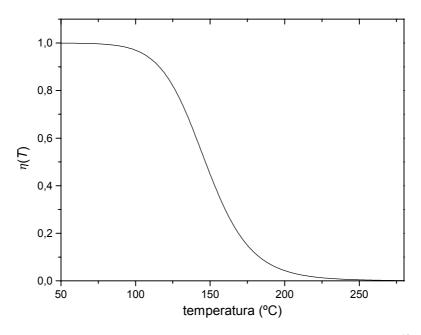


Figura 2-18. Função de eficiência  $\eta(T)$  [eq. (2-5)] para W = 1 eV e  $\tau_0 v = 10^{12}$ .

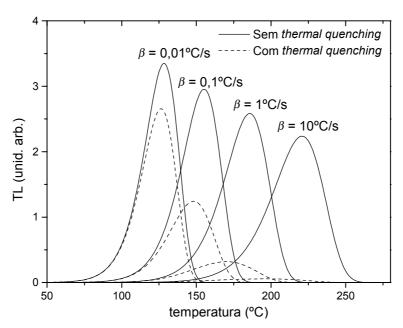


Figura 2-19. Curvas de TL segundo o modelo de Randall-Wilkins ( $E = 1,2 \text{ eV e } s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) com função de eficiência  $\eta = 1$  (sem *thermal quenching*) e simulando a existência de *thermal quenching* caracterizado pela função da Figura 2-18. As curvas ilustram o comportamento das curvas de TL com e sem o *thermal quenching* em função das diferentes taxas de aquecimento utilizadas.

Exemplificando o efeito do *thermal quenching* nas curvas de TL, apresentamos na Figura 2-18 uma função de eficiência caracterizada por parâmetros W = 1 eV e  $\tau_0 v = 10^{12}$  [ver eq. (2-5)]. Na Figura 2-19 comparamos as curvas TL que seriam obtidas com uma eficiência de luminescência de 100% ( $\eta = 1$ ) com as curvas obtidas no caso em que os centros de

luminescência exibem *thermal quenching* caracterizado pela função  $\eta$  apresentado na Figura 2-18. Observa-se na Figura 2-19 que a área das curvas TL não é igual para curvas obtidas com diferentes taxas de aquecimento quando existe *thermal quenching* da luminescência.

## 2.5.2. Determinando a função de eficiência a partir das curvas de TL

A função de eficiência pode em princípio ser determinada a partir de curvas de TL obtidas com diferentes taxas de aquecimento, como mostrado por Akselrod *et al.* (1998). Podemos escrever a eq. (2-6) como:

$$\frac{I_{TL}(t,\beta)}{\eta(T)} = -\frac{dm}{dt} \tag{2-70}$$

ou, equivalentemente,

$$\frac{I_{TL}(T,\beta)}{\eta(T)} = -\frac{dm}{dT}.$$
 (2-71)

 $I_{TL}(T, \beta)$  é a intensidade TL em função da temperatura para uma taxa de aquecimento  $\beta$ . Integrando ambos lados da equação acima, obtemos o seguinte:

$$\int_{T_0}^{T_f} \frac{I_{TL}(T,\beta)}{\eta(T)} dT = -\int_{T_0}^{T_f} \frac{dm}{dT} = m_0 - m_f.$$
 (2-72)

O lado esquerdo da expressão acima, portanto, possui o mesmo valor para qualquer taxa de aquecimento utilizada, uma vez que  $m_0 - m_f$  é independente da taxa de aquecimento. Podemos escrever então o seguinte sistema de equações para as N curvas de TL lidas com as taxas de aquecimento  $\beta_1, \beta_2, ..., \beta_N$ :

$$\begin{cases}
\int_{T_{0}}^{T_{f}} \frac{I_{TL}(T, \beta_{1})}{\eta(T)} dT - A = 0 \\
\int_{T_{0}}^{T_{f}} \frac{I_{TL}(T, \beta_{2})}{\eta(T)} dT - A = 0 \\
\vdots \\
\int_{T_{0}}^{T_{f}} \frac{I_{TL}(T, \beta_{N})}{\eta(T)} dT - A = 0
\end{cases}$$
(2-73)

Nas equações acima  $A = m_0 - m_f$ . No caso prático, A corresponde ao que seria a área das curvas de TL se  $\eta = 1$ . No sistema de equações acima, a integral pode ser aproximada por uma somatória, o que resulta no seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases}
\sum_{i} \frac{I_{i}^{\beta_{1}} \Delta T}{\eta(T_{i})} - A = 0 \\
\sum_{i} \frac{I_{i}^{\beta_{2}} \Delta T}{\eta(T_{i})} - A = 0 \\
\vdots \\
\sum_{i} \frac{I_{i}^{\beta_{N}} \Delta T}{\eta(T_{i})} - A = 0
\end{cases}$$
(2-74)

O termo  $I_i^{\beta}$  da expressão acima corresponde ao valor da função  $I(T, \beta)$  no ponto  $T_i$ . Os valores  $I_i^{\beta}$  e  $T_i$  são os pontos experimentais das curvas de TL e o valor  $\Delta T$  é o intervalo de temperatura entre cada ponto.

Utilizando a expressão (2-5) para a função de eficiência no sistema de equações (2-74), os parâmetros W e  $\tau_0 v$  podem ser encontrados pelo método dos mínimos quadrados para funções não lineares nos parâmetros. Após a linearização das eqs. (2-74), o sistema de equações pode ser escrito em forma matricial como:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{a} \,, \tag{2-75}$$

Nesta equação os elementos da matriz de planejamento X são dados por:

$$X_{j,1} = \frac{\partial}{\partial W} \left\{ \sum_{i} I_{i,j} \Delta T \times \left[ 1 + v' \exp(-W / kT_i) \right] \right\}_{W_0, v'_0}$$

$$X_{j,2} = \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \sum_{i} I_{i,j} \Delta T \times \left[ 1 + v' \exp(-W / kT_i) \right] \right\}_{W_0, v'_0}$$

$$X_{j,3} = -1$$
(2-76)

sendo  $W_0$  e  $v_0$  os valores iniciais dos parâmetros W e v procurados, e  $I_{i,j}$  a intensidade TL correspondente à temperatura  $T_i$  da curva TL lida com taxa de aquecimento  $\beta_j$ . A matriz dos parâmetros é  $\mathbf{a} = \{\Delta W, \ \Delta v', \ A\}$ , sendo  $\Delta W = W - W_0$  e  $\Delta v' = v - v_0$  correspondente às correções em W e v' em relação aos valores iniciais. A matriz  $\mathbf{y}$  neste caso é composta pelos elementos:

$$y_{j} = \sum_{i} I_{i,j} \Delta T \times \left[ 1 + v'_{0} \exp(-W_{0} / kT_{i}) \right]$$
 (2-77)

Nesse formalismo, os parâmetros desejados são obtidos a partir dos valores inicialmente adotados calculando iterativamente as correções determinadas por:

$$\mathbf{a} = (\mathbf{X}^{t} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^{t} \mathbf{y}$$
. (2-78)

As iterações terminam quando a precisão desejada é atingida.

# 2.6. SUPRALINEARIDADE E SENSIBILIZAÇÃO

O uso de materiais termoluminescentes em dosimetria e datação fundamenta-se no conhecimento da resposta TL de cada material. A relação de linearidade entre dose absorvida e sinal TL é geralmente observada na região de baixas doses, de especial interesse para fins de dosimetria pessoal e ambiental. Entretanto, há exemplos de materiais cuja resposta desvia-se do comportamento linear em regiões de doses que dependem do material, tipo de radiação, etc. Os diferentes tipos de comportamento estão relacionados aos processos que ocorrem durante os estágio de irradiação e/ou de leitura e, nesse sentido, o estudo da resposta do material mostra-se fundamental não só do ponto de vista prático, mas também para entender os mecanismos de produção da termoluminescência.

Antes de iniciar a discussão, é conveniente mencionar o efeito de diferentes tipos de radiação. Raios gama, X e elétrons tendem a depositar uniformemente a energia no material enquanto partículas carregadas pesadas (partículas α) criam regiões de alta densidade de ionizações. Essa diferença nos mecanismos de deposição de energia influenciam a resposta do material. Como nesse trabalho empregamos apenas raios gama e elétrons, desse ponto em diante restringimos a discussão aos modelos que consideram deposição uniforme de energia no cristal.

O quartzo e o LiF (TLD-100) são exemplos de materiais que exibem comportamentos não lineares. No caso do quartzo, Chen e McKeever (1997) mencionam estudos que relatam uma resposta superlinear para doses baixas e linear para uma ampla faixa de doses intermediárias. Para doses altas, a resposta torna-se supralinear e satura (McKeever, 1984). O LiF, por sua vez, apresenta linearidade para doses baixas, mas a partir de um ponto a resposta torna-se "mais do que linear" antes de aproximar-se da saturação (Figura 2-20). Além do LiF, esse comportamento do tipo linear-supralinear-saturação foi também observado no CaF<sub>2</sub> (Sunta *et al.* 1994b) e Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Mikado *et al.*, 1978), por exemplo.

O quartzo e o LiF são exemplos de materiais que exibem respectivamente superlinearidade e supralinearidade, distinção proposta por Chen e McKeever (1994). Como se pode deduzir, o termo superlinearidade, propõem os autores, descreve o tipo de comportamento no qual a primeira derivada da resposta aumenta com a dose, ou seja, no qual a segunda derivada da resposta é positiva. O termo supralinearidade é usado para designar a região de doses no qual a resposta TL é superior à resposta esperada pela extrapolação do comportamento linear. No gráfico da Figura 2-20 isso corresponde à região de doses superiores à 10 Gy. Enfatizando a distinção dos termos, pode-se verificar que a região supralinear é composta de um comportamento inicialmente superlinear seguido de um comportamento sublinear. Um detalhe a ser lembrado é que no gráfico log-log a linearidade da resposta com a dose é representada por uma reta com coeficiente angular 1.

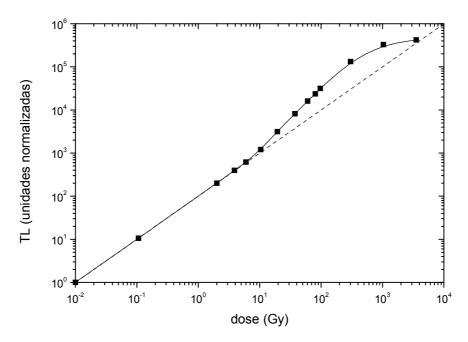


Figura 2-20. Resposta com a dose de radiação do LiF (TLD-100) que exemplifica o comportamento típico linear-supralinear-saturação observado em diversos materiais (adaptado de Zimmerman, 1971). A curva tracejada indica o comportamento linear.

Chen e McKeever (1994) também propuseram a uniformização das descrições de superlinearidade e supralinearidade através de índices quantitativos denominados "fator de superlinearidade" e "fator de supralinearidade", esse último também chamado "função resposta com a dose". No caso específico de materiais que apresentam comportamento do tipo linear-supralinear-saturação, o fator de supralinearidade proposto pelos autores pode ser definido como:

$$f(D) = \frac{S(D)/D}{S(D_1)/D_1}$$
 (2-79)

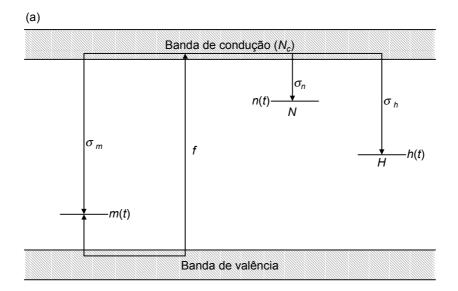
no qual S(D) é o sinal TL observado para uma dose genérica D, e  $S(D_I)$  é o sinal observado para uma dose na região de linearidade  $D_I$ . No caso do topázio essa definição nos basta, mas definições gerais e exemplos dos fatores de superlinearidade e supralinearidade são encontradas na referência original.

### 2.6.1. Alguns modelos de superlinearidade

A base para qualquer modelo de TL é a presença de uma armadilha ativa, instável na região de temperatura estudada, e um centro de recombinação radiativo. Nesse modelo mais

simples, a conservação de carga impõe que a concentração de elétrons nas armadilhas n é sempre igual à concentração de buracos nos centros de recombinação m, i.e. n = m, e não é possível prever um comportamento supralinear da TL. Os modelos elaborados para explicar a super e supralinearidade introduzem, além dos níveis localizados mencionados, um competidor, que pode ser armadilhas profundas termicamente desconectadas ou centros de recombinação não-radiativos. Em termos da conservação da carga, a introdução da armadilha profunda produz uma população extra nos centros de recombinação que tem um importante efeito na forma das curvas de TL nos casos em que a recaptura dos elétrons pelas armadilhas é considerado (Sunta et al., 1994b).

O modelo usando na discussão a seguir é o sistema de armadilhas interativas, representado na Figura 2-21, discutido por Sunta *et al.* (1994b). O modelo considera a possibilidade de captura dos elétrons pelas armadilhas profundas. Analisamos os estágios de irradiação e aquecimento do cristal separadamente destacando alguns aspectos que consideramos relevantes. Para uma discussão mais detalhada, nos referimos a Chen e McKeever (1997) e aos artigos mencionados ao longo do texto.



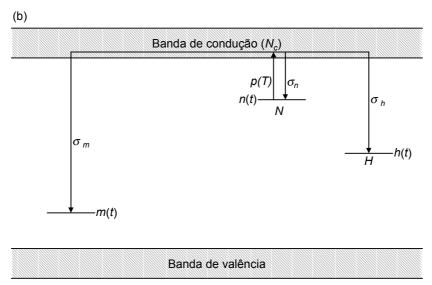


Figura 2-21. Diagrama do sistema de armadilhas interativas e transições durante (a) excitação e (b) aquecimento. Os símbolos representam:  $N_c$  = densidade de níveis na banda de condução; N, H = densidade total de defeitos correspondentes a armadilha ativa e a termicamente desconectada; n(t) e h(t) = concentração de elétrons nas armadilhas ativa e termicamente desconectada em um dado instante t;  $\sigma_n$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_m$  = seções de choque de captura eletrônica da armadilha ativa, da armadilha termicamente desconectada e do centro de recombinação; p(T) = probabilidade de escape dos elétrons da armadilha ativa em função da temperatura T.

#### Competição durante a excitação

Consideramos o processo de preenchimento da armadilha ativa, responsável pela TL, durante a irradiação ou excitação na presença de outra armadilha que compete pela captura de elétrons em um sistema de armadilhas interativas. O modelo assume que a intensidade TL é proporcional à concentração de elétrons *n* na armadilha ativa após a irradiação e prevê o

crescimento superlinear de *n* em determinada região de dose. No entanto, veremos que a intensidade TL depende também dos processos que ocorrem durante a leitura TL, ou seja, durante o estágio de aquecimento. Assim, tratar apenas o estágio da excitação é sem dúvida uma excessiva simplificação do problema, mas que permite entender a influência desse estágio para o comportamento geral, certamente importante quando considerarmos os estágios de excitação e aquecimento conjuntamente. Aproveitamos essa discussão para introduzir o formalismo matemático que descreve o estágio de irradiação.

O modelo de competição durante a excitação é ilustrado na Figura 2-21(a). Consideramos que a irradiação é realizada a uma temperatura suficientemente baixa tal que a probabilidade de escape dos elétrons das armadilhas é insignificante. Inicialmente desconsideremos também a possibilidade de recombinação. A idéia do modelo pode ser assim resumida: (a) se as armadilhas não estiverem completamente preenchidas, doses baixas promovem o preenchimento linear tanto da armadilha ativa quanto da armadilha profunda (competidor); (b) se a seção de choque de captura eletrônica dos competidores for maior do que a das armadilhas ativas, a saturação dos competidores ocorrerá antes; (c) após a saturação dos competidores a armadilha ativa passa a ser preenchida de forma linear, mas com uma taxa maior, sendo que a transição entre o regime de preenchimento lento e rápido é, consequentemente, superlinear.

Se a possibilidade de recombinação não for desprezada, a situação é um pouco mais complexa e merece ser analisada com maior cuidado. Considerando uma taxa de criação de pares elétron-buraco f, as equações diferenciais para as taxas de variação em n, h e m são as seguintes:

$$\frac{dn}{dt} = (N - n)n_c \sigma_n v_e \tag{2-80}$$

$$\frac{dh}{dt} = (H - h)n_c \sigma_h v_e \tag{2-81}$$

$$\frac{dn_c}{dt} = f - \frac{dn}{dt} - \frac{dh}{dt} - n_c m \sigma_m v_e$$
 (2-82)

no qual  $v_e$  é a velocidade dos elétrons na banda de condução e as outras variáveis e parâmetros são definidos na Figura 2-21. O último termo da eq. (2-82) corresponde à taxa de recombinação. Estamos assumindo que os buracos criados são rapidamente capturados pelos centros de recombinação e que a equação de conservação da carga é válida:

$$m(t) = n(t) + h(t) + n_c(t)$$
 (2-83)

Este sistema de equações pode ser resolvido numericamente para determinar a ocupação das armadilhas e do centro de recombinação em função do tempo de irradiação.

Nesse modelo, o comportamento do sistema depende criticamente dos parâmetros envolvidos e um comportamento do tipo linear-supralinear-saturação pode ocorrer apenas em certas circustâncias. Exemplificamos dois casos na Figura 2-22. As concentrações n(t), m(t) e h(t) foram obtidas através da solução numérica das eqs. (2-80) a (2-83) com parâmetros indicados na legenda da figura. A diferença entre os gráficos é unicamente a seção de choque de recombinação: no gráfico (a)  $\sigma_m = 10^{-13}$  cm² e no gráfico (b)  $\sigma_m = 10^{-14}$  cm². Vemos que o comportamento linear-supralinear-saturação é observado apenas com os parâmetros do gráfico (b). A explicação está no fato de que no caso (a) os competidores não são muito efetivos, pois  $\sigma_h/\sigma_m = 0.5$  e, consequentemente, não têm muita influência no preenchimento da armadilha ativa. No caso (b) os competidores são mais efetivos, pois  $\sigma_h/\sigma_m = 5$ , e quando saturam permitem que uma maior quantidade de elétrons esteja disponível na banda de condução, aumentando a taxa de captura dos elétrons pelas armadilhas ativas. Essa diferença entre os dois casos pode ser observada no gráfico de  $n_c$  da Figura 2-23. Observa-se que no caso  $\sigma_m = 10^{-14}$  cm², o número de elétrons na banda de condução  $n_c$  aumenta significativamente com a saturação do competidor, que ocorre em torno de 10-20 Gy.

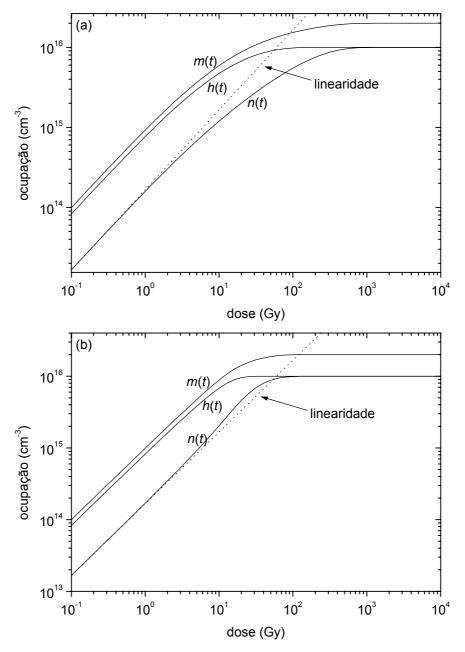


Figura 2-22. Resultado da solução numérica do sistema de equações formado pelas eqs. (2-80) a (2-83) com parâmetros  $N=H=10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $\sigma_n=10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_h=5\times10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_m=10^{-13}$  cm<sup>2</sup>,  $v_e=10^7$  cm/s e  $f=10^{15}$  pares Gy<sup>-1</sup> cm<sup>-3</sup>. No gráfico (b) a seção de choque de recombinação foi reduzida para  $\sigma_m=10^{-14}$  cm<sup>2</sup>. Todos os níveis estão vazios no instante t=0.

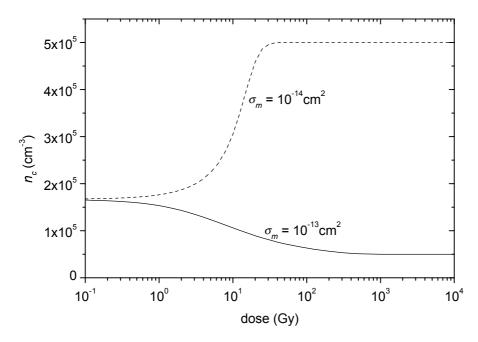


Figura 2-23. Solução para a concentração de elétrons na banda de condução  $n_c$  determinada a partir do sistema de equações formado pelas eqs. (2-80) a (2-83) com os mesmos parâmetros que os utilizados na Figura 2-22.

Cabe discutir algumas implicações dos dois casos da Figura 2-22 quando considerado o estágio de leitura TL. Em primeiro lugar, as diferentes relações entre as seções de choque de captura eletrônica resultam em diferentes cinéticas do sistema. No caso específico do sistema da Figura 2-22(a), a cinética resultante é de primeira ordem, uma vez que, como  $\sigma_m/\sigma_n = 10$ , a taxa de recaptura dos elétrons pela armadilha ativa é pequena. Já no sistema da Figura 2-22(b) a probabilidade de recaptura eletrônica torna-se significativa ( $\sigma_m/\sigma_n = 1$ ) e a cinética é diferente de 1. A outra questão é que, como foi mencionado, a TL não necessariamente é proporcional ao número de elétrons na armadilha ativa. Considerando por exemplo a solução correspondente ao gráfico da Figura 2-22(b), embora n(t) cresça linearmente com a dose, ao menos para dose de até 2 Gy, resolvendo as equações diferenciais para o estágio de aquecimento pode-se verificar que a resposta TL desse sistema é superlinear até para doses baixas (ver Capítulo 7). Isso ocorre porque os competidores estão ativos também no estágio de aquecimento e na presença de fortes competidores durante a leitura a intensidade TL é proporcional ao número de elétrons n e ao número de centros de recombinação m. Para doses baixas, n e m crescem linearmente com a dose e, se tiverem valores comparáveis, a resposta TL será superlinear (ver próxima seção).

Complementando a discussão sobre o preenchimento das armadilhas, no caso particular em que o número de elétrons na banda de condução puder ser considerado aproximadamente constante, a eq. (2-80) pode ser resolvida resultando em uma função de

saturação exponencial:

$$n(t) = N[1 - \exp(-n_c \sigma_n v_e t)].$$
 (2-84)

Considerando a dose D = Taxa de Dose  $\times t$ , esta expressão pode ser escrita como:

$$n(D) = N \left[ 1 - \exp\left(-\frac{D}{D_{1/2}}\right) \right]$$
 (2-85)

no qual a meia-dose  $D_{1/2}$  é dada por:

$$D_{1/2} = \ln(2) \times \text{Taxa de Dose} \times (n_c \sigma_n v_e)^{-1}$$
 (2-86)

Se  $n_c$  variar significativamente, essas expressões podem ser utilizadas apenas como uma aproximação.

#### Competição durante o aquecimento

Em alguns casos observa-se que a população das armadilhas indicada por técnicas complementares como absorção óptica ou EPR não exibe supralinearidade, embora a TL apresente um comportamento supralinear, como é o caso do LiF, por exemplo (Mische & McKeever, 1989; Sunta *et al.*, 1994a). Tal observação desloca a explicação da supralinearidade para o estágio do aquecimento. Analisemos então como a superlinearidade pode ocorrer devido à competição no aquecimento.

Consideramos inicialmente o sistema de armadilhas interativas representado na Figura 2-21(b) e supomos que as armadilhas são preenchidas durante a irradiação segundo uma expressão de saturação exponencial como a eq. (2-85). Vamos chamar de  $n_0$ ,  $m_0$  e  $h_0$  as populações iniciais das armadilhas após a irradiação e antes do aquecimento. Durante o estágio de aquecimento, as equações para as taxas de variação nas populações dos defeitos são:

$$\frac{dn}{dt} = -np + (N - n)n_c \sigma_n v_e \tag{2-87}$$

$$\frac{dh}{dt} = (H - h)n_c \sigma_h v_e \tag{2-88}$$

$$\frac{dm}{dt} = -mn_c \sigma_m v_e \tag{2-89}$$

Da conservação de cargas  $m = n_c + n + h$  temos que:

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt} - \frac{dh}{dt} \tag{2-90}$$

Este sistema de equações pode ser resolvido numericamente para determinar a população dos defeitos ao longo do tempo e encontrar as curvas de intensidade TL(-dm/dt), ou então podese analisar analiticamente as implicações do modelo em casos simplificados (ex. Sunta *et al.* 1994a).

Na ausência de competidores ou se as armadilhas profundas estiverem saturadas, há duas alternativas para os elétrons que escapam das armadilhas: recombinar com os buracos ou serem recapturados pelas armadilhas. A recaptura causa apenas um atraso na TL, pois o elétron ao final necessariamente sofrerá recombinação. A intensidade TL total é portanto proporcional a  $n_0$ . Para doses baixas  $n_0$  é proporcional à dose de radiação e, consequentemente, a intensidade TL total é linear com a dose. Por outro lado, na presença de competidores há três alternativas para os elétrons que escapam das armadilhas: recombinar com os buracos, serem capturados pelos competidores ou serem recapturados pelas armadilhas. Se os competidores são armadilhas profundas termicamente desconectadas, os elétrons capturados pelos competidores não resultam em TL. Além disso, quanto maior a concentração m de buracos nos centros de recombinação, maior a probabilidade do elétron sofrer recombinação. Se tanto n quanto m crescem linearmente com a dose e possuem valores comparáveis, a TL é proporcional ao produto dos dois termos, resultando em um comportamento superlinear. Sunta et al. (1994a) analisaram o sistema de armadilhas interativas e chegaram à conclusão de que a supralinearidade depende da razão M/N entre a concentração total de armadilhas profundas (M) e armadilhas ativas (N), mas ela é observada mesmo quando o número de armadilhas profundas é pequeno. Além disso, quando ambas as armadilhas estão longe da condição de saturação, i.e. para baixas doses, um comportamento quadrático é observado.

Mische e McKeever (1989) e Sunta et al. (1994a) explicaram o comportamento do

tipo linear-supralinear-saturação da TL assumindo a existência de associação espacial entre uma fração das armadilhas e dos centros de recombinação. Mische e McKeever assumem defeitos distribuídos uniformemente no cristal e supõem a existência de um volume mínimo em torno à armadilha no qual, se houver um centro de recombinação dentro desse volume, a única possibilidade do elétron é recombinar. Sunta et al. equivalentemente assumem a existência de dois tipos de armadilhas, interativas e não interativas, sendo que apenas as armadilhas interativas podem ter seus elétrons eventualmente capturados pelos competidores. Nos dois casos as armadilhas não-interativas são responsáveis pelo comportamento linear observado em baixas doses, enquanto as armadilhas interativas resultam em supralinearidade a partir de uma certa dose, seguida da saturação do sinal TL. Esse modelo, chamado por Sunta et al. de sistema de armadilhas parcialmente interativas, foi usado para explicar o comportamento linear-supralinear-saturação do LiF (Mische e McKeever, 1989; Sunta et al. 1994d) e do CaF<sub>2</sub> (Sunta et al., 1994b). Nenhum dos trabalhos comenta sobre os motivos pelos quais os defeitos possuem a mesma energia de ativação e fator de frequência, sejam esses defeitos interativos ou não interativos. Essa dificuldade do modelo é, na realidade, assumida por Sunta et al. (1994e).

### Competição durante a irradiação e o aquecimento

Exceto em casos específicos, o problema da supralinearidade deve considerar conjuntamente os estágios de irradiação e de aquecimento, uma vez que os competidores ativos durante um dos estágios provavelmente estão atuando também durante o outro. Para isso, pode-se resolver o sistema de equações (2-80) a (2-83) para encontrar as populações iniciais dos defeitos ao término da irradiação. Em seguida, resolve-se o sistema (2-87) a (2-90) para determinar o comportamento das populações durante o estágio do aquecimento, a partir do qual pode ser encontrada a curva de TL, proporcional a dm/dt, e a intensidade TL total, proporcional à variação na concentração de centros radiativos  $m_i - m_f$ .

Estudando os processos de competição durante a irradiação e o aquecimento, Chen *et al.* (1996) ressaltam a diferença entre o modelo de competição causado por armadilhas profundas ou por centros de recombinação não radiativos. Enquanto a competição por armadilhas profundas resulta necessariamente em supralinearidade se todas as armadilhas forem consideradas interativas, o modelo de competição por centros de recombinação resulta em um comportamento linear na região de baixas doses, assumindo que nessa região de doses tanto a armadilha quanto os centros de recombinação são preenchidos linearmente. A

explicação para este fenômeno está no fato de que, ao contrário do que ocorre no modelo de competição por armadilhas profundas, o número de competidores, *i.e.*, o número de centros de recombinação não radiativos, aumenta com a dose. A supralinearidade ocorre quando os centros de recombinação não-radiativos se aproximam da saturação durante a irradiação. Nessa região de doses os centros de recombinação radiativos crescem de forma supralinear e a TL segue a concentração desses centros. Esse modelo de competição pode então explicar o comportamento linear-supralinear-saturação frequentemente observado nos materiais sem que se faça distinção entre centros interativos ou não-interativos.

Lee e Chen (1995) observaram que o modelo de competição por armadilhas também pode explicar o comportamento linear-supralinear-saturação se a existência de uma concentração de buracos nos centros de recombinação antes da irradiação, denominados buracos residuais, for considerada. Lee e Chen investigaram o sistema interativo idêntico ao da Figura 2-21 e verificaram que situações em que o número de buracos residuais é zero resultam em superlinearidade para doses baixas seguidos por uma região linear e saturação. Para concentrações maiores de buracos residuais o crescimento do sinal é inicialmente linear, seguido para doses maiores por supralinearidade e saturação. O comportamento é linear porque, devido à existência de uma concentração residual de buracos, inicialmente o valor de *m* é aproximadamente constante e muito maior que a concentração de elétrons nas armadilhas. O comportamento torna-se supralinear quando as concentrações em *n* e *m* tornam-se comparáveis. Esse modelo é, portanto, capaz de explicar o comportamento linear-supralinear-saturação.

É importante observar que, com exceção de Sunta *et al.* (1994c), os investigadores que se debruçaram sobre o problema da supralinearidade não enfatizam a influência dos modelos de competição na forma das curvas de TL, muito menos nas de TSC. Verificamos que, em muitos casos, os modelos propostos implicam uma cinética de ordem diferente de 1. Trataremos desse problema no Capítulo 7 deste trabalho.

## 2.6.2. Sensibilização

Alguns materiais exibem um fenômeno de sensibilização quando previamente expostos a doses altas. Digamos, por exemplo, que uma amostra seja irradiada com uma dose baixa de radiação D que, com a leitura TL, resulta em um pico com sinal  $S_1$ . A amostra é então irradiada com uma dose alta de radiação e a leitura TL é novamente realizada,

resultando naturalmente em um sinal alto. Em seguida a amostra é novamente irradiada com a mesma dose baixa D inicial, mas desta vez a leitura TL resulta em um sinal  $S_2$  significativamente maior que  $S_1$ . Dizemos que a amostra ficou *sensibilizada* pela dose alta de radiação.

O fenômeno de sensibilização está intimamente relacionado ao fenômeno de supralinearidade. Verifica-se em geral que as amostras sensibilizadas não apresentam mais o comportamento supralinear. Chen e McKeever (1997) e Sunta *et al.* (1994e) argumentam que a supralinearidade em si evidencia um processo de sensibilização, uma vez que à medida que a dose aumenta, a amostra vai se tornando mais sensível a doses subsequentes. Convém observar que nos modelos de supralinearidade anteriormente citados, a região linear está na verdade associada a uma diminuição na reposta TL pela presença de competidores. Removendo os competidores através de uma irradiação prévia (no caso em que os competidores são armadilhas profundas), pode-se obter um conseqüente aumento na resposta TL. Além disso, com a saturação dos competidores o comportamento supralinear não deve mais ser observado. Portanto, o fenômeno de sensiblização deve ser estudado e considerado na elaboração de um modelo para a TL no cristal. Em, especial, o artigo de Mische e McKeever (1989) mostra como o modelo de competição durante o aquecimento é relevante tanto para as propriedades de supralinearidade como para as propriedades de sensibilização do pico 5 do LiF:Mg.

Para uma análise quantitativa, Chen e McKeever (1997) definem o fator de sensibilização F(D) como sendo:

$$F(D) = \frac{S'}{S_i},\tag{2-91}$$

sendo  $S_i$  o sinal TL inicial após uma "dose teste" e S' o sinal TL após a sensibilização e a mesma "dose teste".

Sunta *et al.* (1994e) estabeleceram a relação entre a supralinearidade e a sensibilização no modelo de armadilhas parcialmente interativas, geralmente usado para explicar o comportamento dos cristais de LiF e CaF<sub>2</sub>, entre outros. O modelo é aplicável a curvas TL que apresentam o seguinte comportamento: (i) resposta TL do tipo linear-supralinear-saturação; (ii) ocorrência de sensibilização com irradiações prévias do material; e (iii) a supralinearidade da resposta é removida após a irradiação do material com dose de saturação, caso no qual, como foi comentado, os competidores estão completamente saturados e deixam

de concorrer com os centros de recombinação pela captura dos elétrons liberados pela armadilha ativa.

## 2.7. CONDUTIVIDADE TERMICAMENTE ESTIMULADA

#### 2.7.1. As curvas de TSC

Nos experimentos de condutividade termicamente estimulada (TSC) monitora-se a condutividade do material durante o processo de relaxação, proporcional à concentração de elétrons na banda de condução (ou de buracos na banda de valência), através da medida da corrente elétrica no cristal. Esse tipo de experimento é complementar aos de TL, pois, ao contrário da termoluminescência, o fenômeno de TSC não está sujeito a efeitos intrínsecos aos centros de luminescência, como a redução da eficiência da luminescência com a temperatura.

Ainda assim, os picos de TSC dependem da concentração *m* de buracos nos centros de recombinação. Na condição de *quasi-equilibrium* e não considerando a possibilidade de recaptura dos elétrons estimulados para a banda de condução pelas armadilhas, podemos utilizar a eq. (2-14) para escrever:

$$\sigma_m v_e n_c m = np \tag{2-92}$$

sendo que as derivadas dm/dt e dn/dt da eq. (2-14) foram substituídas pelas expressões dadas em (2-10) e (2-21), respectivamente. Sabemos ainda que, nessas condições, a solução para n(T) é conhecida [eq. (2-26)]. Substituindo a solução de n(T) na equação acima e isolando a variável  $n_c$  obtemos a seguinte expressão:

$$n_c(T) = \frac{1}{\sigma_m v_e m} \times n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right]$$
 (2-93)

Nesta expressão, m = m(T) e  $T = T_0 + \beta t$ . Vemos, portanto, que a condutividade termicamente estimulada depende da concentração de buracos m. Note-se que, no lado direito da equação, o segundo termo é a expressão de Randall-Wilkins [eq. (2-27)].

Chen e McKeever (1997) mencionam os trabalhos de vários investigadores que, para

derivar a expressão para a condutividade, assumem que o tempo de vida  $\tau$  dos elétrons na banda de condução, dado por

$$\tau = \frac{1}{\sigma_{...} v_{..} m}, \qquad (2-94)$$

é constante. Com essa suposição, a expressão para  $n_c$  é igual à expressão de Randall-Wilkins multiplicada por  $\tau$ . Nesse caso, considerando a mobilidade eletrônica  $\mu_e$  constante na equação que relaciona a condutividade à concentração  $n_c$  [eq. (2-1)] e na ausência de *thermal quenching*, as curvas de TL e de TSC são idênticas a menos de uma constante multiplicativa.

No modelo com apenas uma armadilha e um de centro de recombinação, a conservação de carga  $n+n_c=m$  [eq. (2-8)] e a aproximação de  $\tau$  constante são incompatíveis. À medida que o processo de relaxação ocorre, a concentração de buracos m acompanha a concentração de elétrons nas armadilhas, reduzindo-se de  $m_0$ , no início, para zero, no final da medida. Consequentemente, o tempo de vida não pode ser considerado constante e as curvas de TSC são bastante diferentes das curvas de TL, como mostrado na Figura 2-8. Em cristais reais, no entanto, a variedade de tipos de armadilhas é maior. A presença de armadilhas profundas termicamente desconectadas, *i.e.*, termicamente estáveis em toda a faixa de temperatura em que os fenômenos estão sendo monitorados, altera a condição de conservação de carga tornando-a  $n+n_c+h=m$ , no qual h é a concentração de cargas na armadilha profunda. Nestes casos, é possível que n << m em toda a faixa de temperatura de interesse. Se m não varia significativamente enquanto o pico está sendo observado, o tempo de vida pode ser então considerado constante e, consequentemente, a curva de TSC será descrita pelo modelo de primeira ordem de Randall-Wilkins.

O  $Al_2O_3$ :C é um exemplo de material para o qual o tempo de vida dos elétrons na banda de condução pode ser considerada constante. A forma como o material é crescido resulta em cristais com uma grande concentração de centros  $F^+$ , que funcionam como centros de recombinação. Segundo Agersnap-Larsen *et al.* (1999), o comportamento dos picos de TL e TSC no  $Al_2O_3$ :C é consistente com uma superposição de picos de primeira ordem. A partir desse resultado, os autores encontraram a distribuição de energias que caracterizam as armadilhas presentes nesse material a partir das curvas de TSC, não afetadas pelo *thermal quenching*.

Fisicamente, a medida simultânea da TL e da TSC é importante justamente nos casos

em que as curvas de luminescência e condutividade não são coincidentes. Considerando o tempo de vida  $\tau$  e a mobilidade dos elétrons na banda de condução  $\mu_e$  constantes, as curvas de TL são idênticas às curvas de TSC a menos do fator de eficiência da luminescência  $\eta$ , permitindo, a princípio, a determinação deste último. Este é um exemplo em que a comparação entre as curvas de TL e TSC engendra uma interpretação física importante para a compreensão dos mecanismos de produção de TL/TSC.

Nem sempre, também, os picos de TL são acompanhados por picos de TSC correspondentes. As medidas de TL e TSC, neste caso, evidenciam a existência de um processo de tunelamento que produz luminescência sem que as cargas passem pela banda de condução. Vedda *et al.* (2000), por exemplo, atribuem a este tipo de processo o fato dos cristais cintiladores Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>AlO<sub>3</sub>:Ce exibirem luminescência intensa sem nenhum sinal de condutividade termicamente estimulada.

A breve discussão apresentada está longe de esgotar o assunto. Antes de prosseguirmos, é importante acrescentar que, em casos gerais, os picos de TSC apresentam uma variedade de comportamentos mais ampla que os picos de TL, como mostra Chen e McKeever (1997). Diferentes modelos podem resultar em picos muito mais largos ou estreitos do que os picos previstos nos modelos de TL. Através de soluções numéricas das equações diferenciais, Kelly et al. (1971) investigaram os possíveis comportamentos da dm/dt e de  $n_c$ , respectivamente proporcionais à intensidade TL e de TSC, para um modelo com uma armadilha ativa, uma armadilha profunda termicamente desconectada e um centro de recombinação e com várias combinações de parâmetros. A variabilidade de comportamento das curvas de TL e TSC levou os autores à conclusão de que medidas isoladas de processos termicamente estimulados não tem valor para a determinação dos parâmetros do sólido, com exceção da energia de ativação que pode ser determinada pelo método da subida inicial. Como havíamos exemplificado na Figura 2-8, os autores chamam a atenção para a falta de correspondência entre as curvas de TL e de TSC para o caso em que a concentração de armadilhas profundas é zero, ou seja, para um modelo simples de dois níveis (uma armadilha e um centro de recombinação).

## 2.7.2. A diferença em temperatura dos picos de TL e de TSC

Vimos na seção anterior que, em casos muito especiais, as curvas de TL e TSC são idênticas, a menos de um fator multiplicativo. Os picos de TL e TSC são neste caso

coincidentes. No entanto, raramente os picos de TSC aparecem na mesma posição dos picos de TL e vários são os motivos pelos quais isso pode ocorrer.

Consideremos a expressão para a intensidade TL em função da variação no número de buracos m nos centros de recombinação e da eficiência de luminescência  $\eta(T)$  desse centro [eq. (2-6)], escrita em função da temperatura para um aquecimento linear do tipo  $T = T_0 + \beta t$ :

$$I_{TL}(T) = -\eta(T)\frac{dm}{dT}.$$
 (2-95)

Consideremos também a expressão que relaciona a condutividade com a concentração de elétrons na banda de condução  $n_c$  [eq. (2-1)], em função da temperatura:

$$\sigma_e(T) = n_c(T)\mu_e(T) e$$
. (2-96)

Tomemos, por ora, a mobilidade  $\mu_e$  como constante. Podemos utilizar a eq. (2-10), substituindo a derivada em relação ao tempo pela derivada em relação à temperatura, obtendo:

$$\beta \frac{dm}{dT} = -\sigma_m v_e m(T) n_c(T). \qquad (2-97)$$

Da eq. (2-95) e (2-97) temos então que:

$$I_{TL}(T) = \frac{1}{\beta} \eta(T) \sigma_m v_e m(T) n_c(T)$$
 (2-98)

Com isso temos todas as equações escritas em função da temperatura.

Vamos considerar agora a temperatura  $T_{max}$  na qual a intensidade TL é máxima. Quando  $T = T_{max}$ , ou seja, na posição do pico de TL, a derivada da intensidade luminescente em relação à temperatura é zero:

$$\left. \frac{dI_{TL}}{dT} \right|_{T=T_{max}} = 0. \tag{2-99}$$

Derivando a eq. (2-98) em relação ao tempo e igualando a zero, obtemos o seguinte:

$$\frac{dI_{TL}}{dT} = \frac{\sigma_m v_e}{\beta} \left( \frac{d\eta}{dT} m n_c + \eta \frac{dm}{dT} n_c + \eta m \frac{dn_c}{dT} \right) = 0$$
 (2-100)

sendo todas as variáveis e derivadas calculadas em  $T_{max}$ . Isolando  $dn_c/dT$  da eq. (2-100), obtemos que:

$$\frac{dn_c}{dT} = -\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} n_c - \frac{1}{m} \frac{dm}{dT} n_c , \qquad (2-101)$$

A análise dessa equação permite finalmente entender as situações nas quais os picos de TL e TSC não ocorrem na mesma posição. O lado direito da igualdade contém duas parcelas. A primeira parcela inclui os temos  $\eta$  e  $n_c$ , ambos positivos, e a derivada da eficiência de luminescência  $\eta(T)$  em relação à temperatura. O valor de  $d\eta/dt$  é negativo, pois a função  $\eta(T)$  é decrescente. A primeira parcela da eq. (2-101) é portanto positiva. A segunda parcela inclui também termos apenas positivos, com exceção de dm/dT que possui valor negativo, uma vez que m(T) decresce durante o aquecimento da amostra. Como resultado, a segunda parcela também é positiva. A conclusão é de que, quando a TL atinge um valor máximo, a derivada da função  $n_c$  é positiva e, portanto, a função  $n_c$  é crescente, não tendo atingido ainda o valor máximo. Se assumirmos que a mobilidade dos elétrons na banda de condução independe da temperatura, temos que

$$\frac{d\sigma_e}{dT} = \frac{dn_c}{dT} \mu_e e . \tag{2-102}$$

Ou seja, a derivada da condutividade também é positiva. Em outras palavras, na posição do pico de TL, o sinal de TSC ainda não atingiu o seu valor máximo. Isso significa que o pico de TSC aparece deslocado, ocorrendo em temperatura superior à temperatura do pico de TL.

Adicionalmente, se considerarmos que a mobilidade eletrônica é uma função da temperatura, a derivada da condutividade deve ser escrita como:

$$\frac{d\sigma_e}{dT} = \frac{dn_c}{dT} \mu_e e + n_c \frac{d\mu_e}{dT} e.$$
 (2-103)

Neste caso, o segundo termo pode assumir valores tanto positivos como negativos, dependendo do comportamento da função  $\mu_{e}$ . Os raros casos em que o pico de TSC ocorre em temperatura inferior ao pico de TL podem ser explicados pela diminuição da mobilidade eletrônica com a temperatura.

# 2.8. DECONVOLUÇÃO DAS CURVAS DE TL/TSC

#### 2.8.1. Teoria

Um dos problemas fundamentais na análise das curvas de termoluminescência é a determinação do número de processos envolvidos e do modelo que representa cada um dos processos. Em casos simples, a curva de TL pode ser ajustada pela superposição de um número pequeno de componentes de primeira ordem. Em casos mais complexos, no entanto, o modelo de primeira ordem é insuficiente para descrever os picos obtidos, e modelos com mais parâmetros são introduzidos, como é o caso do modelo de segunda ordem ou de ordem geral. Existe ainda a possibilidade, principalmente em vidros e cristais com um grande número de defeitos, como é o caso de cristais naturais, de que o modelo de armadilhas com distribuições discretas seja inadequado para descrever o sistema. Variações nas vizinhanças dos defeitos podem resultar no alargamento dos níveis de energia correspondentes, um efeito chamado alargamento inomogêneo, que passam a ser descritos por distribuições em energia ao invés de um níveis discretos. Temos então que encontrar um formalismo que nos permita determinar a distribuição de energia a partir das curvas de TL experimentais.

Vimos que a intensidade TL para um sistema cujas armadilhas apresentam uma distribuição arbitrária  $\xi(E)$  é dada pela equação integral de Fredholm do primeiro tipo definida na eq. (2-47). O problema prático consiste em determinar uma aproximação para a função  $\xi(E)$  a partir de um que conjunto de pontos experimentais  $\{T_i, I_i\}$ , que são, por sua vez, uma aproximação para a curva  $I_{TL}(T)$  num determinado intervalo de temperatura. Descrevemos agora a maneira de resolver o problema proposta por Agersnap (1997).

A solução  $\xi(E)$  pode ser representada por uma base completa de funções  $\Gamma_i(E)$ :

$$\xi(E) = \sum_{j} g_{j} \Gamma_{j}(E), \qquad (2-104)$$

na qual  $g_i$  são as amplitudes. Substituindo a expressão acima na eq. (2-47), obtemos que:

$$I_{TL}(T) = \sum_{j} g_{j} \int \Gamma_{j}(E) I_{RW}(T, E) dE$$
 (2-105)

A função  $I_{RW}(T, E)$  corresponde ao modelo de primeira ordem, mas o método apresentado é geral e pode ser aplicado a outros fenômenos ou usando outros modelos, bastando para isso substituir  $I_{RW}(T, E)$  pelo modelo correspondente.

No caso prático temos um conjunto de valores experimentais  $I_i$  e  $T_i$ . A eq. (2-105) reduz-se então ao seguinte sistema de equações algébricas:

$$I_i = \sum_j g_j \int \Gamma_j(E) I_{RW}(T_i, E) dE.$$
 (2-106)

Na notação matricial, esse conjunto pode ser representado como:

$$\mathbf{I} = \mathbf{K}\mathbf{g} \,, \tag{2-107}$$

sendo I a matriz coluna com os valores experimentais  $I_i$ ,  $\mathbf{g}$  a matriz coluna das amplitudes  $g_i$ , e  $\mathbf{K}$  a matriz dada por:

$$K_{i,j} = \int \Gamma_j(E) I_{RW}(T_i, E) dE.$$
 (2-108)

Dividindo a escala de energia em N intervalos finitos de largura  $\Delta E$ , a função  $\xi(E)$  pode ser aproximada por uma função do tipo "escada":

$$\xi(E) = \begin{cases} g_1, \text{ se} & E_0 < E < E_1 \\ g_2, \text{ se} & E_1 < E < E_2 \\ \vdots & \vdots \\ g_{N-1}, \text{ se} & E_{N-2} < E < E_{N-1} \\ g_N, \text{ se} & E_{N-1} < E < E_N \end{cases}$$
(2-109)

Neste caso,  $\Gamma_j(E)$  é uma função retangular de largura  $\Delta E$  entre  $E_{j-1}$  e  $E_j$  e amplitude  $1/\Delta E$ . Ou seja, cada elemento da matriz **K** é dado por:

$$K_{i,j} = \frac{1}{\Delta E} \int_{E_{i-1}}^{E_j} I_{RW}(T_i, E) dE$$
 (2-110)

e equivale à expressão da TL para uma distribuição retangular de energias [eq. (2-55)]. Com isso, as amplitudes  $g_j$  podem ser encontradas pelo método dos mínimos quadrados minimizando a soma do quadrado das diferenças entre o valor previsto para um conjunto  $g_j$  e o valor experimental  $I_i$  com relação a  $g_i$ , ou seja, minimizando a função:

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{n_{dadas}} \left( \sum_{j=1}^{N} K_{i,j} g_{j} - I_{i} \right)^{2}$$
 (2-111)

com relação a  $g_i$  e para valores não negativos.

A minimização por mínimos quadrados simples, no entanto, não é suficiente, pois o problema é "mal-colocado", não possuindo a propriedade de estabilidade sob pequenas variações nos dados iniciais. Problemas mal-colocados ou *ill-posed problems* são discutidos em maior profundidade por Tikhonov e Arsenin (1977), mas a idéia por trás desse tipo de problema é a seguinte.

Consideremos uma solução  $z_1(s)$  da seguinte equação integral de Fredholm do primeiro tipo:

$$\int_{a}^{b} K(x,s)z(s)ds = u(x), \quad c \le x \le d$$
(2-112)

na qual z(s) é uma função do espaço F e u(x) é uma função do espaço U, e seja o operador A tal que:

$$Az = \int_{a}^{b} K(x,s)z(s)ds$$
. (2-113)

O operador A realiza o mapeamento do espaço F no espaço U. A solução  $z_1(s)$  satisfaz portanto a equação:

$$Az_1 = u_1 A.$$
 (2-114)

Experimentalmente podemos encontrar apenas uma função u(x) que é uma aproximação da função  $u_1(x)$  e queremos com esta determinar a função z(x) que também é uma aproximação da função  $z_1(x)$ .

O problema de encontrar a função z(x) é dito "bem-colocado", ou *well-posed*, se as seguintes condições são satisfeitas: (a) para cada  $u \in U$  existe uma solução  $z \in F$ ; (b) a solução é única; e (c) o problema é estável. Para definir a estabilidade da solução, vamos considerar que a medida da diferença entre duas funções  $u_1$  e  $u_2$  no espaço U seja dada por uma função  $\rho_U(u_1, u_2)$  e a medida da diferença entre duas funções  $z_1$  e  $z_2$  no espaço F seja dada por uma função  $\rho_F(z_1, z_2)$ . A solução é dita estável nos espaços (F, U) se para cada  $\varepsilon > 0$  existir  $\delta(\varepsilon) > 0$  tal que a condição  $\rho_U(u_1, u_2)$   $\delta(\varepsilon)$  implica  $\rho_F(z_1, z_2)$   $\varepsilon$ . Tanto  $\rho_U(u_1, u_2)$  como  $\rho_F(z_1, z_2)$  são estabelecidas na formulação do problema.

Voltando ao caso prático em que conhecemos apenas uma função aproximada u(x) e queremos determinar a função z(s), as funções  $\rho_U(u_1, u_2)$  e  $\rho_F(z_1, z_2)$  podem ser definidas por:

$$\rho_U(u_1, u_2) = \left\{ \int_c^d \left[ u_1(x) - u_2(x) \right]^2 dx \right\}^{1/2}$$
 (2-115)

$$\rho_F(z_1, z_2) = \max_{s \in [a, b]} |z_1(s) - z_2(s)|, \tag{2-116}$$

Com essas definições é possível mostrar que a solução não é estável. Dado que  $z_1(s)$  é solução do problema, como definido na eq. (2-114), a função

$$z_2(s) = z_1(s) + N \operatorname{sen}(\omega s)$$
 (2-117)

também é solução da eq. (2-112), sendo  $u_2(x)$  dada por:

$$u_2(x) = u_1(x) + N \int K(x, s) \operatorname{sen}(\omega s) ds$$
 (2-118)

Agora, para verificar que o problema não possui estabilidade, basta notar que a função  $\rho_U(u_1, u_2)$  para este problema,

$$\rho_{U}(u_{1}, u_{2}) = |N| \left\{ \int_{c}^{d} \left[ \int_{a}^{b} K(x, s) sen(\omega s) ds \right]^{2} ds \right\}^{1/2},$$
 (2-119)

pode ter um valor arbitrariamente pequeno para um valor de  $\omega$  grande, enquanto o valor da função  $\rho_F(z_1,z_2)$ , igual a:

$$\rho_F(z_1, z_2) = \max_{s \in [a,b]} |z_1(s) - z_2(s)| = \max_{s \in [a,b]} |N \operatorname{sen}(\omega s)| = |N|,$$
 (2-120)

permanece constante. A condição de estabilidade não é portanto satisfeita e fica verificado que o problema de se obter uma função aproximada z(s) a partir do conhecimento de uma função aproximada u(x) é um problema mal-colocado.

Para regularizar a solução da equação de Fredholm, Agersnap (1997) propõe utilizar o método de Tikhonov, no qual, no processo de minimização, a função (2-111) é substituída pela função:

$$\Phi(\xi) = \chi^2 + \alpha \Phi_S(\xi), \qquad \xi(E) \ge 0.$$
 (2-121)

Na expressão acima,  $\Phi_S(\xi)$  quantifica a suavidade das soluções, por exemplo, através de:

$$\Phi_{S}(g) = \int |\xi(E)|^{2} dE + \int |\xi'(E)|^{2} dE$$
 (2-122)

O primeiro termo à direita da eq. (2-120) está relacionado aos valores absolutos da função  $\xi(E)$ , enquanto o segundo termo está relacionado aos valores da derivada da função.

Fisicamente espera-se que a função  $\xi$  (E) seja suave e não exiba oscilações fortes e com alta frequência. Ao incluir a função  $\Phi_S(\xi)$  com um peso  $\alpha$  no processo de minimização estamos buscando, dentre o espaço das soluções possíveis, aquela com a melhor concordância

dos dados com a função  $I_{TL}(T)$  ajustada, expressa pelo termo  $\chi^2$ , e a melhor suavidade da curva  $\xi(E)$  ajustada, expressa pelo termo  $\Phi_S(\xi)$ . O termo  $\alpha$  estabelece o compromisso entre esses termos.

Com a colaboração de Von H. Whitley implementamos o método de deconvolução apresentado a partir de uma versão preliminar criada no software *Mathematica* por Niels Agersnap. Whitley tem trabalhado na deconvolução das curvas de TL/TSC com distribuições em energia e em fator de freqüência (Agersnap-Larsen & McKeever, 1999), mas existem ainda muitas dificuldades para a aplicação do método a dados experimentais (Whitley, 2000).

#### 2.8.2. Exemplos

A seguir apresentamos dois exemplos do método de determinação das distribuições de energias aplicado a curvas TL simuladas a partir de distribuições conhecidas.

No primeiro exemplo simulamos uma curva TL resultante de dois tipos de armadilhas caracterizadas por energias de ativação discretas de 1,20 eV e 1,28 eV no modelo de primeira ordem de Randall-Wilkins. Introduzimos erros com distribuição gaussiana na curva teórica para simular uma leitura experimental. As componentes individuais e a curva simulada final, já com os erros, é mostrada na Figura 2-24.

A aplicação do método dos mínimos quadrados para a resolução do problema resultou na distribuição apresentada na Figura 2-25. Duas distribuições discretas foram determinadas, em torno de 1,20 eV e 1,28 eV. Neste caso, o método reproduz bem a distribuição inicial utilizada para gerar a curva TL. Na Figura 2-26 comparamos os dados simulados com a curva TL correspondente à distribuição da Figura 2-25, entitulada "curva ajustada".

No segundo exemplo, simulamos uma curva TL a partir de duas distribuições de energia gaussianas, apresentadas na Figura 2-27, centradas em 1,2 eV e 1,3 eV e com largura a meia-altura de 0,059 eV. Erros gaussianos foram novamente introduzidos para simular uma leitura experimental. A Figura 2-28 apresenta a curva simulada e a curva ajustada, ou seja, correspondente à distribuição encontrada.

Neste exemplo, as distribuições foram determinadas pelo método dos mínimos quadrados e de Tikhonov. O primeiro consiste na minimização da função (2-111) e resulta na distribuição apresentada na Figura 2-29. O segundo consiste na minimização de uma função do tipo da (2-121) e resulta na distribuição da Figura 2-30. Ambas as distribuições determinadas geram uma curva TL idêntica à apresentada na Figura 2-28 como "curva

ajustada", o que ilustra o fato de que é possível encontrar uma solução cujas intensidades TL são muito próximas da curva experimental, mas com uma distribuição de energias que não é uma aproximação da distribuição que queremos encontrar. Em outras palavras, minimizar as diferenças entre a curva experimental e a curva ajustada não significa necessariamente encontrar a distribuição correta. Neste caso, o método de Tikhonov, que impõe que a solução não apresente flutuações muito grandes, conduz à solução correta para o problema.

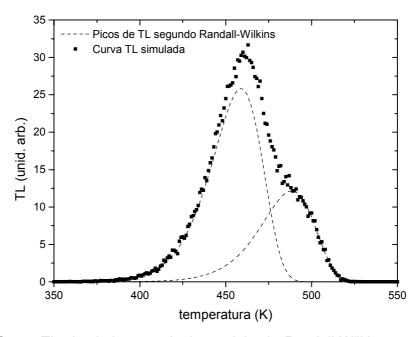


Figura 2-24. Curva TL simulada a partir do modelo de Randall-Wilkins com dois picos, o primeiro com E = 1,20 eV,  $n_0 = 10^6$ ,  $s = 10^{12}$  s<sup>-1</sup> e o segundo com E = 1,28 eV,  $n_0 = 5 \times 10^5$ ,  $s = 10^{12}$  s<sup>-1</sup>. A taxa de aquecimento assumida foi de 1°C/s. Erros gaussianos foram introduzidos para simular uma leitura experimental.

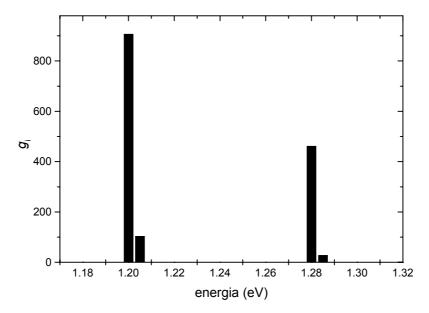


Figura 2-25. Distribuição determinada pelo método dos mínimos quadrados a partir da curva TL simulada da Figura 2-24.

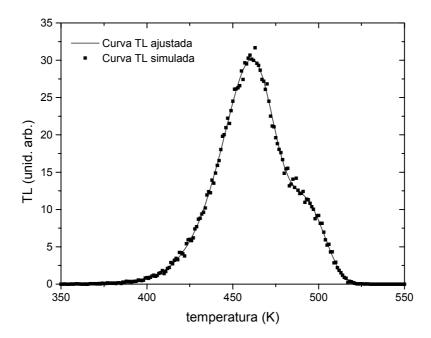


Figura 2-26. Curva TL simulada e curva ajustada, resultante da distribuição apresentada na Figura 2-25.

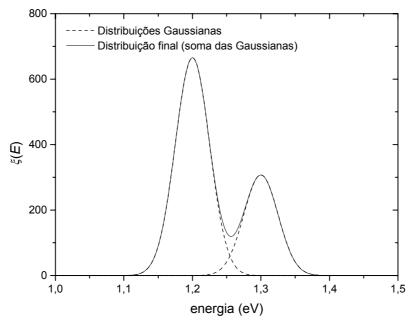


Figura 2-27. Distribuições de energia gaussianas centradas em 1,2 eV e 1,3 eV e com área 10<sup>6</sup> e 5×10<sup>5</sup>, respectivamente, ambas com largura a meia-altura de 0,059 eV.

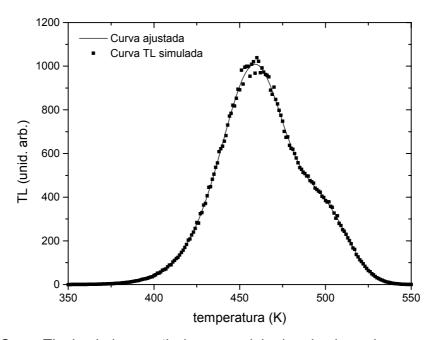


Figura 2-28. Curva TL simulada a partir de um modelo de primeira ordem com a distribuição de energias apresentada na Figura 2-27 introduzindo erros de distribuição gaussiana, e curva ajustada correspondente às distribuições da Figura 2-29 e Figura 2-30 (ambas resultam na mesma curva TL).

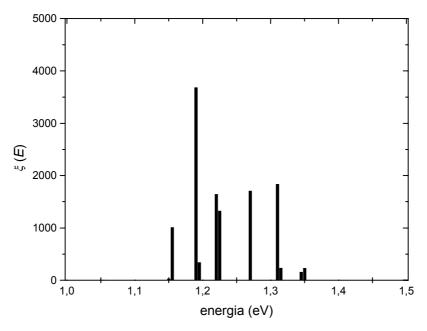


Figura 2-29. Distribuição determinada pelo método dos mínimos quadrados a partir da curva TL simulada da Figura 2-28.

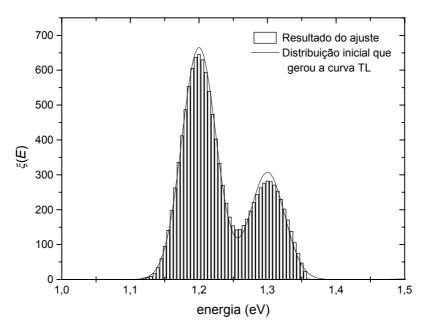


Figura 2-30. Distribuição determinada pelo método de Tikhonov a partir da curva TL simulada apresentada na Figura 2-28 e distribuição inicial utilizada para gerar a curva TL simulada.

#### 2.9. TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA

Como ficou claro nas seções precedentes, a termoluminescência é um processo que envolve múltiplos defeitos e que, isoladamente, não é capaz de fornecer informações que

permitam identificar os centros que atuam como armadilhas ou centros de recombinação e luminescência. O estudo da TL pode ser complementado através da análise em comprimento de onda da emissão termoluminescente, o que permite identificar a multiplicidade de centros de luminescência e, em alguns casos, até mesmo identificá-los. Esse é o caso da luminescência dos íons de terras-raras, cujos elétrons da camada 4f estão relativamente blindados do campo cristalino pelos elétrons mais externos. Como conseqüência, o comprimento de onda da emissão varia pouco com o cristal, permitindo a identificação desses íons em vários materiais.

O estudo da termoluminescência também pode ser complementado por técnicas de espectroscopia como a absorção óptica, fotoluminescência ou ressonância paramagnética eletrônica, que, através do estudo das transições internas dos centros eletrônicos tais como vacâncias, impurezas como metais de transição e íons de terras-raras, radicais livres, etc., podem auxiliar na identificação desses defeitos. A conexão entre a termoluminescência e as técnicas de espectroscopia está no fato de que a radiação ionizante, ao criar elétrons e buracos livres, pode alterar o estado de valência dos defeitos que atuam como armadilhas e centros de recombinação, ou seja, dos defeitos que capturam ou perdem elétrons ou buracos. A alteração do estado de valência efetivamente cria outros defeitos, o que pode ser observado pelo surgimento de bandas de absorção óptica características, bandas de luminescência e linhas de EPR.

Os centros F nos óxidos, por exemplo, são constituídos de uma vacância de oxigênio (O²-) com dois elétrons capturados. A radiação ionizante remove um desses elétrons, passando de centro F a centro F<sup>+</sup>, constituídos pela mesma vacância, mas com apenas um elétron capturado. A concentração desses centros durante processos de irradiação ou tratamentos térmicos pode ser acompanhada através das bandas de absorção óptica, como realizado por Polf (2000) com o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Nesse material os centros F estão associados a uma banda de absorção em 6,1 eV, enquanto os centros F<sup>+</sup> estão associados a bandas de absorção em 4,8 eV e 5,4 eV (Lee & Crawford, 1977). Os centros F<sup>+</sup> também dão origem a uma banda de emissão em 3,8 eV quando excitados com luz de comprimento de onda apropriado (Evans & Stapelbroek, 1978).

A seguir introduzimos brevemente os conceitos envolvidos principalmente nas técnicas de absorção óptica e fotoluminescência. O objetivo é fonecer alguns elementos para entender como essas técnicas complementam o estudo da TL, e não apresentar de forma completa a teoria de campo cristalino e de orbitais moleculares. Para isso nos referimos a Marfunin (1979a, 1979b) e Henderson e Imbush (1989). Os conceitos de EPR serão

introduzidos separadamente na seção 2.10.

#### 2.9.1. Níveis de energia dos íons no cristal

Os processos de absorção ou emissão de radiação eletromagnética de interesse para a espectroscopia óptica e de ressonância de spin eletrônico ocorrem através das transições dos centros entre o estado fundamental e um dos estados excitados de menor energia. Nesse processo estão envolvidos apenas os elétrons das camadas mais externas dos íons, chamados elétrons opticamente ativos. No caso dos íons de metais de transição, a descrição dos níveis de energia é feita através da teoria de campo cristalino. No estudo dos centros de elétrons e buracos induzidos por radiação em cristais, também é importante a determinação dos níveis de energia de defeitos nos quais os elétrons ou buracos são compartilhados entre vários íons adjacentes, como é o caso dos radicais livres. Esses níveis são tratados pela teoria de orbitais moleculares. Nesta seção concentramo-nos na teoria de campo cristalino para enfatizar o papel das interações na definição dos níveis de energia.

A descrição dos níveis de energia de íons com muitos elétrons é realizada considerando sucessivamente as interações a que os elétrons mais externos estão sujeitos, partindo das interações mais fortes e fazendo a descrição mais precisa através da inclusão das interações mais fracas. No caso do íon livre, a Hamiltoniana do sistema é composta por três partes:

$$H = H_0 + H' + H_{so}, (2-123)$$

na qual  $H_0$  é a Hamiltoniana da interação de cada elétron externo com um potencial central V'(r) do núcleo e do caroço interno, H', da interação de Coulomb entre os elétrons externos e  $H_{so}$ , do acoplamento spin-órbita.

Considerando apenas a interação expressa pela Hamiltoniana  $H_0$ , os níveis de energia do sistema dependem da configuração eletrônica  $n_i l_i$  do íon, sendo n e l os números quânticos orbital e angular dos elétrons. A configuração eletrônica é indicada, por exemplo, por  $3d^3$  ( $Cr^{3+}$ ), indicando a existência de 3 elétrons no orbital d (l=2) da camada M (n=3). As camadas completas não são indicadas. Os estados são degenerados, pois as energias não dependem dos valores de  $m_l$  e  $m_s$  dos elétrons.

O termo H' tem o efeito de sujeitar os elétrons externos a uma força não central e,

portanto, os momentos angulares individuais não são constantes de movimento. O momento angular L total, no entanto, é conservado. Em consequência dessa interação, os níveis de energia degenerados dados pela configuração eletrônica são quebrados em níveis denominados pelos termos  $^{2S+1}L$ , no qual L indica o momento angular total dos elétrons segundo a convenção usual  $(0 \rightarrow S, 1 \rightarrow P, 2 \rightarrow D, \text{ etc.})$  e S indica o número quântico de spin total. Exemplos: estado fundamental do  $\text{Cr}^{3+} \, ^4F$  (L=3, S=3/2), estado fundamental do  $\text{Fe}^{3+} \, ^6S$  (L=0, S=5/2). Existe ainda degenerescência, uma vez que as energias não dependem dos números quânticos  $M_L$  e  $M_S$ .

O acoplamento spin-órbita está relacionada à interação entre os momentos magnéticos angular e de spin dos elétrons. Essa interação produz a tendência do momento angular de spin acoplar com o seu momento angular orbital. Nesse caso a descrição do sistema é feita mais apropriadamente através do momento angular total J. A inclusão do termo  $H_{so}$  na Hamiltoniana do íon livre quebra a degenerescência dos termos LS em estados de diferentes J. Os multipletos que se originam desse acoplamento são designados pelo símbolo  $^{2S+1}L_J$ .

Os sucessivos desdobramentos dos níveis de energia são esquematizados na Figura 2-31.

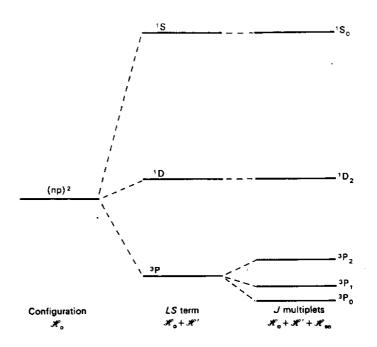


Figura 2-31. A interação de Coulomb, H', separa a configuração  $np^2$  nos termos LS, enquanto  $H_{so}$  separa o termo  $^3P$  nos multipletos J. (Henderson & Imbusch, 1989).

Na presença do campo elétrico cristalino, o termo de interação com o campo cristalino, em primeira aproximação estático,  $H_c$  deve ser incluído na equação (2-123). Ao

calcular os níveis de energia, três regimes podem ser identificados: (a) campo cristalino fraco:  $H_c \ll H'$ ,  $H_{so}$ ; (b) campo cristalino intermediário:  $H' > H_c > H_{so}$ ; e (c) campo cristalino forte:  $H_c > H' > H_{so}$ . As interações mais fortes são consideradas primeiro e as interações mais fracas são incluídas como perturbações.

Um elemento importante na determinação dos níveis de energia de íons no cristal é a simetria do campo cristalino na posição do íon. Por considerações de simetria apenas, é possível deduzir as dependências angulares das funções de onda eletrônicas e vibracionais do sistema, estabelecer as possíveis degenerescências dos níveis de energia do sistema, deduzir se perturbações estáticas removem ou não estas degenerescências, deduzir as regras de seleção que governam as transições entre os estados. Em geral, os cristais podem ser descritos como um arranjo regular de poliedros, os íons ocupando os vértices e os centros desses poliedros. É comum, por exemplo, o arranjo em que os cátions ocupam o centro de octaedros, os vértices sendo ocupados pelos ânions. No topázio, por exemplo, o Al<sup>3+</sup> ocupa o centro de um octaedro cujos vértices são ocupados por 4 átomos oxigênios e 2 átomos flúor ou 2 OH, e o Si<sup>4+</sup> ocupa o centro de um tetraedro cujos vértices são ocupados por 4 oxigênios. A simetria em uma dada posição é determinada por todos os outros íons do cristal, mas a influência mais importante se deve aos primeiros vizinhos.

A simetria de um determinado centro pode ser classificada conforme um dos 32 grupos de simetria pontuais. A simetria octaédrica, por exemplo, corresponde ao grupo de simetria  $O_h$  e a simetria tetraédrica corresponde ao grupo  $T_d$ . Cada grupo é composto por um certo número de elementos de simetria como eixos de rotação própria e imprópria, planos de reflexão, centros de inversão e, naturalmente, o elemento identidade, em relação aos quais o sistema é invariante. A Hamiltoniana comuta com os operadores de simetria e, consequentemente, a representação do grupo de simetria forma um bom "número quântico" para representar os estados do sistema. As representações irredutíveis dos grupos de simetria e a tabela de caracteres, que indica como essas representações se transformam com a aplicação dos elementos de simetria, podem ser encontradas em Fazzio e Watari (1998).

No caso do  $Cr^{3+}$  em campo octaédrico, por exemplo, o termo  ${}^4F$  é quebrado nos estados  ${}^4A_2 + {}^4T_1 + {}^4T_2$  (Figura 2-32). As letras A, E e T são designações dos orbitais pelo grau de degenerescência: A corresponde ao singleto, E, ao dubleto e E, ao tripleto. Em primeira aproximação os estados de spin não estão sujeitos a ação do campo cristalino e a multiplicidade é preservada no índice superior ( ${}^4A$ ,  ${}^4T$ , etc.). Quando os poliedros são perfeitamente regulares, diz-se que o campo cristalino possui simetria cúbica e a degenerescência de spin não é levantada pela interação com o campo. Ocorre que em sólidos

reais, raramente esses poliedros são perfeitos e a diminuição do grau de simetria de cúbica para tetragonal ou trigonal resulta na quebra das degenerescências em dubletos ou singletos.

Finalmente, na presença de um campo magnético externo, a degenerescência de spin é completamente removida formando os subníveis de spin e a diferença de energia entre esses subníveis é determinada pela energia de separação inicial (*splitting* inicial) e pela intensidade do campo magnético aplicado.

Na Figura 2-32 são exemplificadas as sucessivas transformações dos estados de energia do  $Cr^{3+}$  em sítio octaédrico. O estado inicial  $3d^3$  forma através do acoplamento LS os estados  $^4F$  (S=3/2, L=3),  $^4P$  (S=3/2, L=1), etc.. O estado  $^4F$  em campo cristalino octaédrico se divide no singleto orbital  $^4A_2$ , com multiplicidade  $1\times4$  e nos tripletos orbitais  $^4T_1$  e  $^4T_2$ , com multiplicidade  $3\times4$ . No caso do campo de simetria cúbica, o estado fundamental é quebrado pela aplicação do campo magnético nos estados com  $M_S=+3/2$ , +1/2, -1/2 e -3/2, a separação entre os estados sendo proporcional à intensidade do campo. No caso do campo de simetria não-cúbica (octaedro distorcido), ocorre o *splittting* inicial do estado fundamental nos dubletos de  $M_S=\pm3/2$  e  $\pm1/2$ . A aplicação do campo magnético quebra a degenerescência dos dubletos, sendo a separação entre os estados finais função da diferença de energia inicial e da intensidade do campo magnético.

#### 2.9.2. As técnicas de espectroscopia

O espectrômetro mais simples pode ser descrito pelo conjunto fonte de radiação eletromagnética + amostra + detector. A interação da amostra com a radiação eletromagnética ocorre através da absorção de *quanta* de energia da radiação e consequente excitação dos centros ativos (íons, centros paramagnéticos, centros de cor, etc.) do estado fundamental para o estado excitado, sendo a energia desses *quanta* igual à separação entre estes níveis. As transições para o estado fundamental se realizam através da interação dos centros com a rede (transições não-radiativas) ou através da emissão de um fóton de energia também correspondente à diferença de energia entre os estados (transições radiativas). Variando o comprimento de onda da radiação e monitorando o sinal de absorção ou emissão da amostra, obtemos um espectro das transições ocorridas.

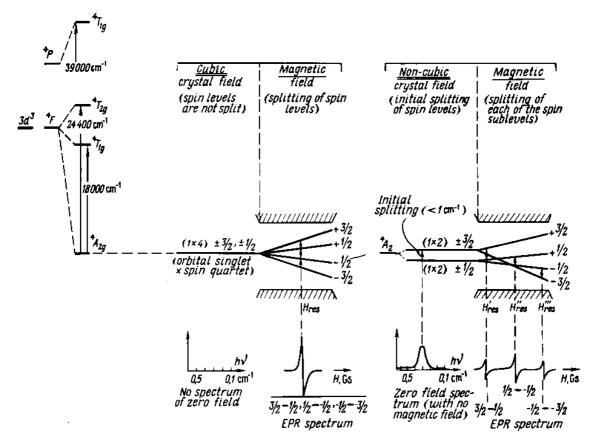


Figura 2-32. Separação dos orbitais do Cr³+ no campo cristalino e no campo magnético externo e os espectros de EPR típicos que se originam dos subníveis de spin (Marfunin, 1979).

As transições entre os estados (por exemplo os estados  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  ou  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  do  ${\rm Cr}^{3+}$  em simetria octaédrica) podem ser estudadas através dos espectros de absorção óptica, de excitação ou de emissão. Os espectros de absorção são obtidos em geral iluminando a amostra com uma fonte de luz e medindo a quantidade de luz que atravessa a amostra em função do comprimento de onda, selecionado com um analisador. A absorção pelos defeitos no cristal pode ser descrita pela lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \tag{2-124}$$

no qual  $I_0$  é a intensidade da luz incidente na amostra, I é a intensidade da luz que a atravessa,  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear e x é a espessura da amostra. A absorção da luz é, em geral, representada por uma grandeza proporcional ao produto  $\mu x$  denominada absorbância e definida por:

$$Absorb \hat{a}ncia = \log \left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{2-125}$$

Nos casos dos espectros de fotoluminescência, excitação ou emissão, a amostra é irradiada com luz "monocromática" na região do UV-visível, que promove a excitação dos centros opticamente ativos, e monitora-se a emissão de luz de um dado comprimento de onda proveniente das transições radiativas. O espectro de emissão é obtido variando-se o comprimento de onda da luz que chega ao detector para um comprimento de onda fixo de iluminação, e o espectro de excitação é obtido variando-se o comprimento de onda da luz que ilumina a amostra e monitorando-se um comprimento de onda fixo de emissão. Uma série de informações podem ser obtidas, em princípio, das posições das bandas de absorção, emissão e excitação: identificação do centro responsável pela absorção ou emissão, simetria local, concentração, intensidade do campo cristalino, etc. A fotoluminescência possui a característica de ser mais específica do que a absorção óptica. No espectro de absorção, as bandas de todos os centros opticamente ativos são registradas. No caso da fotoluminescência, é possível monitorar centros específicos, excitando apenas um centro ou monitorando a emissão característica de algum deles.

# 2.10. PRINCÍPIOS BÁSICOS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

A técnica de EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) utiliza radiação com comprimentos de onda da ordem dos de microondas para investigar as transições entre subníveis de spin que se originam da quebra da degenerescência em  $M_J$  causada pela interação do momento de dipolo magnético com um campo magnético externo aplicado, ou também por campos cristalinos de simetria não cúbica. A energia da radiação é da ordem de cm<sup>-1</sup> (da ordem de  $10^{-4}$  eV).

A técnica se restringe ao estudo de centros paramagnéticos, *i.e.*, que possuem momento de dipolo magnético. Essa especificidade é em grande parte responsável pelo sucesso do uso da técnica principalmente no estudo de defeitos criados por radiação. A técnica tem sido bem sucedida no estudo de centros elétron-buraco, para o qual parece ter sido especialmente destinada, pois: (a) a captura de um elétron ou buraco acompanhada da formação de centros elétron-buraco pode tornar o defeito paramagnético; (b) esses centros,

presentes em quantidades que são ótimas para serem observadas por meio do EPR, estão amplamente presentes em minerais naturais e podem ser criados em praticamente todos os cristais por irradiação com raios X, gama, nêutrons e elétrons. As informações que podem ser deduzidas dos espectros de EPR incluem além da identificação dos centros paramagnéticos, a simetria local, o número de posições não equivalentes, o número e o tipo de núcleos que interagem com o centro.

A discussão a seguir se baseia em algumas referências clássicas. Uma excelente introdução à técnica aplicada ao estudo de centros paramagnéticos em cristais incluindo uma revisão de mecânica quântica básica para o cálculo das Hamiltonianas de spin e uma discussão sobre os efeitos do campo cristalino pode ser encontrada em Orton (1968). Marfunin (1979b) apresenta a técnica de forma mais sucinta aplicada ao estudo de impurezas paramagnéticas e centros de elétrons e buracos em minerais. Uma discussão mais detalhada sobre a aplicação da técnica a íons de transição é feita por Abragam e Bleaney (1970) e uma revisão mais técnica pode ser obtida em Poole (1967). Além dessas referências clássicas, Weber (1995) exemplifica de forma clara a influência dos parâmetros experimentais na detecção dos sinais de EPR.

#### 2.10.1. A condição de ressonância

A técnica de EPR consiste na observação da absorção de energia pelos sub-níveis de spin do estado fundamental de centros com momento de dipolo magnético permanente dos materiais. Um campo magnético externo é aplicado para remover a degenerescência desses subníveis de spin ou para aumentar a diferença de energia inicial causada pelo campo cristalino. Quando a intensidade do campo é tal que a diferença de energia é igual à energia do fóton de microonda *hv* a que o material está exposto, a condição de ressonância é estabelecida e ocorre absorção de microondas pelo material. O espectro de EPR consiste no registro dessas ressonâncias em função da intensidade de campo magnético.

O exemplo clássico usado para ilustrar os princípios de EPR (Orton, 1968) é o sistema de spin  $s = \frac{1}{2}$  formado por um elétron livre sujeito a um campo magnético **H**. Os centros estudados por EPR possuem um momento de dipolo magnético  $\mu$  associado ao momento angular resultante **G** do átomo ou núcleo através da equação:

$$\mu = -g \left( \frac{e}{2mc} \right) G. \tag{2-126}$$

Na equação acima, e é a carga do elétron, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz,  $\beta$  é o magneton de Bohr ( $\beta = e\hbar/2mc$ ). O fator adimensional g depende das contribuições relativas orbital e de spin para o momento angular total. No caso do íon livre o fator g é dado pelo fator de Landé:

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.$$
 (2-127)

Se o momento angular é puramente orbital  $g = g_L \sim 1$  e se o momento angular é puramente de spin  $g = g_S \sim 2$ . O elétron possui momento angular total  $G = \hbar/2$  que resulta em um momento de dipolo magnético  $\mu$  de módulo:

$$\mu = -g\left(\frac{e}{2mc}\right)G = -\frac{1}{2}g\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right) = -\frac{1}{2}g\beta. \tag{2-128}$$

No caso do elétron, considerando correções relativísticas,  $g = g_S = 2,0023$ . A energia do dipolo magnético em um campo magnético externo é:

$$W = -\mathbf{\mu} \cdot \mathbf{H} \tag{2-129}$$

Portanto, para o elétron  $W = \pm g\beta H/2$ , no qual o sinal positivo ou negativo depende da orientação paralela ou antiparalela do dipolo em relação ao campo. A energia dos dois níveis é representada na Figura 2-33, sendo a diferença de energias igual a  $g\beta H$ . Se o sistema estiver exposto a um campo oscilatório de energia hv e a intensidade do campo magnético H for variada, a condição de ressonância ocorrerá quando a energia do campo for igual a separação dos níveis, i.e., quando:

$$hv = g\beta \ H \ . \tag{2-130}$$

Para uma frequência de microondas de 9,7 GHz a ressonância, ou seja, a absorção de energia,

ocorre para um valor de campo  $H_0 = 3461 \text{ G}^*$ .

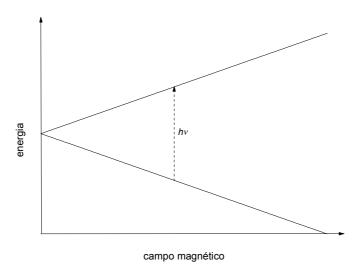


Figura 2-33. Energia de um sistema de spin ½ sujeito a um campo magnético externo.

Marfunin (1979b) salienta que a relação (2-130) explicita uma tripla dependência que resume os princípios da técnica: (a) o campo magnético H gera o aparecimento de subníveis de spin e determina a diferença de energia entre eles, (b) os quanta de radio-frequência com energia hv causam transições dos estados de menor energia para os estados de maior energia produzindo um sinal de absorção, e (c) o fator g de um determinado centro estabelece a relação entre hv e H e define a posição da linha de absorção no espectro de EPR, permitindo caracterizar os centros paramagnéticos na substância estudada através dos espectros. No caso de íons no cristal, o fator g pode ser diferente do valor do fator de Landé devido à interação com o campo cristalino, sendo portanto denominado de *spectroscopic splitting fator* ou simplesmente fator g.

O procedimento experimental usual consiste então em colocar a amostra em uma cavidade ressonante. A frequência da microonda é sintonizada na frequência de ressonância da cavidade e o campo magnético é variado até que a condição de ressonância seja satisfeita. O aumento na absorção de energia pela cavidade indica que a condição de ressonância (2-130) foi atingida para o atual valor de campo magnético, sendo indicado no gráfico da absorção *versus* campo magnético, ou, o que é mais comum, no gráfico da primeira derivada da absorção *versus* o campo magnético.

<sup>\*</sup> Em EPR apenas substâncias não magnéticas são estudadas e, portanto, a intensidade de campo magnético é igual a indução magnética. As unidades de intensidade de campo magnético Oersted e de indução magnética Gauss, que não pertencem ao S.I., são usadas indiferenciadamente.

#### 2.10.2. Os espectros de EPR

Como pôde-se perceber na seção anterior, os espectrômetros de EPR funcionam de forma diferente dos espectrômetros ópticos. Enquanto em uma medida de absorção óptica varia-se o comprimento de onda da radiação eletromagnética, sendo a diferença de energia entre os níveis fixa, no caso de uma medida de EPR o comprimento de onda da microonda é mantido fixo e varia-se a diferença de energia entre os níveis através da intensidade do campo magnético, o que é mais conveniente do ponto de vista experimental. Para uma melhor distinção entre as linhas de absorção individuais e também por motivos técnicos, o espectro de EPR apresenta a primeira derivada das curvas de absorção. A intersecção da primeira derivada com a linha zero corresponde ao valor de ressonância do campo magnético, e a largura da linha é medida entre os pontos de inflexão. O campo magnético de ressonância e o fator *g* efetivo estão relacionados pela Equação (2-130). Os espectros de EPR são caracterizados portanto por linhas que indicam as ressonâncias associadas aos valores de campo magnético indicados na abscissa, como ilustra a Figura 2-34.

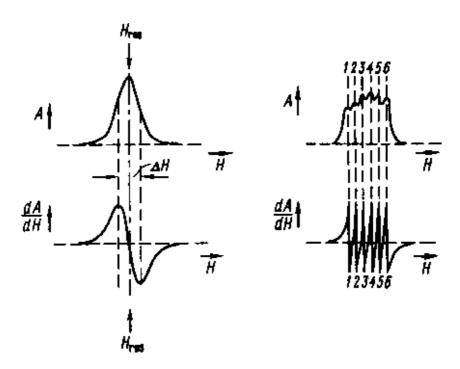


Figura 2-34. Curva de absorção (A) e primeira derivada (dA/dH) dos espectros de EPR. A condição de ressonância ( $H_{res}$ ) do máximo da curva de absorção corresponde ao ponto em que a primeira derivada cruza a linha zero e a largura do pico de absorção é considerado como a distância entre os pontos de inflexão, ou seja, a distância entre os dois picos da primeira derivada. (Marfunin, 1979b).

A interpretação dos espectros de EPR consiste em associar as ressonâncias às transições entre os níveis de energia dos centros paramagnéticos. As características do espectro de um dado centro são determinadas pela configuração de elétrons desemparelhados e pela interação do sistema com o campo cristalino, com o campo magnético aplicado e, em alguns casos, com o momento magnético dos núcleos adjacentes. O problema consiste então em entender como essas interações alteram os níveis de energia do íon livre.

Em primeiro lugar, os espectros de EPR diferem bastante se existe ou não separação inicial entre os subníveis de spin no campo cristalino (ver seção 2.9.1). Em um campo cristalino cúbico a diferença de energia entre cada um dos subníveis de spin é igual para qualquer intensidade de campo magnético, resultando em uma única linha de absorção, apesar da multiplicidade 2S + 1 dos subníveis (Figura 2-32). Em campos não cúbicos, quando inicialmente já existe quebra da degenerescência, as diferenças de energia serão diferentes entre os diferentes subníveis, originando várias linhas de absorção dependendo da intensidade do campo magnético. A regra de seleção é  $\Delta M_J = \pm 1$ . Essa estrutura, chamada estrutura fina, permite determinar o spin do sistema através da simples contagem do número de linhas, igual a 2S (Figura 2-32). Se o íon correspondente ao centro paramagnético for conhecido, seu estado de valência fica assim determinado. Em alguns casos, transições com  $\Delta M_J = \pm 1$ ,  $\pm 2$ , etc., podem ocorrer devido à mistura de estados.

Nesse ponto é importante distinguir entre íons com número impar ou par de elétrons desemparelhados. Em um sistema com número ímpar de elétrons, o momento angular total é sempre semi-inteiro, uma vez que S é semi-inteiro e L é inteiro, e a multiplicidade de estados 2J+1 é par. Esses níveis são quebrados pelo campo cristalino em pares degenerados com valores  $M_J=\pm 1/2,\,\pm 3/2,\,\pm 5/2,\,$  etc. O teorema de Kramers estabelece que o campo cristalino não é capaz de quebrar a degenerescência desses dubletos, denominados dubletos de Kramers, o que ocorre apenas com a aplicação do campo magnético externo. Sempre é possível observar o espectro de EPR desses sistemas. O íon  $Cr^{3+}$ , por exemplo, possui spin S=3/2 e o estado fundamental possui multiplicidade 2S+1=4, correspondente aos valores do número quântico  $M_s$  igual a  $\pm 3/2$  e  $\pm 1/2$ . O campo cristalino somente consegue separar esse estado nos dubletos Kramers  $\pm 3/2$  e  $\pm 1/2$ . O campo magnético externo quebra o primeiro nos estados  $\pm 3/2$  e  $\pm 3/2$  e o segundo estado em  $\pm 1/2$  e  $\pm 1/2$ .

No caso de íons com número par de elétrons, o momento angular total é inteiro e todos os estados com  $M_J = J$ , J - I, ..., 0, ..., -J + I, -J podem ser separados pelo campo cristalino. Se a separação inicial entre esses estados for maior que a energia das microondas, é possível

que transições não sejam observadas. No caso do íon  $V^{3+}$ , por exemplo, que possui S=1 e multiplicidade 3, o campo cristalino pode quebrar o tripleto nos três estados de  $M_s$  igual a +1, 0 e -1.

Os espectros de EPR podem também auxiliar na identificação dos íons devido à interação do sistema com o spin nuclear do próprio centro paramagnético ou de núcleos próximos. A interação do sistema com os 2I+1 estados de spin nuclear quebra os níveis de spin em 2I+1 níveis igualmente espaçados. A regra de transição entre esses estados é  $\Delta M_J = \pm 1$  e  $\Delta M_I = 0$ , o que dá origem a uma estrutura de 2I+1 linhas denominada estrutura hiperfina, a partir da qual é possível determinar o spin nuclear, o que auxilia na identificação do núcleo.

O sistema pode também interagir com o momento de dipolo magnético de núcleos vizinhos, dando origem à estrutura superhiperfina ou hiperfina ligante, o que permite identificar a vizinhança do defeito. Considerando a interação com n núcleos de spin I equivalentes, o número de linhas observadas é 2nI+1. Em sistemas em que a função de onda eletrônica distribui-se por um sistema grande de íons, como no caso dos radicais livres, a interação com os núcleos é complexa e dá origem a uma estrutura hiperfina composta de muitas linhas em alguns casos não resolvidas, contribuindo assim para largura da linha de EPR.

O fator g dos íons no cristal pode apresentar anisotropia quando o campo local da posição ocupada pelo centro paramagnético não é cúbico. Quando o cristal é girado em relação à orientação do campo magnético externo, ocorrem mudanças nas posições das linhas de absorção. A dependência angular é útil para estabelecer a simetria local do centro, definir a orientação dos eixos do campo cristalino e revelar posições de diferente orientação do centro no cristal. Os eixos magnéticos principais de centros paramagnéticos em posições não equivalentes formam ângulos diferentes com o campo magnético externo aplicado, dando origem a diferentes níveis de energia. Consequentemente, as linhas de ressonância ocorrem em posições distintas no espectro de EPR.

#### 2.10.3. A Hamiltoniana de Spin

Os estados e níveis de energia possíveis para um sistema são determinados através das autofunções e autovalores da Hamiltoniana de energia total do sistema. Em um experimento de EPR, no entanto, apenas os níveis de menor energia estão envolvidos e precisam ser

considerados. O problema de calcular os possíveis níveis de energia acessíveis aos elétrons de um centro paramagnético em termos de um número pequeno de parâmetros, permitindo expressar os resultados experimentais de forma simples, é então solucionado através do formalismo da Hamiltoniana de Spin.

O formalismo consiste em descrever os estados do sistema através da definição de um *spin efetivo S*, fictício, caracterizado por um número quântico magnético  $M_S$  que corresponde ao número quântico  $M_J$  usado para descrever o íon livre, e tal que a múltiplicidade de estados 2S + 1 corresponde ao número de estados envolvidos. Se o estado em questão é, por exemplo, um dubleto, o spin efetivo vale 1/2. Nesse formalismo as funções  $|M\rangle$ , que são autofunções do operador de spin S, são escolhidas como base, e os níveis de energia são encontrados através dos autovalores da Hamiltoniana de Spin, que contém vários termos representando o efeito do campo magnético externo, do campo cristalino, das interações com o momento de dipolo nuclear, cada termo contendo operadores de spin que atuam nas funções  $|M\rangle$ .

A interação entre o spin efetivo S e o campo magnético H é dado pelo termo:

$$H_H = \beta \mathbf{H} \cdot g \cdot \mathbf{S} \tag{2-131}$$

no qual g é um tensor com componentes  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$  no sistema de eixos magnéticos principais definidos pela simetria do problema. A estrutura hiperfina é incluída através do termo  $\mathbf{S} \cdot A \cdot \mathbf{I}$ , no qual  $\mathbf{I}$  é o operador de spin nuclear. Esse termo representa a interação entre o spin efetivo dos elétrons e o spin real do núcleo. As funções base nesse caso devem ser as autofunções  $|M, m\rangle$ , no qual M representa a parte eletrônica e m, a parte nuclear. Os termos de interação com o campo cristalino dependem da simetria do sistema e são definidos em termos de operadores de spin e de parâmetros que, na prática, devem ser determinados experimentalmente.

Orton (1968) exemplifica de forma clara o cálculo dos autovalores para um sistema de spin efetivo 1/2 em posição de simetria cúbica, axial e rômbica. Não vamos reproduzir esses exemplos aqui, mas no capítulo 6 realizamos o cálculo para um sistema de spin efetivo 1/2 e spin nuclear 1/2 em simetria tetraédrica, o que pode servir para ilustrar o procedimento.

É importante observar, no entanto, que para um spin efetivo 1/2 em simetria cúbica,  $g_x = g_y = g_z = g$  e os níveis de energia são dados por:

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g \beta H \tag{2-132}$$

É possível mostrar (Orton, 1968) que para baixas simetrias, as energias podem ainda ser escritas como na (2-132), mas nesse caso o fator g é dado por:

$$g^{2} = g_{x}^{2} l^{2} + g_{y}^{2} m^{2} + g_{z}^{2} n^{2}$$
 (2-133)

no qual l, m e n são os cossenos diretores do campo magnético em relação aos eixos x, y e z.



### Materiais e métodos

Neste capítulo descrevemos as amostras utilizadas, o método de preparação e as possíveis impurezas presentes na estrutura dos cristais. Descrevemos os procedimentos de irradiação, iluminação UV e tratamentos térmicos empregados. Os equipamentos usados nesse projeto são então descritos de forma esquemática e geral. Deixamos para descrever especificamente os estudos experimentais realizados juntamente com os resultados (capítulos 4, 5 e 6).

#### 3.1. AMOSTRAS

#### 3.1.1. Origem e preparação

As amostras de topázio foram doadas ao Laboratório de Dosimetria em geral na forma bruta e virgem. Alguns cristais são provenientes da região de Ponto de Marambaia (MG), mas, como frequentemente ocorre no comércio de pedras preciosas, não há informações seguras sobre a real procedência deles. Em lugar de "amostras naturais", usamos preferencialmente a denominação "amostras *as-received*" para os cristais que não foram submetidos por nós a tratamento algum, uma vez que não podemos garantir que os cristais de fato não foram irradiados antes de serem doados para estudo. Também foram utilizadas amostras coloridas artificialmente para fins comerciais, em alguns casos já lapidadas. A identificação dos cristais como sendo topázio foi confirmada pela existência do plano de clivagem, por espectros de difração de raios X e por figuras de retro-reflexão de Laue.

Os topázios obtidos variam em cor e tamanho. Utilizamos, por exemplo, cristais brutos irregulares com diâmetro da ordem de 8 cm, pedras lapidadas de 0,5 a 1 cm de diâmetro e topázios de aluvião arredondadas com cerca de 1 a 2 cm de diâmetro. Preferimos usar os cristais maiores devido à possibilidade de preparação de um maior número de amostras a partir de uma mesma peça para o estudo com diferentes técnicas.

A maioria dos topázios obtidos é completamente incolor ou incolor com uma leve tonalidade amarela ou azul. Dispomos também de um topázio azul claro natural (G2; ver Tabela 3-1) e outros cristais de cor azul artificial, ou seja, comercialmente tratados. Parte das amostras apresenta uma transparência muito boa, mas alguns possuem um número muito grande de inclusões, freqüentemente sofrendo clivagem espontânea ao serem aquecidos.

Tabela 3-1. Principais amostras utilizadas.

	cor da amostra as-received	cor após irradiação / tratamento térmico apropriado	Outras obs.
G1	incolor	marrom / azul	transparente
G2	azul	amarelada	transparente
JOZ01	azul (artificial)		transparente
JOZ12		marrom / azul	muitas inclusões

A preparação das amostras depende muito da técnica de estudo a que se destina. Em geral utilizamos amostras em pó para as medidas de termoluminescência e análises por fluorescência e difração de raios X, e monocristais de diferentes tamanhos para as outras técnicas.

Para medidas de TL os cristais foram moídos em almofariz com pistilo, ambos de cerâmica ou ágata, peneirando sempre o material para selecionar grãos entre 74 e 177  $\mu$ m. A seleção dos grãos é muito importante para o controle da quantidade de pó utilizada nas leituras de termoluminescência. A quantidade usada em cada leitura [(3,84  $\pm$  0,17) mg] foi controlada com um dosador. Em alguns estudos foram utilizados monocristais cortados com tamanho similar aos dosímetros de LiF TLD-100 usualmente empregados em dosimetria, de  $\sim$ 3 mm  $\times$  3 mm  $\times$  1 mm e massa de  $\sim$ 40 mg.

Para análises de fluorescência e difração de raios X os cristais foram processados em moinho de ágata ou em almofariz com pistilo de ágata até que um pó muito fino fosse obtido.

Para preparar os monocristais usados em absorção óptica, fotoluminescência, EPR, etc., os topázios brutos foram cortados com serra diamantada Isomet Low-Speed Saw da Buehler, em geral em planos paralelos ao eixo cristalino c, e clivados no plano perpendicular a esse eixo. Para medidas de absorção óptica, preparamos em geral cristais com espessura da ordem de 1 a 5 mm, e pelo menos 1 cm² de superfície. A espessura indicada refere-se à direção do eixo c. Para as medidas de fotoluminescência e EPR preferimos amostras com ~5 mm de espessura e superfície da ordem de 5 mm x 10 mm. Esses são valores genéricos e dão apenas idéia do formato e dimensão das amostras usadas nos experimentos. Em experimentos de absorção óptica e fotoluminescência o feixe de luz incidiu perpendicularmente à superfície clivada do cristal.

Para os experimentos de condutividade térmica ou opticamente estimulada preparamos fatias de cristal com espessura de ~1 mm. Em seguida, evaporamos paládio

nas superfícies paralelas da amostra para obtenção dos eletrodos circulares centrais e o de *guard ring*, como mostrado na Figura 3-1. A configuração de *guard ring* foi utilizada para impedir a ocorrência de correntes superfíciais durante as medidas. Nesses casos as superfícies paralelas foram cortadas em um plano diferente daquela do plano de clivagem, pois a superfície clivada é muito lisa e impede a boa fixação dos eletrodos. No caso das medidas de fotocondutividade, em especial, cuidamos para que o eletrodo do lado da amostra no qual se realizará a iluminação fosse suficientemente delgado para não atenuar significativamente a luz de excitação.

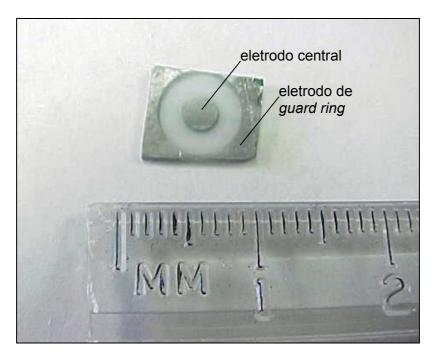


Figura 3-1. Disposição dos eletrodos de paládio evaporados nas superfícies paralelas das amostras para a medida da condutividade térmica e opticamente estimulada.

#### 3.1.2. Composição química

A composição química de parte das amostras utilizadas foi analisada por fluorescência de raios X (XRF – *X Ray Fluorescence*) no Laboratório de Caracterização Tecnológica da POLI. Os resultados da Tabela 3-3 mostram que o P, S, Fe e Ge são impurezas presentes em praticamente todas as amostras em concentrações variadas. A tabela também apresenta uma separação entre amostras que ficaram com cor marrom após irradiação e amostras que permaneceram incolores, bem como amostras que possuem tonalidade levemente azul. Não observamos distribuição sistemática de impurezas entre esses grupos, mas

consideramos a sensibilidade muito insatisfatória para tirar conclusões.

Nós também efetuamos a análise por emissão de raios X induzida por prótons (PIXE - Proton Induced X Ray Emission) usando os equipamentos do Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico do IFUSP. Os resultados foram pouco conclusivos, fornecendo apenas uma idéia geral das impurezas presentes nas amostras de topázio estudadas. Os espectros de PIXE, em especial, foram muito prejudicados por uma piora na resolução do detector. Os espectros foram obtidos com fatias de cristais obtidas por clivagem, em cuja superficie foi evaporada uma camada fina de carbono, da ordem de centésimos de micrometros, para descarregar a carga acumulada na amostra durante a irradiação. Utilizamos feixe de prótons de 1,5 MeV de energia e medimos padrões de Au/Si e Al/Ti/Pt para a calibração dos espectros em energia. A identificação dos picos e o ajuste dos espectros foram realizados com o programa AXIL. Os espectros de PIXE confirmam que o Fe e o Ge são impurezas presentes em praticamente todas as amostras em concentração variável. Linhas de emissão dos elementos Ti, Cu, Ga, Zn, K, V e Ca aparecem em geral com baixa intensidade. Elementos como o P e o S, detectados pela análise por XRF em concentração razoável, possivelmente seriam também medidos com uma resolução melhor do detector. A perda de resolução teve efeitos drásticos sobre os espectros, o que pode ser observado comparando-se na Figura 3-2 os espectros obtidos antes da piora na resolução [espectros (a) e (l)] com os outros espectros. As linhas  $K_{\alpha}$  do K, Ca e Ti, antes bem definidas, aparecem nos outros espectros como um ligeiro aumento na intensidade da emissão. A título de ilustração apresentamos na Tabela 3-3 as áreas das principais linhas dos espectros da amostra G1 e G6, obtidos com melhor resolução [Figura 3-2(a) e (l)], calculadas através de um ajuste dos espectros com o programa AXIL. Chamamos a atenção para o fato de que o valor das áreas apenas permite comparar a concentração das impurezas entre diferentes amostras, uma vez que a eficiência de luminescência de cada elemento não foi considerada.

**Tabela 3-2.** Resultado das análises por fluorescência de raios X em % de massa.

	amostras que ganharam cor marrom após irradiação comercial				amostras que não ganharam cor após irradiação comercial		amostras não irradiadas de tênue cor azul		outras amostras					
	G1	JOZ03	JOZ04	JOZ12	JOZ29	JOZ30	G2	JOZ06	JOZ08	JOZ11	JOZ13	JOZ25	Sky	Mar01
F	15,0	16,8	19,0	18,2	18,3	18,6	19,5	17,3	19,7	18,6	18,6	18,1	15,2	13,5
Na	0,037												0,013	0,023
Mg														0,17
Al	45,8	45,9	44,6	45,3	44,8	44,9	44,5	45,5	44,9	45,2	44,9	45,2	46,1	43,8
Si	38,7	37,3	36,0	36,4	36,8	36,4	35,6	37,2	35,4	36,1	36,4	36,6	38,4	42,1
Р	0,022	0,01	0,09	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03		0,01	0,040	0,075
S	0,017		0,07	0,01		0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01		0,014
K	0,117												0,060	0,086
CI			0,12											
Ca	0,050		0,06									0,02	0,043	0,083
Ti	0,007													0,025
Cr	0,004												0,008	0,011
Fe	0,046	0,03	0,04	0,03			0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,038	0,103
Cu	0,011						0,01						0,005	0,012
Zn	0,007												0,004	0,005
Ga							·							0,004
Ge	0,052	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,039	0,011

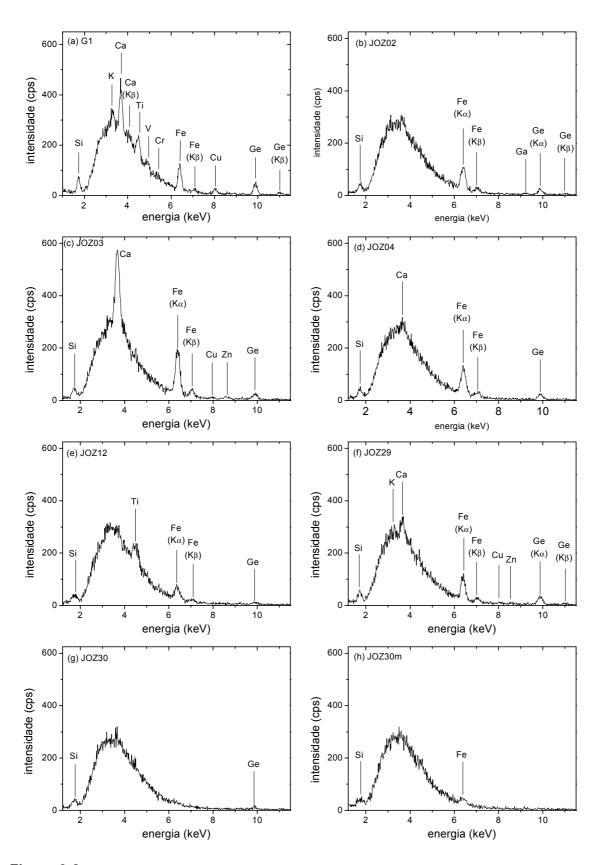


Figura 3-2.

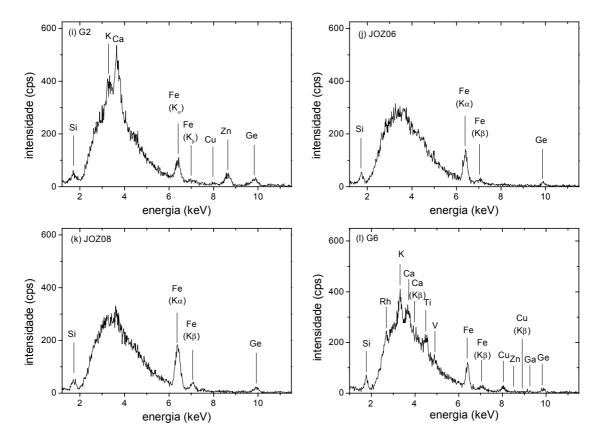


Figura 3-2. Espectros de PIXE de amostras de topázio. Os espectros (a) e (I) foram obtidos quando o detector estava com melhor resolução. Os espectros (g) e (h) são da mesma amostra, com o feixe de prótons, de cerca de 1 mm de diâmetro, incidindo em regiões diferentes do cristal.

**Tabela 3-3.** Área dos picos do espectro de PIXE das amostras G1 e G6.

Linha	Energia	Área	Área
	(keV)	(unid. arb.)	(unid. arb.)
		G1	G6
K - K <sub>α</sub>	3,313	542 (27)	913 (29)
Ca - $K_{\alpha}$	3,691	1447 (30)	393 (27)
Ti - $K_{\alpha}$	4,509	693 (23)	549 (22)
$V$ - $K_{\alpha}$	4,950	119 (17)	79 (17)
$Cr$ - $K_{\alpha}$	5,412	91 (14)	-
Mn - $K_{\alpha}$	5,895	32 (11)	-
Fe - $K_{\alpha}$	6,399	994 (16)	908 (15)
Cu - K <sub>α</sub>	8,041	251 (8)	183 (7)
Zn - $K_{\alpha}$	8,631	39 (4)	18 (4)
$Ga - K_{\alpha}$	9,243	50 (4)	39 (4)
Ge - $K_{\alpha}$	9,875	589 (10)	154 (6)

## 3.2. PROCEDIMENTOS DE IRRADIAÇÃO, ILUMINAÇÃO UV E TRATAMENTOS TÉRMICOS

As irradiações foram realizadas em diversas fontes no Laboratório de Dosimetria, no IPEN, na empresa comercial de irradiação EMBRARAD e no *Optically and Thermally Stimulated Laboratory*. As características das fontes são listadas na Tabela 3-4. Nas irradiações em fonte de <sup>60</sup>Co com doses de até dezenas de kGy utilizamos uma placa de lucite de meio centímetro como camada de equilíbrio eletrônico. A EMBRARAD realizou gentilmente a irradiação comercial de algumas amostras. Estima-se que a dose empregada seja da ordem de 3 MGy. Segundo a literatura, a saturação da cor marrom ocorre com uma dose da ordem de 200 a 300 kGy, sendo necessário doses maiores para produzir uma cor azul mais intensa após o tratamento térmico (Nassau & Prescott, 1975a).

As irradiações no Van de Graaff foram realizadas com feixe de elétrons de 1,75 MeV. A dose nas amostras não foi determinada diretamente, mas estimativas usando o sinal de TL indicam que ela é superior à dose de saturação da TL (≥ 10 kGy), mesmo para o tempo mínimo de irradiação possível, de 30 s. A corrente do feixe é da ordem de microampères e as amostras foram irradiadas envolvidas apenas em um camada fina de alumínio.

Tabela 3-4. Fontes de radiação utilizadas no Instituto de Física da USP (IFUSP), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e *Oklahoma State University* (OSU).

Sistema	Tipo de fonte	Atividade	Doses típicas
Fonte de 60Co do	<sup>60</sup> Co	9,46×10 <sup>11</sup> Bq	0,01 – 10 Gy
Laboratório de Dosimetria			•
(IFUSP)			
Fonte panorâmica (IPEN)	<sup>60</sup> Co	$7.9 \times 10^{13}  \text{Bg}$	10 Gy – 20 kGy
Embrarad	<sup>60</sup> Co	, !	~ MGy
Sistema Risø (OSU)	<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y	1,48×10 <sup>12</sup> Bq	0,1 Gy – 2 kGy
Acelerador Van de Graaf	feixe de e-	, - 1	≥ 10 kGy
(OSU)			,

Os tratamentos térmicos foram realizados no ar em diversos fornos disponíveis no Laboratório de Dosimetria, IPEN e *Optically and Thermally Stimulated Phenomena Laboratory*. As amostras foram simplesmente colocadas nos fornos pré-aquecidos em cadinhos de quartzo ou cerâmica ou, em alguns casos, embrulhadas em papel alumínio.

As temperaturas de tratamento térmico são mencionadas nos resultados. Para os estudos de estabilidade térmica preferimos utilizar fornos pequenos, com volume interno da ordem de apenas 150 cm<sup>3</sup>, para manter um melhor controle da temperatura. Um resfriamento rápido foi empregado, retirando as amostras do forno e depositando-as sobre uma chapa metálica espessa para absorver rapidamente o calor.

Diversas lâmpadas de UV foram utilizadas ao longo do tempo, conforme a disponibilidade e potência desejada: usamos uma lâmpada de mercúrio comum de iluminação que teve o envoltório externo removido, com irradiância de  $\sim$ 430  $\mu$ W/cm², medida na posição da amostra com um Radiômetro 88XL da Photodyne Inc. com detector UV 450 UV (220 a 400 nm), uma lâmpada de Hg(Ar) Oriel 6035, uma lâmpada de deutério Oriel 63161 de 30 W e uma lâmpada de xenônio Oriel de 1000 W modelo 6269.

#### 3.3. EQUIPAMENTOS

Os experimentos foram realizados basicamente em três laboratórios: o Laboratório de Dosimetria do Instituto de Física da USP, o Laboratório de Estado Sólido del Centro de Investigación en Física da Universidad de Sonora (Hermosillo, México) e o Optically and Thermally Stimulated Phenomena Laboratory da Oklahoma State University (Stillwater, EUA). Também realizamos medidas no equipamento de ressonância paramagnética eletrônica multi-usuário do IFUSP e nos equipamentos de absorção óptica e fotoluminescência do Laboratório de Biofísica do IFUSP.

#### 3.3.1. Leitor de termoluminescência (TL)

Basicamente dois leitores de termoluminescência foram utilizados, o leitor montado no Laboratório de Dosimetria e o sistema TL/OSL Risø. O último será descrito posteriormente.

O leitor de termoluminescência montado no Laboratório de Dosimetria do Instituto de Física da USP, esquematizado na Figura 3-3, é composto basicamente de um sistema de aquecimento e um sistema de detecção de luz. O sistema de aquecimento consiste em uma lâmina de platina, denominada "panela" ou "prancheta", aquecida pela passagem controlada de corrente elétrica e sobre a qual as amostras são depositadas. Um

termopar soldado na parte inferior monitora continuamente a temperatura da panela, permitindo ao controlador de temperatura determinar a cada instante a tensão aplicada à prancheta para o aquecimento. O sistema de detecção é formado por uma fotomultiplicadora EMI 9789B, montada sobre a gaveta na qual está a panela, um préamplificador Stanford Research SR445 e um contador de fótons Stanford Research SR400. A tensão de operação da fotomultiplicadora é 1040 V (ver a resposta da fotomultiplicadora no Apêndice D). O tempo morto do sistema foi determinado como sendo de 1,7×10<sup>-7</sup> s.

A gaveta na qual a prancheta está montada possui também uma fonte de luz padrão de referência e uma entrada para nitrogênio. Os experimentos foram conduzidos em ambiente com um pequeno fluxo de nitrogênio para evitar oxidação da panela e efeitos espúrios. Também utilizamos diversos filtros interpostos entre a amostra e a fotomultiplicadora, escolhidos conforme o experimento. Um filtro Schott KG1 foi usado permanentemente para cortar a radiação infravermelha. Os espectros de absorção óptica dos filtros são apresentados no Apêndice C.

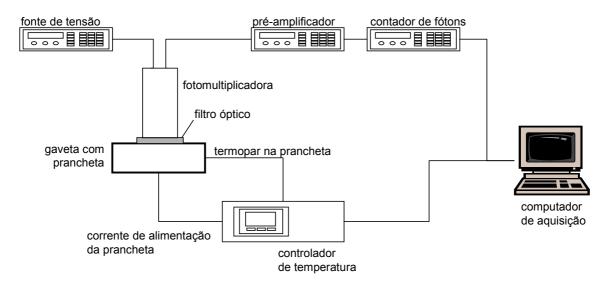


Figura 3-3. Esquema do leitor de TL do Laboratório de Dosimetria do Instituto de Física da USP.

#### 3.3.2. Leitor de espectros de termoluminescência (TL)

Os espectros de emissão TL foram obtidos em um leitor TL Harshaw 2000C acoplados a um *Optical Spectrometric Multichannel Analyser* (OSMA) da Princeton

Instruments com controladora modelo ST-120, montado no *Centro de Investigación en Física de la Univeridad de Sonora* (Hermosillo, México). O espectrômetro de imagem é um *f*/2 Jovin-Ivon modelo CP 140-104 e o detector é um arranjo de fotodiodos intensificados modelo RY7005/RB de Princeton Instruments. Um esquema simplificado do equipamento é apresentado na Figura 3-4.

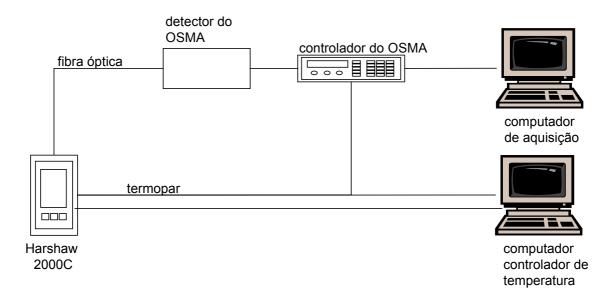


Figura 3-4. Esquema simplificado do equipamento de aquisição dos espectros de termoluminescência.

O sistema básico de aquecimento do leitor Harshaw foi mantido: a aplicação controlada de uma corrente elétrica através de uma prancheta aquece a amostra nela depositada. O controle do aquecimento é realizado por um PC conectado ao sistema. A fotomultiplicadora que fica sobre a amostra foi removida e em seu local foi posicionada uma das extremidades de uma fibra óptica. A imagem da outra extremidade da fibra passa por uma rede de difração e é projetada em 1024 fotodiodos intensificados que compõem o detector. A cada intervalo de integração t, o controlador do OSMA realiza uma varredura dos 1024 fotodiodos e envia o sinal para um microcomputador, juntamente com o sinal do termopar preso à prancheta. O microcomputador registra os espectros e a temperatura.

Para melhorar a relação sinal/ruído o detector trabalha a -40°C, resfriado pela transferência de calor do detector para um reservatório térmico através do efeito Peltier. Para atingir tal temperatura foi necessário também um sistema de refrigeração externo para circular um anticongelante a -20°C e dissipar o calor do reservatório térmico.

As contagens de escuro (off-set) de cada fotodiodo e a contribuição do segundo

harmônico foram corrigidos nos espectros obtidos. A correção das contagens de escuro é realizada simplesmente medindo um espectro no escuro com o mesmo tempo de integração das medidas a serem realizadas. O número de contagens em cada fotodiodo é então subtraído dos espectros medidos posteriormente. A correção do segundo harmônico está relacionada ao fato de que o segundo harmônico de uma luz com comprimento de onda  $\lambda_1$  é detectado em  $\lambda_2 = 2 \lambda_1$ . Assim, podemos escrever que a intensidade total  $I_{total}$  medida pelo OSMA em  $\lambda_2$  é igual ao que seria a intensidade de emissão real  $I(\lambda_2)$  da amostra em  $\lambda_2$  mais a intensidade  $I(\lambda_1)$  de emissão da amostra em  $\lambda_1$  multiplicada por um fator  $\alpha(\lambda_1)$  que indica a contribuição de segundo harmônico:

$$I_{total}(\lambda_2) = I(\lambda_2) + \alpha(\lambda_1)I(\lambda_1)$$
(3-1)

O fator  $\alpha(\lambda_1)$  foi determinado através da relação entre os picos do primeiro e segundo harmônico em diversas medidas de espectros de uma banda estreita, produzida pela combinação de uma lâmpada de deutério e um monocromador. Variando o comprimento de onda da banda, pode-se mapear a função  $\alpha(\lambda_1) = I_{total} (\lambda_2) / I(\lambda_1)$ , uma vez que para uma determinada linha de comprimento de onda  $\lambda_1$  temos que  $I(\lambda_2) = 0$ .

Embora muito necessário, os espectros não foram corrigidos pela sensibilidade do sistema aos diferentes comprimentos de onda de emissão devido à dificuldade em realizar uma determinação satisfatória dessa sensibilidade. Incluímos no Apêndice D uma estimativa da sensibilidade do sistema baseado na comparação dos espectros de uma lâmpada de xenônio Oriel de 300 W medido pelo sistema e fornecido pelo fabricante.

### 3.3.3. Sistema Risø de Termoluminescência e Luminescência Opticamente Estimulada

Medidas de TL e OSL foram realizadas no *Optically and Thermally Stimulated Laboratory* da *Oklahoma State University* (Stillwater, USA) com o Risø TL/OSL System, modelo TL/OSL-DA-15, de fabricação do Risø National Laboratory (Dinamarca). O sistema possui um carrossel com 48 posições e uma fonte β de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y integrada que permite a realização de experimentos repetitivos de forma automatizada com um número grande de amostras, programando següências de irradiação, aquecimentos e leituras TL ou

OSL. As medidas de TL podem ser realizadas com diversas taxas de aquecimento até a temperatura de 700°C. Medidas de OSL podem ser realizadas com módulos de LED infravermelhos (875Δ80 nm) ou verdes (526Δ30 nm). A intensidade de iluminação pode ser constante (cw-OSL) ou aumentada linearmente para as medidas de OSL linearmente modulada (LM-OSL). Existe a possibilidade de interpor diversos filtros ou máscaras com orifícios de diferentes diâmetros entre a amostra e a fotomultiplicadora para reduzir a intensidade da luz, caso necessário. A fotomultiplicadora foi operada com tensões entre 900 e 1040 V.

# 3.3.4. Sistema de Condutividade Termicamente Estimulada e Termoluminescência

Modificamos o sistema de TSC do *Optically and Thermally Stimulated Laboratory* para realizar medidas simultâneas de TL e TSC. O sistema de TL/TSC, esquematizado na Figura 3-5, é composto basicamente de três partes: um sistema de aquecimento e sistemas de monitoração da corrente elétrica e da luminescência.

O sistema de aquecimento é composto por dois aquecedores Watlow, com densidade de potência de 175 W/polegada², em contato com o porta-amostra. Os aquecedores são alimentados por uma fonte de tensão acionada por um controlador de temperatura Omega modelo CN4800. O controlador de temperatura recebe o sinal de um termopar Omega tipo K, posicionado no porta-amostra, convertendo a tensão diretamente em temperatura. Com esse sistema, aquecimentos com diferentes taxas de aquecimento podem ser realizados até temperaturas máximas de 600°C. A tensão do termopar também é medida por um multímetro Keithley 917, que envia o sinal para que o computador de aquisição registre a temperatura.

O sistema de monitoração da corrente elétrica é basicamente composto por um eletrômetro Keithley 617 e pontas de prova de ouro retráteis da Ostby Barton Pylon com conectores BCN como suporte. O eletrômetro possui uma saída de tensão de até 100 V e uma entrada para a medida da corrente elétrica. Através das pontas de prova de ouro, o eletrômetro foi ligado em série aos eletrodos centrais da amostra. Aplicando a tensão na amostra, correntes de intensidade tão baixas como femtoampères podem ser monitoradas. As medidas de TSC foram realizadas com tensão aplicada de 100 V e as correntes medidas para as amostras de topázio são da ordem 0,01 pA até 10 pA, dependendo da taxa

de aquecimento utilizada.

O sistema de monitoração da luminescência é composto de uma fotomultiplicadora e um multicanal. A fotomultiplicadora bi-alkali 9235QB, alimentada com 1200 V, foi posicionada em uma das janelas existentes na câmara do equipamento de TSC. Utilizamos filtros Corning 5-58 para selecionar a emissão em 420 nm da amostra, diminuindo a contribuição da emissão incandescente do porta-amostra, e um multicanal Stanford Research SR430 para contar os pulsos gerados pela fotomultiplicadora.

O experimento foi conduzido em vácuo dentro de uma câmara selada para evitar a oxidação dos eletrodos com o aquecimento, o que permite realizar várias medidas com a mesma amostra sem ter que evaporar eletrodos nas amostras a cada medida.

Todos os equipamentos, com exceção do controlador de temperatura Omega, foram conectados ao computador de aquisição através de interface GPIB. A aquisição foi controlada através de um programa escrito em LabVIEW. O computador sincroniza as leituras da temperatura, da corrente elétrica e da luminescência.

O procedimento de leitura do sinal de TSC pode ser assim descrito. Uma vez posicionada a amostra e os eletrodos, aplica-se a tensão na amostra e aguarda-se que a corrente elétrica se estabilize. Em condições ideais a corrente se estabiliza em um valor muito próximo a zero. O eletrômetro possui uma corrente de fundo de 0,006 pA que, em alguns casos, pode ser relevante para as medidas. A amostra é então aquecida com uma taxa linear pré-determinada. Durante o aquecimento, o computador de aquisição registra a temperatura do porta-amostras e a corrente elétrica através da amostra. Nas medidas de TL e TSC simultâneas, o computador de aquisição também registra o número de contagens fornecido pelo multicanal. Atingida a temperatura final da leitura, a tensão é automaticamente desligada. O aquecimento continua ainda por um tempo curto, sendo desligado em seguida. A câmara em vácuo é aberta para troca de amostras apenas quando a temperatura estiver abaixo de 50-80°C.

Experimentamos a utilização de eletrodos de ouro, titânio, níquel, alumínio e paládio nas medidas de TSC. Uma redução pequena na corrente elétrica foi observada com o alumínio, mas, em geral, diferenças significativas não foram observadas. Optamos por realizar as medidas com eletrodos de paládio.

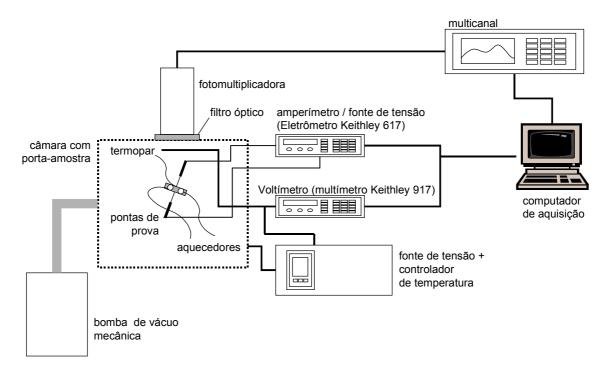


Figura 3-5. Arranjo experimental para as medidas simultâneas de termoluminescência (TL) e condutividade termicamente estimulada (TSC).

# 3.3.5. Sistema de Luminescência Opticamente Estimulada com excitação Pulsada (POSL)

As medidas de luminescência opticamente estimulada com luz pulsada (POSL) foram realizadas no equipamento montado no *Optically and Thermally Stimulated Phenomena Laboratory* e esquematizado na Figura 3-6. A amostra irradiada é estimulada com um feixe difuso do segundo harmônico (532 nm) de um laser pulsado Nd:YAG da Laser Photonics, modelo KYD-300. Trabalhamos com uma potência de saída do laser de 1 a 4 W. A freqüência de pulsação do laser é 4 kHz e a largura a meia altura de cada pulso é 300 ns. A luz emitida pela amostra é detectada por uma fotomultiplicadora bi-alkali, sendo os fótons contados durante um intervalo de tempo de 235 µs entre os pulsos do laser. Nos experimentos realizados a amostra foi iluminada com o laser pulsado durante 1 s, o que equivale a 4000 pulsos do laser. A luminescência foi monitorada até alguns segundos após terminada a iluminação. Outros detalhes do sistema de POSL são descritos em Akselrod e McKeever (1999).

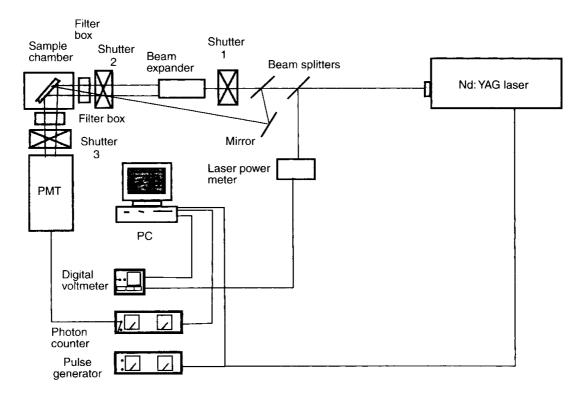


Figura 3-6. Esquema do sistema de POSL do *Optically and Thermally Stimulated Phenomena Laboratory* (Akselrod & McKeever, 1999).

3.3.6. Sistema de Luminescência Opticamente Estimulada (OSL) com resolução temporal

Construímos um sistema para medir o tempo de decaimento da luminescência opticamente estimulada (OSL) do topázio com instrumentos disponíveis no *Optically and Thermally Stimulated Phenomena Laboratory*. O arranjo experimental, esquematizado na Figura 3-7, consiste em um sistema de excitação da amostra com luz pulsada e um sistema de detecção da luminescência com resolução temporal.

Para a excitação utilizamos a luz de uma lâmpada de deutério Oriel 63161 de 30 W, montada em um suporte Oriel 63175 e com fonte de tensão Oriel 68840, modulada por um *chopper* da Stanford Research Systems modelo SR540 e focada na amostra, atravessando antes um filtro da Andover com banda de transmissão centrada em 302 nm e largura a meia altura de 30 nm (ver Apêndice C).

A detecção da luz foi realizada com uma fotomultiplicadora 9235QB, operada com uma tensão de 1200 V. Para discriminar a luz de excitação e de emissão selecionando a região de interesse do espectro de emissão da amostra, em torno de 420 nm, um filtro 5-

58 da Corning de 4 mm de espessura foi interposto entre a amostra e a fotomultiplicadora. Os pulsos gerados pela fotomultiplicadora foram acumulados em um multicanal Stanford Research Systems, modelo SR430. Esse modelo possui um número máximo de 32k (32768) canais, todos eles com duração igual, selecionável entre 5 ns e 10 ms. A intensidade da luminescência da amostra após cada pulso de luz é muito baixa, mas vários registros podem ser acumulados com pulsos repetitivos, desde que o início do registro pelo multicanal esteja sincronizado com o pulso de luz. Para fazer essa sincronização, utilizamos uma célula fotoelétrica ligada em série a uma bateria e resistores. O pico de potencial gerado nos terminais de um dos resistores durante o pulso de luz foi então utilizado para disparar o multicanal. A célula fotoelétrica foi posicionada entre o *chopper* e o filtro da luz de excitação, captando a luz modulada pelo *chopper*.

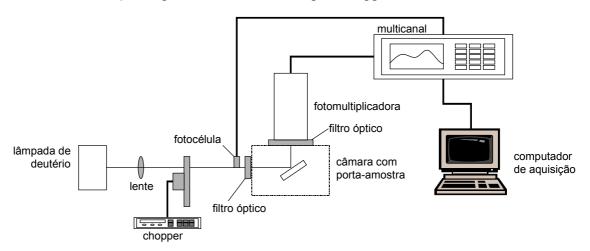


Figura 3-7. Arranjo experimental para a medida do tempo de decaimento da luminescência no topázio.

# 3.3.7. Sistema de fotocondutividade com excitação linearmente modulada (LM-PC)

O arranjo experimental para as medidas de fotocondutividade com iluminação modulada é esquematizado na Figura 3-8. A fonte de luz utilizada foi um laser de argônio Spectra-Physics modelo 2020. As principais linhas utilizadas foram a de 476 nm e de 364 nm. Dois filtros neutros circulares Coherent cuja transmitância varia angularmente foram utilizados para atenuar o feixe. Os filtros foram acoplados a motores de passo com controlador nuDrive da nuLogic, por sua vez conectado ao computador de aquisição. Um detector Newport 819UV conectado a um medidor de potência Newport modelo 1830C

recebe uma pequena fração do feixe desviado por um *beam splitter* 1/1000 e envia o sinal ao computador de aquisição. Esse sistema permite ao computador girar os filtros neutros variando controladamente a intensidade do feixe em até 4 ordens de magnitude. Uma lente foi posicionada para expandir o feixe garantindo uma iluminação uniforme da amostra. Pontas de prova de ouro conectadas aos eletrodos centrais das amostras e a um eletrômetro Keithley 6517A permitem aplicar tensões de até 1000 V na amostra e medir a corrente elétrica resultante da fotocondutividade.

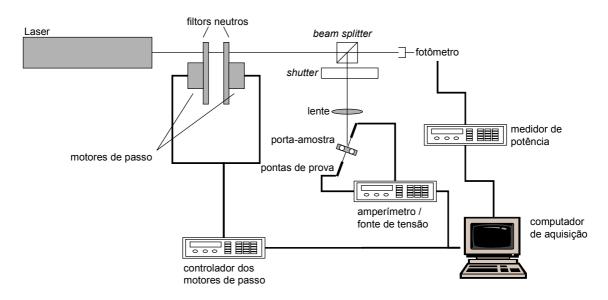


Figura 3-8. Arranjo experimental para os experimentos de fotocondutividade (PC) e fotocondutividade linearmente modulada (LM-PC). A linha mais fina representa o feixe de luz e as linhas mais grossas representam conexões de sinais.

#### 3.3.8. Espectrofotômetros

As medidas de absorção óptica no UV-VIS foram realizadas em dois equipamentos, o espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8452A do Laboratório de Biofísica do IFUSP e o espectrofotômetro Varian Cary 5 do Departamento de Física da *Oklahoma State University*.

O espectrofotômetro HP 8452A é um equipamento de feixe único que opera com lâmpada de deutério. Após atravessar a amostra, o feixe de luz colimado é disperso por uma rede de difração e projetado em uma rede de 328 fotodiodos, permitindo a medida simultânea do espectro em todos os comprimentos de onda na região entre 190 e 820 nm. A diferença entre os comprimentos de onda associados a dois fotodiodos vizinhos é de

2 nm.

O espectrofotômetro Cary 5 é um equipamento de duplo-feixe com lâmpada halógena de tungstênio para o visível e lâmpada de deutério para o UV, fotomultiplicadora para detecção no VIS-UV e detector de infravermelho próximo.

Realizamos também medidas de absorção óptica na região do infravermelho (400 a 5000 cm<sup>-1</sup>) usando um espectrofotômetro de duplo feixe JASCO modelo IR-700 do Laboratório de Dosimetria. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente com amostras *as-received* ou irradiadas com altas doses (~3 MGy), mas sem resultados que possam ser correlacionados à termoluminescência. Mencionamos brevemente alguns dos resultados a seguir.

O espectro do topázio é caracterizado por vários picos que foram detectados na região entre 5000 e 2000 cm<sup>-1</sup> e intensa absorção para frequências menores. Amostras de diferentes procedências apresentaram aproximadamente o mesmo espectro, com variações apenas na intensidade das bandas. O modo vibracional de extensão do OH foi observado no topázio em 3636 cm<sup>-1</sup>, tendo sido observado também por Lyon e Kinsey (1942) em 3643 cm<sup>-1</sup> e por Aines e Rossman (1986) em 3650 cm<sup>-1</sup>. A freqüência do OH livre é 3596 cm<sup>-1</sup> (Nakamoto, 1963). A interpretação das outras bandas observadas é ambígua (Lyon & Kinsey, 1942). Algumas têm sido atribuídas à sítios "anômalos", sendo que uma forte correlação entre a cor marrom e sítios "anômalos" do OH foi estabelecida por Aines e Rossman (1985, 1986). Esses autores interpretaram várias outras bandas como bandas de soma e diferença. Nos nossos espectros a presença dessas bandas dificulta a observação das bandas do OH em sítio anômalo, que, em princípio, talvez pudessem ser observadas baixando a temperatura do cristal a 77 K para suprimir as bandas de diferença (Aines e Rossman, 1986). Também observamos uma banda em 2312 cm<sup>-1</sup>, bastante próxima do modo de extensão antissimétrico da molécula de CO2 livre e semelhante à banda do CO<sub>2</sub> no berilo (Blak, 1979). Na estrutura do berilo, tetraedros formados por silício e oxigênio se combinam em anéis hexagonais e esses anéis produzem grandes canais abertos. A dimensão desses canais permite a presença de moléculas de água (Lyon e Kinsey, 1942; Blak, 1979) e possivelmente de CO<sub>2</sub>. No topázio, a presença de água é bastante questionável e a possibilidade de localização das moléculas de CO<sub>2</sub> é também duvidosa.

#### 3.3.9. Espectrofluorímetros

Os primeiros estudos dos espectros de fotoluminescência foram realizados na *Universidad de Sonora* com um equipamento Fluoromax da Spex. Nesse equipamento realizamos medidas inclusive a baixas temperaturas, utilizando um criostato modelo Displex DE-202, da APD Cryogenics.

Posteriormente utilizamos o espectrofluorímetro FLUOROLOG-3 da Jobin Yvon-Spex Instruments S. A., Inc., modelo FL3-11, do Laboratório de Biofísica do Instituto de Física da USP. O sistema possui como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio de 450 W, espectrômetros de excitação e emissão com redes de difração de 1200 linhas/mm, cobrindo as faixas de  $200-700\,\mathrm{nm}$  e  $300-1000\,\mathrm{nm}$  para a excitação e emissão, respectivamente, com resolução de  $0.2\,\mathrm{nm}$  e acurácia de  $0.5\,\mathrm{nm}$ , um módulo de amostragem com fotodiodo para correção da excitação entre 240 e 1000 nm, e um detector de emissão R928P. Nesse equipamento, os espectros foram medidos à temperatura ambiente com um porta-amostra projetado para monocristais de dimensões máximas  $1.2\times3.6\times0.9\,\mathrm{cm}^3$  (largura × altura × profundidade); a direção da profundidade corresponde à direção de incidência do feixe de excitação. O fixação dos cristais com fita dupla-face permite a irradiação no próprio porta-amostra, o que garante maior reprodutibilidade.

Os resultados de fotoluminescência não contribuíram significantemente para a elaboração do modelo de TL e, por esse motivo, mencionamos brevemente nesta seção os resultados obtidos.

O sinal mais intenso observado nos espectros de emissão e excitação foi o do  $Cr^{3+}$  em posição octaédrica, substitucional ao  $Al^{3+}$  portanto, sendo os níveis de energia classificados de acordo a representação irredutível do grupo  $O_h$  (Henderson & Imbush, 1989). A interpretação do espectro foi realizado por comparação com os trabalhos sobre os espectros do  $Cr^{3+}$  na alexandrita  $BeAl_2O_4:Cr^{3+}$  (Powell *et al.*, 1985), silimanita (Wojtowicz & Lampicki, 1989) e eosforita (Vergara *et al.*, 1990; Hoyos *et al.*, 1993). As transições  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  e  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  foram observadas nos espectros de excitação como bandas largas respectivamente em 413,2 e 567,5 nm. Na emissão correspondente predominam as linhas estreitas e bem nítidas  $R_1$  e  $R_2$  respectivamente em 679,9 nm e 684,0 nm e uma banda larga em 699,9 nm. As linhas estreitas estão relacionadas à transição  $^2E \rightarrow ^4A_2$ , sendo que as duas linhas surgem devido à quebra do dubleto  $^2E$  no

campos cristalino de menor simetria do octaedro distorcido, e a banda larga está associada à transição  ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4A_2$ . Através das posições das bandas de emissão e excitação e dos elementos das matrizes de interação Coulombiana e de campo cristalino dadas por Henderson e Imbush (1989) e em Sugano *et al.* (1970), encontramos que, para o topázio, o parâmetro do campo cristalino  $Dq = 1762 \pm 3$  cm<sup>-1</sup> e os parâmetros de Racah  $B = 645 \pm 25$  cm<sup>-1</sup> e  $C = 3276 \pm 54$  cm<sup>-1</sup>. Não observamos alterações significativas específicas do  $Cr^{3+}$  nos espectros de amostra G1 irradiada com 1 kGy com aquecimentos de até 700°C.

Alem do sinal do Cr³+, observamos uma banda de emissão intensa em 462 nm iluminado a amostra JOZ01 com luz de 250 nm. Emissão em 420 nm também foi observada com essa amostra iluminando a amostra a 20 K com uma lâmpada de UV e medindo-se o espectro de emissão do sinal observado após a lâmpada de UV ser desligada. Essa emissão provavelmente está relacionada aos mesmos centros de luminescência detectados nos espectros de emissão TL (seção 4.4). Lembramos que a amostra JOZ01 foi provavelmente irradiada em reator nuclear.

#### 3.3.10. Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros foram obtidos no espectrômetro de EPR Bruker EMX do Instituto de Física da USP (IFUSP), com cavidade modelo ER 4102ST e freqüência na banda X.

As medidas foram realizadas com amostras cortadas na forma de pequenos bastões de ~1 cm de comprimento, colocados dentro de tubos de quartzo padrão de 3 mm de diâmetro, ou com monocristais maiores colados em um bastão de Teflon para posicionar a amostra dentro da cavidade. Este último permite obter um sinal muito mais intenso devido ao tamanho das amostras usadas.

O espectrômetro de EPR é basicamente composto de uma fonte de microondas, uma cavidade ressonante e um sistema de detecção. A fonte de microondas emite uma radiação monocromática com freqüência na banda X (9,75 GHz). As microondas são conduzidas por um guia de ondas até a cavidade ressonante, uma caixa de metal de forma retangular colocada em ressonância com as microondas. Em ressonância, as microondas não são refletidas pela cavidade, permanecendo armazenadas nela. As cavidades são caracterizadas pelo seu fator de qualidade Q, que indica a eficiência com que a energia é armazenada. O fator Q é definido como:

$$Q = \frac{2\pi \times \text{energia armazenada}}{\text{energia dissipada por ciclo}}$$
 (3-2)

O fator de qualidade Q da cavidade utilizada, sem amostra, é 3600.

Dentro da cavidade ressonante as ondas são estacionárias e os campos elétrico e magnético estão defasados de 90°. As cavidades são projetadas utilizando esse fato para obter uma melhor sensibilidade: posicionando a amostra em um local no qual o campo magnético é máximo e o campo elétrico é mínimo obtém-se um sinal maior, uma vez que em EPR estamos interessados na absorção de energia pelas amostras através do campo magnético.

A detecção da absorção é feita medindo-se a quantidade de radiação refletida pela cavidade ressonante contendo a amostra. Quando a amostra absorve energia das microondas a impedância da cavidade é alterada, mudando a frequência de ressonância e aumentando a reflexão. A detecção das microondas é realizada por um diodo de barreira Schottky que converte a potência de microondas em corrente elétrica. Para medidas quantitativas da intensidade do sinal e para uma ótima sensibilidade, o detector trabalha na chamada região linear (potência elétrica ∞ potência de microondas). Nessa região, a corrente elétrica, *i.e.*, o sinal, é proporcional à raiz quadrada da potência de microondas.

O sistema de detecção dos espectrômetros de EPR utiliza uma técnica chamada detecção sensível à fase para obter um aumento na sensibilidade. A técnica consiste em modular a intensidade do campo magnético externo sinusoidalmente com uma frequência de modulação. Considerando que no intervalo de modulação do campo magnético o sinal de absorção de EPR inicialmente é aproximadamente linear, o sinal resultante da modulação é uma onda sinusoidal com amplitude proporcional à derivada da curva na região. Esse sinal é então comparado com um sinal de referência de frequência igual à modulação do campo. Apenas os sinais que possuem a mesma frequência e fase de modulação do campo são detectados, reduzindo os sinais provenientes de outras fontes como o ruído e as interferências elétricas. Para melhorar ainda mais a sensibilidade, aplica-se um filtro que elimina os sinais com frequência maior do que  $1/\tau$ , no qual  $\tau$  é chamada constante de tempo (*time constant*).

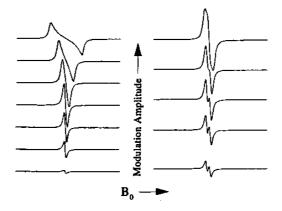


Figura 3-9. Distorção do sinal devido à excessiva modulação do campo. (Weber, 1995).

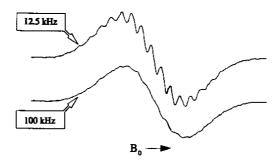


Figura 3-10. Perda de resolução devido à freqüência de modulação alta (Weber, 1995).

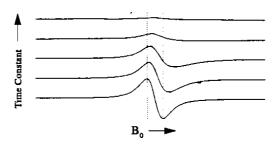


Figura 3-11. Distorção do sinal devido a constantes de tempo altas (Weber, 1995).

A escolha adequada dos parâmetros experimentais, como a amplitude de modulação, frequência de modulação e constante de tempo, é essencial para que os sinais não sejam distorcidos ou para que não ocorra perda de resolução. A escolha inadequada de quaisquer dos três parâmetros pode distorcer o sinal de EPR dificultando a interpretação dos resultados. O aumento da modulação do campo magnético aumenta a intensidade dos sinais de EPR, mas se a modulação for excessiva, o sinal se alarga e se torna distorcido (Figura 3-9). Considera-se que um bom compromisso entre a intensidade do sinal e a distorção do sinal é obtido quando a amplitude de modulação do campo é

igual à largura do sinal de EPR. A resolução entre duas linhas pode ser perdida se a amplitude de modulação for maior do que a separação entre elas. Em alguns casos, o alargamento das linhas também pode ocorrer se a freqüência de modulação for muito grande (Figura 3-10). O sinal pode ser distorcido ou mesmo eliminado do espectro, se a constante de tempo escolhida for muito longa comparada à velocidade de varredura do campo magnético durante a aquisição do espectro (Figura 3-11). Para observar um sinal fraco, a constante de tempo pode ser aumentada, mas a velocidade de varredura deve ser diminuída. Uma regra prática é certificar-se de que o tempo necessário para varrer o sinal de EPR seja dez vezes maior do que o valor da constante de tempo.

# Luminescência Térmica e Opticamente Estimulada

O presente capítulo é dedicado à caracterização da luminescência do topázio através de estimulo térmico e óptico (TL e OSL). Apresentamos as principais características das curvas e dos espectros de emissão TL, a resposta TL com a dose, as características dos sinais de OSL e a influência da iluminação nas curvas de TL, além de investigar outros efeitos como o thermal quenching, efeito da iluminação UV e correlações entre a cor dos cristais e os sinais de TL e OSL. Também analisamos as curvas de TL através de métodos usualmente empregados para extrair os parâmetros relevantes dos modelos. Quando discutimos brevemente as possíveis necessário. implicações dos resultados para a compreensão do mecanismo de produção TL, mas deixamos o resumo e a correlação entre os resultados de diferentes estudos e técnicas para o Capítulo 7.

## 4.1. CURVAS DE TERMOLUMINESCÊNCIA DO TOPÁZIO

Antes de descrever os principais picos de TL observados no topázio, convém comentar que a posição dos picos pode variar consideravelmente conforme a amostra utilizada, a existência de erros sistemáticos na avaliação da temperatura pelo equipamento leitor e outros parâmetros experimentais, tais como taxa de aquecimento, dose de irradiação, filtros ópticos utilizados, etc. Os equipamentos utilizados nas leituras foram o leitor TL do Laboratório de Dosimetria, o leitor Harshaw adaptado para a leitura do espectro de emissão TL (*Universidad de Sonora*) e o sistema de TL/OSL Risø (*Oklahoma State University*). Os dois primeiros equipamentos possuem sistemas de aquecimento similares, resultando em temperaturas de pico próximas para uma mesma taxa de aquecimento. O equipamento de TL/OSL Risø apresenta picos em temperaturas maiores do que os dois equipamentos anteriores, provavelmente devido a utilização de cadinhos de cobre ou alumínio como porta-amostra e posicionamento do termopar no equipamento. Quanto à taxa de aquecimento, todos os resultados e curvas apresentadas neste trabalho foram obtidas com taxa de 1°C/s, exceto quando mencionado em contrário.

Apesar da variabilidade na TL, a leitura de um número grande de amostras revela estruturas similares. Essas estruturas são ilustradas na Figura 4-1 e na Figura 4-2. As amostras naturais são caracterizadas pela presença de um pico muitas vezes intenso em ~220°C (pico 3), um pico de baixa intensidade ao redor de 300°C (pico 4) e um terceiro pico na região de 410°C (pico 5). Se as amostras são aquecidas para eliminar a TL natural e posteriormente irradiadas em fonte de <sup>60</sup>Co ou fonte de elétrons, dois picos principais são observados, o primeiro deles em ~130°C (pico 1) e o segundo ao redor de 200°C (pico 2). O pico 3 pode ser observado superposto ao pico 2, como por exemplo na curva da amostra G1 irradiada com 100 Gy da Figura 4-1. Se a leitura TL for realizada imediatamente após a irradiação, é possível observar ainda um pico em temperatura baixa, ao redor de ~50°C (pico 0), como mostrado na Figura 4-2. As curvas desta figura foram obtidas no sistema TL/OSL Risø e, como pode ser observado, os picos aparecem deslocados em relação aos da Figura 4-1. A variabilidade na TL de diferentes amostras pode ser observada nas curvas de TL apresentadas no Apêndice B, obtidas com amostras *as-received* ou aquecidas a 500°C durante 30 min e irradiadas com 12 Gy.

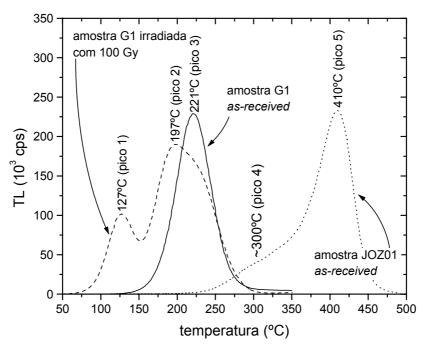


Figura 4-1. Curvas de TL da amostra G1 *as-received* ou recozida e irradiada com 100 Gy, e da amostra JOZ01 *as-received*, todas lidas no sistema TL do Laboratório de Dosimetria.

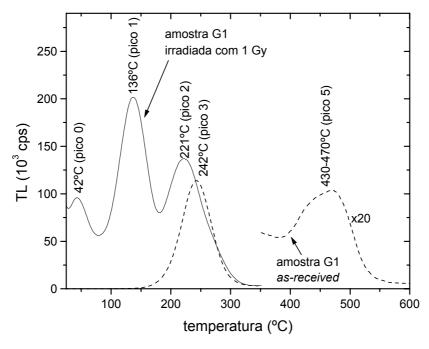


Figura 4-2. Curvas de TL da amostra G1 recozida e irradiada com 1 Gy e da amostra *as-received* lidas no sistema Risø de TL/OSL imediatamente após a irradiação. A leitura da amostra irradiada foi realizada com 1040 V de tensão aplicada na fotomultiplicadora e a leitura da amostra *as-received*, com 2 filtros U340 e tensão de 900 V.

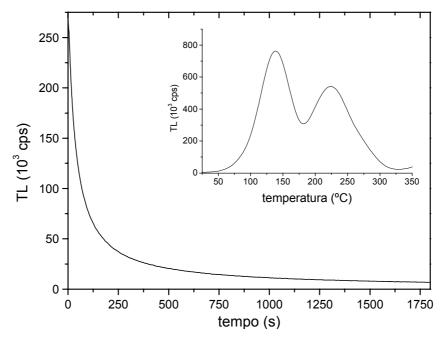


Figura 4-3. Luminescência da amostra G1 irradiada com 4 Gy monitorada à temperatura ambiente, cuja principal contribuição vem do decaimento do pico 0 de TL. O gráfico menor apresenta a curva TL obtida 30 min após a irradiação.

O pico 0 é bastante instável e decai em questão de minutos em temperatura ambiente, desaparecendo 30 min após a irradiação (Figura 4-3). O pico 1 decai cerca de 50% em questão de dias, enquanto o pico 2 possui uma estabilidade maior, como mostra a Figura 4-4. Nessa figura, o aumento inicial na TL está provavelmente relacionado à captura dos elétrons por armadilhas rasas instáveis, como a responsável pelo pico 0.

Quanto à sensibilidade do topázio, verificamos que o sinal de TL da amostra G1 é equivale a 1,63% do sinal do LiF TLD-100 irradiado com a mesma dose de raios gama em fonte de <sup>60</sup>Co. Esse valor foi determinado com base na leitura de 6 dosímetros LiF TLD-100 e 63 monocristais de topázio, considerando como resposta TL a intensidade máxima do pico 2 e normalizando os sinais pela massa das amostras.

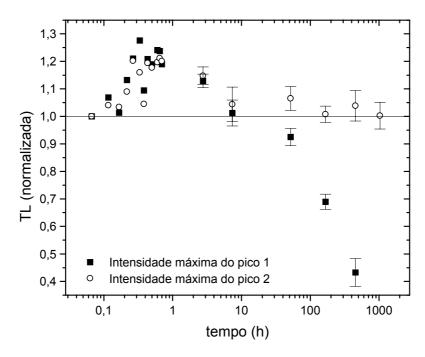


Figura 4-4. Estabilidade térmica dos picos 1 e 2 do topázio G1 à temperatura ambiente. Os pontos para tempos inferiores a 1h representam uma única leitura, enquanto os outros pontos representam uma média de várias leituras.

## 4.2. DEPENDÊNCIA DA TL COM A DOSE

Além da importância óbvia para aplicações em dosimetria e datação, o comportamento do material em função da dose está relacionado a processos de transferência de carga tanto durante a irradiação quanto durante o aquecimento, podendo revelar a existência de processos de competição entre os defeitos pela captura de portadores de carga.

A resposta TL em função da dose e as variações na curva TL foram estudadas em três faixas de dose, conforme especificado na Tabela 4-5. Em cada faixa, uma única taxa de dose foi utilizada em todas as irradiações para evitar que erros ao variar a distância da amostra à fonte influíssem nos resultados. Para a faixa de doses menores utilizamos monocristais de aproximadamente 40 mg para ter uma melhor sensibilidade. Nas outras faixas utilizamos pó na quantidade padrão (~3,84 mg).

As amostras foram previamente recozidas para extinguir a TL natural. As leituras TL referentes à faixa de 0,02 a 5 Gy foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 5°C/s. Todas as outras foram realizadas a 1°C/s.

508 Gy/h

Raios  $\gamma$  de  $^{60}$ Co

(IPEN)

Faixa de dose	Tipo de amostras	Taxa de dose	Fonte de irradiação
0,02 Gy – 5 Gy	monocristais (~40 mg)	0,1 Gy/min	Raios γ de <sup>60</sup> Co
			(Lab. de Dosimetria)
10 Gy – 2 kGy	pó (~3,84 mg)	5,62 Gy/min	Raios β de <sup>90</sup> Sr
			(Sistema Risø)

Tabela 4-5. Dados experimentais para o estudo da resposta TL com a dose.

pó (~3,84 mg)

#### 4.2.1. Curvas de TL para várias doses

50 Gy – 20 kGy

A Figura 4-5 apresenta as curvas para diversas doses, divididas em dois gráficos para melhor comparação. Os picos 1 e 2 são os mais proeminentes em todas as curvas. Nas curvas das amostras irradiadas com doses mais baixas, como por exemplo a da amostra irradiada com 40 Gy da Figura 4-5(a), a presença do pico 3 superposto ao pico 2 é evidente. O pico 3 não aparece tão nitidamente nas amostras irradiadas com doses mais altas, acima de 400 Gy [Figura 4-5(b)], o que indica a ocorrência de saturação desse pico antes da saturação dos picos 1 ou 2.

Do ponto de vista da cinética do processo, é importante observar se a posição dos picos é independente da população inicial das armadilhas, *i.e.*, da dose, o que evidencia um processo de primeira ordem. Nos gráficos da Figura 4-5 observa-se que o pico 1 mantém-se na mesma posição, mas o complexo formado pelos picos 2 e 3 apresenta um aparente deslocamento para temperaturas mais baixas. Essas observações foram sintetizadas na Figura 4-6. O deslocamento do complexo ocorre nitidamente a partir de 100 Gy e está aparentemente relacionado à saturação do pico 3. A temperatura de máxima emissão do conjunto permanece constante enquanto os picos 2 e 3 crescem com a dose na mesma proporção, ou seja, entre 10 e 100 Gy. À medida que o pico 3 começa a saturar, a contribuição do pico 2 passa a ser maior e a temperatura de máximo do conjunto se desloca para a esquerda, aproximando-se da temperatura de máximo do pico 2. Em resumo, o deslocamento do complexo formado pelos picos 2 e 3 é relativamente pequeno e pode ser atribuído à saturação do pico 3 em baixas doses. Discutiremos mais adiante as conseqüências desse resultado para a interpretação da cinética do modelo.

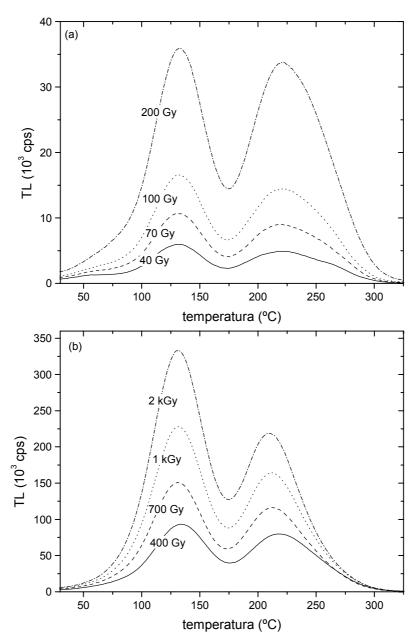


Figura 4-5. Curvas de TL de amostras do topázio G1 irradiadas com várias doses. Leituras realizadas com taxa de aquecimento de 1°C/s.

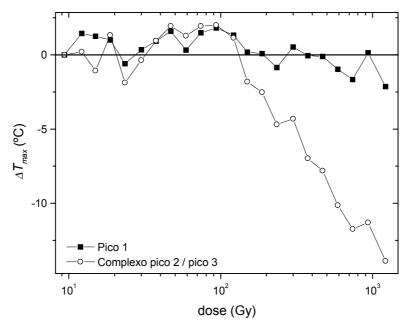


Figura 4-6. Deslocamento na temperatura máxima dos picos 1 e 2 da amostra G1 para diferentes doses em relação à temperatura dos mesmos picos para dose de 10 Gy.

#### 4.2.2. Resposta TL em função da dose

A Figura 4-7 apresenta a resposta com a dose de monocristais de topázio G1 irradiados com doses entre 0,02 e 5 Gy. Para cada dose, a altura de pico e o desvio padrão efetivo foram determinados com base na leitura de dois a três monocristais. As intensidades foram normalizadas pela massa dos monocristais. Ajustando uma reta aos valores  $\{log(D), log(I_{TL})\}$ , sendo D a dose e  $I_{TL}$  a altura de pico, obtivemos as curvas e parâmetros também mostradas na figura. Os coeficientes angulares obtidos para os picos 1 e 2 foram respectivamente de  $0,962 \pm 0,013$  e  $0,996 \pm 0,007$ , ou seja, linear no caso do segundo pico e muito próximo do comportamento linear para o primeiro pico.

A faixa de dose intermediária foi cuidadosamente mapeada com o sistema Risø para verificar o desvio da resposta TL da linearidade. Uma única leitura foi realizada para cada dose, mas os desvios padrões dos valores de intensidade máxima do pico e de intensidade total, que incluem flutuações devido a variações na sensibilidade do equipamento e na quantidade de pó usada em cada leitura, foram avaliados como sendo de 7,2% e 6,8%, respectivamente, com base em leituras de amostras *as-received*. As intensidades máximas dos picos 1 e 2 e a área total exibem comportamento similar (Figura 4-8). A resposta se desvia nitidamente da linearidade a partir de 50-100 Gy,

tendendo à saturação com doses a partir de 1 kGy.

O estudo da resposta TL na faixa de doses maiores (Figura 4-9) comprova a saturação do sinal a partir de 2 kGy. Nesse estudo as intensidades e os desvios padrões efetivos foram determinados com base em três leituras para cada dose.

Os resultados para as três faixas de dose, quando combinados, revelam o comportamento do tipo linear-supralinear-saturação do sinal dos picos 1 e 2 do topázio em função da dose. É importante mencionar que as intensidades relativas dos picos 1 e 2 variam, dependendo do estudo, conforme o período decorrido entre a irradiação e as leituras, uma vez que o pico 1 apresenta decaimento significativo à temperatura ambiente, como visto anteriormente (Figura 4-4).

Pode-se quantificar o desvio da resposta da linearidade calculando-se o fator de supralinearidade definido por (2-79). Na Figura 4-10 são mostrados o fator de supralinearidade calculado para a intensidade do pico 1, do pico 2 e para a intensidade TL total a partir dos dados apresentados na Figura 4-8. Observa-se que os três sinais comportam-se de forma similar, o pico 1 exibindo uma supralinearidade ligeiramente maior que o pico 2 ou a área total.

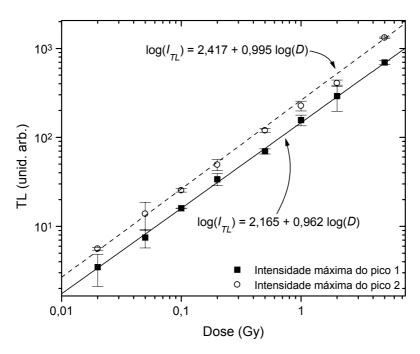


Figura 4-7. Resposta com a dose dos picos 1 e 2 do topázio G1. As retas representam os resultados do ajuste da função  $\log(I_{TL}) = a + b \log(D)$  aos pontos experimentais.

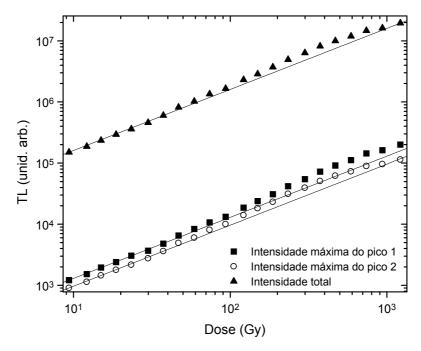


Figura 4-8. Resposta com a dose da TL do topázio G1. As retas indicam qual seria o comportamento linear partindo-se do valor correspondente à dose de ~10 Gy. As barras de erro são menores do que o tamanho dos símbolos, não sendo portanto representadas.

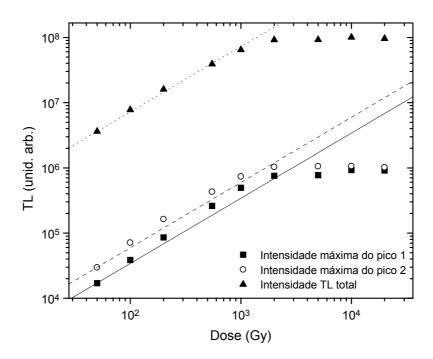


Figura 4-9. Resposta com a dose da TL do topázio G1. As retas indicam qual seria o comportamento linear partindo-se do ponto correspondente à dose de 50 Gy. As barras de erro são menores do que o tamanho dos símbolos, não sendo portanto representadas.

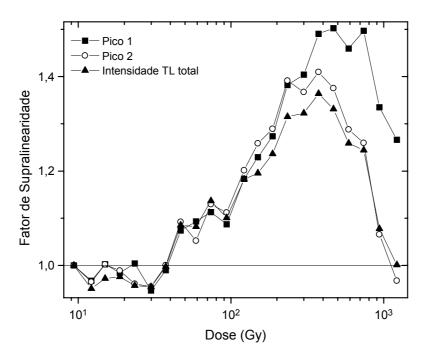


Figura 4-10. Fator de supralinearidade calculado a partir dos dados apresentados na Figura 4-8.

#### 4.2.3. Sensibilização

Como foi discutido no Capítulo 2, o comportamento do tipo linear-supralinear-saturação é observado também em outros materiais e, em geral, é atribuído a mecanismos de competição pela captura de portadores de carga no estágio de irradiação e/ou de leitura da TL e implica a sensibilização do material após irradiações com doses altas. Investigamos agora se a sensibilização ocorre no topázio.

O procedimento experimental foi o seguinte: (a) as amostras foram previamente irradiadas com diversas doses e lidas até uma temperatura de  $400^{\circ}$ C; (b) após a leitura da TL, todas as amostras foram irradiadas com uma mesma "dose-teste" de 1 Gy e nova leitura da TL foi realizada com  $5^{\circ}$ C/s, e (c) o fator de sensibilização foi calculado com base no sinal TL após a dose-teste, S', e no sinal TL de uma amostra não sensibilizada,  $S_i$ , através da expressão (2-91). Assumimos  $S_i$  como sendo o sinal da amostra previamente irradiada com menor dose, ou seja, com 10 Gy. O gráfico do fator de sensibilização em função da dose de radiação é apresentado na Figura 4-11. Variações de até 15% foram observadas, bem abaixo do aumento de até 50% observado, por exemplo, nas amostras irradiadas com  $\sim 500$  Gy (Figura 4-10), mas não há tendência clara de sensibilização.

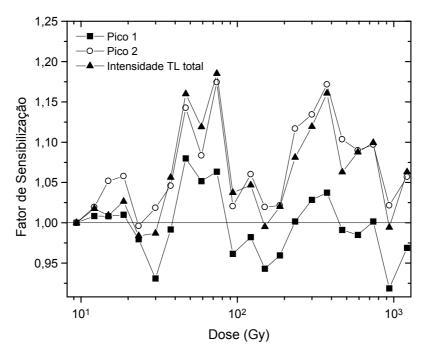


Figura 4-11. Fator de sensibilização da amostra G1, tomando como referência a amostra irradiada com 10 Gy. Para detalhes do procedimento experimental, ver texto.

#### 4.2.4. Discussão sobre a questão da supralinearidade no topázio

Um exemplo típico de mecanismo de competição que resulta em supralinearidade da resposta TL é a competição durante a excitação (irradiação) em um modelo com duas armadilhas e um centro de recombinação. Nesse modelo considera-se que as armadilhas inicialmente vazias são preenchidas linearmente com a irradiação. Uma das armadilhas resulta no pico TL de interesse na região de temperatura estudada e a outra é considerada uma armadilha profunda termicamente desconectada, ou seja, resulta em pico de TL em temperatura superior a região estudada, e ambas as armadilhas competem pela captura de elétrons da banda de condução durante a irradiação. A supralinearidade ocorre quando a armadilha profunda satura antes da armadilha mais rasa, deixando de competir pela captura de elétrons. A armadilha rasa é então preenchida a uma taxa linear maior. A taxa resultante durante a transição entre os dois regimes é mais que linear, ou seja, supralinear.

A sensibilização do material é uma consequência natural no modelo acima, e resulta da saturação dos competidores após irradiação com doses altas. Consideremos, por exemplo, que a amostra foi irradiada com 1 kGy, lida e novamente irradiada com uma dose teste de 1 Gy. Durante a segunda irradiação o preenchimento da armadilha

correspondente ao pico TL ocorrerá a uma taxa maior, uma vez que, com as armadilhas profundas completamente preenchidas durante a primeira irradiação, não há competidores. A intensidade TL após dose-teste de 1 Gy no caso de uma amostra irradiada com alta dose, na qual não há competidores atuando, será maior do que no caso de uma amostra não irradiada, na qual os competidos estão presentes e ativos. No modelo de competição durante o aquecimento, a supralinearidade é explicada por um mecanismo muito similar, no qual os competidores diminuem com a dose de irradiação, e também implica na existência de sensibilização das amostras.

Nos estudos da resposta TL com a dose no topázio observamos a ocorrência de supralinearidade, mas não houve a sensibilização do material. Essa incompatibilidade nos leva portanto a rejeitar o modelo de competição por armadilhas profundas termicamente desconectadas para explicar a supralinearidade do topázio. Existe no entanto, a possibilidade de que uma armadilha na região de temperatura de interesse seja responsável pela supralinearidade. O mecanismo de produção da supralinearidade seria análogo ao descrito, mas nesse caso a leitura TL esvaziaria ambas as armadilhas retornando o material à sua situação original, não-sensibilizado. A armadilha correspondente ao pico 3 exibe características que a tornam possível responsável pelo fenômeno da supralinearidade: (a) o pico 3 ocorre em temperatura superior ao pico 1 e 2, mas ainda dentro da região de temperatura de leitura TL, e (b) a saturação desse pico parece ocorrer antes da saturação dos outros dois picos. Esse modelo apresenta apenas um problema: a área das curvas TL ainda é supralinear (Figura 4-8 ou Figura 4-10). Se o pico 3 fosse o único responsável pelo aumento no crescimento dos picos 1 e 2, a área total dos três picos ainda seria linear, assumindo é claro que a eficiência de luminescência ou de detecção da TL fosse igual para os três picos.

No entanto, uma eficiência de luminescência maior para temperaturas mais baixas pode explicar a supralinearidade da área. Se a luminescência for maior para os elétrons capturados nas armadilhas referentes aos picos 1 e 2, um aumento na taxa de elétrons capturados por essas armadilhas representa também um aumento na TL total. Alguns motivos pelos quais a eficiência de luminescência pode ser diferenciada são, por exemplo, a existência de *thermal quenching* ou existência de diferentes centros de recombinação radiativos (centros de luminescência) associados às diferentes armadilhas. As investigações que seguem mostram que ambos os fenômenos ocorrem no caso do topázio. Investigações através da solução numérica das equações diferenciais para um sistema com

múltiplas armadilhas, apresentadas no Capítulo 7, também reforçam essa interpretação, explicando vários aspectos da TL do topázio.

## 4.3. EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NA TL DO TOPÁZIO

Para estudar o efeito dos tratamentos térmicos, três porções da amostra G1 foram recozidas a 300°C, 400°C, 500°C durante 30 min e irradiadas com 8 Gy na fonte de <sup>60</sup>Co do Laboratório de Dosimetria. As curvas de TL mostram que a sensibilidade dos picos 1 e 2 é reduzida com o aumento da temperatura de recozimento (Figura 4-12). Quando a amostra é recozida a 500°C a emissão TL em temperatura mais alta se torna mais pronunciada. Um outro estudo com monocristais recozidos entre 400 e 700°C por 1 h e irradiados mostram que o decréscimo se estende para temperaturas mais altas. Uma diferença de até 60% na intensidade TL máxima do pico 2 foi observada (Figura 4-13).

As curvas da Figura 4-12 também sugere que a concentração de defeitos que resultam em TL na região de temperatura entre 200 e 300°C pode ser aumentada com o tratamento térmico. Como essas armadilhas também competem pela captura de cargas da banda de condução durante a irradiação, esse fato pode contribuir para a diminuição da TL dos picos 1 e 2 observada.

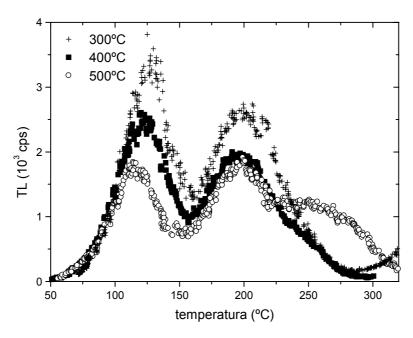


Figura 4-12. Efeito da temperatura do tratamento térmico sobre as curvas de TL do topázio.

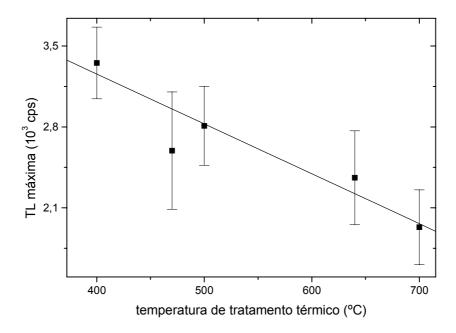


Figura 4-13. Efeito da temperatura do tratamento térmico sobre a intensidade máxima do pico 2 de TL do topázio G1. Os valores médios e o desvio padrão foram calculados com base em 5 leituras para cada temperatura.

#### 4.4. ESPECTROS DE EMISSÃO TL DO TOPÁZIO

A importância da caracterização espectral da luminescência para a compreensão dos processos termicamente e opticamente estimulados é indubitável, como têm provado inúmeros trabalhos sobre os espectros de emissão de diversos tipos de materiais, naturais e artificiais. Townsend e Kirsch (1989) discutem os vários tipos de informação potencialmente disponíveis a partir de medidas de TL com resolução espectral, dentre as quais citamos a distinção entre centros de recombinação diferentes, a evidência de recombinação direta armadilha – centro de recombinação, a distinção entre defeitos intrínsecos e extrínsecos (impurezas), a correlação do espectro de emissão com impurezas específicas (íons de terra-raras), entre outros.

No entanto, a implicação mais imediata está na possibilidade, a partir do conhecimento das bandas de emissão presentes no espectro de um determinado material ou amostra, de escolher filtros apropriados para isolar um determinado processo de recombinação, evitando assim a detecção de sinais múltiplos. Nos casos em que múltiplas bandas de emissão ocorrem em temperaturas diferentes, é evidente a influência da sensibilidade da fotomultiplicadora a fótons de várias energias e da utilização de filtros

ópticos na forma das curvas de TL. O conhecimento dos espectros de emissão é portanto essencial para a interpretação adequada dos resultados de TL e para o uso do material em qualquer aplicação.

Apresentamos a seguir os resultados da caracterização dos espectros da termoluminescência do topázio obtidos no equipamento do *Centro de Investigación en Física* da *Universidad de Sonora*. Lembramos que foram realizadas as correções de contagens de escuro e de segundo harmônico nos espectros, mas não a da resposta do sistema. Esses resultados foram parcialmente publicados em Yukihara & Okuno (1999).

Os espectros de emissão dos topázios de baixa intensidade TL são geralmente compostos por uma superposição de bandas extremamente difíceis de serem resolvidas, como pode-se observar no espectro da amostra G1 *as-received* em representação 3D [Figura 4-14(a)] ou em curva de nível [Figura 4-14 (b)]. A TL dessa amostra, com pico em 220°C (pico 3), é caracterizada por luminescência a partir de 300 nm até o limite de sensibilidade do equipamento em ~550 nm.

Amostras irradiadas com doses maiores apresentam estruturas melhor definidas, como por exemplo no caso da amostra G1 irradiada com ~3 MGy [Figura 4-14(c) e (d)]. Nesse caso o pico de TL, predominantemente o pico 2, é caracterizado por uma banda muito nítida no UV, em 260 nm, e uma banda um pouco mais definida no visível com máximo em 420 nm. Temos, portanto, dois centros de recombinação distintos sendo alimentados por portadores de carga de uma mesma armadilha. A emissão no UV geralmente não é detectada pelos leitores de TL convencionais, sendo completamente descartada pelos filtros utilizados, como por exemplo o Schott KG-1 usado permanentemente no leitor TL do Laboratório de Dosimetria. Dependendo do equipamento, o centro de recombinação emitindo no UV atua portanto como um centro "não-radiativo". Convém observar que a TL correspondente à banda de emissão no UV e no visível ocorrem em temperaturas ligeiramente diferentes, o que pode ser observado na Figura 4-14(d) ou nas curvas de TL obtidas integrando a luminescência entre 250 e 300 nm (TL<sub>250-300</sub>) ou entre 400 e 500 nm (TL<sub>450-500</sub>), apresentadas na Figura 4-15.

Dentre as possíveis razões para a diferença em temperatura da TL no visível e no UV, investigamos a possibilidade de que o *thermal quenching* da TL no visível seja responsável pela diferença. Podemos supor, por exemplo, que a banda do UV esteja relacionada a um centro com eficiência de luminescência 1, resultando na curva TL indicada por TL<sub>250-300nm</sub>, e que a banda no visível esteja relacionada a um centro com

eficiência  $\eta(T)$  resultando em uma curva de TL indicada por TL<sub>400-500nm</sub>. Se os dois centros são alimentados pela mesma armadilha, então  $TL_{250-300nm} = dm/dt$  e  $TL_{400-500nm} = \eta(T)dm/dt$ . Combinando as duas equações temos que  $TL_{400-500nm} = \eta(T) \times$  $TL_{250-300nm}$ , o que nos permite determinar a função  $\eta(T)$ .

Na Figura 4-15 a curva experimental TL<sub>250-300nm</sub> foi multiplicada por um fator tal que as duas intensidades sejam iguais na região de baixas temperaturas, pois nessa região  $\eta(T) \sim 1$ . Os dados disponíveis não permitiram obter valores dos parâmetros W e  $\tau_0 v$  [eq. (2-5)] através de um ajuste por mínimos quadrados, mas por tentativa e erro encontramos que os parâmetros W = 1,16 eV e  $\tau_0 v = 10^{12}$  satisfazem a condição  $\text{TL}_{400\text{-}500\text{nm}} = \eta(T)$ TL<sub>250-300nm</sub>. A não coincidência da parte final das curvas pode ser causada por outros centros de recombinação radiativos ocorrendo em menor concentração. A conclusão é de que, se o centro emitindo no visível de fato apresenta thermal quenching caracterizado por esses parâmetros, a diferença na temperatura de pico é então responsável pela distorção da curva de TL introduzida pelo thermal quenching.

Outro motivo para explicar a não coincidência das temperaturas de máximo da TL no visível e da TL no UV pode ser a diferença nas seções de choque de captura eletrônica dos dois centros de recombinação. Suponhamos, por exemplo, a existência de dois centros de recombinação com concentrações de portadores  $m_1$  e  $m_2$  e seções de choque de captura eletrônica  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ . Durante o processo de leitura TL, os elétrons escapam das armadilhas e contribuem para a concentração de elétrons na banda de condução  $n_c$ . Esses elétrons são capturados pelos dois centro de recombinação conforme as respectivas seções de choque dos centros, sendo que a taxa de recombinação é dada pelas equações:

$$\frac{dm_1}{dt} = -n_c m_1 \sigma_1 v_e \tag{4-3}$$

$$\frac{dm_1}{dt} = -n_c m_1 \sigma_1 v_e$$

$$\frac{dm_2}{dt} = -n_c m_2 \sigma_2 v_e$$
(4-3)

no qual  $v_e$  é a velocidade dos elétrons na banda de condução. As intensidades TL relativas aos centros 1 e 2 são, respectivamente,  $I_1 = -dm_1/dt$  e  $I_2 = -dm_2/dt$ , considerando nos dois casos eficiência de luminescência 1. No instante em que a TL do centro 1 atinge o máximo, temos:

$$\frac{dI_1}{dt} = -\frac{d^2 m_1}{dt^2} = \left(\frac{dn_c}{dt}m_1 + n_c \frac{dm_1}{dt}\right) \sigma_1 v_e = 0.$$
 (4-5)

e, usando a eq. (4-3):

$$\frac{dn_c}{dt}m_1 - n_c^2 m_1 \sigma_1 v_e = 0 {(4-6)}$$

Na mesma temperatura, a derivada de  $I_2$  em relação ao tempo é:

$$\frac{dI_2}{dt} = -\frac{d^2m_2}{dt^2} = \left(\frac{dn_c}{dt}m_2 + n_c\frac{dm_2}{dt}\right)\sigma_2 v_e$$
 (4-7)

Substituindo  $dn_c/dt$  [eq. (4-6)] e  $dm_2/dt$  [eq. (4-4)] na eq. (4-7), obtemos:

$$\frac{dI_2}{dt} = -\frac{d^2 m_2}{dt^2} = \left(n_c^2 \sigma_1 v_e m_2 - n_c^2 \sigma_2 v_e m_2\right) = n_c^2 v_e m_2 \left(\sigma_1 - \sigma_2\right)$$
(4-8)

Traduzindo o resultado em palavras, no instante em que  $I_1$  atinge o máximo, a derivada de  $I_2$  é positiva se  $\sigma_1 > \sigma_2$  e, portanto, a TL correspondente ao centro 2 ainda não atingiu o máximo de emissão. Consequentemente, o máximo de  $I_2$  ocorrerá a uma temperatura superior que o máximo de  $I_1$ . Naturalmente, se  $\sigma_2 > \sigma_1$ , o máximo de  $I_2$  ocorrerá antes do máximo em  $I_1$ , ou seja, o máximo de emissão do centro com maior seção de choque de captura ocorrerá sempre antes.

Hornyak *et al.* (1992) explicaram a diferença de ~20°C nas temperaturas de máximo de emissão em 380 nm e em 480 nm correspondentes ao pico do quartzo natural que ocorre em 375°C (taxa de aquecimento de 20°C/s) através de um modelo com dois centros de recombinação com razões  $\sigma_1/\sigma_2 = 0.36$ . É interessante mencionar que se a eficiência de detecção relativa entre os centros 1 e 2 for conhecida, a razão  $\sigma_1/\sigma_2$  pode, em princípio, ser determinada através das curvas TL, como realizado por Hornyak *et al.*.

Os espectros de outras amostras naturais ou irradiadas indicam que as armadilhas relacionadas aos picos em temperaturas mais altas alimentam o mesmo centro de recombinação emitindo em 420 nm, ou centros diferentes emitindo em uma região do espectro muito próxima [Figura 4-16]. Na amostra natural MAR01 vemos o pico 3 de TL

bastante proeminente, enquanto na amostra JOZ02 irradiada os picos 2 e 3 são observados com intensidade comparável. Em todos os casos, a luminescência está ocorrendo ao redor de 420 nm.

O pico 1 de TL decai relativamente rápido, sendo dificilmente observado em amostras que foram irradiadas há muito tempo. O espectro de uma amostra G1 irradiada com 10 kGy sugere que os mesmos centros de recombinação, no UV (260 nm) e no visível (420 nm), são alimentados pelas armadilhas relacionadas aos picos 1 e 2 de TL [Figura 4-17]. No entanto, nos espectros da amostra G2 o pico 1 de TL aparece em geral associado à emissão em 380 nm [Figura 4-18(c) e (d)].

O cristal denominado G2 é de particular interesse, pois partes diferentes desse cristal exibem características distintas. Um dos tipos de amostra apresenta sensibilidade muito maior à mesma dose de radiação, com emissão predominante do pico 2 de TL na região de 420 nm [Figura 4-18(a) e (b)], que outro tipo de amostra, sendo a luminescência dos picos 1 e 2 de TL associadas a emissão em 380 nm e 420 nm, respectivamente [Figura 4-18(c) e (d)]. Os dois espectros apresentados na Figura 4-18 em 3D e curvas de nível representam os dois tipos de emissão observados em várias amostras preparadas a partir do cristal G2. A emissão intensa de algumas partes do cristal pode estar associada a uma maior concentração de armadilhas responsáveis pelo pico 2 de TL. Outra hipótese é a de que o defeito responsável pela emissão em 420 nm atua como "ativador" da luminescência, oferecendo uma via radiativa de recombinação que, na ausência ou baixa concentração desses ativadores, ocorreria de forma não radiativa.

O principal efeito da dose de radiação nos espectros é tornar melhor definidas as bandas de emissão mencionadas. Com baixas doses os espectros de emissão apresentam a superposição de múltiplas bandas de emissão. Em alguns casos, uma banda de emissão em ~300 nm pode ser observada, similar a emissão em 260 nm no topázio G1, mas com baixa intensidade. Testamos o efeito de tratamentos térmicos em 400, 500, 600 e 700°C com resfriamento rápido sobre os espectros do topázio G1, mas não observamos alterações significativas, com exceção de um aumento na emissão em 260 nm para um aquecimento de 600°C. Esse estudo foi realizado com 2 amostras para cada temperatura de recozimento.

Por último apresentamos o espectro da amostra JOZ30 irradiada com ~3 MGy, mostrando novamente uma banda de emissão em ~420 nm (Figura 4-19).

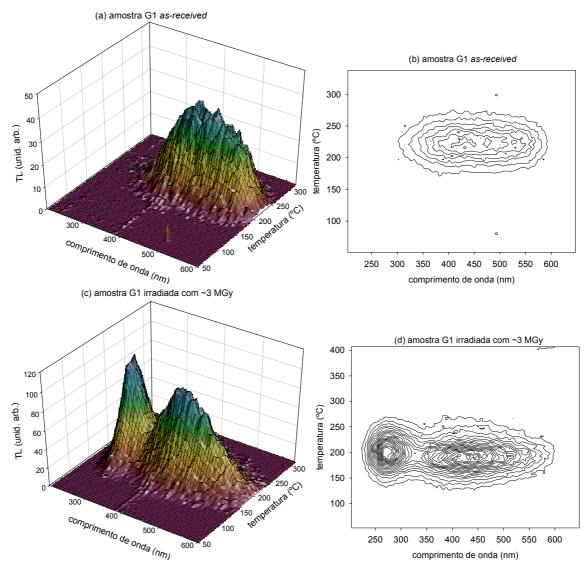


Figura 4-14. Espectros de emissão TL da amostra G1 as-received [(a) e (b)] e irradiada com ~3 MGy [(c) e (d)].

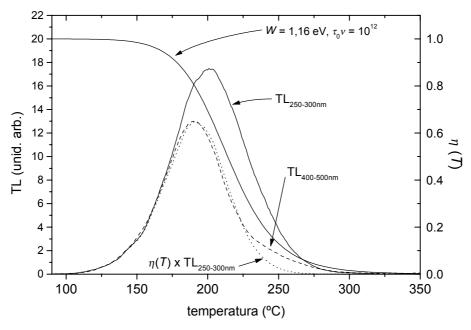


Figura 4-15. Curvas de TL correspondentes aos comprimentos de onda entre 250 e 300 nm (TL<sub>250-300nm</sub>) e entre 400 e 500 nm (TL<sub>400-500nm</sub>) e curva obtida multiplicando a TL<sub>250-300nm</sub> pela eficiência de luminescência  $\eta(T)$  com os parâmetros apresentados na figura. O gráfico mostra que a diferença de temperatura de pico entre a TL em 420 nm e 260 nm pode estar sendo causada pelo efeito de *thermal quenching*.

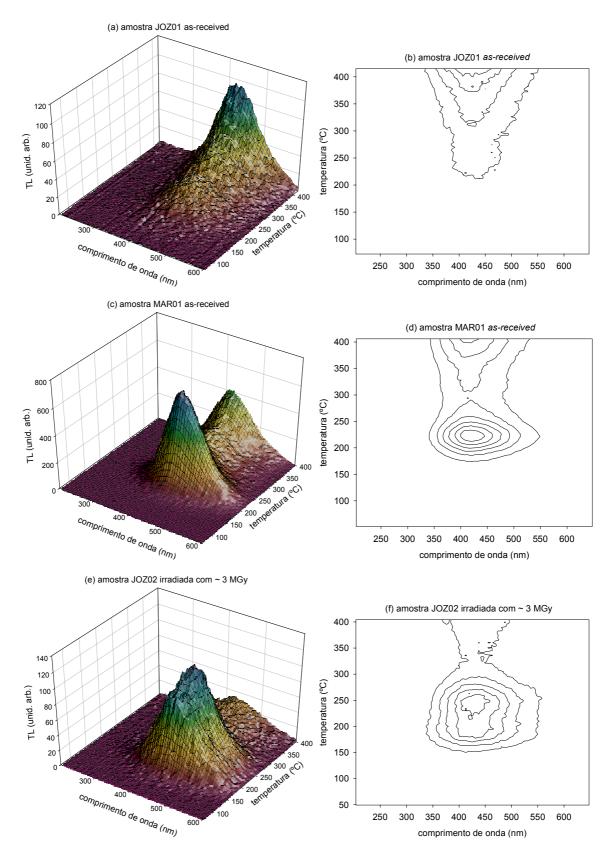


Figura 4-16. Espectros de emissão TL de algumas amostras do topázio.

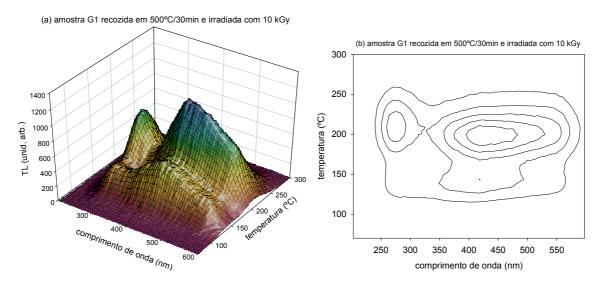


Figura 4-17. Espectros de emissão TL da amostra G1 recozida à 500°C durante 30 min e irradiação  $\gamma$  com 10 kGy.

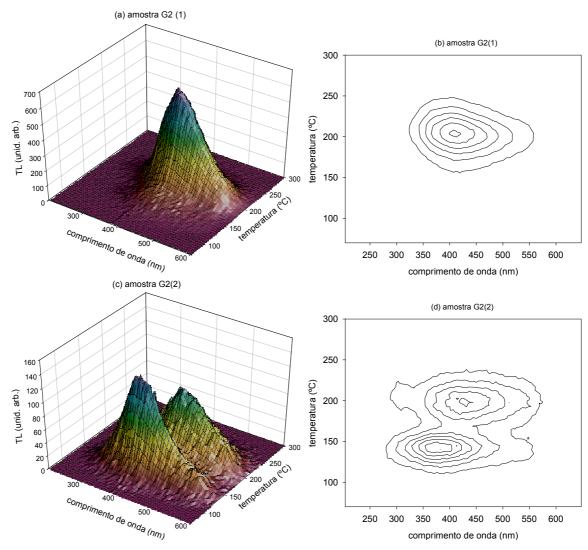


Figura 4-18. Espectros de emissão de duas amostras G2 submetida a tratamento térmico de  $400^{\circ}$ C durante 1 h e irradiação  $\gamma$  com 1 kGy.

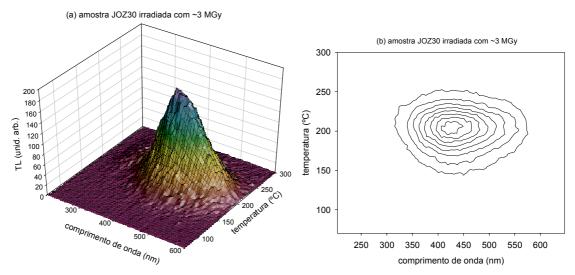


Figura 4-19. Espectros de emissão TL em (a) representação 3D e (b) curvas de nível da amostra JOZ30 irradiada com 3 MGy.

A interpretação das bandas de emissão é bastante difícil, em particular em amostras naturais. A luminescência de um determinado íon depende muito da sua posição no cristal e do efeito do campo cristalino, além do que amostras naturais contém uma grande variedade de defeitos que podem contribuir para a luminescência do material criando espectros complexos. A difículdade em associar bandas de emissão a defeitos específicos pode ser claramente percebida em um trabalho recente de Krbetschek *et al.* (1997), no qual o autor faz uma revisão das principais bandas de luminescência e defeitos propostos para alguns minerais, em especial o quartzo e o feldspato. Apesar do considerável número de estudos sobre a luminescência do quartzo, não há, segundo o autor, correlação clara entre as bandas de emissão observadas e defeitos.

No caso do quartzo (SiO<sub>2</sub>), várias bandas de emissão TL são observadas entre 280 nm e 760 nm e diversos defeitos relacionados a elas são sugeridos, como por exemplo por Rendell et al. (1994). Esses autores atribuem os diferentes espectros das amostras a variações na concentração de impurezas e também aos tratamentos térmicos a que o cristal foi submetido. Duas bandas frequentemente observadas em 380 nm e 470 nm foram atribuídas respectivamente a centros (H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>0</sup> e (AlO<sub>4</sub>)<sup>0</sup> por Yang e McKeever (1990), correspondentes à substituição do Si<sup>4+</sup> por três H<sup>+</sup> ou por um Al<sup>3+</sup> com um buraco capturado. Procuramos manter a nomenclatura original dos defeitos, embora os centros designados por (AlO<sub>4</sub>)<sup>0</sup> por Yang e McKeever no caso do quartzo sejam os mesmos que o AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> mencionados por Petrov (1983) no topázio. Franklin, Prescott e Scholefield (1995) observaram que a emissão relacionada ao (H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>0</sup> varia de 365 nm a 430 nm quando a temperatura dos picos de TL associados cresce de 22°C a 325°C. Os autores também apresentam evidências de thermal quenching associado a esse centro de recombinação. Inúmeros centros de luminescência são atribuídos às bandas de catodoluminescência do quartzo (Stevens Kalceff & Phillips, 1995). Uma banda de emissão em 4,77 eV (260 nm), em especial, foi associada aos centros E'<sub>1</sub> formados por uma vacância de oxigênio, também associada a uma banda de absorção óptica em 6,2 eV (200 nm) (Jones & Embree, 1976).

Em estudos de fotoluminescência do óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Evans e Stapelbroek (1978) observaram uma banda de emissão em 3,82 eV (~320 nm) e a correlacionaram a centros F<sup>+</sup>. Uma banda de emissão bastante intensa em 420 nm também é observada e está associada a centros F, como revisto por Summers (1983). As duas aparecem nos espectros de termoluminescência do óxido de alumínio (Whitley, 2000). S.

W. S. McKeever (comunicação pessoal) chamou a atenção para a similaridade da banda de emissão em 420 nm do óxido de alumínio com a intensa banda de emissão do topázio que aparece na mesma região do espectro. Como poderá ser visto principalmente na seção 4.9, não obtivemos evidências concretas de tal associação. Deve-se ressaltar que ambas as bandas do óxido de alumínio, em 320 nm e em 420 nm, apresentam *thermal quenching* (Whitley, 2000; Akselrod *et al.*, 1998).

Apesar de algumas similaridades na estrutura do quarto (SiO<sub>2</sub>) e do óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com o topázio, em particular a presença de tetraedros SiO<sub>4</sub> e octaedros centrados no Al [AlO<sub>6</sub> no caso do óxido de alumínio e AlO<sub>4</sub>(F,OH)<sub>2</sub> no caso do topázio], é ainda incerto o quanto as associações entre as bandas de emissão e os defeitos podem ser transpostos de um material para outro. Mesmo comparando materiais com a mesma estrutura básica como o quartzo e a ametista (quartzo violeta), a posição das bandas de emissão varia com o material ou com o método de excitação da luminescência (Zhang *et al.*, 1994).

## 4.5. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (OSL)

A caracterização da luminescência opticamente estimulada do topázio é extremamente interessante, complementando a caracterização da TL através do estudo das armadilhas por estimulo óptico. Nas medidas de OSL a luminescência pode ser monitorada em temperatura ambiente, sem o aquecimento do material, fato que tem sido usado para aplicações em datação e em dosimetria. A datação utilizando o feldspato e o quartzo realizada com OSL tem algumas vantagens sobre a TL: monitora-se exclusivamente as armadilhas sensíveis à luz, em princípio as mesmas que são esvaziadas por exposição à luz solar antes do material ser sedimentado, e não há necessidade de aquecer o cristal, o que em geral modifica as propriedades dos defeitos. Em dosimetria, a aplicação da OSL no óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C) permite monitorar a luminescência em temperatura ambiente, contornando assim um dos problemas relacionados a esse material que é o forte *thermal quenching* existente, além de aproveitar a sensibilidade do material à luz (McKeever & Akselrod, 1999).

As medidas de OSL podem ser realizadas com iluminação de intensidade constante (cw-OSL – *constant wave* OSL), pulsada (POSL – *pulsed* OSL) ou aumentada

linearmente (LM-OSL – *linearly modulated* OSL). As medidas de cw-OSL são equivalentes a medidas de decaimento isotérmico da TL: a luminescência é continuamente monitorada enquanto a amostra é iluminada com intensidade constante. Filtros devem ser usados para evitar que a luz de estimulação chegue ao detector e, por isso, o ideal é que a emissão das amostras ocorra em comprimento de onda bastante diferente da luz de estimulação. A técnica de POSL permite discriminar entre a luz de estimulação e a emissão da amostra através da aplicação de pulsos de luz e da monitoração da luminescência no intervalo entre os pulsos. O uso de filtros nesse caso pode ser reduzido, embora para evitar a super-exposição da fotomultiplicadora ainda seja necessário a sua utilização. A iluminação com intensidade linearmente crescente usada nas técnicas de LM-OSL fornece curvas com vários picos, semelhantes a curvas de TL, permitindo estudar armadilhas com seções de choque de fotoionização muito diferentes.

#### 4.5.1. cw-OSL

Medidas de OSL com iluminação constante (cw-OSL) foram realizadas com os módulos de iluminação verde (526Δ30 nm) e infravermelho (875Δ80 nm) do sistema Risø. Não observamos sinal de OSL iluminando as amostras com infravermelho. Usamos então iluminação verde e dois filtros U340 (ver Apêndice C) interpostos entre a amostra e a fotomultiplicadora para bloquear a luz de estimulação. Durante esses estudos as curvas TL foram lidas com os mesmos filtros.

Iniciamos o estudo com a leitura do sinal de OSL de amostras em pó do topázio G1 irradiado na fonte de <sup>60</sup>Co do IPEN com 10 kGy. A amostra foi iluminada com luz verde e a luminescência foi monitorada durante 300 s, resultando na curva apresentada na Figura 4-20. Observa-se um ligeiro crescimento inicial, seguido pelo decaimento do sinal. Chen e McKeever (1997) chamam a atenção para a multiplicidade de comportamentos dos sinais de OSL em virtude da presença de diferentes tipos de armadilhas. O crescimento inicial do sinal está em geral relacionado à presença de armadilhas termicamente instáveis na temperatura em que a leitura da OSL está sendo realizada. Essas armadilhas inicialmente capturam cargas reduzindo a intensidade de OSL, mas a taxa de cargas capturadas e sendo estimuladas nessas armadilhas atinge um equilíbrio. À medida que o sistema se aproxima do equilíbrio as armadilhas instáveis diminuem sua participação no processo de competição pelas cargas liberadas, resultando em um ligeiro

aumento no sinal de OSL. Atingido o equilíbrio, o sinal decai devido ao esvaziamento das armadilhas opticamente ativas.

Sob iluminação constante, a probabilidade f de transição dos elétrons de cada armadilha para a banda de condução é constante [eq. (2-3)]. Portanto, no modelo de primeira ordem, na qual a possibilidade de recaptura de cargas pelas armadilhas não é considerada, cada armadilha contribui com uma componente de decaimento exponencial [eq. (2-66)]. A curva da Figura 4-20 foi então ajustada com a equação do tipo  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$  somada a uma constante aditiva C, fornecendo parâmetros C = 525(10) cps,  $I_0 = 6264(28)$  cps,  $\tau = 78,4(7)$  s. O resultado indica que a maior parte do sinal provém de uma única armadilha opticamente ativa, ainda que o crescimento inicial indique a presença de armadilhas rasas. A constante C representa um sinal de tempo de decaimento muito longo comparado ao tempo da medida de OSL e pode estar relacionado à emissão termicamente estimulada das armadilhas rasas ou à emissão opticamente estimulada de uma armadilha mais profunda com seção de choque de fotoionização menor, ou seja, de decaimento muito lento, praticamente constante no intervalo de tempo estudado e com a intensidade e comprimento de onda da luz usada.

Para acompanhar as alterações nas curvas de TL com a iluminação, realizamos leituras TL de amostras em pó do topázio G1 irradiado com 10 kGy antes e após as iluminação durante diferentes intervalos de tempo. Antes da iluminação, a curva de TL é composta de duas componentes principais (Figura 4-21). Com a iluminação verde, a primeira componente diminui significativamente, indicando que o sinal de OSL nesta amostra provém da recombinação das cargas das armadilhas relacionadas ao pico 1 de TL. Um ligeiro aumento na TL abaixo de ~75°C é observada devido à captura de cargas por armadilhas rasas, confirmando a hipótese levantada para explicar o aumento inicial do sinal de OSL.

Realizando os mesmos experimentos com amostras em pó do topázio G2 irradiado previamente com 10 kGy na fonte de Co-60 do IPEN observamos as mesmas características do topázio G1, como mostrado na Figura 4-22. Pode-se notar que a iluminação verde inicialmente transfere cargas para a armadilha rasa cujo pico de TL aparece em ~50°C (pico 0). Com o esgotamento das cargas da armadilha opticamente ativa, após 300 s de iluminação, a intensidade do pico 0 de TL também decresce.

O esvaziamento das armadilhas relacionadas aos picos 0 e 1 de TL com a iluminação verde pode ser observada nas medidas da amostra G2 realizadas

imediatamente após irradiação com 50 Gy (Figura 4-23). O decaimento do pico 0 provavelmente ocorre simultâneamente por estimulo térmico e óptico.

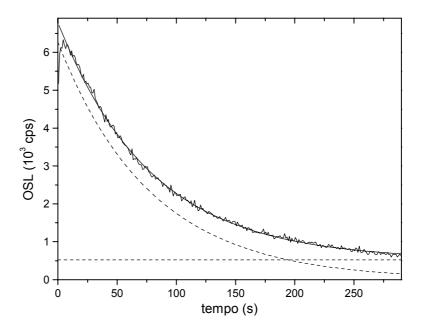


Figura 4-20. Decaimento do sinal de OSL da amostra G1 irradiada com 10 kGy. Com exceção dos primeiros 30 s o decaimento é exponencial.

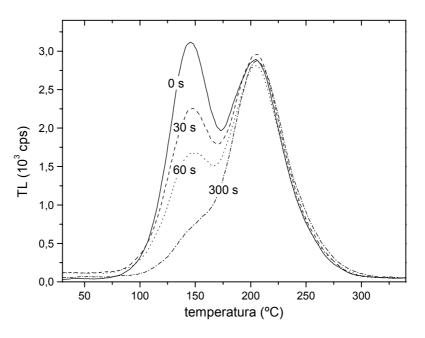


Figura 4-21. Curvas de TL da amostra G1 irradiada com 10 kGy após iluminação com luz verde (526 nm) durante diferentes intervalos de tempo. Leituras TL realizadas com taxa de aquecimento de 1°C/s.

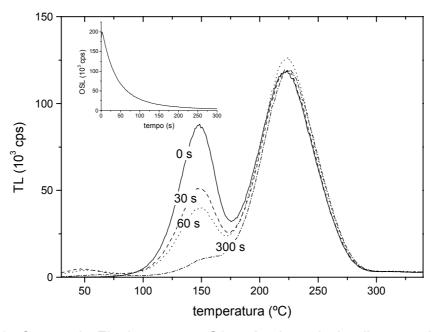


Figura 4-22. Curvas de TL da amostra G2 após dose de irradiação  $\gamma$  de 10 kGy e iluminação com luz verde (526 nm) durante diferentes intervalos de tempo. O gráfico menor apresenta o sinal de OSL em função do tempo de iluminação. Leituras TL realizadas com taxa de aquecimento de 1°C/s.

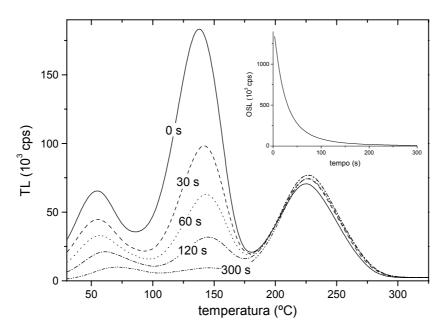


Figura 4-23. Curvas de TL da amostra G2 após irradiação  $\beta$  com 50 Gy e iluminação com luz verde (525 nm) durante diferentes intervalos de tempo. O gráfico menor apresenta o sinal de OSL em função do tempo de iluminação. As medidas foram realizadas imediatamente após a irradiação. Leituras TL realizadas com taxa de aquecimento de 1°C/s. É muito importante observar nessa figura o aumento na intensidade do pico 2, o que evidencia a transferência de cargas das armadilhas mais rasas para armadilhas profundas.

#### 4.5.2. POSL

Para as medidas de luminescência opticamente estimulada com luz pulsada (POSL), utilizamos amostras cristalinas com dimensões da ordem de 0,5 cm × 0,5 cm × 1,0 cm. A iluminação foi realizada com um laser pulsado de comprimento de onda de 532 nm no sistema descrito na seção 3.3.5. As medidas foram realizadas durante 6,125 s. A amostra foi iluminada com o laser pulsado no intervalo entre 0 e 1 s, sendo que a luminescência foi monitorada no intervalo entre os pulsos. No tempo restante medimos o decaimento da luminescência.

A Figura 4-24 apresenta as curvas obtidas com quatro amostras diferentes de topázio. A amostra que apresenta POSL menos intensa são as incolores. As amostras de coloração marrom apresentam maior luminescência e as amostras incolores irradiadas, *i.e.*, que permaneceram incolores inclusive após a irradiação, apresentam sinal de POSL de intensidade intermediária. Em todas as curvas observamos um crescimento inicial ocasionado pelo *build-up* de cargas em um nível metaestável, que pode ser tanto o estado excitado do centro de luminescência como uma armadilha rasa. O sinal atinge então um equilíbrio e decai após o instante t = 1 s quando a iluminação é interrompida.

O decaimento da luminescência após interrupção da iluminação possui múltiplas componentes. Na Figura 4-25 apresentamos um ajuste preliminar do decaimento da amostra G1#6 irradiada com 10 kGy com três componentes exponenciais. Neste ajuste as componentes possuem tempos de decaimento de 12,57(21) ms, 160(7) ms e  $1,13(4)\times10^3$  ms.

A principal contribuição para o sinal de POSL é provavelmente da armadilha relacionada ao pico 1 de TL, como mostram as medidas de OSL realizadas também com iluminação verde (Figura 4-21 a Figura 4-23). Medidas de POSL com uma amostra G2 de tamanho menor, 3 mm × 3 mm × 1 mm, previamente irradiada com 11 kGy e parcialmente colorida após a irradiação, indicaram a participação também de armadilhas mais profundas no processo de OSL. A amostra estudada foi submetida a aquecimentos no sistema Risø até diferentes temperaturas e o sinal de POSL foi lido antes e após os aquecimentos. Na Figura 4-26 pode-se observar que o sinal de POSL praticamente não sofre alteração até temperaturas da ordem de 170°C, mas desaparece após aquecimento à 217°C, o que evidencia a contribuição para a luminescência de armadilhas instáveis nessa região de temperatura.

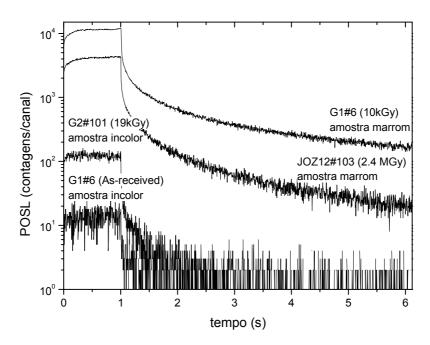


Figura 4-24. POSL de diversas amostras. Elas foram iluminadas com o laser pulsado no intervalo entre 0 e 1 s, após o qual o decaimento da luminescência continuou sendo monitorado.

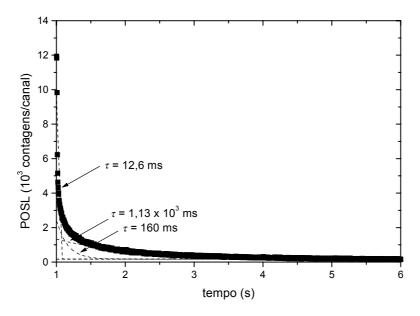


Figura 4-25. Ajuste do decaimento do sinal de POSL da amostra G1#6 irradiada com 10 kGy com três componentes exponenciais mais uma constante. As linhas pontilhadas representam as componentes do ajuste.

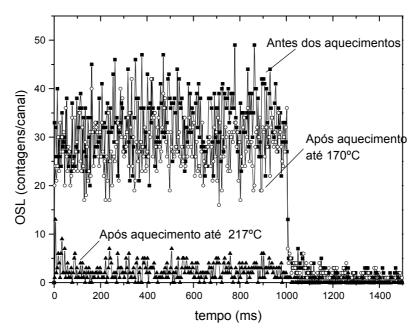


Figura 4-26. POSL da amostra G2, parcialmente colorida após irradiação com 11 kGy, submetida a diferentes aquecimentos. Os aquecimentos mostram que o sinal de POSL nessa amostra é causada principalmente por armadilhas cujas cargas são termicamente estimuladas com temperaturas entre 170°C e 217°C.

### 4.6. THERMAL QUENCHING

O estudo do efeito do *thermal quenching* nas curvas de TL do topázio é de extrema importância. Em primeiro lugar, o *thermal quenching* influencia as curvas de TL, diminuindo a intensidade dos picos que aparecem em temperaturas altas ou provocando distorção nos picos, como exemplificado na seção 2.5. A análise por métodos baseados na forma das curvas TL requer, portanto, a correção dos dados pela função de eficiência da luminescência  $\eta(T)$ , desde que seja possível encontrá-la. Em segundo lugar, o *thermal quenching* está relacionado às características do centro de luminescência podendo auxiliar na interpretação da origem da luminescência no topázio. Em terceiro lugar, a presença de *thermal quenching* resulta na dependência do sinal de TL com a taxa de aquecimento, como ocorre no caso do óxido de alumínio (Akselrod & McKeever, 1999).

#### 4.6.1. O thermal quenching nas amostras de topázio

Estudamos primeiramente o efeito de *thermal quenching* em amostras do topázio G1 irradiadas com 1,5 kGy. A TL das amostras em pó foi lida com diferentes taxas de

aquecimento no sistema Risø, utilizando apenas uma máscara para reduzir a intensidade TL total sem alterar o espectro de emissão. As curvas resultantes (Figura 4-27) confirmam a dependência da intensidade total de TL com a taxa de aquecimento. Os dois picos principais foram ajustados com gaussianas para separar de modo grosseiro a TL total referente a cada pico, representadas no gráfico da Figura 4-28 em função da taxa de aquecimento. Observa-se que a intensidade reduz-se em mais de 30% com o aumento da taxa de aquecimento de 0,1 para 1,0°C/s.

É curioso observar que a redução na TL total ocorre de forma similar para os picos 1 e 2 de TL. Ora, se os centros de luminescência são de fato diferentes para os picos 1 e 2, como discutido na seção 4.4, o esperado seria que o efeito de *thermal quenching* fosse diferenciado para os dois picos. A análise nesse caso é complicada devido aos seguintes fatores. Os centros de luminescência dos picos 1 e 2, se forem diferentes, apresentam emissão em comprimentos de onda muito próximos, o que torna difícil saber o quanto de emissão em comum existe nos dois picos de TL. Em segundo lugar, se o efeito de *thermal quenching* estiver associado a apenas um centro de luminescência, o fato dos picos aparecerem em temperaturas relativamente diferentes implica redução diferenciada da intensidade TL de cada pico. Se assumirmos uma função de eficiência como a mostrada na Figura 2-18, por exemplo, um pico em 150°C sofreria maior redução na TL do que um pico em 100°C. A redução seria igual para os dois picos apenas circunstancialmente. De qualquer forma, se existem centros contribuindo para a luminescência do pico 1 que não estão contribuindo para a luminescência do pico 2, a situação é bem mais complexa e não permite sequer a utilização do método descrito na seção 2.5.2.

Tentamos isolar o pico 2 de TL para estudar o efeito de *thermal quenching* apenas nesse pico, no caso relacionado à emissão em 420 nm. A amostra G2 em pó foi irradiada com 10 Gy na fonte β do sistema Risø. Utilizamos então a propriedade determinada nos estudos de OSL (seção 4.5) de que a luz verde de 526 nm reduz a TL dos picos 0 e 1. A amostra foi então iluminada durante 300 s com luz verde para reduzir a intensidade dos picos 0 e 1 e isolar o pico 2. Após a iluminação, lemos a TL com taxas de aquecimentos diferentes. Antes de cada leitura, repetimos o procedimento de irradiação e iluminação. Tivemos que utilizar dois filtros U340 que transmite em 340 nm para cortar a luz verde de iluminação. O filtro foi mantido durante as leituras de TL, mesmo não havendo iluminação nessa parte do experimento. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 4-29. Na Figura 4-30 colocamos o gráfico da TL total em função da temperatura do pico.

Neste caso a redução foi menor do que a observada na Figura 4-28. De 0,1°C/s para 1,0°C/s a TL reduz-se somente em 20%, enquanto a redução anterior foi de 30%. Como estamos monitorando a TL em 340 nm, é bastante provável que o efeito de *thermal quenching* seja minimizado pelo fato de não estarmos monitorando o centro de luminescência responsável pelo efeito, possivelmente emitindo em 420 nm.

Ainda tentando isolar o pico 2 de TL para o estudo do *thermal quenching*, realizamos leituras TL com diferentes taxas de aquecimento com amostras em pó do topázio JOZ30, previamente irradiado com 2,4 MGy. Como foi irradiada já há muito tempo, o pico 1 decaiu significativamente deixando isolado o pico 2, caracterizado por emissão em 420 nm (Figura 4-19). Utilizamos um filtro 5-58 de 4 mm de espessura (ver Apêndice C) para selecionar apenas a emissão do centro de luminescência de 420 nm. As curvas são mostradas na Figura 4-31 e a TL total contra a temperatura de pico, na Figura 4-32. A redução observada de 0,1°C/s para 1,0°C/s foi de ~30%, e de 0,1°C/s para 10°C/s foi de ~60%.

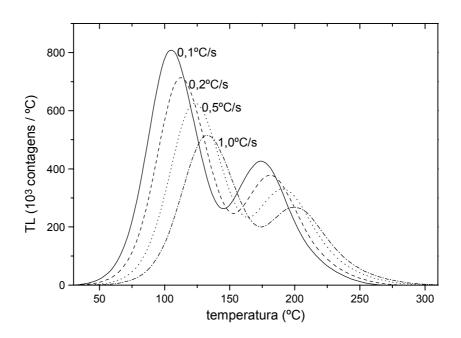


Figura 4-27. Curvas de TL da amostra G1 com diferentes taxas de aquecimento. A amostra foi irradiada com 1,5 kGy.

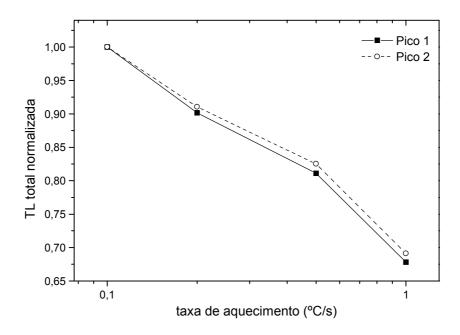


Figura 4-28. Área dos picos de TL da amostra G1 em função da taxa de aquecimento utilizada nas leituras. (A área de cada pico foi separada ajustando uma gaussiana para cada pico.)

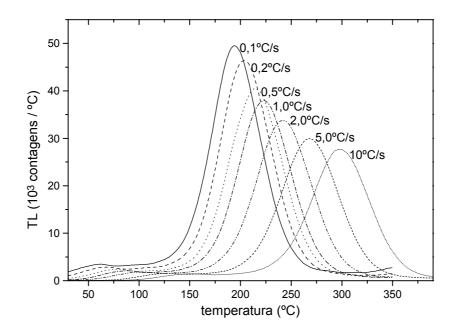


Figura 4-29. Curvas de TL da amostra G2 com diferentes taxas de aquecimento. Antes de cada leitura, a amostra foi irradiada com 10 Gy e iluminada com luz verde (525 nm) durante 300 s para reduzir a intensidade dos picos 0 e 1, isolando o pico 2. Utilizamos dois filtros U340 durante as leituras.

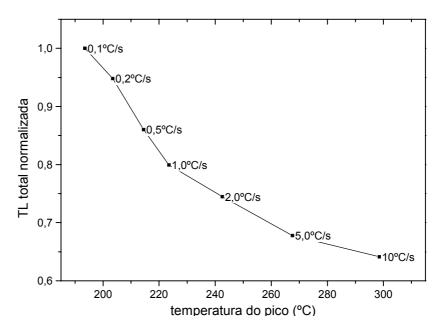


Figura 4-30. TL total normalizada do pico 2 em função da temperatura do pico a partir de curvas de TL lidas com diversas taxas de aquecimento.

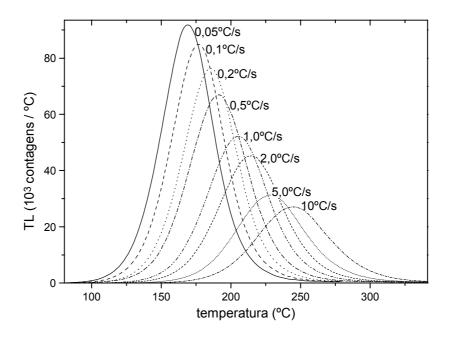


Figura 4-31. Curvas de TL da amostra JOZ30 lidas com diferentes taxas de aquecimento. A amostra foi irradiada comercialmente com alta dose (~2,4 MGy). As leituras foram realizadas interpondo um filtro 5-58 de 4 mm de espessura entre a amostra e a fotomultiplicadora para selecionar a emissão ao redor de 420 nm.

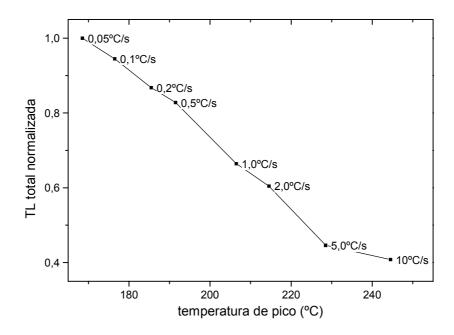


Figura 4-32. TL total normalizada do pico de TL em função da temperatura de emissão máxima para diferentes taxas de aquecimento.

#### 4.6.2. Determinação da função de eficiência de luminescência

Tentamos determinar a função de eficiência  $\eta(T)$  a partir das curvas apresentadas na Figura 4-31 pelo método de Agersnap-Larsen descrito na seção 2.5.2. Obtivemos uma estimativa para os parâmetros W e  $\tau_0 v$  da função de eficiência [eq. (2-5)], mas a análise das curvas corrigidas  $I(T)/\eta(T)$  versus T apresentaram forte distorção na região de altas temperaturas. Acreditamos que a dificuldade em encontrar parâmetros para a eficiência de luminescência a partir das curvas do topázio esteja relacionada a combinação de dois fatores: o forte thermal quenching presente e a existência de outros centros de recombinação radiativos na mesma região do espectro de emissão TL. O primeiro fator causa uma forte redução na intensidade TL na região de temperatura final do pico. Nessa região a emissão de outros centros torna-se predominante e o formalismo apresentado, que assume a existência de apenas um centro de recombinação luminescente, não é mais válido.

Considerando a interpretação acima, assumimos a existência de dois centros de recombinação, dos quais apenas um sofre *thermal quenching*, e definimos uma eficiência efetiva  $\eta_{ef}(T)$  dada por:

$$\eta_{ef}(T) = C + \eta(T)(1 - C)$$
(4-9)

na qual C é a fração de centros de recombinação radiativos com eficiência 1 e (1-C) é a fração de centros radiativos que exibem thermal quenching caracterizado pela função  $\eta(T)$ . Com essa expressão usada no lugar de  $\eta(T)$ , utilizamos o método de Agersnap-Larsen para estimar os parâmetros da função  $\eta(T)$ , a constante A correspondente à intensidade TL total corrigida das curvas [eqs. (2-73)], e o parâmetro adicional C. Os parâmetros encontrados foram: W = 1,198 eV,  $\tau_0 v = 9,73 \times 10^{11} \text{ e } C = 0,10$ , o que indica que 10% da luminescência vêm de centros radiativos que não sofrem thermal quenching. As curvas corrigidas e a eficiência efetiva são mostradas na Figura 4-33. As áreas das curvas de TL antes e após a correção com a função  $\eta_{ef}(T)$  são apresentadas no gráfico da Figura 4-34. Um problema é que a rotina de minimização utilizada não foi capaz de estimar o parâmetro  $A = 4.6 \times 10^6$  contagens, sendo os resultados dependentes do valor inicial escolhido. No entanto, o valor adotado corresponde à área da curva de TL obtida com a menor taxa de aquecimento, para a qual o efeito de thermal quenching é mínimo. Os valores estimados para os parâmetros são portanto uma estimativa razoável para descrever o thermal quenching do material. Os parâmetros são comparáveis aos obtidos na seção 4.4, embora deva-se ter em mente que as curvas de TL foram obtidas em sistemas diferentes, havendo possivelmente uma diferença de temperatura entre os dois, como mencionado na seção 4.1.

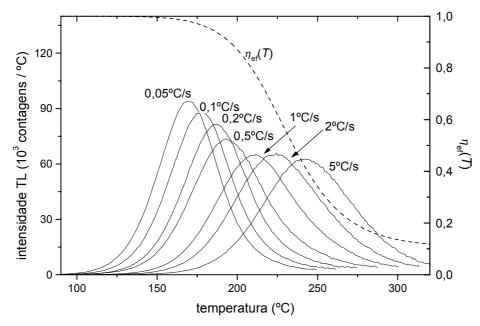


Figura 4-33. Curvas de TL do topázio JOZ30 para diferentes taxas de aquecimento (Figura 4-31) corrigidas pela função de eficiência de luminescência apresentada em linha pontilhada, caracterizada por parâmetros W = 1,198 eV e  $\tau_0 v = 9,73 \times 10^{11}$ .

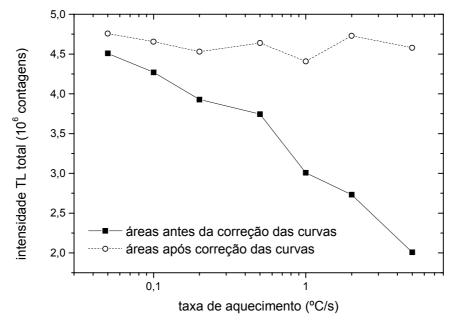


Figura 4-34. Intensidade TL das curvas do topázio JOZ30 antes e após correção com a função de eficiência de luminescência efetiva  $\eta_{ef}(T)$ .

## 4.7. EFEITO DA ILUMINAÇÃO UV

Estudos preliminares indicaram que a iluminação UV do topázio irradiado

promove a redução da intensidade dos picos de TL 1 e 2 de forma mais acentuada do que a do pico 3 (Yukihara e Okuno, 1998b). Apresentamos a seguir um estudo detalhado do efeito da iluminação UV sobre amostras de topázio em diversas condições, *as-received*, irradiadas, recozidas, etc. Os resultados permitiram formular algumas hipóteses sobre a dinâmica de transferência de cargas que está ocorrendo no material durante a iluminação. Utilizamos a lâmpada de mercúrio comum de iluminação que teve o envoltório externo removido, com irradiância de ~430 μW/cm² na posição da amostra. Os estudos foram realizados com amostras de pó em quantidade padrão (~3,84 mg).

O topázio G1 em pó foi separado em quatro cotas diferentes conforme o tratamento a que as amostras foram submetidas, como indicado na Tabela 4-6. Cada cota foi iluminada com a lâmpada de mercúrio e a TL foi registrada em intervalos regulares separando uma pequena quantidade do material para as leituras. Para cada intervalo de tempo de iluminação realizamos de 2 a 4 leituras de TL para obter uma boa estimativa das intensidades médias dos picos e respectivos desvios padrões efetivos dos dados.

Tabela 4-6. Tratamentos aplicados às diferentes cotas de pó do topázio G1.

Cota	Tratamento
Α	As-received
В	Recozido a 400°C por 30 min
С	Irradiado com 50 Gy
D	Recozido a 400°C por 30 min e irradiado com 50 Gy

A iluminação UV da amostra *as-received* reduz a TL do pico 3 em 220°C até um valor residual, no caso dessa amostra equivalente a 23% da intensidade inicial [Figura 4-35(a)], e promove um pequeno crescimento da TL na região de temperatura do pico 1 (~125°C). A diminuição na intensidade do pico ocorre sem deslocamento para temperaturas mais altas. Ao contrário, um pequeno deslocamento para temperaturas menores é observado. Obviamente a concentração de cargas na armadilha relacionada ao pico 3 está sofrendo redução com a iluminação.

A amostra recozida a 400°C durante 30 min naturalmente não apresenta TL sem iluminação UV. Como pode ser visto na Figura 4-35(b), a iluminação produz o aumento principalmente na região do pico 3 de TL, novamente com pequeno aumento na TL da região do pico 1 e possivelmente também do pico 2, este oculto sob o pico 3. O aumento observado pode ser explicado pela transferência de cargas de armadilhas profundas em

temperaturas fora da região de estudo, ou seja, acima de 400°C, para armadilhas rasas, ou então pela indução direta de TL.

A Figura 4-35(c) mostra o efeito da iluminação UV sobre uma amostra irradiada com 50 Gy sem recozimento prévio. A irradiação foi utilizada para aumentar a intensidade dos picos 1 e 2 de TL preservando a intensidade do pico 3 existente na amostra *as-received*. A iluminação UV causa a diminuição geral da TL, novamente sem aparente deslocamento dos picos para temperaturas mais altas. Após longo intervalo de irradiação as curvas de TL dessa amostra e da amostra *as-received* que não recebeu dose adicional [Figura 4-35(a)] são similares.

Estudamos também o efeito da iluminação UV em amostras recozidas a 400°C durante 30 min e irradiadas com 50 Gy [Figura 4-35(d)]. Na curva de TL após a irradiação é possível distinguir claramente os picos 1 e 2, além do pico 3 superposto ao pico 2. A iluminação UV reduz fortemente as intensidades dos picos 1 e 2. Observa-se claramente que o pico 1 não se desloca para temperaturas mais altas com a redução da intensidade. A intensidade do pico 3 mantém-se em um valor residual estável.

No gráfico da Figura 4-36 a intensidade do pico 3 é representada em função do tempo de iluminação da amostra *as-received* e da amostra recozida. A intensidade desse pico aumenta ou diminui, dependendo do caso, mas tende a um mesmo valor residual, atingido após ~7 h de iluminação. Na Figura 4-37 apresentamos as curvas de TL das quatro amostras estudadas após um longo tempo de iluminação (33 h). Como pode-se notar, a intensidade residual é a mesma em todas elas, irradiadas ou não, havendo apenas uma diferença entre as amostras que sofreram recozimento e as que não sofreram.

Testamos também se o valor residual é o mesmo em amostra irradiada com alta dose (1 kGy). Uma amostra *as-received* e uma amostra irradiada com 1 kGy foram iluminadas durante 17 horas. Leituras TL foram realizadas após 8 h de iluminação e após a iluminação total. A Tabela 4-7 apresenta as médias e desvios padrões efetivos da intensidade do pico 3. Os valores foram calculados a partir de 3 curvas de TL para cada amostra. O valor residual atingido após 17 h de iluminação pode ser considerado o mesmo dentro das incertezas, ao redor de 23% do valor do pico 3 da amostra *as-received*.

Os principais resultados dignos de comentários no estudo apresentado são: (a) a diminuição dos picos de TL com iluminação UV ocorre *sem* alteração significativa na posição dos picos; (b) existe um valor residual de intensidade TL, principalmente para o pico 3; e (c) o valor da intensidade residual do pico 3 em amostras submetidas a

tratamentos diferentes é similar.

A primeira observação está relacionada à determinação da cinética dos picos de TL, que será tratada em detalhe na seção 4.10. Adiantamos que a ausência de deslocamento na posição de pico durante a diminuição da intensidade TL, ou seja, durante o esvaziamento das armadilhas correspondentes, é forte indicação de uma cinética de primeira ordem. Mecanismos nos quais existe significativa probabilidade de recaptura das cargas pelas armadilhas implicam a existência de deslocamento dos picos para temperaturas mais altas: à medida que as armadilhas são esvaziadas a probabilidade de recaptura aumenta provocando um atraso na emissão TL, que ocorre portanto a temperaturas mais altas.

A ocorrência de um valor residual na intensidade TL indica duas possibilidades: a existência de indução direta de TL como no modelo de Chen, Hornyak e Mathur (1990), ou a existência de um modelo mais complexo envolvendo múltiplas armadilhas e centros de recombinação, como o modelo de McKeever (1991). Ambos os modelos foram descritos na seção 2.4. No modelo de Chen, Hornyak e Mathur, o valor residual é determinado apenas pelas probabilidades de transições envolvidas, sendo independente da população inicial das armadilhas, enquanto no modelo de McKeever o valor residual é dependente das populações iniciais. No estudo apresentado o valor residual aparentemente não depende se as armadilhas estão inicialmente preenchidas (em amostras irradiadas) ou inicialmente vazias (em amostras recozidas), sugerindo a ocorrência de um mecanismo do tipo descrito por Chen, Hornyak e Mathur.

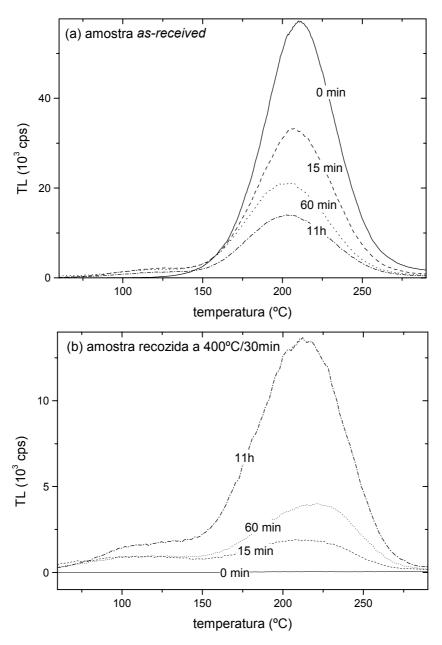


Figura 4-35. Curvas TL de amostras de topázio G1 após diferentes períodos de iluminação UV: (a) amostra as-received e (b) amostra recozida a 400°C durante 30 min.

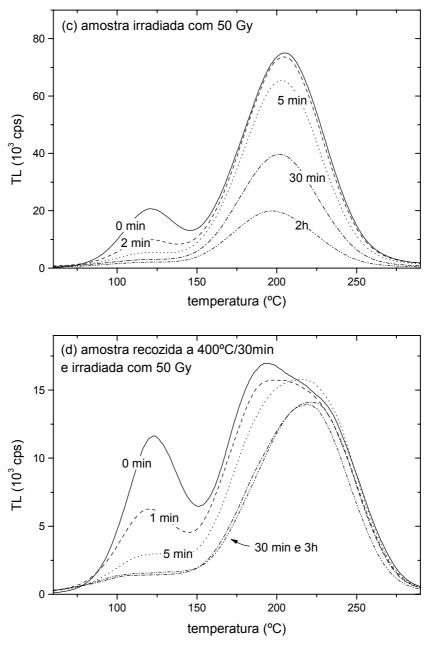


Figura 4-35 (continuação). Curvas TL de amostras de topázio G1 após diferentes períodos de iluminação UV: (c) amostra irradiada com 50 Gy e (d) amostra recozida a 400°C durante 30 min e irradiada com 50 Gy.

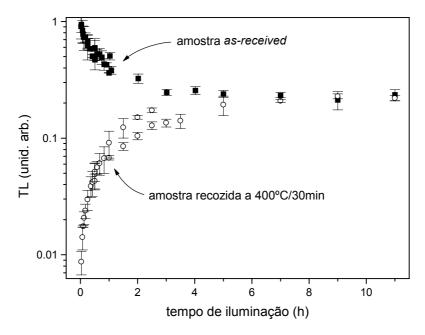


Figura 4-36. Intensidade TL do pico 3 em função do tempo de iluminação UV em amostras do topázio G1 *as-received* ou recozida a 400°C/30min.

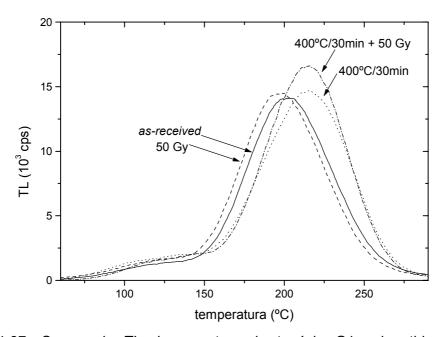


Figura 4-37. Curvas de TL de amostras do topázio G1 submetidas a diversos tratamentos após iluminação UV durante 33h.

Tabela 4-7. Intensidade do pico 3 observado em amostras do topázio G1 iluminadas com UV por 8 h e 17 h relativa a intensidade do pico 3 na amostra *as-received*.

Amostra	Intensidade TL (% da <i>as-received</i> )	Intensidade TL (% da <i>as-received</i> )
	após 8 h de UV	após 17 h de UV
As-received	0,232 ± 0,006	0,232 ± 0,010
Irradiada com 1 kGy	0,260 ± 0,004	$0,209 \pm 0,028$

## 4.8. CORRELAÇÃO ENTRE A COR E O SINAL DE TL E OSL

Uma das questões de interesse já mencionadas é a susceptibilidade dos cristais ao processo de coloração por irradiação gama. Alguns cristais, ou regiões de um mesmo cristal, adquirem cor enquanto outros não adquirem cor com a irradiação. Diferenças na intensidade da cor marrom adquirida também são observadas.

Neste experimento irradiamos pequenas amostras preparadas a partir do topázio denominado G2, de coloração originalmente azul, na forma similar a dos dosímetros TLD-100, com aproximadamente 3 mm × 3 mm × 1 mm. Irradiamos esses cristais e separamos em dois grupos, o dos que adquiriram cor marrom e o dos que permaneceram incolores. A TL de dois cristais, um de cada grupo, é mostrada na Figura 4-38. Nota-se que a amostra marrom apresenta uma termoluminescência muito intensa principalmente na região de 200°C. A diferença em intensidade é grande e não pode ser explicada pela diferença na massa dos dois cristais: o marrom tem 23,4 mg e o incolor tem 15,7 mg.

Três cristais de cada grupo foram também enviados para os Drs. Rodrigo Meléndrez e Thomas M. Piters do *Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora*, no México, para que os espectros da emissão termoluminescente fossem medidos. A termoluminescência dessas amostras apresenta as mesmas características: as amostras de coloração marrom possuem uma TL intensa principalmente na região de 200°C, enquanto as amostras incolores possuem TL pouco intensa (Figura 4-39). O mais interessante, no entanto, são os espectros de emissão. A emissão das amostras marrom (Figura 4-41) é bem definida e centrada em 420 nm, enquanto a emissão das amostras incolores (Figura 4-40) é difusa, pouco definida e estende-se entre 300 e 500 nm.

Baseado nas características levantadas, duas interpretações são possíveis. A concentração de armadilhas que resultam no pico de termoluminescência em ~200°C pode ser muito maior nas amostras marrom do que nas amostras incolores, sendo que a banda de emissão em 420 nm não é bem definida neste último caso devido à baixa intensidade

do sinal. Pode também ser possível que as amostras de cor marrom apresentem uma concentração maior de centros de recombinação emitindo em 420 nm, o que resulta em uma TL mais intensa, principalmente na região de 200°C, e em uma banda de emissão bem definida. As duas possibilidades não são mutamente excludentes.

De qualquer forma existe uma relação entre o desenvolvimento da coloração marrom e a TL das amostras. Na Figura 4-42 apresentamos o resultado de um estudo em que irradiamos com uma dose de 10 Gy os dois tipos de amostras, uma que adquire e uma que não adquire coloração marrom após irradiação com altas doses, e realizamos a leitura TL. A amostra incolor apresenta uma TL muito intensa na região de 60°C (pico 0) e 140°C (pico 1), enquanto na amostra marrom a emissão TL se concentra na região de 220°C (pico 2). Também mostramos as curvas de TL obtidas após irradiação com 10 Gy e iluminação com luz verde (526 nm). A amostra incolor é a que apresenta maior diminuição na intensidade TL, sendo consequentemente a que apresenta maior sinal de OSL quando a medida é realizada imediatamente após a irradiação. Se realizada muito tempo após a irradiação, os picos 0 e 1 já decairam bastante, restando uma concentração de cargas nas armadilhas maior nas amostras de cor marrom. Consequentemente, o sinal de OSL é maior nessas amostras (Figura 4-43).

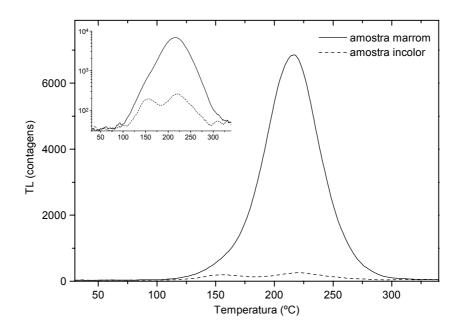


Figura 4-38. TL de duas amostras do topázio G2, uma que adquire cor marrom após irradiação  $\gamma$  com dose de 11 kGy e outra que permanece incolor. Leituras realizadas no Risø com 2 filtros U340 e taxa de aquecimento de 1°C/s. O gráfico menor apresenta as mesmas curvas em escala logarítmica de intensidade TL para realçar a estrutura das curvas de menor intensidade.

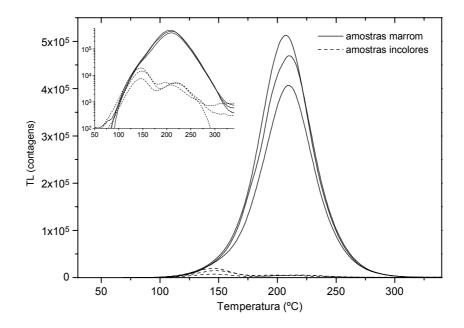


Figura 4-39. TL de amostras do topázio G2 que adquiriram coloração e que permaneceram incolor após irradiação. As leituras foram realizadas na *Universidad de Sonora* com taxa de aquecimento de 1°C/s. O gráfico menor apresenta as mesmas curvas em escala logarítmica de intensidade TL para realçar a estrutura das curvas de menor intensidade.

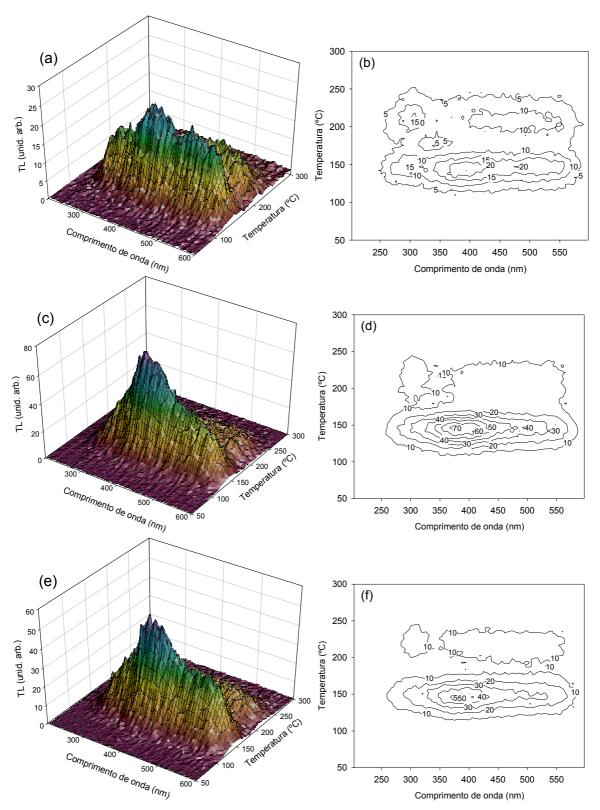


Figura 4-40. Espectros de emissão TL em representação 3D e curvas de nível de amostras do topázio G2 que *não adquirem* coloração marrom após irradiação  $\gamma$  com 11 kGy. As leituras dessas amostras irradiadas foram realizadas com taxa aquecimento de 1°C/s.

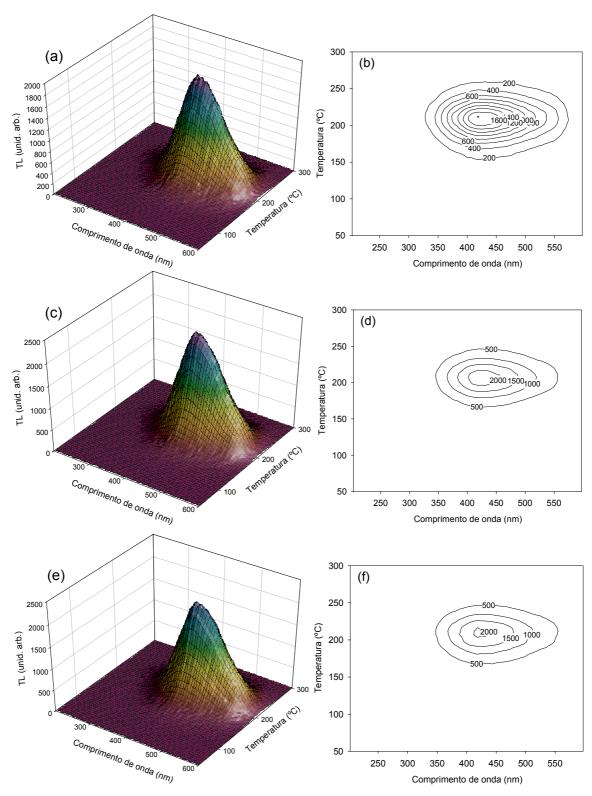


Figura 4-41. Idem anterior, mas as amostras destes gráficos *adquirem* cor marrom após irradiação  $\gamma$  com 11 kGy.

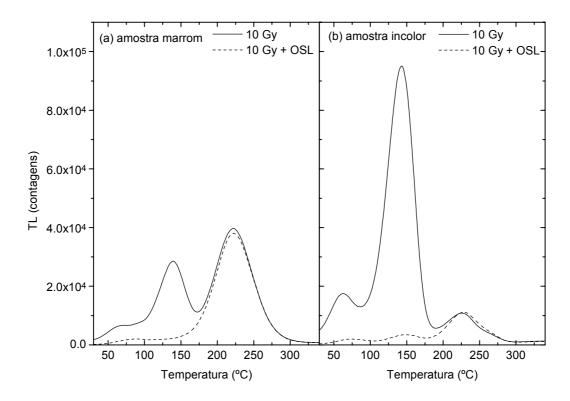


Figura 4-42. (a) TL de uma amostra G2 que adquire coloração marrom após irradiação com alta dose, da ordem de kGy, e (b) TL de outra amostra G2 que permanece incolor após a irradiação. Neste experimento utilizamos dose relativamente baixa. A linha cheia representa a TL obtida após irradiação com dose de 10 Gy e a linha pontilhada a TL após irradiação e iluminação com luz verde (525 nm) durante leitura de OSL.

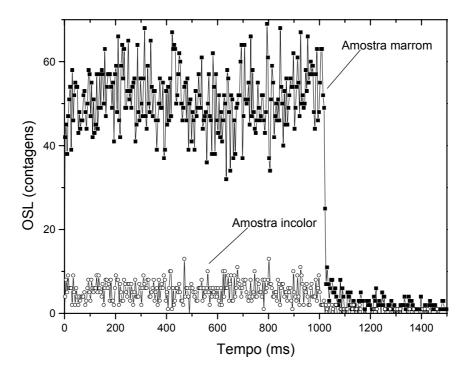


Figura 4-43. Comparação entre o sinal de POSL de dois monocristais G2 irradiados com 11 kGy, um dos quais adquiriu coloração marrom após a irradiação.

# 4.9. TENTATIVAS DE DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE DECAIMENTO DA LUMINESCÊNCIA

A semelhança notada por S. W. S. McKeever (comunicação pessoal) entre as bandas de emissão em 420 nm no topázio e no óxido de alumínio, esta atribuída a um centro do tipo F, motivou a realização de experimentos mais específicos para caracterizar os centros de luminescência no topázio. Nesse sentido tentamos determinar o tempo de decaimento da luminescência em 420 nm do topázio.

Resultados preliminares de POSL com excitação de um laser de 532 nm apresentados na seção 4.5.2 mostraram a existência de diversas componentes no decaimento do sinal. Tentamos montar um arranjo para caracterizar melhor esse tempo de decaimento usando excitação no UV. Como mencionado anteriormente na seção 3.3.6, três arranjos experimentais foram testados, mas apenas com o último conseguimos medir algum sinal. A seguir apresentamos os resultados deste experimento.

Apenas relembrando o que foi descrito, no arranjo experimental definitivo, a luz de excitação é basicamente a luz de uma lâmpada de deutério modulada por um *chopper* e filtrada para selecionar o comprimento de onda de 300 nm. Nesse experimento a frequência de modulação do chopper foi de aproximadamente 1 Hz. A luminescência observada foi muito fraca no caso do topázio, sendo necessário acumular o sinal da fotomultiplicadora no multicanal durante milhares de períodos. O resultado desse experimento utilizando uma amostra de óxido de alumínio irradiada com alta dose é mostrado na Figura 4-44. O gráfico desta figura apresenta o número de contagens por canal em função do canal, já convertido para o tempo equivalente em milissegundos. A célula fotoelétrica utilizada para disparar o multicanal foi colocada numa posição tal que o disparo é realizado dezenas de milissegundos antes da luz de excitação atingir a amostra. No espectro mostrado, a luz de excitação está atingindo a amostra entre aproximadamente 50 e 100 ms. Nesse intervalo o número de contagens é grande devido à luminescência do material e à parte da luz de excitação que, mesmo com todos os filtros, ainda assim atinge a fotomultiplicadora. Após aproximadamente 100 ms a luz não mais atinge a amostra e o sinal decai como é esperado.

O decaimento da luminescência do óxido de alumínio, material usado pela seu sinal intenso para testar o equipamento, é mostrado na Figura 4-44. A curva foi ajustada na região de t > 130 ms com duas exponenciais e uma constante aditiva conforme a

expressão:

$$I_{OSL} = I_0 + A_1 \exp(-\frac{t - t_0}{\tau_1}) + A_2 \exp(-\frac{t - t_0}{\tau_2}).$$
 (4-10)

O valor de 130 ms, indicado na Figura 4-44 por uma seta, foi escolhido para garantir que estamos ajustando apenas o decaimento da luminescência do material e não os pontos para os quais pode ainda estar havendo iluminação da amostra. A curva ajustada e as componentes individuais são mostradas na Figura 4-45(a) e os parâmetros ajustados foram colocados na primeira coluna da Tabela 4-8. O ajuste superposto ao espectro completo do multicanal, Figura 4-45(b), mostra que o decaimento para t > 100 ms já é praticamente apenas luminescência do óxido do alumínio. Repetimos então o ajuste utilizando todos os pontos para t > 100 ms e obtivemos os valores da segunda coluna da Tabela 4-8. Nos dois casos o decaimento da luminescência possui uma componente rápida com tempo de decaimento próximo ao valor mencionado pela literatura, ao redor de 35 ms (Akselrod *et al.*, 1998), além de uma componente adicional mais lenta.

Realizamos o experimento com duas amostras de topázio, G1 e JOZ30, na forma de monocristais com dimensões de aproximadamente  $0.5~\rm cm \times 0.5~\rm cm \times 1~\rm cm$ . As duas amostras foram irradiadas durante 1 min com um feixe de elétrons de  $1.75~\rm MeV$  e corrente de  $0.8~\mu A$  no acelerador Van de Graaff. A amostra G1 adquiriu coloração marrom escura e a amostra JOZ30 adquiriu cor marrom clara após a irradiação.

No caso do topázio tivemos que acumular um número de registros bastante grande. No espectro do multicanal do topázio G1, Figura 4-46, é possível verificar que os canais correspondentes ao período de iluminação da amostra atingiram o valor máximo de 32k ( $32\times1024$ ) contagens por canal. Apesar disso, o sinal da luminescência a partir de t > 130 ms, em detalhe na Figura 4-47, é bastante fraco. Esse decaimento foi descrito por duas componentes com tempos de decaimento de 24 e 173 ms (Tabela 4-8).

O sinal da amostra JOZ30 (Figura 4-48) é ainda mais fraco. O espectro dessa amostra logo após a irradiação é composto de uma componente de fosforescência muito intensa, constante durante o tempo do experimento, da ordem de  $6\times10^3$  cps. A amostra foi então aquecida a  $80^{\circ}$ C primeiramente durante 10 min, o que reduziu esse valor para  $3\times10^3$  cps. Novo aquecimento a  $80^{\circ}$ C durante 30 min reduziu a intensidade da fosforescência para  $10^3$  cps. Esse sinal de fosforescência é ainda bastante superior ao sinal

de *background* da fotomultiplicadora no escuro, de apenas 8 cps, e provavelmente se origina da estimulação térmica à temperatura ambiente das cargas da armadilha relacionada ao pico 1 de TL. O tempo de decaimento da luminescência, ajustada assumindo apenas uma componente, é de 103 ms (Tabela 4-8).

Comparando o sinal das amostras G1 e JOZ30, vemos que a temperatura ambiente e sob iluminação UV, a amostra G1 tem uma luminescência opticamente estimulada mais intensa, enquanto a amostra JOZ30 tem uma fosforescência, ou luminescência termicamente estimulada, mais intensa. Esses resultados novamente evidenciam a diferença na distribuição de cargas entre as armadilhas relacionadas aos picos 1 e 2 de TL. Vimos na seção 4.8 que nas amostras de coloração marrom, as cargas concentram-se na armadilha profunda relacionada ao pico 2, enquanto nas amostras com coloração menos intensa, as cargas se concentram nas armadilhas relacionadas ao pico 1.

Apesar de pouco conclusivos, os resultados apresentados ilustram as dificuldades encontradas para medir o tempo de decaimento da luminescência do topázio, em parte introduzida pela presença de armadilhas rasas que contribuem para um sinal de TL significativo superposto ao sinal fraco de luminescência opticamente estimulada.

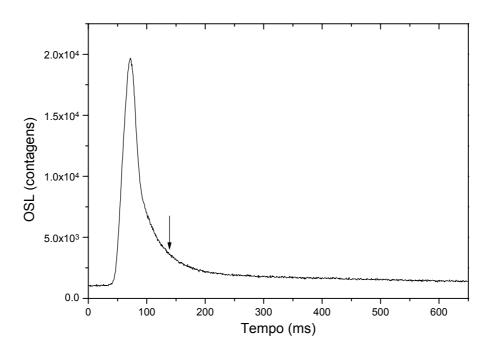


Figura 4-44. Resultado do experimento para a medida do tempo de decaimento da luminescência do  $Al_2O_3$ . A seta indica o instante a partir do qual consideramos que o sinal consiste puramente da luminescência da amostra. Ver outros detalhes no texto.

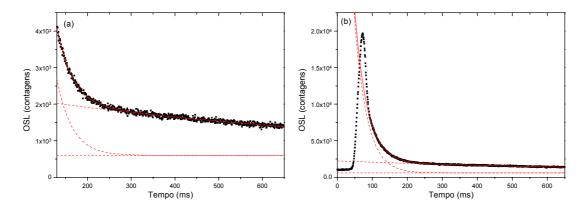


Figura 4-45. (a) Decaimento da luminescência do  $Al_2O_3$  ajustado com duas exponenciais decrescentes e uma constante aditiva. O gráfico (a) mostra apenas os pontos utilizados no ajuste (t > 130 ms) e o gráfico (b) mostra o ajuste com todos os pontos do espectro do multicanal. A linha vermelha cheia representa a curva ajustada e as linhas pontilhadas, as três componentes do ajuste. Ver comentários no texto.

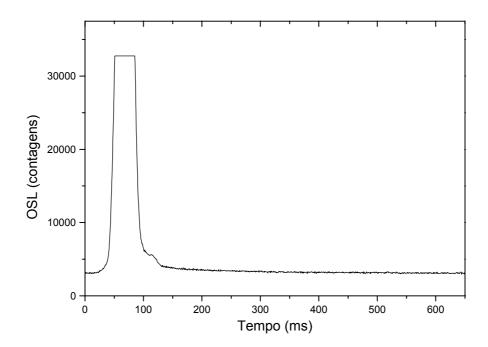


Figura 4-46. Espectro do multicanal do experimento para a medida do tempo de decaimento da luminescência do topázio G1 irradiado no Van de Graaff com dose de saturação.

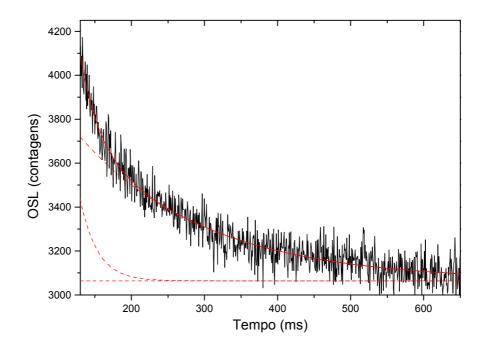


Figura 4-47. Decaimento da luminescência do topázio G1 irradiado no Van de Graaff com dose de saturação.

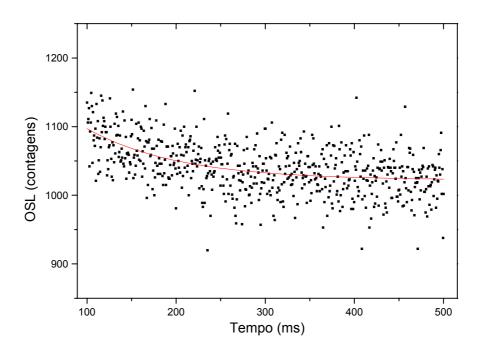


Figura 4-48. Decaimento da luminescência do topázio JOZ30 irradiado no Van de Graaff com dose de saturação e aquecido à 80°C durante 30 min.

Tabela 4-8. Resultado do ajuste dos decaimentos da luminescência do óxido de alumínio e do topázio. No caso do óxido de alumínio, realizamos um ajuste utilizando os pontos para t > 130 ms e para t > 100 ms.

	$Al_2O_3$ ,	$Al_2O_3$ ,	Topázio G1	Topázio JOZ30
	<i>t</i> > 130 ms	t > 100  ms		•
t <sub>0</sub> (ms)	130	100	130	100
I <sub>0</sub> (u.a.)	$6 (2) \times 10^{2}$	$7,4 (14) \times 10^2$	$3,064 (11) \times 10^3$	$1,022(3)\times10^3$
A₁ (u.a.)	$2,089(18)\times10^3$	$4,862 (19) \times 10^3$	$3,70 (36) \times 10^{2}$	75 (5)
$\tau_1$ (ms)	35,1 (6)	34,8 (3)	24 (4)	103 (19)
$A_2$ (u.a.)	$1,42 (20) \times 10^3$	$1,35 (13) \times 10^3$	$6,6 (3) \times 10^3$	
$\tau_2$ (ms)	880 (200)	760 (130)	173 (15)	

## 4.10. Análise das curvas de TL

A análise da termoluminescência, entendida como a determinação da multiplicidade de processos e dos modelos dos processos que produzem TL, engloba todos os aspectos já discutidos nas seções anteriores. O objetivo desta seção é mais especificamente estimar os parâmetros dos modelos através de diferentes métodos, como por exemplo o método da subida inicial e o método das várias taxas de aquecimento, e posteriormente comparar e discutir os resultados em termos dos modelos usados, destacando as dificuldades inerentes aos modelos e métodos.

Um dos aspectos essenciais a ser discutido, no que diz respeito ao modelo de TL, é a questão da ordem da cinética. Em muitas situações o modelo de primeira ordem [eq. (2-27) ou eq. (2-30)] é uma descrição satisfatória do sistema e, nesses casos, cada pico de TL é determinado por apenas 2 parâmetros, a energia de ativação E e o fator de frequência s, uma vez que a ocupação inicial das armadilhas  $n_0$  é apenas um fator multiplicativo. Em termos dos modelos de TL apresentados na seção 2.2, o comportamento de primeira ordem é observado em sistemas nos quais a probabilidade de recaptura dos portadores de carga pelas armadilhas pode ser considerada desprezável. Se não for esse o caso, o sistema é descrito por um conjunto de equações diferenciais envolvendo as concentrações de portadores de carga nos diversos defeitos e as probabilidades de transição, aumentando significativamente o número de parâmetros necessários para reproduzir um dado pico de TL.

Para um sistema de apenas dois níveis (uma armadilha e um centro de recombinação) em *quasi-equilibrium*, os parâmetros são a energia de ativação E, o fator de frequência s, a população inicial da armadilha  $n_0$  e a razão entre as seções de choque de

captura eletrônica, como descrito anteriormente no modelo generalizado (seção 2.2.2). Discutimos na seção 2.2.3 que casos particulares podem resultar em um comportamento de segunda ordem, reduzindo para três o número de parâmetros necessários, quais sejam, a energia de ativação E, o fator de frequência e a concentração inicial de portadores de carga nas armadilhas  $n_0$ . Na realidade apenas dois parâmetros são necessários para descrever a curva TL, E e o fator ( $n_0 s/N$ ), o que permite determinar a energia de ativação, mas não o fator de frequência.

No caso mais geral, quando o pico de TL não pode ser descrito por uma equação de primeira ou segunda ordem, mas apenas por um modelo generalizado envolvendo um número maior de parâmetros, a questão da degenerescência deve ser levantada: combinações diferentes de parâmetros podem resultar essencialmente na mesma curva de TL, o que torna inviável ou extremamente difícil estimar os parâmetros a partir de uma dada curva TL experimental. Pode-se tentar caracterizar esses picos de TL por uma cinética de ordem geral b e encontrar os parâmetros E e s da eq. (2-38), mas esse enfoque é puramente empírico. A correspondência entre a descrição generalizada e o modelo de cinética de ordem geral foi estudado por Sunta e colegas (Sunta et al., 1997) e a conclusão foi de que o fator de freqüência s e a ordem de cinética b variam com a ocupação inicial das armadilhas.

Outra questão que deve ser levantada diz respeito ao princípio de superposição dos processos. Ao assumir que a curva de TL de um dado material pode ser descrito por uma superposição de processos está implicitamente aceita a não interatividade das armadilhas, o que é justificável apenas no caso de processos de primeira ordem. Se existe captura significativa de elétrons da banda de condução pelas armadilhas, existe interação entre os processos e o princípio da superposição não é mais válido.

Outras complicações para a análise das curvas TL podem ser a existência de múltiplos centros de recombinação, possivelmente caracterizados por diferentes eficiências de luminescência, a existência de transições localizadas e a ocorrência de liberação simultânea de elétrons e buracos. As curvas de TL podem também ser distorcidas em sistemas que não estão em *quasi-equilibrium* ou que apresentam *thermal quenching*. Uma discussão abrangente dos diferentes métodos de análise e dificuldades pode ser encontrada no Capítulo 3 de Chen e McKeever (1997).

Além disso, é importante salientar que a maior parte dos métodos usualmente utilizados pressupõem que cada pico de TL está associado a um único mecanismo de

emissão com energia bem definida. Além do mais, como os sistemas de leitura monitoram a temperatura da prancheta, e não da amostra, diferenças de temperatura entre o sistema de aquecimento e a amostra podem resultar em picos deslocados, o que altera sistematicamente os resultados das análises. Alguns autores têm chamado a atenção para a dificuldade de contornar esse problema, mesmo utilizando taxas de aquecimento lentas (Townsend *et al.*, 1997). Gradientes de temperatura dentro da amostra também devem ser evitados. Por esse motivo usamos uma quantidade pequena de amostras em pó em todas as leituras TL realizadas para as análises.

Tendo em mente as dificuldades mencionadas, a seguir apresentamos e discutimos os resultados de diversas análises da TL do topázio.

# 4.10.1. Separação e caracterização dos picos pelo método $T_m - T_{stop}$

O método  $T_m - T_{stop}$  foi aplicado à amostra G1 as-received e à amostra G1 recozida em 400°C por 1h e irradiada com 12 Gy com o objetivo de estimar o número de processos que compõem a curva TL de amostras naturais e irradiadas e a cinética de cada processo.

Para cada amostra o seguinte procedimento foi realizado. Uma quantidade de pó foi colocada no sistema leitor e aquecida a uma taxa de 1°C/s até a temperatura máxima  $T_{stop}$ . Atingida essa temperatura, o aquecimento foi desligado para que a amostra retornasse à temperatura ambiente. Em seguida realizamos a leitura completa da curva de termoluminescência residual, também com taxa de aquecimento de 1°C/s, e anotamos a posição  $T_m$  do primeiro máximo de emissão ocorrido durante o aquecimento. Repetimos esse processo diversas vezes com amostras "frescas", cada vez aumentando um pouco o valor de  $T_{stop}$ . Lembramos que para o caso de uma curva TL composta de vários picos de primeira ordem, espera-se que o gráfico  $T_m - T_{stop}$  apresente a forma de uma escada: como as posições dos picos não variam com as populações iniciais,  $T_m$  permanece constante até que a emissão do primeiro pico seja pequena; nesse ponto observa-se um salto de  $T_m$  para um valor mais alto, correspondente à posição do segundo pico. Para picos de segunda ordem ou ordem intermediária, o valor  $T_m$  aumenta gradativamente à medida que a população inicial da armadilha é reduzida.

Usando 13 leituras da TL residual da amostra *as-received* obtidas após aplicação de pré-aquecimentos entre 160 e 280°C, determinamos o perfil  $T_m - T_{stop}$  do pico 3. O

resultado mostra o deslocamento do pico para temperaturas maiores com o aumento de  $T_{stop}$ , o que pode ser verificado tanto na Figura 4-49(a) como no perfil  $T_m - T_{stop}$  da Figura 4-49(b). Tal deslocamento indica, à princípio, uma cinética de ordem diferente de 1, como havíamos observado anteriormente (Yukihara & Okuno, 1998a).

No caso da amostra irradiada, construímos o perfil  $T_m - T_{stop}$  com as informações de 56 leituras da TL residual após pré-aquecimentos entre 80 e 260°C. Os dois picos principais se deslocam com o aumento de  $T_{stop}$  [Figura 4-50(a)] e, consequentemente, o perfil  $T_m - T_{stop}$  [Figura 4-50(b)] é novamente diferente do esperado para uma superposição de picos de primeira ordem. O segundo pico, em particular, apresenta uma mudança na tendência de aumento ao redor de 220°C, indicando a presença de ao menos dois mecanismos de emissão. Possivelmente trata-se do pico 3 superposto ao pico 2, mas com menor intensidade.

Os resultados apresentados sugerem a presença de três processos diferentes com cinética de ordem diferente de 1. Entretanto, observou-se na seção 4.2.1 que a posição dos picos 1 e 2 é relativamente constante com a dose de radiação, ou seja, com a população inicial das armadilhas, sugerindo uma cinética de primeira ordem em contraposição aos resultados do presente estudo. No estudo do efeito da iluminação UV (seção 4.7) também foi observada a invariância na posição dos picos tanto durante o esvaziamento como durante o preenchimento das armadilhas com iluminação UV.

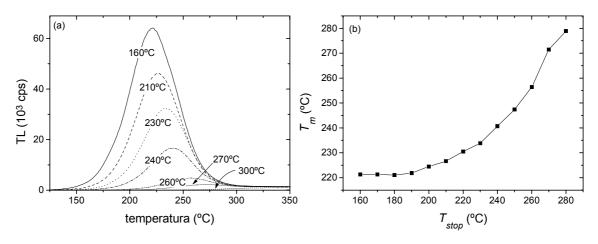


Figura 4-49. (a) Curvas TL da amostra G1 *as-received* após aplicação dos préaquecimentos até as temperaturas  $T_{stop}$  indicadas e (b) perfil  $T_m - T_{stop}$ .

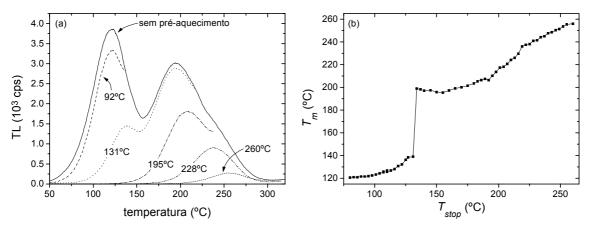


Figura 4-50. (a) Curvas TL da amostra G1 irradiada com 12 Gy após aplicação dos préaquecimento até as temperaturas  $T_{stop}$  indicadas e (b) perfil  $T_m - T_{stop}$ .

4.10.2. Determinação das energias de ativação pelo método da subida inicial

O método da subida inicial foi aplicado em combinação ao método  $T_m - T_{stop}$  com o objetivo de estimar as energias de ativação E dos picos que compõem as curvas de TL. As amostras foram pré-aquecidas linearmente com taxa de 1°C/s até temperaturas finais  $T_{stop}$  crescentes, sendo a curva TL residual lida em seguida como no método  $T_m$  -  $T_{stop}$ . O método da subida inicial foi então aplicado às curvas TL residuais. Espera-se que regiões do gráfico  $E - T_{stop}$  em que E é aproximadamente constante indiquem a energia de ativação da armadilha correspondente.

O método descrito foi inicialmente aplicado à amostra G1 *as-received*. As curvas de TL residuais são mostradas na Figura 4-49(a). O método da subida inicial foi aplicado até uma temperatura inferior à temperatura crítica  $T_c$  correspondente a 10% do máximo de TL. Todos os pontos do gráfico  $\ln(I)$  *versus* 1/T foram considerados com o mesmo erro e a incerteza final na energia de ativação E ajustada foi estimada impondo que o chiquadrado reduzido seja 1. O gráfico de E *versus*  $T_{stop}$  é apresentado na Figura 4-51(a). Para  $T_{stop}$  = 220°C e 250°C o valor de E é uma média ponderada da energia de ativação calculada para 5 curvas de emissão obtidas nas mesmas condições. Nos outros casos, E foi calculado a partir de uma única curva TL. A energia de ativação é praticamente constante e sua média ponderada, considerando todos os pontos, é  $(1,324 \pm 0,006)$  eV.

O método foi também aplicado à amostra G1 recozida a 400°C por 1h e irradiada com 12 Gy. Devido a superposição dos picos, optamos por empregar o método da subida

inicial à região aproximadamente linear do gráfico gráfico de  $\ln(I)$  versus 1/T, ao invés da região com intensidade inferior a 10% do máximo de emissão. Todos os pontos foram considerados com o mesmo erro e a incerteza na energia de ativação E ajustada foi estimada impondo novamente que o chi-quadrado reduzido seja 1. Os valores determinados foram colocados em um gráfico em função da temperatura final do préaquecimento  $T_{stop}$  [Figura 4-51(b)]. As energias de ativação relacionadas ao primeiro e ao segundo pico, respectivamente de 0,93 eV e 1,25 eV, estão bem discriminadas, mas não é possível separar as energias dos dois possíveis processos relacionados aos picos 2 e 3.

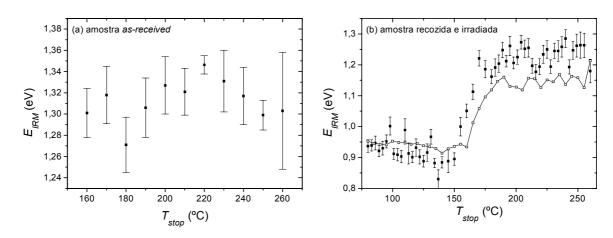


Figura 4-51. Valores E -  $T_{stop}$ , combinação do método  $T_m$  -  $T_{stop}$  com o *initial rise method*, para (a) a amostra *as-received* e (b) a amostra recozida a 400°C durante 1h e irradiada com 12 Gy.

# 4.10.3. Método das Várias Taxas de Aquecimento

A principal vantagem do método das várias taxas de aquecimento é que apenas as propriedades relacionadas ao máximo do pico precisam ser medidas, o que elimina as dificuldades causadas por picos adjacentes. Naturalmente esse enfoque é limitado se a superposição influir na posição dos picos. Outra vantagem é que o método representa uma boa aproximação para qualquer cinética do processo ou mesmo quando a condição de *quasi-equilibrium* não é válida.

Usamos o método para estimar as energias e fatores de frequência do pico 3 em amostras *as-received*. Curvas de TL lidas em diferentes ocasiões com várias taxas de aquecimento (ex. Figura 4-52) forneceram os valores de máximo de pico  $T_m$  para cada taxa de aquecimento  $\beta$  (Tabela 4-9). Em geral de 3 a 6 leituras foram feitas para cada

taxa, o que permitiu estimar o desvio padrão do valor médio de  $T_m$ . Realizamos então um ajuste por mínimos quadrados dos pontos do gráfico  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus  $1/T_m$  para determinar o coeficiente angular E/k, no qual E é a energia de ativação e k a constante de Boltzmann, e o coeficiente linear  $\ln(sk/E)$ , no qual E é o fator de freqüência. Os valores encontrados são apresentados na Figura 4-53. Como se pode verificar, as energias de ativação são muito superiores às estimadas pelo método da subida inicial. O fator de freqüência alto é um reflexo do valor da energia.

O mesmo estudo foi realizado com as amostras G1 recozidas a 400°C e irradiadas com 10 kGy. As curvas de TL obtidas são mostradas na Figura 4-54 e as posições dos picos em função da taxa de aquecimento na Tabela 4-10. Os valores de energia de ativação e fator de freqüência encontrados estão na Figura 4-55. Verifica-se novamente valores superestimados da energia de ativação, principalmente no caso do pico 2, o que novamente reflete-se no fator de freqüência.

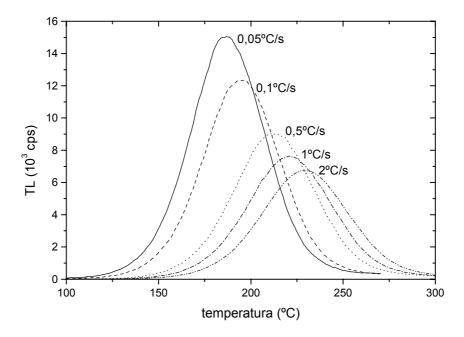


Figura 4-52. Curvas de TL da amostra G1 *as-received* lidas com várias taxas de aquecimento. As curvas foram obtidas em 03/12/1999.

Tabela 4-9. Posições do pico 3 da amostra G1 *as-received* em função da taxa de aquecimento  $\beta$  para dois conjuntos de dados.

01/0	01/04/1998		03/12/1999	
β (°C/s)	T <sub>m</sub> (°C)	β (°C/s)	T <sub>m</sub> (°C)	
		0,05	186,87 ± 0,06	
0,10	$189,2 \pm 0,3$	0,1	$194,7 \pm 0,3$	
0,52	$204,95 \pm 0,25$	0,5	$212.6 \pm 0.3$	
1,0	$214,7 \pm 0,7$	1,0	220,84 ± 0,16	
1,7	$219,7 \pm 0,3$	2,0	$229,2 \pm 0,4$	
5,1	231,9 ± 1,0			

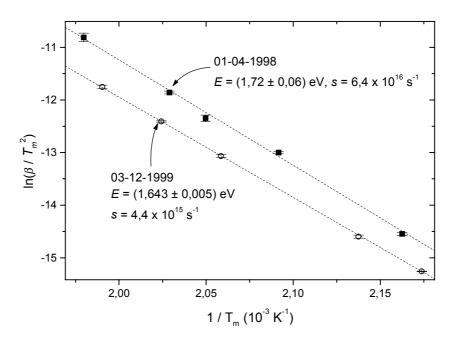


Figura 4-53. Método das várias taxas de aquecimento aplicado à amostra G1 asreceived (pico 3).

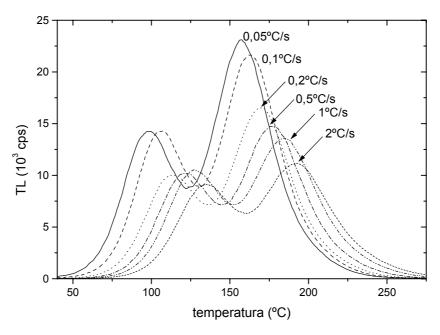


Figura 4-54. Curvas TL da amostra G1 recozida a 400°C e irradiada com 10 kGy obtidas com diversas taxas de aquecimento.

Tabela 4-10. Posições dos picos 1 e 2 da amostra G1 recozida a 400°C durante 1 h e irradiada com 10 kGy em função da taxa de aquecimento  $\beta$ .

β (°C/s)	<i>T<sub>m</sub></i> (°C) – pico 1	<i>T<sub>m</sub></i> (°C) – pico 2
0,05	98,5 ± 0,6	157,3 ± 0,3
0,1	104,6 ± 0,4	162,2 ± 0,9
0,2	112,057 ± 0,015	168,96 ± 0,16
0,5	121,00 ± 0,21	176,49 ± 0,19
1,0	128,4 ± 0,04	$184,0 \pm 0,4$
2,0	135,76 ± 0,16	191,3 ± 0,5

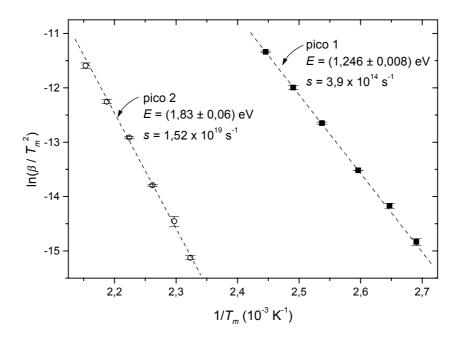


Figura 4-55. Método das várias taxas de aquecimento aplicado à amostra G1 recozida a 400°C por 1 h e irradiada com 10 kGy.

# 4.10.4. Ajuste das curvas com o modelo de cinética de ordem geral

O modelo de primeira ordem é claramente inadequado para descrever as curvas do topázio, composta, com exceção do pico 5, por picos bastante simétricos (Figura 4-1). Tentamos diversas vezes ajustar as curvas de TL da amostra G1 irradiada com diversas doses com uma superposição de picos de primeira ordem, mas os resultados foram sempre inconsistentes. A simetria das curvas sugere um modelo de cinética de ordem intermediária ou de segunda ordem e, portanto tentamos realizar ajustes das curvas de TL do topázio com a expressão de cinética de ordem geral [eq. (2-38)]. Os ajustes foram realizados com o programa Tamtam desenvolvido por Thomas M. Piters da *Universidad de Sonora*, que considera todos os pontos com a mesma incerteza e estima os erros nos parâmetros impondo que o chi-quadrado reduzido seja 1.

A TL da amostra G1 foi lida *as-received* e após pré-aquecimentos até 220°C e 250°C realizados com taxa de aquecimento linear de 1°C/s. O resultado dos ajustes é exemplificado na Figura 4-56. Em cada caso, cinco curvas TL foram lidas e ajustadas, resultando nos valores médios e desvios padrões da média da Tabela 4-11. Nota-se na Figura 4-56 que as curvas são ajustadas satisfatoriamente com esse modelo, mas os parâmetros encontrados, em especial a energia de ativação, variam com a aplicação do

pré-aquecimento. As amostras pré-aquecidas até 250°C apresentam TL residual a partir de ~275°C e os parâmetros obtidos com o ajuste são bastante dependentes da região de temperatura definida para o ajuste. Análise anterior (Yukihara & Okuno, 1998a) das mesmas curvas de TL chegou a resultados similares para as amostras *as-received* e para a amostra pré-aquecida a 220°C, mas a valores de energia de ativação diferentes para a amostra pré-aquecida a 250°C.

No caso das amostras irradiadas a situação é ainda mais complicada. Tentativas de ajuste com um modelo de ordem geral resultaram em parâmetros pouco coerentes, fortemente dependentes dos parâmetros iniciais usados no procedimento de ajuste e sem conexão entre uma curva e outra, o que nos levou a restringir o modelo a uma cinética de ordem b = 2. Conseguimos um ajuste satisfatório das curvas TL da amostra G1 irradiada com 10 Gy, 100 Gy e 20 kGy (Figura 4-57), mas pode-se verificar nos resultados da Tabela 4-12 que as energias de ativação não são constantes com a dose: a energia do pico 1 diminui com o aumento da dose, enquanto as energias dos picos 2 e 3 aumentam.

A dificuldade em se obter resultados consistentes com o ajuste de curvas obtidas após diferentes doses usando um modelo de cinética de ordem geral ou de segunda ordem está relacionada não apenas ao problema da variação dos parâmetros com a ocupação das armadilhas, como mencionado anteriormente, mas também à inadequabilidade do modelo. No modelo de ordem geral, o aumento da população inicial das armadilhas  $n_0$  com doses crescentes de radiação implica o deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas, o que não é observado experimentalmente. Como os picos se mantêm na mesma posição, deveria-se esperar uma cinética de primeira ordem, o que, por sua vez, entra em conflito com o deslocamento dos picos com a diminuição de  $n_0$ , causada pelos pré-aquecimentos, ou com a forma simétrica dos picos.

Naturalmente essas conclusões se baseiam em um modelo de armadilhas caracterizadas por energias bem definidas. Na próxima seção analisamos as curvas sob um enfoque diferente, considerando armadilhas com energias de ativação que apresentam uma certa distribuição.

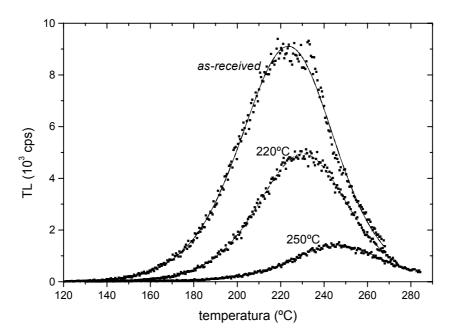


Figura 4-56. Exemplos de ajuste das curvas TL da amostra G1 *as-received* e préaquecida a 220°C e 250°C com um modelo de cinética de ordem geral.

Tabela 4-11. Resultado do ajuste das curvas TL da amostra G1 *as-received* e préaquecida com um modelo de cinética de ordem geral: energia de ativação (E), ordem de cinética (b) e fator  $s'' = s'n_0^{b-1}$ . Os desvios padrões da média foram obtidos em cada caso a partir do ajuste de cinco curvas TL.

	E (eV)	b	s" (s <sup>-1</sup> )
G1 as-received	1,215 ± 0,009	1,69 ± 0,03	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{11}$
G1 pré-aquecida a 220°C	1,354 ± 0,010	1,716 ± 0,023	$(2.4 \pm 0.5) \times 10^{12}$
G1 pré-aquecida a 250°C	$1,420 \pm 0,012$	$1,76 \pm 0,03$	$(3.6 \pm 0.9) \times 10^{12}$

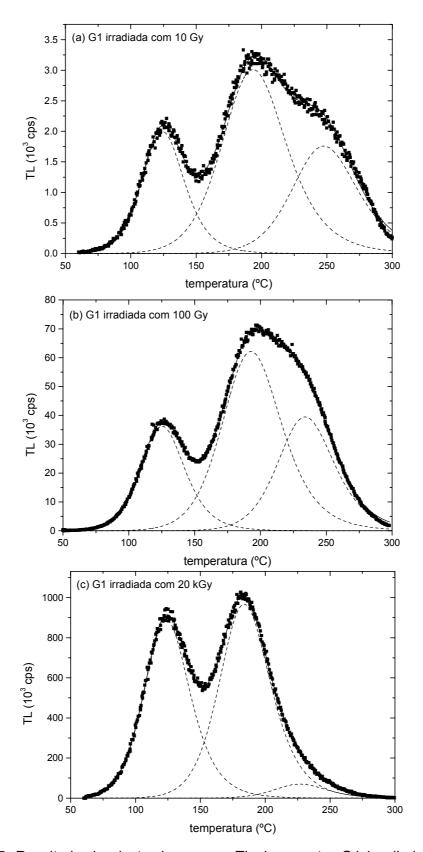


Figura 4-57. Resultado do ajuste das curvas TL da amostra G1 irradiada com 10 Gy, 100 Gy e 20 kGy com componentes de segunda ordem.

 $2,73 \times 10^{13}$ 

1,296

1,527

 $1.34 \times 10^{13}$ 

 $1,65 \times 10^{14}$ 

10 Gy 100 Gy 20 kGy Ε  $s' = s(n_0/N)$ Ε  $s' = s(n_0/N)$ Ε  $s' = s(n_0/N)$ (eV) (s<sup>-1</sup>) (eV) (s<sup>-1</sup>) (eV) (s<sup>-1</sup>)  $1,02 \times 10^{14}$  $4,42 \times 10^{12}$ 1,162  $4,03 \times 10^{13}$ pico 1 1,190 1,084  $1.72 \times 10^{10}$  $2.43 \times 10^{11}$ 

1,166

1,473

Tabela 4-12. Resultado do ajuste das curvas de TL da amostra G1 irradiada com três doses diferentes com um modelo de segunda ordem.

# 4.10.5. Análise dos picos com distribuições de energias

 $2,82 \times 10^{11}$ 

pico 2

pico 3

1,066

1,315

As curvas de TL do topázio G1 foram analisadas com distribuições de energias usando o método descrito na seção 2.8 com regularizador de Tikhonov que minimiza valores absolutos dos coeficientes. O modelo utilizado foi o de uma somatória de distribuições uniformes com largura  $\Delta E = 0.02 \text{ eV}$ , fator de frequência fixo de  $10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ e}$ cinética de primeira ordem.

A análise da curva TL da amostra G1 as-received da Figura 4-58 resultou na curva ajustada indicada em linha cheia na mesma figura, e na distribuição de energias apresentada na Figura 4-59. A distribuição foi ajustada com uma gaussiana de parâmetros  $E_0 = 1.32 \text{ eV}$  e largura  $2\sigma = 0.086 \text{ eV}$ , mas pode-se observar que a forma da distribuição é assimétrica.

A análise da curva TL da amostra G1 irradiada foi realizada para várias doses. O comportamento das curvas TL com a dose foi apresentado anteriormente (Figura 4-5) através de medidas realizadas no sistema Risø do Optically and Thermally Stimulated Laboratory (Oklahoma State University). Para manter a consistência dos resultados, optamos por utilizar curvas registradas no sistema de leitura da TL do Laboratório de Dosimetria (IFUSP), pois, como foi mencionado no início do capítulo, existe uma diferença de temperatura entre os dois sistemas. A curva de TL após dose de 20 Gy é apresentada na Figura 4-60, juntamente com a curva ajustada pela distribuição de energias. Na Figura 4-61 encontram-se as distribuições de energia determinadas para as curvas de TL da amostra G1 obtidas com doses de 20 Gy, 100 Gy e 500 Gy. As distribuições foram ajustadas com gaussianas, representadas nos gráficos por linhas pontilhadas. O ajuste das três distribuições foi realizado simultaneamente mantendo vinculadas as posições e larguras das gaussianas correspondentes aos picos 1 e 2. Foi necessário ajustar independentemente a largura e a posição da gaussiana associada ao pico

3 para que resultados satisfatórios fossem obtidos. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 4-13.

Os resultados da Figura 4-61 merecem alguns comentários. Em primeiro lugar, parece evidente que as distribuições associadas aos picos 1 e 2 são constantes para qualquer dose de radiação. Esse resultado suporta a hipótese de armadilhas que apresentam uma distribuição de energias e cinética de primeira ordem ou muito próxima de primeira ordem. Nota-se entretanto uma certa assimetria na distribuição principalmente do pico 1 que não está relacionada a flutuação estatística, pois é idêntica para as três doses estudadas.

Observa-se também que a distribuição relacionada ao pico 3 desloca-se para temperaturas menores e torna-se mais estreita com o aumento da dose. Essa dependência com a dose pode indicar que além das armadilhas estarem associadas a uma distribuição de energias, há um desvio da cinética de primeira ordem.

Lembramos que as distribuições apresentadas foram determinadas supondo um fator de freqüência fixo  $s = 10^{12} \, \mathrm{s}^{-1}$  para todas as componentes. Como os valores de energia encontrados são dependentes do fator de freqüência escolhido, as distribuições representam uma descrição qualitativa e não devem ser consideradas determinações absolutas das energias de ativação.

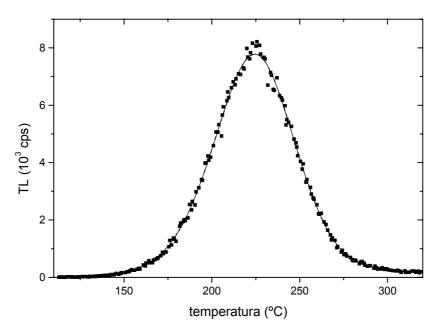


Figura 4-58. Curva TL da amostra G1 *as-received* (pontos) e resultado do ajuste com uma distribuição de energias (linha). Leitura realizada com taxa de aquecimento de 1°C/s.

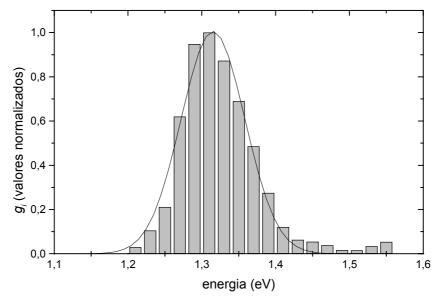


Figura 4-59. Distribuição de energias determinada para a curva TL do topázio G1 *asreceived*, lida com 1°C/s.

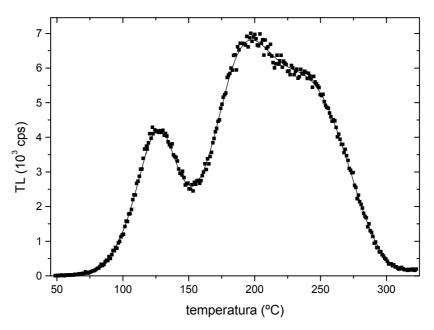


Figura 4-60. Curva TL da amostra G1 recozida à 400°C e irradiada com 20 Gy (pontos) e resultado do ajuste com uma distribuição de energias (linha). Leitura realizada com taxa de aquecimento de 1°C/s.

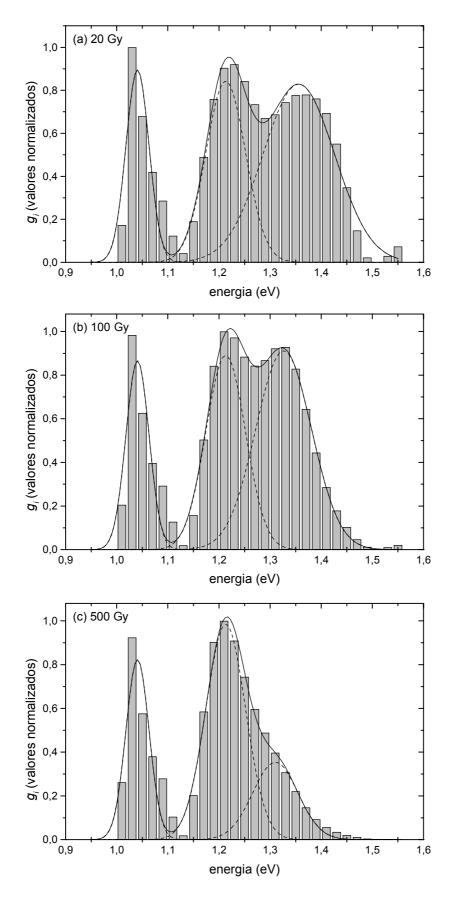


Figura 4-61. (Legenda na próxima página.)

Figura 4-61. Distribuições de energias determinadas para as curvas TL do topázio G1 recozido à 400°C e irradiado com (a) 20 Gy, (b) 100 Gy e (c) 500 Gy, todas lidas com 1°C/s. As linhas pontilhadas são gaussianas ajustadas às distribuições (ver detalhes no texto) e a linha cheia e a soma das componentes gaussianas.

Tabela 4-13. Parâmetros das gaussianas ajustadas às distribuições de energias determinadas para a amostra G1 recozida à 400°C e irradiada com 20, 100 e 500 Gy (ver detalhes no texto).

	Amostra	<i>E</i> <sub>0</sub> (eV)	$w = 2\sigma (eV)$
pico 1	irradiada	1,04	0,045
pico 2	irradiada	1,21	0,075
pico 3	as-received	1,32	0,086
	irradiada com 20 Gy	1,36	0,140
	irradiada com 100 Gy	1,33	0,109
	irradiada com 500 Gy	1,31	0,088

# 4.10.6. Comparação dos métodos de análise

Os resultados apresentados nesta seção permitem concluir pela presença de três processos predominantes de produção de TL na região entre 100 e 300°C, resultando em picos relativamente simétricos, denominados anteriormente por picos 1, 2 e 3. Os três processos apresentam deslocamento para temperaturas maiores com o esvaziamento das armadilhas provocado por pré-aquecimentos, mas permanecem aproximadamente na mesma posição com o preenchimento das armadilhas durante a irradiação.

A forma dos picos e o comportamento observado com os pré-aquecimentos e com a irradiação são incompatíveis com a idéia de armadilhas com energias bem definidas tanto no modelo primeira ordem como no modelo de segunda ordem, o que reflete-se na falta de consistência dos parâmetros estimados com os diversos métodos de análise. Em relação a um mesmo pico, o método da subida inicial foi o que resultou nas menores estimativas, enquanto o método das várias taxas de aquecimento resultou nas estimativas mais elevadas. No caso do pico 3, por exemplo, valores tão dispares quanto 1,324 eV e 1,72 eV foram encontrados. Apesar da pequenas diferença entre cada método de análise serem esperadas, os limites inferiores e superiores de energia definem uma região demasiadamente ampla.

Resultados mais consistentes foram obtidos assumindo armadilhas relacionadas a distribuições de energias, embora nesse caso valores de energia de ativação não possam

ser estimados de forma absoluta, sendo os resultados dependentes dos valor do fator de freqüência escolhido na análise. As distribuições relacionadas aos picos 1 e 2 apresentam características de uma cinética de primeira ordem, mas o pico 3 sugere um desvio dessa cinética.

Deixamos para mostrar no Capítulo 7 que o comportamento observado e os resultados dispares obtidos nessa seção podem ser em parte explicados pelo modelo de distribuições de energias com cinética de primeira ordem em um material cuja emissão é caracterizada por *thermal quenching*.

# Condutividade Térmica e Opticamente Estimulada



O capítulo complementa o estudo dos processos de transferência de carga entre os defeitos no topázio com investigações sobre a condutividade através de estimulo térmico e óptico. O objetivo é verificar se os de relaxação processos que resultam em termoluminescência envolvem a transferência cargas via banda de condução e estabelecer a relação entre os picos de TL e TSC. A comparação entre esses dois sinais também fornece informações sobre o processo de thermal quenching no material. O estudo do sinal de TL/TSC em função da dose revela novas características que foram atribuídas a variações no tempo de vida dos elétrons na banda de condução. Também apresentamos a deconvolução das curvas de TSC com distribuições de energia e resultados de fotocondutividade linearmente modulada para ilustrar a possibilidade de utilização da técnica.

# 5.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Durante os processos de relaxação termicamente estimulados que ocorrem via banda de condução, correntes elétricas transientes podem ser observadas se, durante o aquecimento, uma tensão estiver aplicada através de eletrodos depositados na amostra. As correntes observadas são o resultado do aumento da condutividade  $\sigma$  do material, relacionada à concentração de elétrons na banda de condução  $n_c$  através da eq. (2-1).

Frequentemente verifica-se que os picos de TL são acompanhados por picos de corrente termicamente estimulada (TSC), mas a correspondência não necessariamente é perfeita devido à dependência com a temperatura da mobilidade eletrônica  $\mu$  e do tempo de vida  $\tau$  do elétron na banda de condução, à existência de *thermal quenching* da TL, etc. A condutividade é proporcional à concentração de elétrons na banda de condução apenas se a mobilidade eletrônica for independente da temperatura (seção 2.7).

Para a medida da TSC descrita é necessário que a resistência dos contatos seja pequena comparada à resistência da amostra e que as propriedades desses contatos não mudem com a temperatura. Conforme mencionado por Chen e McKeever (1997), Henisch (1977) sugere que para verificar se os contatos e problemas na interface não são de fato importantes sejam observados os seguintes fatos: (a) em medidas com amostras de diferentes espessuras e mesmo material de contato, a resistência deve ser linearmente dependente da distância entre os eletrodos; (b) medidas com amostras de espessuras iguais e eletrodos diferentes devem resultar na mesma corrente; (c) em medidas com diferentes voltagens, a curva de TSC deve ser independente da voltagem.

Deve-se observar também que a relação expressa pela eq. (2-1) tem validade local e sua aplicabilidade em nível macroscópico depende de assumirmos a homogeneidade do material, ausência de cargas espaciais e ausência de cargas minoritárias.

Muitos pesquisadores assumem que o tempo de vida dos elétrons na banda de condução  $\tau = (\sigma_m v_e m)^{-1}$  [eq. (2-94)] é independente da temperatura, o que é justificável em alguns casos nos quais a forma do pico está relacionada a exaustão de portadores de carga nas armadilhas ao invés dos centros de recombinação, contanto que m varie pouco ao longo do pico de TSC.

# 5.2. CONDUTIVIDADE TERMICAMENTE ESTIMULADA

# 5.2.1. Resultados iniciais: medidas independentes de TL e TSC

Antes de iniciar a apresentação dos resultados, convém mencionar algumas dificuldades experimentais encontradas. As medidas de TSC são extremamente delicadas e a obtenção de resultados reprodutíveis demanda um certo tempo. A questão dos contatos é crítica, principalmente no caso de correntes baixas, da ordem de 1 pA ou inferiores, como é o caso do topázio. Muitas medidas devem ser realizadas para que seja adquirido um certo controle desde o processo de evaporação dos eletrodos até o posicionamento das pontas de prova nas amostras. É aconselhável usar pontas de prova retráteis e macias. Deve-se também prestar atenção ao grau de oxidação das pontas de prova, causadas pelos repetitivos aquecimentos e por altas temperaturas. Ruído excessivo pode ser introduzido nas curvas se os fios de alimentação dos resistores que aquecem o porta-amostra estiverem muito próximos dos fios que conectam as pontas de prova ao amperímetro.

Na Figura 5-1 apresentamos um exemplo de curva de TSC, medido com a amostra G1 previamente aquecida até ~500°C e irradiada no acelerador Van de Graaff com dose superior à dose de saturação. A leitura de TSC foi realizada até 485°C com taxa de aquecimento de 0,5°C/s. Com essa taxa de aquecimento o primeiro pico de TSC ocorre em aproximadamente 150°C (pico 1), seguido de outros dois picos superpostos com máximos em 240°C (pico 2) e 280°C (pico 3). Um pico de menor intensidade aparece em 370°C, já quando a corrente de fundo começa a aumentar. A corrente de fundo que surge com altas temperaturas é atribuída em geral a correntes iônicas. Após a leitura de TSC esperamos a amostra atingir uma temperatura próxima à temperatura ambiente e repetimos a leitura de TSC. A curva obtida, apresentada no gráfico da Figura 5-1 como "BG", indica correntes de origem não eletrônica ou correntes espúrias.

A curva TL do mesmo material, também irradiada no Van de Graaff, mas em pó, foi lida posteriormente no sistema Risø com a mesma taxa de aquecimento (0,5°C/s). A curva, apresentada na Figura 5-1, é caracterizada pelos picos em 125°C (pico 1) e 190°C (pico 2). Comparando as curvas de TL e TSC pode-se sugerir uma correspondência entre os picos 1 e 2 de TL e os picos 1 e 2 de TSC, respectivamente, mas é evidente a necessidade de medir os dois processos simultaneamente para que resultados mais conclusivos possam ser tirados.

Outro exemplo de curvas de TL e TSC medidas independentemente é apresentada na Figura 5-2. As curvas são da amostra JOZ01 *as-received*, um topázio azul que foi provavelmente colorido por um processo artificial empregando irradiação com nêutrons. A curva de TL, obtida no sistema Risø, é caracterizada por luminescência ao redor de 300-350°C e mais um pico bem definido em 460°C. Dois picos de TSC são observados, em 465°C e outro em 530°C, com uma intensidade muito superior às intensidades normalmente observadas neste material. Na Figura 5-2 também apresentamos a leitura do fundo de TSC, realizada após a amostra ter sido aquecida uma primeira vez. É possível que os dois picos de TSC correspondam aos dois processos de luminescência observados na TL, mas, novamente, a diferença de temperatura é muito grande. Não conseguimos reproduzir os resultados com a amostra JOZ01 devido a problemas com o fundo, o que coloca em dúvida se a curva de TSC de fato representa a condutividade da amostra ou é um efeito espúrio. É importante, no entanto, investigar a condutividade nessas amostras no futuro. Se confirmado, esse resultado implica a existência de uma enorme concentração de cargas em armadilhas profundas no topázio.

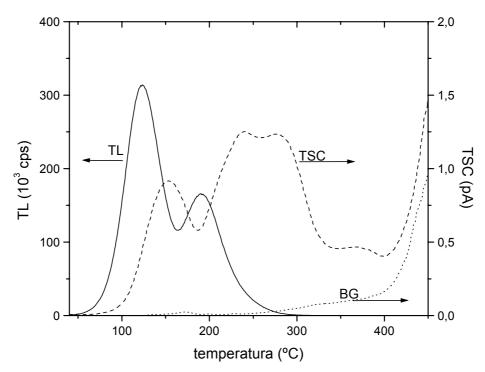


Figura 5-1. TSC e TL da amostra G1 irradiada no Van de Graaff com dose superior à de saturação. As curvas de TSC e TL foram medidas em equipamentos diferentes (ver texto) com taxa de 0,5°C/s.

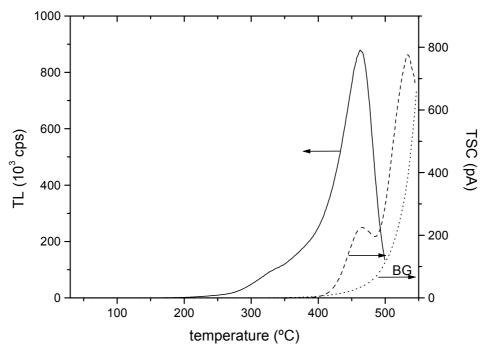


Figura 5-2. TL e TSC da amostra JOZ01 *as-received*. As leituras foram realizadas em equipamentos diferentes com taxa de aquecimento de 0,2°C/s.

### 5.2.2. Medidas simultâneas de TL e TSC

Como apontado na seção anterior, em medidas de TL e TSC realizadas em sistemas diferentes é difícil garantir a correspondência entre os picos. Por esse motivo, julgamos essencial e inevitável, para garantir a confiabilidade dos dados, modificar o sistema de medidas de TSC para detectar simultaneamente o sinal de TL. Assim, alteramos o sistema de TSC do *Optically and Thermally Stimulated Laboratory* (*Oklahoma State University*) incluindo uma fotomultiplicadora para monitorar a termoluminescência ao mesmo tempo em que as medidas de TSC são realizadas. O sistema foi apresentado na seção 3.3.4. Desse ponto em diante, os resultados representam medidas simultâneas de TL e TSC. Embora possa existir (e de fato existe) um erro sistemático na temperatura devido a problemas de contato do termopar com o porta-amostras, a correspondência entre os fenômenos de TL e TSC nesse caso não é comprometida.

O primeiro gráfico que apresentamos, na Figura 5-3, contém as curvas de TSC e TL da amostra G1 *as-received*. Observa-se que o pico de TL da amostra *as-received* (pico 3) é acompanhado por um pico de TSC na mesma região de temperatura, mas deslocado

para temperaturas maiores. A intensidade do pico de TSC é pequena e destaca-se pouco do sinal que cresce a partir de 300°C. A Figura 5-4, na qual apresentamos em outra escala a mesma curva de TSC, juntamente com a leitura do fundo e a diferença, evidencia também a presença de um pico de TSC intenso ao redor de 500°C. Com esses sistema não conseguimos medir a TL nessa região devido à alta emissão incandescente do portamostras, mas resultados anteriores apontam para a existência de TL nessa região de temperatura (Figura 4-2). Novamente salientamos a dificuldade na observação dos picos de TSC nessa temperatura, principalmente devido à natureza pouco reprodutível da corrente de fundo durante as medidas. Evitamos aqui ser definitivos sobre a posição ou sobre a intensidade real deste pico de TSC. No entanto, ele é semelhante ao observado na amostra JOZ01 (Figura 5-2), também com intensidade muito maior do que os picos que aparecem em temperaturas menores do que 400°C. Aparentemente existe uma concentração de cargas significativa em armadilhas profundas no cristal.

Na Figura 5-5 apresentamos as curvas de TL e TSC de uma amostra do topázio G1 aquecida durante leituras anteriores até 500°C, irradiada no Van de Graaff com dose superior à de saturação. Pode-se observar nessas curvas a correspondência entre os picos de TL e de TSC. A TL apresenta dois picos proeminentes, em 110°C (pico 1) e 190°C (pico 2), e, aparentemente, uma banda pequena na região em torno de 230°C. A curva de TSC apresenta três picos, em 125°C (pico 1), 210°C (pico 2) e 265°C (pico 3). Os picos 1, 2 e 3 de TL apresentam intensidades decrescentes, enquanto nas curvas de TSC as intensidades são crescentes. Os picos de TSC aparecem deslocados para regiões de temperaturas maiores, como em geral é observado, e são mais largos que os de TL e menos separados uns dos outros. Para evidenciar a variabilidade que existe, na Figura 5-6 apresentamos os resultados de outra amostra do topázio G1 também aquecida durante leituras anteriores até 500°C e irradiada no Van de Graaff com dose superior à de saturação.

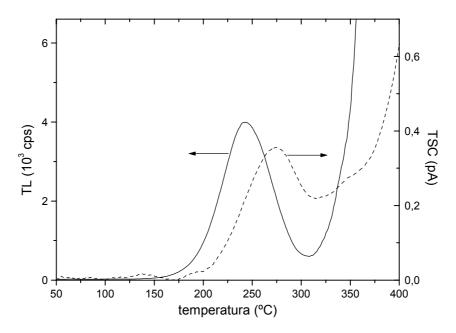


Figura 5-3. Curvas de TL e TSC simultâneas da amostra G1 *as-received*. Leituras realizadas com taxa de aquecimento de 0,2°C/s e filtro óptico 5-58 de 6 mm de espessura.

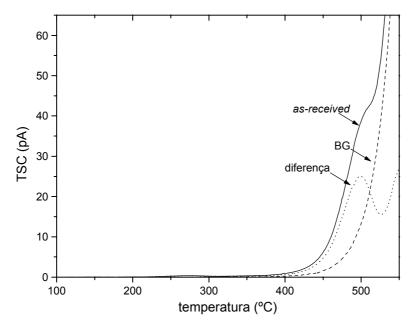


Figura 5-4. Leitura de TSC da amostra *as-received*, leitura do *background* (BG), realizada imediatamente após a primeira leitura, e diferença entre a primeira e a segunda leitura. Taxa de aquecimento de 0,2°C/s.

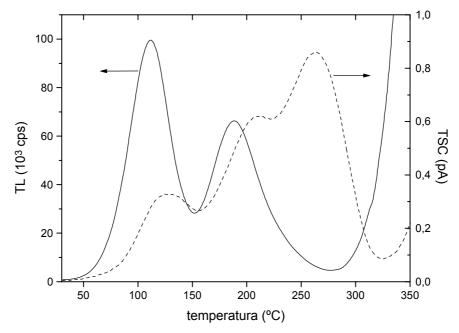


Figura 5-5. TL e TSC da amostra G1 irradiada no Van de Graaff com dose de saturação (amostra G1#1). A amostra foi utilizada anteriormente em leituras de TSC, tendo sido aquecida até 500°C. Leituras realizadas com taxa de aquecimento de 0,2°C/s e filtro óptico 5-58 de 2 mm de espessura.

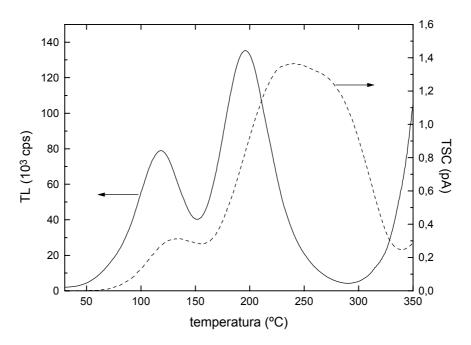


Figura 5-6. TL e TSC da amostra G1 irradiada no Van de Graaff durante 1 min (0,7  $\mu$ A). A amostra (G1#5) foi aquecida até 500°C em estudos de TSC anteriores. Leituras realizadas com taxa de aquecimento de 0,2°C/s e filtro óptico 5-58 de 2 mm de espessura.

# 5.2.3. TL/TSC em função da dose de radiação

Devido à variabilidade na intensidade relativa dos picos entre diferentes amostras, para esse estudo usamos sempre a mesma amostra do topázio G1 irradiada com diferentes doses na fonte de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y do sistema Risø, que emite partículas β. Após cada irradiação, realizamos a leitura simultânea do sinal de TL e TSC com uma taxa de 0,1°C/s, aquecendo a amostra até 380°C. Nessa temperatura a tensão foi desligada, enquanto a amostra continuou a ser aquecida com a mesma taxa até 390°C antes do aquecimento ser desligado.

As medidas simultâneas de TL e TSC com diferentes doses revelaram características interessantes. Na Figura 5-7(a) podemos acompanhar as mudanças nas curvas de TSC para doses crescentes. Para baixas doses, a contribuição dos picos 2 e 3 é maior do que a contribuição do pico 1. No entanto, para dose de 500 Gy os picos 1 e 2 continuam a crescer, enquanto o pico 3 parece ter saturado. As curvas de TL para várias doses [Figura 5-7(b)] são semelhantes às curvas apresentadas anteriormente na Figura 4-5. Para baixas doses a contribuição do pico 3 é maior do que para altas doses.

Na Figura 5-7 pode-se notar que, enquanto a intensidade dos picos 1 e 2 de TL continuam crescendo para doses maiores do que 1 kGy, a intensidade de TSC começa a diminuir, o que também pode ser visto no gráfico de resposta com a dose da Figura 5-8. Esse resultado é surpreendente, pois, em princípio, como a TL resulta da recombinação dos elétrons que passam pela banda de condução, a saturação do sinal de TSC deveria implicar a saturação do sinal de TL também.

A diminuição do sinal de TSC com doses maiores do que 1 kGy é real, dado que as curvas de TSC obtidas são bastante reprodutíveis. Para confirmar a reprodutibilidade, após a irradiação da amostra com 3 kGy e leitura de TSC, repetimos a irradiação com dose de 1 kGy e leitura da TL/TSC. As curvas obtidas na primeira e segunda leitura com a mesma dose de 1 kGy são praticamente idênticas, como visto na Figura 5-9.

A diminuição do sinal de TSC com a dose também é confirmada pela comparação de medidas feitas após irradiação β no sistema Risø e irradiação no Van de Graaff. A dose no Van de Graaff, mesmo para tempos de irradiação de 30s, é muito maior do que 3 kGy. Como resultado, o sinal de TSC apresenta baixa intensidade, como pode ser verificado na Figura 5-10, equivalente ao sinal devido a uma dose um pouco maior do que 200 Gy na fonte de Sr-90. O sinal TL após irradiação no Van de Graaff, no entanto, é muito maior do

que o sinal TL obtido com irradiação de 1 kGy na fonte β do sistema Risø, como mostrado no *inset* da Figura 5-10. Na mesma figura pode ser verificado que tanto o sinal de TSC como o de TL não variam muito quando o tempo de irradiação é variado de 30 s até 10 min, mostrando que tanto o sinal TSC como o de TL estabilizam após irradiação durante 30 s.

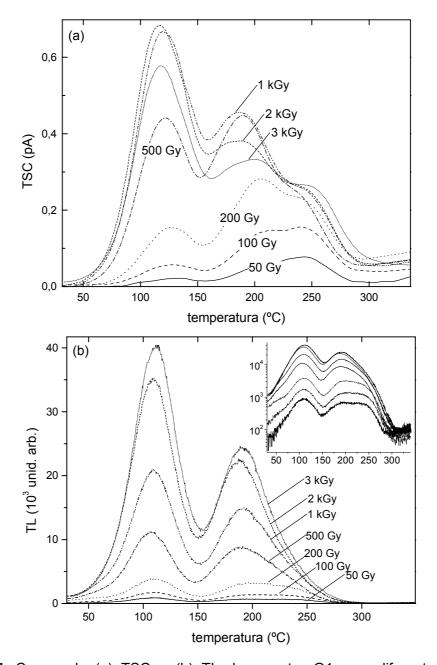


Figura 5-7. Curvas de (a) TSC e (b) TL da amostra G1 com diferentes doses. A irradiação foi realizada com a fonte  $\beta$  do sistema Risø e a taxa de aquecimento utilizada foi de 0,1°C/s. O gráfico menor da figura (b) apresenta as mesmas curvas de TL em escala logarítmica.

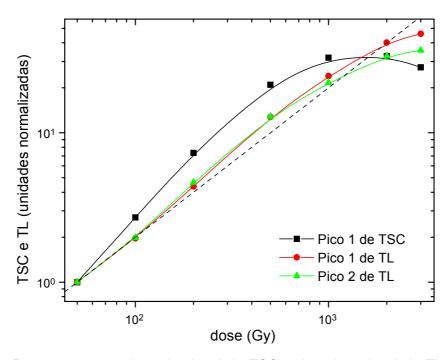


Figura 5-8. Resposta com a dose do pico 1 de TSC e dos picos 1 e 2 de TL. Os dados foram obtidos em medidas simultâneas de TL e TSC, apresentadas na Figura 5-7.

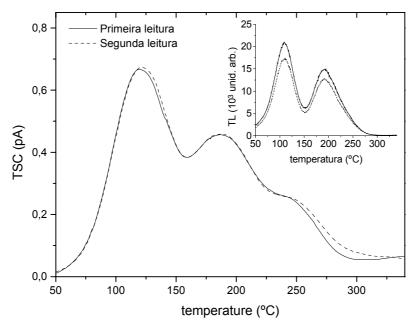


Figura 5-9. Duas curvas de TL e TSC da amostra G1 após irradiação com 1 kGy. Entre a primeira e segunda leitura, outras leituras e irradiações foram realizadas, indicando que os resultados anteriores são reprodutíveis. A taxa de aquecimento foi de 0,1°C/s.

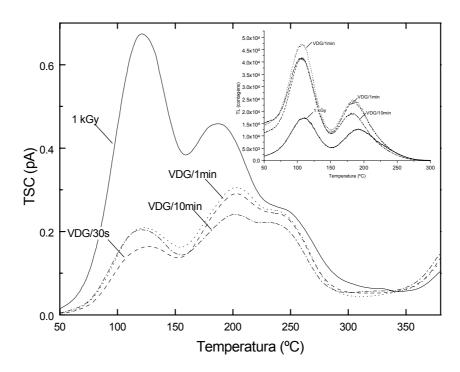


Figura 5-10. Curvas de TSC e TL da amostra G1 após irradiação com dose de 1 kGy na fonte  $\beta$  de Sr-90 ou após irradiação com elétrons de 1,75 MeV de um acelerador Van de Graaff por três tempos de irradiação diferentes. A taxa de aquecimento durante a leitura foi de 0,1°C/s.

A diminuição do sinal de TL é atribuído por vários investigadores aos chamados danos por radiação (*radiation damage*), muito embora não saibam explicar exatamente o que está acontecendo. No caso do topázio a diminuição ocorre apenas com o sinal de TSC, mas não com o de TL. Além disso, a dose de irradiação alta não altera a sensibilidade dos picos de TL ou TSC, como mostra o resultado da Figura 5-9.

Para explicar a diminuição no sinal de TSC, recorremos à eq. (2-92) e (2-94) para escrever que:

$$I_{TSC} \propto n_c = \tau \times np \tag{5-1}$$

no qual  $\tau$  é o tempo de vida dos elétrons na banda de condução. No caso de um modelo com apenas uma armadilha e um centro de recombinação e considerando a condição de *quasi-equilibrium*,  $\tau$  é dado pela eq. (2-94). Considerando outras vias de relaxação dos elétrons na banda de condução, como por exemplo a recombinação em centros não-radiativos ou a captura por armadilhas profundas termicamente desconectadas, a expressão (5-1) ainda é válida, mas o tempo de decaimento deve considerar todas as

possíveis transições. A diminuição no sinal de TSC pode ser então explicada por uma redução no tempo de vida dos elétrons na banda de condução após a saturação do sinal de TL. Devemos considerar os possíveis cenários nos quais esse tipo de comportamento poderia ser observado.

O modelo mais simples que pode, em princípio, ter o comportamento mencionado é composto de duas armadilhas, sendo uma delas ativa e a outra termicamente desconectada, e um centro de recombinação. Se a armadilha ativa tiver uma seção de choque de captura eletrônica  $\sigma_n$  maior do que a seção de choque  $\sigma_h$  da armadilha profunda, a armadilha ativa será preenchida mais rapidamente, saturando antes que a armadilha profunda. Com doses maiores a população nas armadilhas profundas continua a aumentar, assim como o número de centros de recombinação disponíveis. Em termos das possíveis rotas de relaxação, o número de armadilhas profundas disponíveis diminui enquanto o número de centros de recombinação aumenta. O primeiro processo contribui para um aumento em  $\tau$ , enquanto o segundo contribui para uma diminuição. No entanto, se a seção de choque de recombinação  $\sigma_m$  é maior do que a seção de choque  $\sigma_h$  da armadilha profunda, o resultado final é uma diminuição no tempo de vida dos elétrons na banda de condução e, consequentemente, no sinal de TSC.

No Capítulo 7 agrupamos todas as evidências da existência de armadilhas profundas e investigamos o modelo mais detalhadamente através da solução numérica das equações diferenciais apropriadas.

## 5.2.4. TL/TSC em função da taxa de aquecimento

Uma das diferenças entre a termoluminescência e a condutividade termicamente estimulada é que o sinal de TSC não é afetado por *thermal quenching*, uma vez que a diminuição da eficiência de luminescência é um efeito intrínseco aos centros de luminescência, afetando somente a TL. Através da medida simultânea da TL e TSC com diferentes taxas de aquecimento é possível, portanto, testar se a variação na intensidade TL total é o resultado do *thermal quenching* observando se a área sob as curvas de TSC permanece constante enquanto a área das curvas de TL varia.

Uma amostra preparada foi irradiada sempre com a mesma dose e lida diversas vezes com diferentes taxas de aquecimento. Todas as irradiações foram realizadas com dose de saturação no Van de Graaff. As intensidades das curvas de TL (cps) e de TSC

(pA) foram divididas pela taxa de aquecimento, resultando em unidades de contagens/°C e pC/°C. Nessas unidades as áreas sob as curvas de TL e de TSC em função da temperatura devem ser constantes. As curvas de TL e TSC com diferentes taxas de aquecimento são apresentas na Figura 5-11.

Na Figura 5-11(b) vemos que a intensidade TL total decresce com o aumento da taxa de aquecimento, caracterizando o efeito de thermal quenching como observado anteriormente (seção 4.6). A área das curvas de TSC [Figura 5-11(a)] apresenta uma certa tendência de diminuição com o aumento da taxa de aquecimento, mas a diferença é muito menor do que no caso da TL. A curva de TSC com 0,5°C/s possui uma área apenas 20% menor do que a curva com 0,005°C/s. No entanto, nas curvas de TL a área sob a curva obtida com 0,5°C é quase 60% menor do que a área sob a curva obtida com 0,005°C/s. Lembramos que quanto menor a taxa de aquecimento, menor a corrente elétrica das curvas de TSC. As intensidades de uma curva que, com uma taxa de aquecimento de 1°C/s, são da ordem de 1 pA, reduzem-se a algo da ordem de 0,005 pA para uma taxa de aquecimento de 0,005°C/s. Pode-se a partir destes valores, ter-se uma idéia da dificuldade em realizar experimentos com taxas de aquecimento tão baixas. Quanto menor a taxa de aquecimento, portanto, pior é a qualidade das curvas de TSC e maior é a influência da corrente de fundo do eletrômetro proporcionalmente aos valores medidos. Tentamos, na medida do possível, corrigir a corrente de fundo, mas não podemos excluir a possibilidade de que as diferenças observadas em TSC possam estar relacionadas tanto às correções quanto a outros parâmetros, como a eventual variação da mobilidade eletrônica  $\mu_e$  com a temperatura. De forma geral, consideramos os resultados suficientemente conclusivos para afirmar que a diminuição na área das curvas de TL com o aumento na taxa de aquecimento de fato ocorrem pelo efeito de thermal quenching da luminescência.

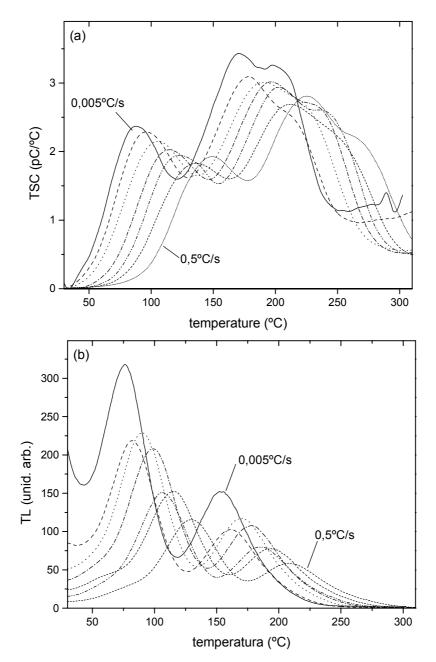


Figura 5-11. Curvas de (a) TSC e (b) TL da amostra G1 com diferentes taxas de aquecimento. Todas as curvas foram obtidas após irradiação da amostra com a mesma dose. As taxas de aquecimento usadas foram 0,005°C/s, 0,01°C/s, 0,02°C/s, 0,05°C/s, 0,1°C/s, 0,2°C/s e 0,5°C/s, mas apenas as taxas limites estão indicadas nos gráficos.

# 5.2.5. Deconvolução das curvas de TSC

A caracterização dos processos termicamente estimulados a partir das curvas de termoluminescência esbarra no problema da distorção das curvas de TL causada pelo *thermal quenching*. A condutividade não sofre esse efeito, como já discutimos, sendo portanto mais adequado utilizar as curvas de TSC ao invés das curvas de TL para este tipo

de análise, como realizado com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C (Agersnap Larsen *et al.*, 1999). No caso do topázio, entretanto, os estudos realizados apontam para um modelo mais complexo. Lembramos que uma das condições para que as curvas de TSC possam ser descritas por uma superposição de picos de primeira ordem é a invariância do tempo de vida dos elétrons na banda de condução, o que foi questionado na última seção. Em resumo, as curvas de TSC não sofrem a influência do *thermal quenching*, mas sofrem outros efeitos que podem inclusive estar contribuindo para o deslocamento dos picos de TL em relação aos picos de TSC. Consequentemente, não se sabe o quanto o método descrito na seção 2.8 é aplicável no caso do topázio.

Apesar dessas dificuldades, realizamos um ajuste das curvas de TSC do topázio. Escolhemos para este ajuste uma curva de TSC cujos picos apresentam pequeno deslocamento em relação aos picos de TL. Apenas relembrando, algumas das causas do deslocamento podem ser a variação no tempo de vida dos elétrons na banda de condução e o efeito de *thermal quenching*. Ao escolher as curvas de menor deslocamento, estamos supondo que a única causa para o deslocamento neste caso é o efeito de *thermal quenching*, o que justifica ajustar as curvas de TSC com uma superposição de picos de primeira ordem. As curvas de TL e TSC, medidas simultaneamente, são apresentadas na Figura 5-12. Antes de aplicar o método de deconvolução subtraímos o fundo das curvas de TSC. A curva já com o fundo descontado é apresentada na Figura 5-14.

Aplicando o método de Tikhonov, assumindo uma distribuição de energias dividida em pequenos intervalos de  $\Delta E = 0.02$  eV entre 0,8 e 2 eV e um fator de freqüência de  $10^{13}$  s<sup>-1</sup>, encontramos as distribuições apresentadas na Figura 5-13. As distribuições, por sua vez, foram ajustadas com quatro gaussianas, sendo os parâmetros encontrados apresentados na Tabela 5-1. A curva de TSC ajustada, isto é, gerada pela distribuição de energias encontrada, é apresentada na Figura 5-14(a). A Figura 5-13(b) mostra que as mesmas bandas gaussianas não podem ser usadas para ajustar a distribuição encontrada para a curva de TL correspondente ao sinal de TSC.

Os resultados apresentados, além de ilustrar o método de deconvolução, sugerem a possibilidade de ajustar as curvas de TSC, ao menos em casos como este, assumindo processos de primeira ordem e armadilhas caracterizadas por distribuições gaussianas de energia. Chamamos a atenção para o fato de que os valores nominais para as energias encontradas não são fisicamente importantes, uma vez que no método apresentado temos necessariamente que assumir um fator de freqüência *s* fixo para todos os picos.

Assumindo outro valor de s, os valores da energia de ativação seriam outros.

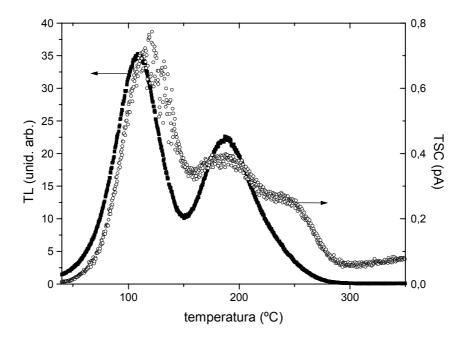


Figura 5-12. TL e TSC da amostra G1 irradiada com 2 kGy no sistema Risø. Leitura realizada com 0,1°C/s no sistema de TL/TSC (medidas simultâneas).

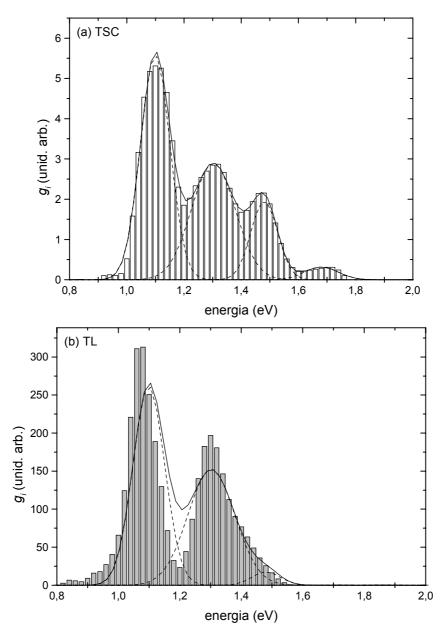


Figura 5-13. Distribuição de energias determinada pelo método de Tikhonov a partir da curva de TSC (a) e da curva de TL (b) experimental (Figura 5-12). A distribuição em (a) foi ajustada com 4 componentes gaussianas representadas em linha pontilhada, a resultante sendo representada em linha cheia. Em (b) usamos as mesmas gaussianas para tentar ajustar a distribuição de energias obtida a partir da curva de TL.

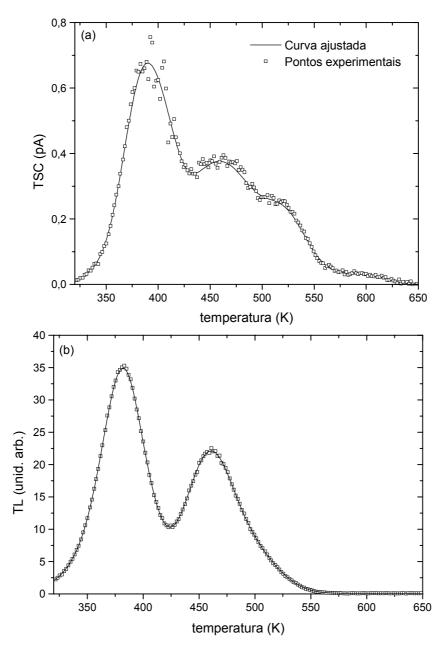


Figura 5-14. Curva de TSC experimental e curva ajustada. A curva ajustada corresponde a um modelo de primeira ordem com a distribuição de energias da Figura 5-13. Nota: apenas um quinto dos pontos experimentais são representados na figura.

Tabela 5-1. Parâmetros das gaussianas ajustadas à distribuição de energias da Figura 5-13(a). Os parâmetros das gaussianas são a energia central, e a largura w [a largura a meia-altura é dada por  $w\times[2\times\ln(2)]^{1/2}$ ].

	$E_c$ (eV)	w (eV)
1	1,10	0,10 0,15 0,09 0,12
2	1,30	0,15
3	1,30 1,48 1,68	0,09
4	1,68	0,12

### 5.3. FOTOCONDUTIVIDADE LINEARMENTE MODULADA (LM-PC)

A Figura 5-15 apresenta a curva de fotocondutividade da amostra G1 para excitação com luz de comprimento de onda de 365 nm e intensidade linearmente crescente. Com esse comprimento de onda, ao menos duas componentes são nitidamente visíveis. Pode-se mostrar que o máximo das curvas de LM-PC é proporcional à raiz do inverso da seção de choque de fotoionização (Chen e McKeever, 1997). A razão entre os tempos  $t_1$  e  $t_2$  correspondentes à máxima intensidade de fotocondutividade das componentes 1 e 2, respectivamente, é de  $t_1/t_2 = 0,12$ , indicando que a razão entre as seções de choque de fotoionização  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  é portanto  $\sigma_1/\sigma_2 = 69,5$ . Em outras palavras, a primeira componente tem uma seção de choque cerca de 70 vezes maior do que a segunda componente.

As curvas de TL da Figura 5-16 mostram que o sinal de condutividade está relacionado aos elétrons provenientes das armadilhas dos picos de TL 1, 2 e 3. No entanto, devido a problemas experimentais de reprodutibilidade não conseguimos associar os picos de LM-PC às armadilhas. Apesar disso, os resultados indicam a possibilidade do estudo da fotocondutividade do topázio com a técnica de LM-PC.

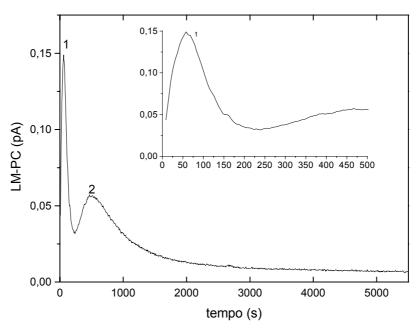


Figura 5-15. Curva de fotocondutividade linearmente modulada da amostra G1 irradiada com dose superior à de saturação. A excitação foi realizada com luz de comprimento de onda de 365 nm, a taxa de modulação foi de 0,417  $\mu$ W/s e o fluxo radiante máximo foi de 3 mW.

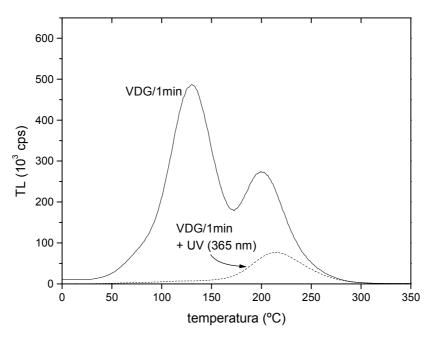


Figura 5-16. Curvas de TL de amostra G1 irradiada no Van de Graaff antes e após iluminação durante longo período com o laser de 365 nm.

# Absorção Óptica, EPR e Correlações com a Termoluminescência

Complementados os estudos dos processos por estímulo térmico e óptico, apresentamos agora investigações sobre os defeitos presentes no topázio através das técnicas de absorção óptica e ressonância paramagnética eletrônica. A absorção óptica foi utilizada para correlacionar a estabilidade térmica de bandas específicas relacionadas à cor marrom e azul e também outras bandas com a estabilidade térmica do sinal de TL. A técnica de EPR foi usada para tentar identificar os possíveis defeitos envolvidos no processo de produção de TL ou de indução de cor no topázio por radiação ionizante.

### 6.1. ABSORÇÃO ÓPTICA

A radiação ionizante, ao criar centros de elétrons e buracos ou alterar estados de valências de íons presentes no cristal, introduz novos estados de energia que possibilitam a absorção do espectro eletromagnético em regiões antes transparentes. O estudo das bandas de absorção óptica possibilita assim acompanhar a concentração relativa desses defeitos após procedimentos de irradiação ou tratamentos térmicos e, havendo correlação com a termoluminescência, obter informações sobre como esses defeitos participam do processo.

#### 6.1.1. Principais características dos espectros

O presente estudo concentrou-se em variedades de topázio de cor azul, natural ou artificialmente induzidas, além de topázios originalmente incolores que adquirem cor marrom com irradiação e cor azul após tratamento térmico subsequente.

Na região do visível os espectros são caracterizados por: (a) ausência de bandas de absorção nas amostras incolores, (b) presença da banda de absorção em 2 eV (~620 nm) nas amostras de cor azul, ou (c) absorção maior na região entre 400 e 600 nm nas amostras de cor marrom. Essas características podem ser observadas nos espectros da Figura 6-1, obtidos com amostras espessas. Na região do UV os espectros são compostos por uma superposição de bandas em princípio de difícil resolução, com uma estrutura relativamente comum na região de 5,2 eV (Figura 6-2). A partir dessa figura os espectros serão apresentados em escala linear de energia.

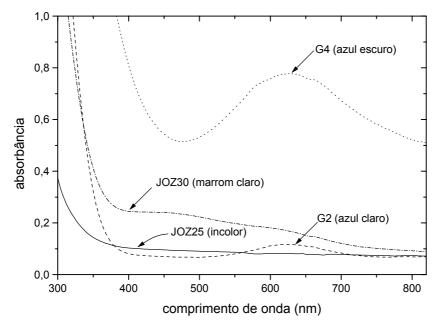


Figura 6-1. Espectros de absorção óptica de: amostra incolor (JOZ25), amostra azul claro natural (G2), amostra de cor azul escuro provavelmente artificial (G4) e amostra marrom claro irradiada comercialmente (JOZ30). As espessuras das amostras são, respectivamente, 7,60 mm, 10,25 mm, 9,25 mm e 8,30 mm, e a linha base dos espectros não foi descontada.

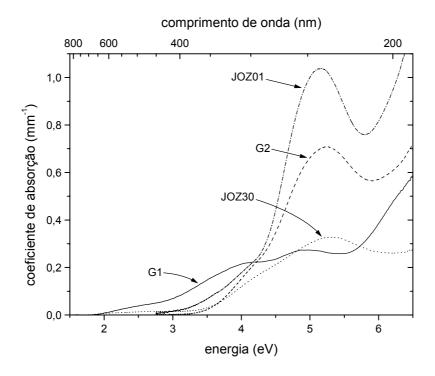


Figura 6-2. Espectros de diferentes amostras de topázio. As amostras G1, G2 e JOZ30 foram irradiadas com ~3 MGy, mas a amostra JOZ01 não foi submetida a tratamentos térmicos ou de irradiação em laboratório.

A indução da cor marrom pela radiação ocorre devido ao aumento da absorção em todos os comprimentos de onda, em especial na região do visível, como pode ser observado comparando o espectro de uma amostra *as-received* com o de uma amostra irradiada há três anos com 3 MGy em fonte de <sup>60</sup>Co e recentemente exposta novamente a feixe de elétrons com dose de ~10 kGy (Figura 6-3). Como mencionado na literatura, nem todas as amostras irradiadas com a dose de 3 MGy desenvolvem cor marrom e apresentam correspondente absorção intensa no visível. Pode ser observado na Figura 6-2 que a absorção no visível permanece pequena em algumas amostras, no caso a JOZ01, JOZ30 e G2, mesmo após irradiação com dose muito alta.

É interessante observar com cuidado os espectros da amostra que foi irradiada com 3 MGy há três anos e submetida recentemente a nova irradiação com ~10 kGy (Figura 6-4). Uma dose extra de ~10 kGy em uma amostra previamente irradiada com 3 MGy não deveria ter efeito na absorção, uma vez que a saturação da cor marrom ocorre para doses de 300 kGy (Nassau & Prescott, 1975a). No entanto, pode ser observado na Figura 6-4 que existe um decaimento na absorção mesmo à temperatura ambiente. É interessante também observar que a irradiação e a temperatura alteram o espectro de forma similar, embora em direções opostas.

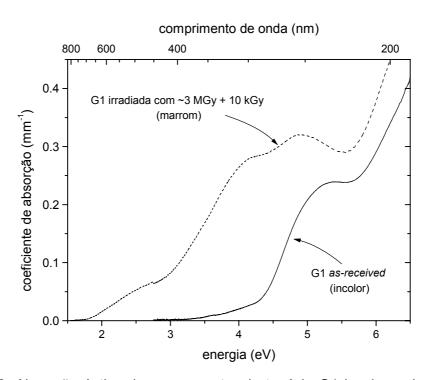


Figura 6-3. Absorção óptica de uma amostra de topázio G1 incolor e de uma amostra marrom, recentemente irradiada com ~10 kGy e antes com 3 MGy.

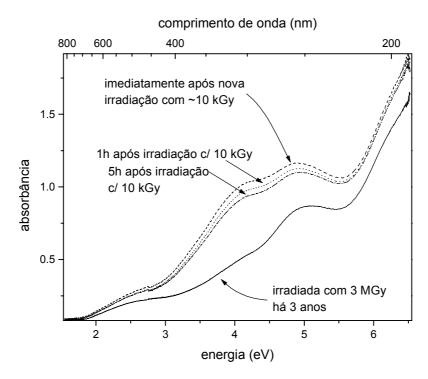


Figura 6-4. Espectros do topázio G1 antes e imediatamente após irradiação com ~10 kGy, e 1 h e 5 h após a irradiação. Essa amostra, de 3,35 mm de espessura, havia sido irradiada anteriormente com 3 MGy, mas a absorção sofreu uma diminuição devido ao tempo decorrido entre as duas irradiações (mais de 3 anos).

O aumento da temperatura do cristal tem o efeito contrário da irradiação, causando em geral a diminuição global na absorção óptica pelo material. A cor marrom do cristal desaparece completamente com o aquecimento do material até temperaturas em torno de 200-250°C. A banda responsável pela cor azul do topázio é mais estável do que as bandas que causam a cor marrom, desaparecendo em uma temperatura um pouco mais elevada. Portanto, um tratamento térmico ao redor de 200-250°C permite obter gemas de cor azul a partir de cristais irradiados com altas doses.

O desaparecimento da cor marrom foi acompanhado passo a passo aquecendo-se uma amostra marrom, previamente irradiada, a temperaturas crescentes e medindo-se o espectro após cada um dos aquecimentos. Os aquecimentos foram realizados utilizando um forno pequeno. Para evitar a clivagem espontânea do cristal, as amostras foram colocadas no forno à temperatura ambiente e aquecidas até a temperatura desejada. Atingida essa temperatura as amostras foram mantidas no forno por mais 10 min e então retiradas, retornando à temperatura ambiente em contato com uma reservatório térmico (chapa metálica).

A Figura 6-5 apresenta algumas curvas representativas, obtidas após os

aquecimentos, que exemplificam as mudanças ocorridas no espectro de absorção com a temperatura. A cor marrom desaparece gradualmente com o aquecimento, como indicado pela diminuição na absorção principalmente em ~2,75 eV (450 nm). Após o aquecimento até 200°C, a cor marrom dá a lugar a cor azul causada pela banda em ~2 eV (620 nm) visível na curva D da figura. Com aquecimentos a temperaturas superiores a cor azul também desaparece (curva F). Na região do UV, ocorre um aumento inicial na absorção em 5,4 eV, em particular em amostras irradiadas com a dose mencionada, mas aquecimentos a temperaturas acima de 250°C promovem a diminuição na absorção também nessa região do espectro.

A iluminação UV de amostras irradiadas tem um efeito similar ao do aquecimento. A Figura 6-6 mostra o efeito do aquecimento por 10 min a 200°C e a 500°C e da iluminação com UV, realizada com uma lâmpada de deutério Oriel de 30 W por 30 min e 4 h e com a amostra a uma distância de poucos centímentos da lâmpada, em uma amostra irradiada com feixe de elétrons com ~10 kGy. A diminuição na absorção é similar nos dois casos, com a diferença de que o tratamento térmico elimina toda a absorção na região do visível, enquanto com a iluminação UV uma absorção residual é observada.

O espectro medido com a amostra em 20 K não apresenta alterações significativas em relação aos espectros obtidos em temperatura ambiente, como mostra a Figura 6-7.

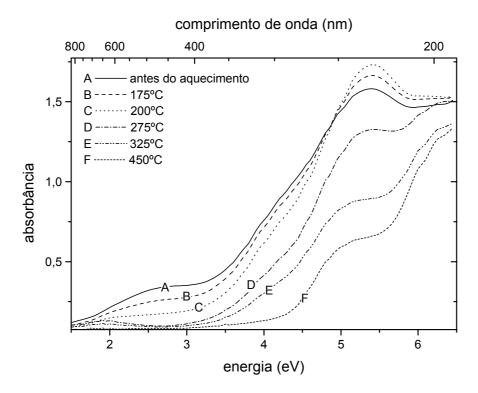


Figura 6-5. Espectros de absorção óptica de topázio irradiado com ~3 MGy (curva A) e submetida a diferentes aquecimentos (curvas B a F). A amostra utilizada foi um topázio G1 de 3,35 mm de espessura.

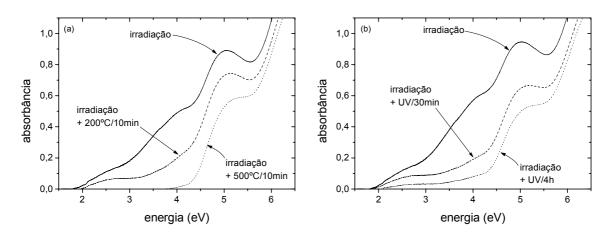


Figura 6-6. Espectros de um topázio irradiado com ~10 kGy e (a) aquecido a 200 e 500°C, ou (b) exposto à lâmpada UV de 30 W durante 30 min e 4 h. A amostra G1 usada tem 3,35 mm de espessura.

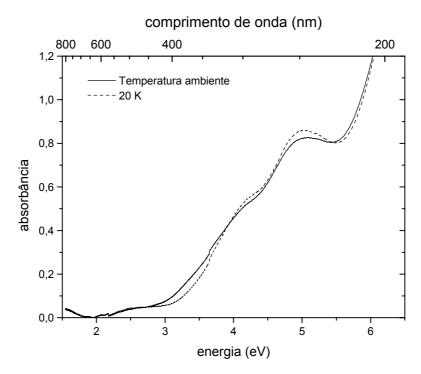


Figura 6-7. Espectros de absorção óptica do topázio medidos à temperatura ambiente e a 20 K. Os espectros são da amostra G1 de 3,35 mm de espessura irradiada com ~10 kGy.

#### 6.1.2. Análise dos espectros com bandas de absorção gaussianas

O estudo da indução da cor com radiação gama e da sua estabilidade com a temperatura requer a determinação das bandas de absorção óptica que compõem os espectros. Autores como Nassau & Prescott (1975a) evitaram o problema utilizando somente o coeficiente de absorção em 500 nm para "quantificar" a cor do cristal. Esse enfoque é um pouco limitado, pois não permite separar a contribuição das diferentes bandas para a absorção em um determinado comprimento de onda.

Por outro lado, a determinação das bandas de absorção óptica é um problema bastante difícil devido ao grande número de bandas que ocorrem superpostas. A única banda observada mais ou menos isoladamente é aquela responsável pela coloração azul, em 2eV.

Assumindo um modelo de bandas gaussianas, um dado espectro de absorção óptica pode ser decomposto em suas componentes através de um ajuste de mínimos quadrados para funções não lineares nos parâmetros. O problema é que no caso de um número grande de bandas superpostas, o resultado do ajuste é bastante ambíguo e às vezes

sem significado físico. Afinal, com um número suficientemente grande de bandas pode-se descrever qualquer espectro.

Existe no entanto uma maneira de reduzir essa ambigüidade ajustando simultaneamente vários espectros. A idéia por trás desse procedimento é a seguinte: gostaríamos de encontrar um conjunto de bandas de absorção para descrever todos os espectros de uma determinada amostra submetida a diferentes agentes, por exemplo, radiação ou tratamento térmico com diferentes temperaturas, sendo as áreas das bandas de absorção os únicos parâmetros que variam entre um espectro e outro. A posição (energia central) das bandas e a largura devem, em princípio, ser as mesmas em todos os espectros se assumirmos que não há alteração na estrutura do cristal ou dos defeitos com o aquecimento, ou seja, se assumirmos que apenas a concentração dos defeitos é modificada, e se as medidas forem realizadas à temperatura ambiente. O conjunto de bandas capaz de ajustar todos esses espectros é menos ambíguo em dois aspectos: (a) o número de bandas necessárias para descrever o espectro não é mais tão arbitrário e (b) os mesmos parâmetros são obtidos partindo-se de valores iniciais diferentes durante o procedimento de ajuste. Fisicamente esta é a solução mais aceitável.

O conjunto de bandas que buscamos pode ser encontrado através de um "ajuste simultâneo" de vários espectros (na prática, 6 espectros foram usados). O método consiste em ajustar um número N de espectros diferentes, cada um com n bandas gaussianas centradas em  $E_i$ , com larguras  $w_i$  ( $w = 2\sigma$ ) e amplitudes  $A_{i,j}$ , sendo i = 1, ..., n e j = 1, ..., N. Em outras palavras, as amplitudes das bandas podem ter valores independentes em cada espectro ajustado (por isso os índices i e j), mas a energia e a largura de uma determinada banda i devem ser as mesmas em todos os N espectros.

Aplicamos o método de "ajuste simultâneo" aos espectros de duas amostras do topázio G1, uma irradiada comercialmente (~3 MGy) e submetida a subsequentes aquecimentos a 200°C e 500°C por 10 min, e outra irradiada com feixe de elétrons (~10 kGy) e subsequentemente aquecida a 100°C e 600°C por 10 min [Figura 6-8, (a) a (f)]. Os espectros foram medidos no Cary 5, que possibilita medidas com maior resolução do que o espectrofotômetro HP 8462A. Nas figuras representamos um número pequeno e igualmente espaçado de pontos experimentais, embora os ajustes tenham sido realizados com todos os pontos experimentais. No caso dos espectros da amostra irradiada comercialmente são cerca de ~6000 pontos, enquanto que no caso dos espectros da amostra irradiada com feixe de elétrons são ~1200 pontos experimentais. A Figura 6-9

ilustra o aspecto das bandas em escala linear de comprimento de onda.

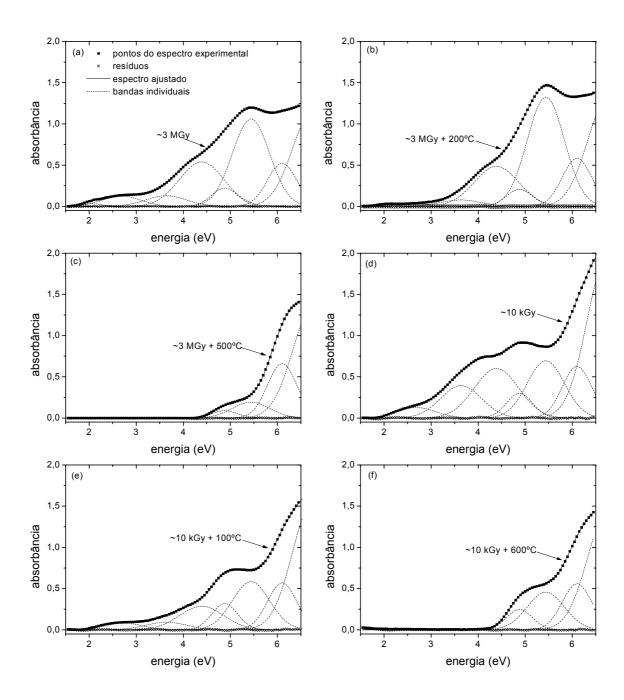


Figura 6-8. Espectros de absorção óptica do topázio G1 ajustados simultaneamente com 8 bandas de absorção óptica gaussianas. Para maior clareza, apenas 100 pontos experimentais são representados nos gráficos.

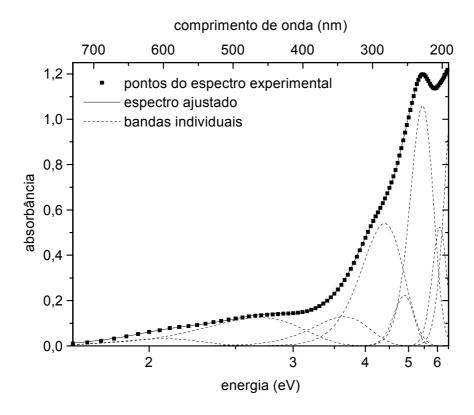


Figura 6-9. Espectro de absorção óptica experimental do topázio G1 irradiado com ~3 MGy, espectro ajustado e bandas individuais que o compõem.

Tabela 6-2. Posições ( $E_c$ ) e largura (w) das principais bandas de absorção óptica presentes no espectro do topázio G1, obtidas através do ajuste simultâneo de 6 espectros\*.

Banda	E <sub>c</sub> (eV)	w (eV)
1	2,0692 ± 0,0011	$0,400 \pm 0,003$
2	$2,6873 \pm 0,0015$	$0.818 \pm 0.003$
3	$3,6378 \pm 0,0018$	$0,862 \pm 0,003$
4	$4,3901 \pm 0,0022$	$0,940 \pm 0,005$
5	$4,8803 \pm 0,0009$	$0,5468 \pm 0,0020$
6	$5,439 \pm 0,0006$	$0,7901 \pm 0,0022$
7	$6,102 \pm 0,003$	$0,619 \pm 0,004$
8	$6,760 \pm 0,007$	$0.87 \pm 0.03$

<sup>\*</sup>Os desvios padrões foram estimados impondo que o chi-quadrado reduzido seja igual a 1.

Para complementar os resultados obtidos, ajustamos separadamente a banda em 2 eV, responsável pela cor azul, nos espectros dos topázios G2 e G4, obtidos no espectrofotômetro HP 8462A (Figura 6-10), com 10,25 mm e 9,25 mm de espessura, respectivamente. A cor da amostra G4 foi provavelmente obtida por irradiação. Verificase uma variação significativa na largura das bandas de uma amostra para outra.

Por último, determinamos a composição das bandas de absorção no espectro de diferentes amostras, apresentados anteriormente na Figura 6-2. Em alguns casos o ajuste com os parâmetros dados na Tabela 6-2 não foi satisfatório. Nesses casos, realizamos um novo ajuste simultâneo utilizando os espectros das respectivas amostras após tratamento térmico em 5 diferentes temperaturas, da mesma forma que fizemos com a amostra G1. Os resultados são apresentados na Figura 6-11.

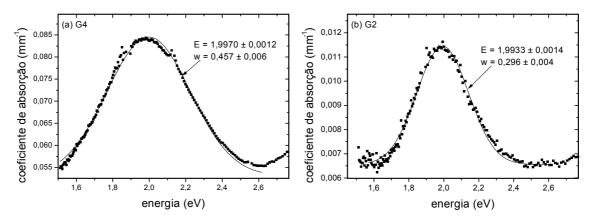


Figura 6-10. Banda de absorção responsável pela coloração azul nos topázios G4 e G2. Os espectros foram individualmente ajustados com uma banda gaussiana, cujos parâmetros relevantes são indicados nos gráficos.

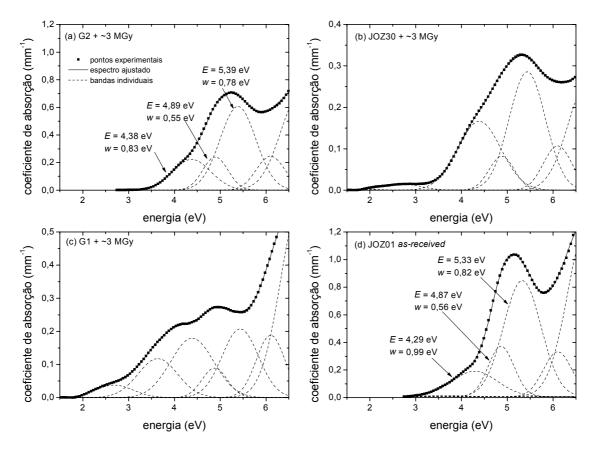


Figura 6-11. Bandas de absorção ajustadas aos espectros anteriormente apresentados na Figura 6-2. As bandas cuja posição e largura são indicadas foram re-determinadas através do ajuste simultâneo de vários espectros da amostra obtidos após diferentes tratamentos térmicos.

Poucos trabalhos tratam da decomposição dos espectros de absorção óptica do topázio, dentre eles citamos o de Lietz e Klug (1956) e o de Bonventi (1992). Lietz e Klug estudaram os espectros resultantes da diferença entre o espectro de uma amostra irradiada e o de uma não irradiada, usada como referência. Os autores verificaram que os espectros não variam muito com polarização X ou Y [campo elétrico paralelo aos eixos (100) ou (001) do cristal]. Para a polarização Y as principais bandas encontradas foram em 2,76 eV (0,66 eV), 3,38 eV (0,52 eV), 4,20 eV (0,92 eV) e 5,00 eV (0,50 eV), sendo as larguras  $w = 2\sigma$  indicadas entre parênteses. Bonventi buscou correlações entre as bandas de absorção óptica de quatro tipos de silicatos irradiados: quartzo, espodumênio, berilo e topázio. No caso do topázio, as principais bandas observadas foram 2,6 eV (1,12 eV), 3,47 eV (1,00 eV), 4,22 eV (0,87 eV), 4,71 eV<sup>[I]</sup> (0,40 eV), 5,08 eV<sup>[I]</sup> (0,64 eV), 5,51 eV<sup>[I]</sup> (0,47 eV), 5,89 eV (0,31 eV) e 7,07 eV<sup>[III]</sup> (1,24 eV). Novamente as larguras são indicadas entre parênteses. Comparando os resultados dos quatro silicatos, Bonventi atribuiu as três

bandas indicadas por " $^{[I]}$ " às transições  $1^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$  (nomenclatura  $^{2s+1}L_J$ ) de uma vacância de oxigênio com dois elétrons aprisionados, representada por um modelo de átomo de hélio sem singularidade central, sendo que o estado  $2^1P_1$  é quebrado em um tripleto em campos de baixa simetria, e a banda indicada por " $^{[II]}$ " às transições  $1^1S_0 \rightarrow 2^1S_0$  do mesmo defeito. Trata-se na realidade de um defeito similar ao centro F do óxido de alumínio  $Al_2O_3$ , tratado por Evans e Stapelbroek (1978), Lee e Crawford (1977) e Summers (1983).

As dificuldades encontradas no nosso trabalho evidenciam a ambiguidade na determinação das bandas que compõem os espectros de absorção. Os resultados dependem em parte dos procedimentos de análise dos espectros, tornando difícil a comparação entre diferentes trabalhos. No entanto, pode-se verificar a correspondência entre algumas bandas apresentadas por Lietz e Klug (1956), Bonventi (1992) ou em nosso trabalho, principalmente as que ocorrem em ~2,6-2,8 eV, ~3,4-3,6 eV e 4,2-4,4 eV. Para energias maiores a multiplicidade de bandas aumenta, embora algumas correspondências ainda possam ser observadas.

A banda de absorção em ~2 eV relacionada à cor azul foi atribuída por Priest (1989) e colaboradores (Priest *et al.*, 1990, 1991) a um defeito diamagnético formado por dois elétrons aprisionados na ligação pendente do Si na presença de vacâncias de oxigênio (*doubly occupied dangling silicon bond*). Deve-se observar que esse defeito é essencialmente o mesmo que o proposto por Bonventi (1992), mas a interpretação a respeito da localização dos elétrons é diferente. Bandas de absorção em 5,2 eV e 6,2 eV foram atribuídas por Priest *et al.* (1991) a transições internas de um defeito O<sub>2</sub>-, correspondente a um oxigênio intersticial formado por irradiação com nêutrons juntamente com as vacâncias de oxigênio.

Cumpre observar que as únicas bandas de absorção óptica univocamente associadas a defeitos no topázio são as bandas do Cr³+ em 2,9-3,3 eV (377-426 nm) e 2,10-2,35 eV (526-588 nm) (ver seção 1.2.6). Essas bandas aparecem no topázio violeta e, aparentemente, não estão presentes com intensidade significante nos topázios incolores por nós estudados. Estudos de fotoluminescência indicaram a presença de Cr³+, mas não observamos alterações significativas nas bandas de excitação e emissão relacionadas ao Cr³+ com a aplicação de tratamentos térmicos em amostras irradiadas (ver seção 3.3.9). Aparentemente, o Cr³+ não participa de forma efetiva no mecanismo de produção TL.

A interpretação das bandas de absorção depende de estudos específicos dirigidos

nesse sentido. Algumas sugestões podem ser obtidas da comparação com os espectros de absorção de outros cristais como o quartzo e o óxido de alumínio. A forma como a cor marrom pode ser induzida no quartzo por radiação ionizante (smoky quartz), por exemplo, apresenta muitas similaridades com o caso do topázio. Segundo Nasssau e Prescott (1975b), esse a cor está associada à banda denominada A<sub>3</sub> em ~2,9 eV e atribuída a um defeito do AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, como discutido na seção 1.2.6. Ainda no caso do quartzo, a banda de absorção em 5,8 eV (Sigel, 1973/74) está associada ao defeito  $E_1$ ' formado por uma vacância de oxigênio com um elétron desemparelhado localizado na ligação pendente (dangling bond) de um dos átomos de Si, observada em 6,2 eV por Jones e Embree (1976). Diversas bandas de absorção relacionadas aos metais de transição Ti<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, principalmente na região do UV, foram estudadas no óxido de alumínio por Tippins (1970), mas é difícil associar esses resultados com os do topázio apenas com base nos espectros de absorção óptica. No óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a banda de absorção em 6,1 eV foi associada aos centros F, formados por uma vacância de oxigênio com dois elétrons aprisionados, enquanto bandas em 4,8 eV e 5,4 eV foram associadas ao estado ionizado desse centro formado por apenas 1 elétron capturado, denominado centro F<sup>+</sup>. Bandas em posições similares aparecem no espectro do topázio, embora seja prematuro arriscar qualquer afirmação a respeito.

#### 6.1.3. Crescimento das bandas de absorção com a dose

Uma vez determinado um conjunto de bandas de absorção para descrever os espectros, é possível agora estudar como essas bandas mudam com a dose de radiação e com o tratamento térmico.

Começando pelo efeito da irradiação, analisamos os espectros de uma amostra do topázio G1 após irradiação com os raios gama com doses crescentes entre 100 Gy e 20 kGy, sendo os espectros medidos entre as irradiações. Na Figura 6-12 percebe-se que a dose de radiação aumenta a absorção em toda a região do espectro. A análise da Figura 6-13 mostra que esse aumento é causado principalmente pelo crescimento das bandas em 2,69 eV, 3,64 eV e 4,39 eV, com um pequeno aumento das bandas no UV.

O crescimento das bandas pode ser descrito pelo modelo de saturação exponencial de duas componentes usado por Nassau e Prescott (1975), conforme exemplificado para a banda em 2,69 eV na Figura 6-14. Ajustando a área das bandas de absorção óptica em

função da dose com esse modelo (Figura 6-15), vemos que praticamente todas as bandas exibem duas componentes de crescimento, com exceção da banda em 4,88 eV e da banda em 6,76 eV. A banda em 4,88 eV, em particular, não parece ser muito alterada pela irradiação.

## 6.1.4. Estabilidade térmica da cor marrom e correlação com a termoluminescência

A estabilidade da cor marrom do topázio e sua relação com a termoluminescência foi estudada através da aplicação de tratamentos térmicos e da análise dos espectros de absorção óptica com as bandas de absorção gaussianas.

Primeiramente decompomos os espectros apresentados anteriormente na Figura 6-4. Com essa análise, apresentada na Figura 6-16, observamos novamente que a irradiação promove o aumento de todas as bandas e que quase todas decaem um pouco nas primeiras horas após a irradiação. A banda em 4,88 eV é uma exceção, não apresentando aumento com a irradiação ou diminuição durante as primeiras horas em temperatura ambiente.

Um outro experimento foi feito com uma amostra do topázio G1 irradiada com ~3 MGy e aquecida a temperaturas crescentes em intervalos de 25°C a partir de 100°C, sendo os espectros de absorção medidos entre cada aquecimento. Alguns dos espectros medidos foram apresentados anteriormente na Figura 6-5. Esses espectros foram analisados com bandas gaussianas, conforme exemplificado na Figura 6-17, e a partir dos resultados obtivemos o gráfico das áreas das bandas de absorção em função da temperatura (Figura 6-18). Neste, nota-se claramente a diminuição da banda em 2,69 eV e em 3,64 eV entre 150 e 250°C. A banda em 4,39 eV também sofre forte redução nessa faixa de temperatura, mas atinge o valor zero apenas com temperaturas mais altas. Na mesma região de temperatura mencionada observa-se um aumento na banda em 5,44 eV, seguido da sua diminuição gradual.

A principal observação, na verdade que chamou a atenção desde o início, motivando esses estudos, é que a mesma região de temperatura é caracterizada por significativa emissão TL do material, como exemplifica a Figura 6-19. No entanto, a comparação da estabilidade térmica da banda de absorção óptica com a termoluminescência não pode ser diretamente realizada, pois a curva de estabilidade térmica foi obtida com a aplicação de diversos tratamentos térmicos, enquanto a TL foi

obtida com um aquecimento linear de 1°C/s.

Por esse motivo utilizamos para as medidas de TL amostras em pó submetidas aos tratamentos térmicos juntamente com o monocristal cortado e clivado em forma de paralelepípedo, destinado aos estudos de absorção óptica. Após cada tratamento térmico separamos uma pequena quantidade de pó para realizar as leituras TL. As curvas obtidas com esse procedimento são apresentadas na Figura 6-20. Nesse caso, a intensidade TL de cada curva pode ser comparada com a área da banda de absorção em 2,69 eV. A comparação (Figura 6-21) revela uma correlação perfeita entre a banda de absorção óptica em 2,69 eV e a intensidade TL do pico 2, mostrando que os defeitos que causam a absorção estão envolvidos no processo de produção da termoluminescência.

Na produção de TL existem ao menos dois tipos de defeitos envolvidos: armadilhas e centros de recombinação. Em princípio, podemos dizer que as bandas de absorção óptica cuja intensidade diminui em estágios na curva de estabilidade térmica, formando degraus, estão associados a defeitos que atuam como centros de recombinação, sendo que cada estágio ocorre devido à recombinação com as cargas das armadilhas instáveis em diferentes temperaturas. A banda de absorção óptica em 4,39 eV está claramente associada a um defeito desse tipo (Figura 6-18). As bandas em 2,69 eV e 3,64 eV parecem desaparecer em uma região de temperatura bastante definida; estariam assim associadas a armadilhas. No entanto, a maioria das bandas de absorção apresenta um decréscimo mesmo à temperatura ambiente quando recém-irradiadas (Figura 6-16), provavelmente devido à recombinação promovida pelo decaimento das armadilhas rasas associadas principalmente ao pico de TL que decai à temperatura ambiente (pico 0), o que sugere novamente que os defeitos relacionados atuam como centros de recombinação.

Embora esse tipo de estudo seja um forte indício de que os defeitos associados às principais bandas de absorção estejam atuando como centros de recombinação, devemos lembrar que a definição de armadilhas e centros de recombinação é, na realidade, uma definição dinâmica que depende muito do processo que está ocorrendo. Polf (2000), por exemplo, observou através de estudos de absorção óptica diferentes estágios de crescimento ou diminuição na concentração de centros F e F<sup>+</sup> no óxido de alumínio, dependendo da temperatura a que o cristal foi aquecido.

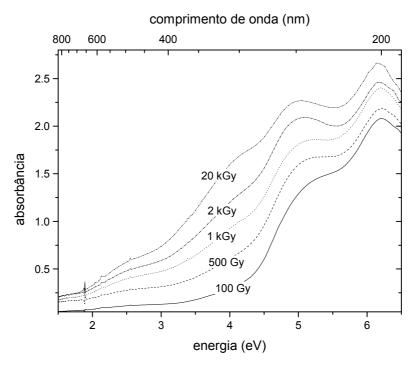


Figura 6-12. Espectros de absorção óptica do topázio G1 irradiado na fonte de <sup>60</sup>Co com diferentes doses. A amostra utilizada possui 6,95 mm de espessura.

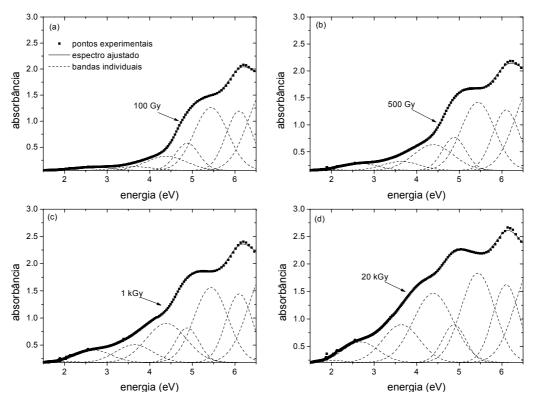


Figura 6-13. Exemplos dos espectros da amostra G1 irradiada com diferentes doses e analisados com 8 bandas gaussianas.

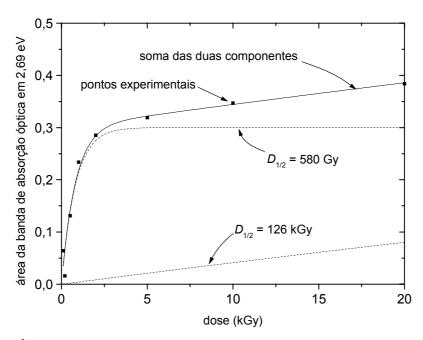


Figura 6-14. Área da banda de absorção óptica centrada em 2,69 eV em função da dose de radiação. O crescimento da absorção (linha cheia) é representada pela superposição de duas componentes de saturação exponencial (linhas pontilhadas), sendo uma rápida com "meia-dose" ( $D_{1/2}$ ) de 580 Gy e outra lenta com "meia-dose" de 126 kGy.

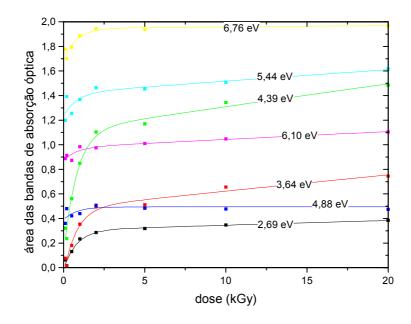


Figura 6-15. Área das diferentes de bandas absorção óptica em função da dose de radiação. Os crescimentos das respectivas áreas foram representados pela superposição de duas componentes com "meia-dose" de 580 Gy e 126 kGy mais uma constante.

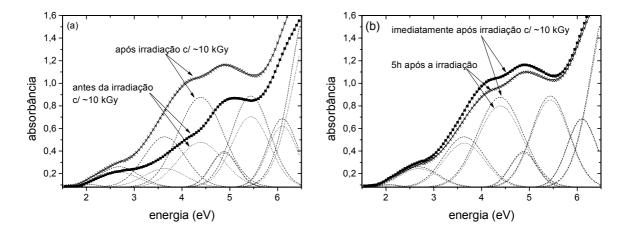


Figura 6-16. Espectros de absorção óptica da amostra G1 previamente irradiada com ~3 MGy e novamente irradiada com ~10 kGy. A figura (a) mostra os dois espectros, antes e imediatamente após a irradiação com as respectivas componentes. A figura (b) mostra o espectro imediatamente após a irradiação e depois de 5h em temperatura ambiente, também com as respectivas componentes obtidas através dos ajustes.

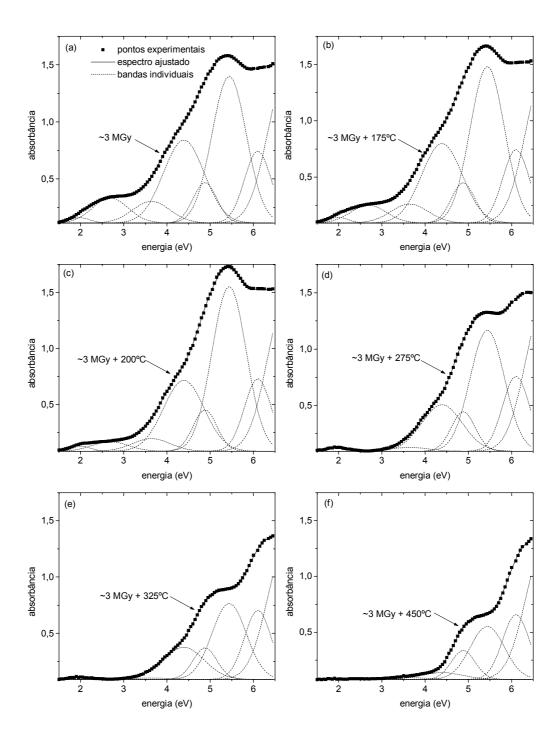


Figura 6-17. Alguns espectros de absorção óptica representativos da amostra G1 (3,35 mm de espessura) irradiada com ~3 MGy em fonte de <sup>60</sup>Co e em seguida submetida a diferentes tratamentos térmicos.

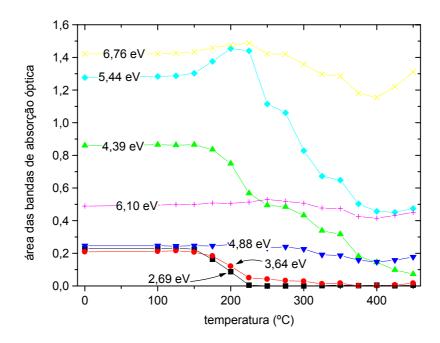


Figura 6-18. Estabilidade térmica das principais bandas de absorção óptica do topázio G1 (3,35 mm de espessura) irradiado com dose de  $\sim$ 3 MGy em fonte de  $^{60}$ Co.

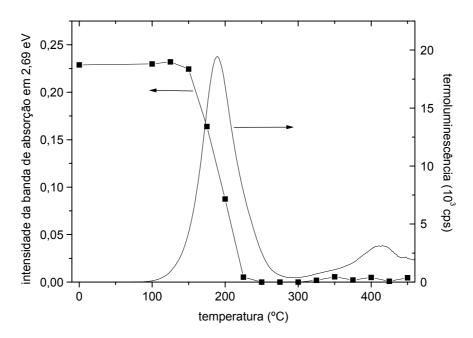


Figura 6-19. Estabilidade térmica da banda de absorção em 2,69 eV superposta à curva de emissão TL da mesma amostra.

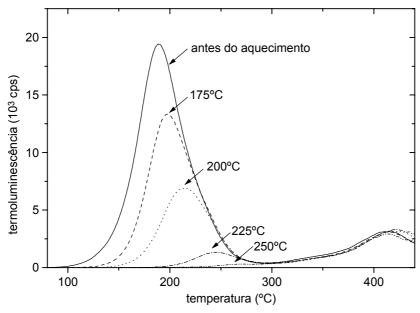


Figura 6-20. Curvas de termoluminescência da amostra G1 irradiada com ~3 MGy após a aplicação de tratamentos térmicos com temperaturas crescentes.

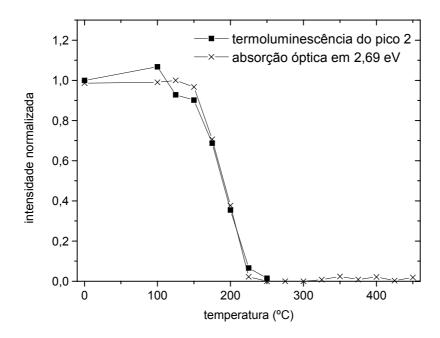


Figura 6-21. Valores normalizados para a área da banda de absorção óptica em 2,69 eV e para a intensidade de termoluminescência máxima do pico 2 de TL de amostra do topázio G1 irradiada com ~3 MGy.

Amostras recém-irradiadas apresentam em geral dois picos de termoluminescência, conforme foi visto anteriormente, o que nos permite testar se as bandas de absorção estão relacionadas a armadilhas ou centros de recombinação. Se estiverem relacionadas à armadilhas, a banda de absorção deve desaparecer juntamente com o pico TL correspondente. Se estiverem relacionadas a centros de recombinação, é natural esperar que o desaparecimento das bandas ocorra na mesma proporção que a intensidade TL total, ou seja, que a área sob as curvas TL.

Repetimos portanto o experimento anterior com uma amostra recém-irradiada com ~10 kGy. Espectros de absorção óptica representativos são apresentados na Figura 6-22(a). Também utilizamos pó preparado a partir do mesmo cristal para medir a termoluminescência após cada tratamento térmico [Figura 6-22(b)]. Os espectros de absorção foram novamente analisados com as bandas gaussianas encontradas anteriormente (Figura 6-23) e as áreas determinadas foram representadas em função da temperatura (Figura 6-24).

Diferentemente do que foi observado no estudo anterior, a área da banda em 2,69 eV começa a diminuir a partir de 50°C (Figura 6-24). O mesmo ocorre com a banda em 3,64 eV e em 4,39 eV. No entanto, a diminuição observada na banda em 2,69 eV, principalmente, não se relaciona nem à diminuição do pico 1 de TL, nem à do pico 2, mas acompanha a diminuição na TL total (Figura 6-25). A conclusão é de que os defeitos que causam as principais bandas de absorção óptica, em particular as bandas em 2,69 eV, 3,64 eV e 4,39 eV, atuam como centros de recombinação, sendo destruídos durante o processo de emissão TL. Nessa análise assumimos implicitamente que as armadilhas relacionadas aos picos 1 e 2 de TL são centros de portadores de carga de mesmo sinal. Na Figura 6-21 a correlação é perfeita pois, como pode ser observado na Figura 6-20, existe apenas um pico de TL predominante ao redor de 200°C e, em princípio, apenas um processo de recombinação ocorrendo nessa região de temperatura.

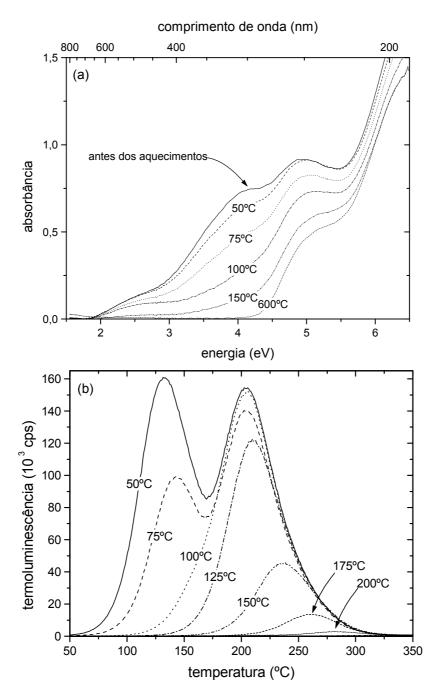


Figura 6-22. (a) Espectros de absorção óptica da amostra G1 irradiada no Van de Graaff com dose da ordem de ~10 kGy e aquecida até diferentes temperaturas por 10 min. (b) Curvas de emissão TL da mesma amostra após os mesmos aquecimentos.

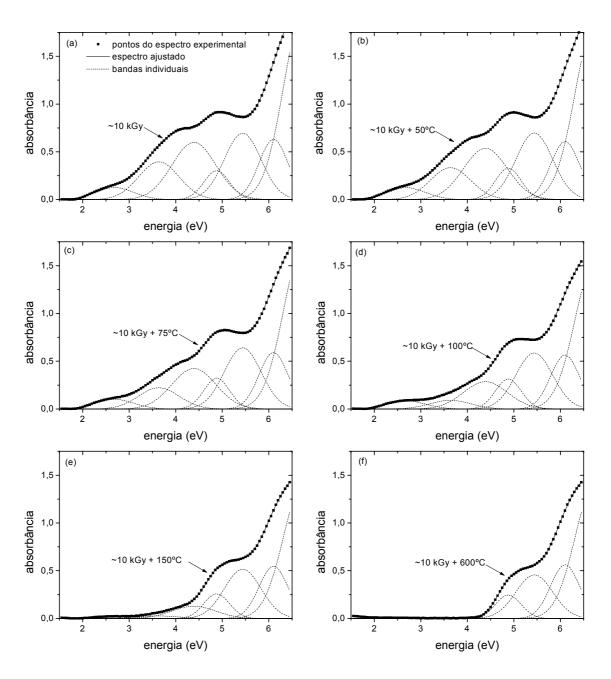


Figura 6-23. Alguns espectros de absorção óptica representativos da amostra G1 (3,35 mm de espessura) irradiada com ~10 kGy em feixe de elétrons e em seguida submetida a diferentes tratamentos térmicos.

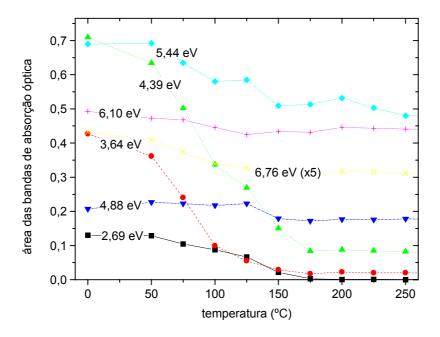


Figura 6-24. Estabilidade térmica das principais bandas de absorção óptica do topázio G1 (3,35 mm de espessura) irradiado com dose de ~10 kGy em feixe de elétrons.

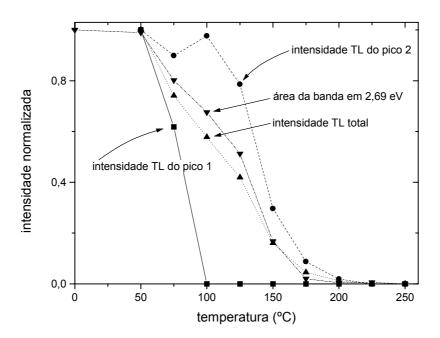


Figura 6-25. Correlação entre o decaimento das bandas de absorção óptica e da intensidade TL total.

# 6.1.5. Estabilidade térmica da cor azul e correlação com a termoluminescência

Existem algumas sugestões na literatura a respeito da relação entre a termoluminescência e a banda de absorção que causa a cor azul do topázio. Comparando duas curvas de TL de amostras azuis, uma de cor criada por irradiação e outra de cor natural, Rossman (1981) sugere que a TL na região entre 300-350°C pode ser usada para distinguir entre amostras de cor azul natural ou artificial. O autor observou maior emissão TL na região entre 300 e 350°C na amostra azul irradiada em relação à amostra azul natural. Essa observação não implica uma relação entre os defeitos, mas apenas indica que algumas armadilhas de elétrons podem ser ocupadas em grande quantidade em amostras irradiadas, não decaindo suficientemente no curto período entre a irradiação e a leitura TL. Os elétrons nessas armadilhas decairiam espontaneamente nas amostras naturais.

Para esclarecer um pouco esse aspecto, medimos o espectro da amostra azul JOZ01 após a aplicação de diferentes aquecimentos e observamos o desaparecimento da banda centrada em ~2 eV [Figura 6-26(a)]. Realizamos também leituras TL após o aquecimento de amostras em pó do mesmo topázio [Figura 6-26(b)]. A absorção óptica obviamente não está relacionada à emissão TL com pico em 470°C, pois após o aquecimento a 325°C a cor azul já desapareceu completamente, enquanto a TL em 470°C não decaiu nem a metade [curva D da Figura 6-26(b)]. No entanto, aparentemente dois processos de emissão TL estão ocorrendo para formar a curva TL observada, o primeiro na região entre 300 e 400°C e o segundo, mais intenso, com máximo em 470°C. Se pudermos separar os dois processos, poderemos saber se a diminuição na absorção óptica está relacionada ao primeiro processo ou não. Antes de prosseguir, convém observar que as temperaturas de tratamento térmico indicadas podem não ser corretas em termos absolutos, mas como as amostras usadas tanto para as medidas de absorção óptica quanto para as medidas de TL foram tratadas no mesmo forno, isso não afeta as correlações observadas.

Para realizar essa separação, ajustamos o segundo processo com o modelo TL de Randall-Wilkins e a subtraímos da curva TL total. Para o ajuste, utilizamos um fator de freqüência de 10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup> e os pontos próximos ao máximo de emissão TL para determinar a energia de ativação e a intensidade do pico TL. Na Figura 6-27(a) exemplificamos o procedimento na curva da amostra *as-received*. A parte final da curva TL, na região de

alta temperatura, mostra que o modelo de primeira ordem provavelmente não é o mais adequado para descrever a curva TL. No entanto, como mostramos anteriormente (Figura 2-8), a possibilidade de recaptura das cargas pelas armadilhas influi mais na região de alta temperatura do pico TL do que a subida inicial, esta relativamente independente da cinética do processo. Como o processo de TL em que estamos interessados ocorre superposto à região inicial da curva TL, o procedimento empregado é justificado. Na Figura 6-27(b) mostramos que após o desaparecimento da TL relacionada ao primeiro processo, a curva remanescente pode ser quase completamente ajustada pelo modelo de Randall-Wilkins. Também o fato de que a curva TL diminui sem que a posição do pico se desloque para temperaturas mais altas é uma indicação de que a probabilidade de recaptura é pequena, ou seja, de que o desvio em relação à cinética de primeira ordem não é muito grande.

Com essa análise pudemos então separar os dois processos de termoluminescência, sendo que o primeiro é representado pelas curvas da Figura 6-28. No gráfico da Figura 6-29 representamos a absorbância da banda de absorção óptica centrada em ~2 eV e a intensidade TL dos dois processos de TL em função da temperatura do aquecimento aplicado. O gráfico revela a correlação entre o primeiro processo de TL, com máximo de emissão em torno de 380°C, e a banda que causa a cor azul no topázio.

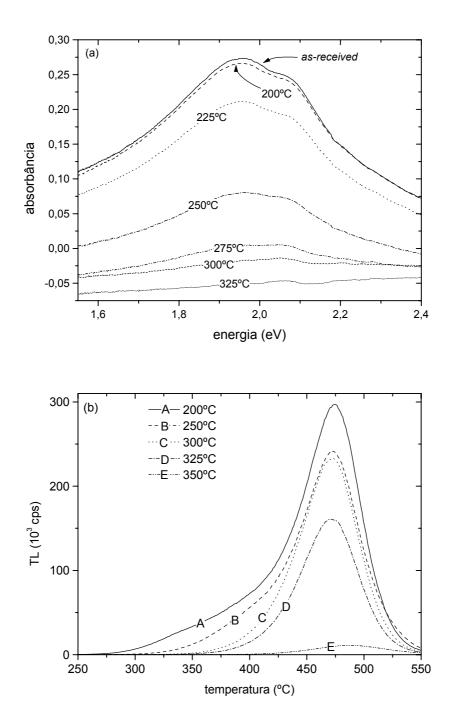


Figura 6-26. (a) Absorção óptica em ~2 eV de topázio azul submetido a tratamentos térmicos. (b) TL do mesmo topázio após os tratamentos térmicos. A amostra utilizada foi a JOZ01 e as leituras TL foram realizadas com taxa de aquecimento de 1°C/s e filtros U340.

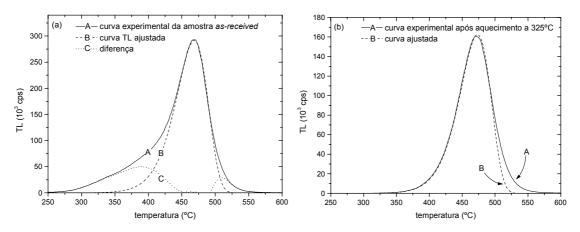


Figura 6-27. Análise TL realizada para a separação dos dois processos de termoluminescência com máximos em 380°C e 470°C. Em (a) mostramos a curva experimental da amostra *as-received*, a curva ajustada pelo modelo de Randall-Wilkins e a diferença entre as curvas revelando a emissão em 380°C. Em (b) apresentamos a curva experimental e a curva ajustada para mostrar que o modelo de Randall-Wilkins é adequado para descrever ao menos a primeira metade da curva TL.

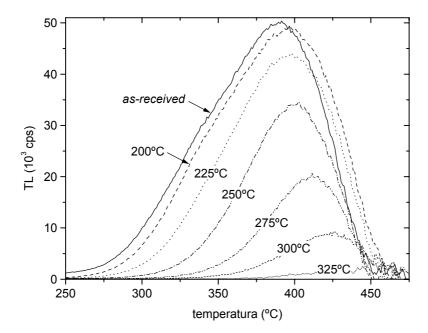


Figura 6-28. TL relacionada ao processo de emissão TL inicialmente com máximo em 380°C. As curvas foram obtidas subtraindo da curva TL total a TL ajustada que descreve o processo com máximo em 470°C.

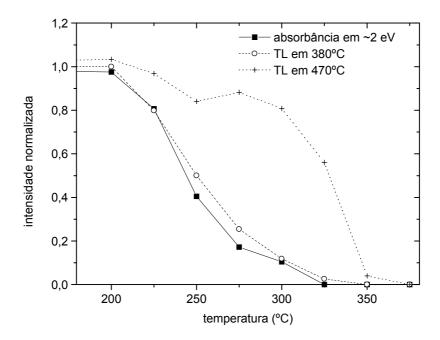


Figura 6-29. Absorbância máxima da banda em ~2 eV e intensidade TL total relacionada aos processos com máximo em 380°C e 470°C, separados conforme o método descrito no texto, em função da temperatura do aquecimento aplicado nas amostras.

# 6.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

# 6.2.1. Espectros de EPR do topázio

Os espectros de EPR de monocristais de topázio foram medidos com um espectrômetro operando na banda X (9,7 GHz). Em cada célula unitária da estrutura do topázio existem 8 sítios de Al<sup>3+</sup>, de simetria C<sub>1</sub>, e 4 sítios de Si<sup>4+</sup>, de simetria C<sub>1h</sub>. Para uma orientação arbitrária do campo magnético externo aplicado existem 4 sítios não-equivalentes do Al<sup>3+</sup> e 2 sítios não-equivalentes do Si<sup>4+</sup>. Com o campo magnético aplicado em um dos planos perpendiculares aos eixos cristalinos, o número de sítios não equivalentes é reduzido para 2 e 1, respectivamente. Se o campo for aplicado nas direções dos eixos cristalinos, todos os sítios são equivalentes.

No caso do topázio é conveniente realizar as medidas com o campo aplicado na direção do eixo c, facilmente localizável por ser normal ao plano de clivagem. Os espectros tomados com essa orientação do cristal são mais simples, não havendo multiplicidade de linhas causada pela presença de defeitos em sítios não-equivalentes. Sempre que possível, procuramos medir os espectros com essa orientação. Apresentamos

a seguir algumas características gerais das amostras estudadas. A identificação das linhas será discutida na próxima seção.

A Figura 6-30 apresenta os espectros da amostra G1. Esse topázio é incolor e, como discutido anteriormente (seção 6.1.1), adquire cor marrom após alta dose de radiação gama, podendo tornar-se azul com tratamento térmico apropriado. As linhas do Fe<sup>3+</sup> foram observadas também em praticamente todas as outras amostras, indicando a fácil incorporação dessa impureza. O espectro da amostra as-received [Figura 6-30(a)] também indica a presença de centros de elétrons e buracos. Esses centros, identificados como PO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> e Ti<sup>3+</sup>, desaparecem com o aquecimento a temperaturas altas [Figura 6-30(b)], dando lugar a um octeto de linhas atribuídas ao  $V^{4+}$  substituindo o  $Al^{3+}$ estrutural. No espectro da Figura 6-30(b) o campo magnético está no plano (001), ocorrendo consequentemente uma superposição de ao menos dois conjuntos de octetos relativos aos dois sítios não-equivalentes de simetria C<sub>1</sub>. Segundo Petrov (1983), também há octetos diferentes devido a variações na vizinhança do V<sup>4+</sup>, como por exemplo nos complexos VO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> e VO<sub>4</sub>(F, OH)<sub>2</sub>. Com o campo aplicado na direção do eixo c as linhas do  $V^{4+}$  não são tão nítidas. A irradiação promove o aumento na intensidade das linhas correspondentes aos centros de elétrons Ti<sup>3+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> e de buracos AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, observadas na Figura 6-30(c). A linha atribuída ao AlO<sub>4</sub><sup>4</sup> é larga e possui estrutura superhiperfina característica composta de ~26 linhas (Figura 6-31).

Baixando a temperatura dos cristais, a principal alteração que ocorre nos espectros é o aparecimento ou intensificação de duas linhas com g = 1,887 e g = 1,920 (Figura 6-32) causadas por complexos de Ti e V, respectivamente.

Espectros de gemas lapidadas de cor azul London Blue foram medidos em orientação arbitrária, de forma que a posição das linhas com uma orientação conhecida do campo magnético não pôde ser determinada. Os espectros são caracterizados por uma linha com  $g_{\perp} \sim 2,012$  e  $g_{\ell} \sim 2,04$  e largura de 13-14 G (Figura 6-33). Vários defeitos possuem valores g similares, como por exemplo os centros  $O_2^-$  (Priest *et al.* 1991) e  $SiO_4^{3-}$  (Petrov, 1983).

Em uma amostra de cor azul natural aquecida a 400°C (topázio G2) observamos ainda um conjunto de linhas separadas por 800-940 G, cada uma dividida em duas componentes (Figura 6-34), causada talvez por centros PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

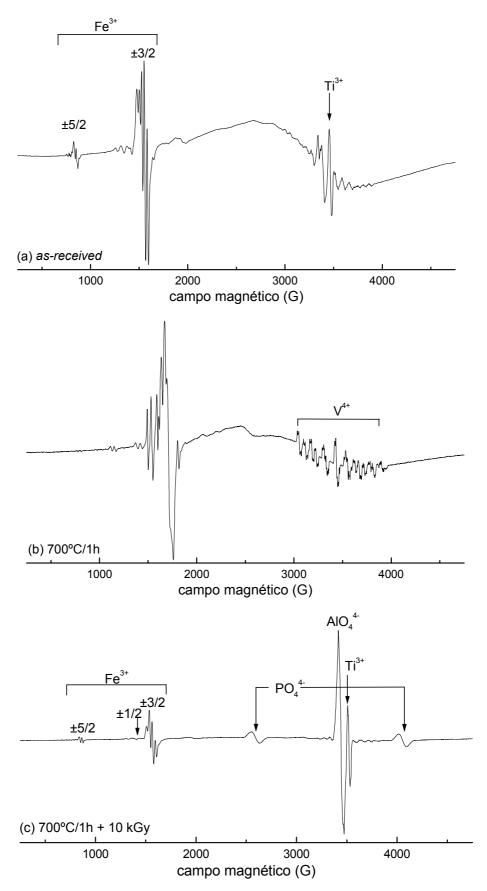


Figura 6-30. (Legenda na próxima página.)

Figura 6-30. Espectro de EPR de amostra do topázio G1 (a) as-received com  $H_0$ // eixo c, (b) aquecida a 700°C por 1 h com  $H_0$  | eixo c, e (c) aquecida a 700°C e irradiada com 10 kGy medido com  $H_0$ // eixo c. Parâmetros experimentais: freqüência de modulação (FM) = 100 kHz, amplitude de modulação (AM) = 3 G, freqüência da microonda ( $\nu$ ) = 9,56 / 9,65 / 9,72 GHz (espectros a, b e c, respectivamente), potência = 51 mW, constante de tempo ( $\tau$ ) = 82 ms, tempo de varredura = 168 s, amplitude de varredura = 4500 G, resolução = 8192 pontos. O espectro (c) é apresentado em escala reduzida, ou seja, as linhas apresentadas nesse espectro são muito mais intensas do que a dos outros espectros, o que é evidente se a relação sinal/ruído for comparada.

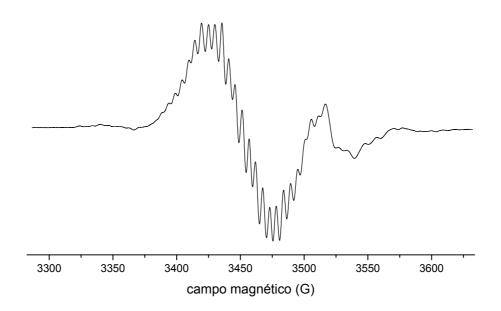


Figura 6-31. Estrutura superhiperfina da linha correspondente ao centro  $AlO_4^{4-}$  no espectro de EPR de amostra do topázio G1 aquecida até 700°C por 1 h e irradiada com 10 kGy e medido com  $H_0 \perp$  eixo c. Parâmetros experimentais: FM = 100 kHz, AM = 3 G, v = 9,72 GHz, potência = 51 mW,  $\tau$  = 82 ms, tempo de varredura = 168 s, amplitude de varredura = 4500 G, resolução = 8192 pontos.

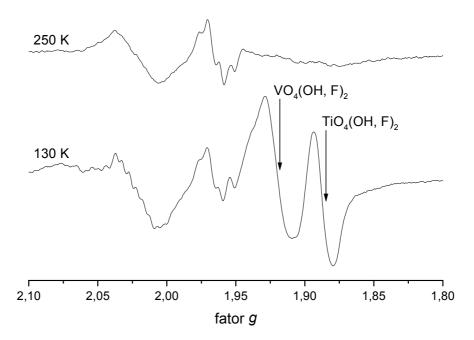


Figura 6-32. Detalhe dos espectros de EPR do topázio G1 medidos a baixa temperatura em orientação arbitrária. Parâmetros experimentais: FM = 100 kHz, AM = 3 G, v = 9,43 GHz, potência = 51 mW,  $\tau$  = 82 ms, tempo de varredura = 168 s, amplitude de varredura = 4500 G, resolução = 8192 pontos.

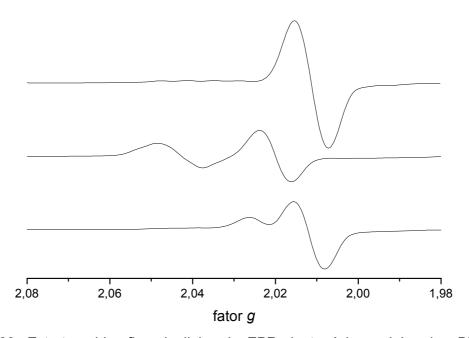


Figura 6-33. Estrutura hiperfina da linha de EPR do topázio azul London Blue em orientações arbitrárias diferentes. Parâmetros experimentais: FM = 100 kHz, AM = 3 G, v = 9,76 GHz, potência = 51 mW,  $\tau$  = 82 ms, tempo de varredura = 168 s, amplitude de varredura = 4500 G, resolução = 8192 pontos.

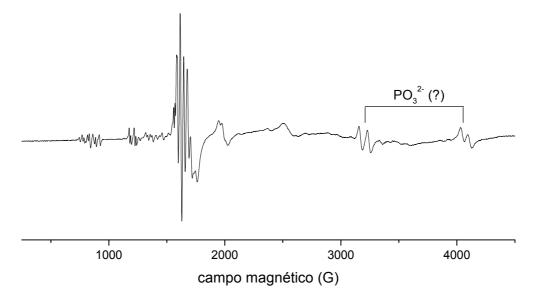


Figura 6-34. Espectro medido a 250 K do topázio G2 aquecido a 400°C durante 30 min com o campo magnético aplicado em direção arbitrária. Parâmetros experimentais: FM = 100 kHz, AM = 3 G, v = 9,43 GHz, potência = 51 mW,  $\tau$  = 82 ms, tempo de varredura = 168 s, amplitude de varredura = 4500 G, resolução = 8192 pontos.

## 6.2.2. Defeitos identificados

Com base na revisão da literatura apresentada na seção 1.2.6, os seguintes defeitos podem ser identificados a partir dos espectros de EPR.

# Centros Fe3+

De acordo com Thyer, Quick e Holuj (1967), o Fe<sup>3+</sup> no topázio ocupa a posição do  $Al^{3+}$ , de simetria  $C_1$  e a estrutura fina das linhas de EPR pode ser representada pela Hamiltoniana:

$$H_{S} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{3} (b_{2}^{0} O_{2}^{0} + b_{2}^{2} O_{2}^{2}), \qquad (6-2)$$

com parâmetros  $b_2^0$  = -3444 G e  $b_2^2$  = -2606 G e um fator g isotrópico próximo a 2,0023. O estado fundamental  $^6S$  é quebrado pelo campo cristalino nos dubletos de Kramers  $\pm 5/2$ ,  $\pm 3/2$  e  $\pm 1/2$ , o que permite assumir um spin efetivo 1/2 e um fator g efetivo para descrever a posição de cada um dos dubletos com a Hamiltoniana:

$$\mathbf{H}_{\mathbf{S}} = \boldsymbol{\beta} \ \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}_{ef} \cdot \mathbf{S} \tag{6-3}$$

Como consequência do teorema de Kramers, não é necessário, nesse caso, incluir os termos de campo cristalino (Orton, 1968). Para uma orientação arbitrária do campo magnético, o fator g da linha é dado em função dos fatores g efetivos e dos cosenos diretores do campo em relação ao sistema de eixos principais segundo a eq. (2-133).

Tabela 6-3. Valores de g efetivo determinados por Thyer, Quick e Holuj (1967).

EIXOS MAGNÉTICOS	FATOR g EFETIVO	DUBLETO
X	3,88	±3/2
Υ	9,38	±1/2
	3,50	±3/2
Z	9,85	±5/2
	4,73	±3/2

Os valores do fator g efetivo determinados por Thyer, Quick e Holuj (1967) são apresentados na Tabela 6-3. Os dubletos  $\pm 1/2$  e  $\pm 5/2$  apresentam apenas componentes nas direções Y ou Z, respectivamente. A partir de informações do mesmo trabalho é possível determinar a orientação do eixo cristalino c em relação aos eixos magnéticos principais:

$$\hat{c} = 0.162\hat{X} - 0.521\hat{Y} + 0.843\hat{Z} \tag{6-4}$$

Com essas informações pode-se usar a eq. (2-130) e (2-133) para determinar a posição das linhas do  $Fe^{3+}$  para um campo magnético aplicado na direção do eixo c do cristal. Os valores de g para os dubletos  $\pm 1/2$ ,  $\pm 3/2$  e  $\pm 5/2$  são respectivamente g=4,8870 (1422 G), g=4,4294 (1569 G) e g=8,30 (837 G), sendo as posições das linhas correspondentes à freqüência de 9,72 GHz indicadas entre parênteses. Os resultados confirmam portanto a identificação das linhas que aparecem no espectro da Figura 6-30(a) e (c) em ~850 G e ~1570 G com as linhas do  $Fe^{3+}$ . Nessa orientação do campo magnético as linhas relativas ao dubleto  $\pm 1/2$  são pouco visíveis, estando presentes provavelmente no espectro obtido com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo c. Nesse caso, entretanto, não há informações suficientes para determinar a posição exata da linha. Como discutido na literatura (seção 1.2.6), cada uma das linhas da estrutura fina apresenta estrutura superhiperfina resultantes da interação com núcleos de  $^{19}F$  adjacentes.

# Centros PO<sub>4</sub>4-

O espectro da Figura 6-30(c) possui duas linhas similares com largura de ~80 G e separadas por 1465 G. As linhas podem ser atribuídas a um sistema de spin 1/2 interagindo com um núcleo de spin 1/2, sendo descritas por uma Hamiltoniana de spin contendo o termo de interação do spin 1/2 com o campo magnético externo ( $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$ ) e um termo contendo a interação dos momentos de dipolo eletrônico e nuclear ( $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ ):

$$\mathbf{H}_{S} = \boldsymbol{\beta} \ \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \,, \tag{6-5}$$

sendo H a matriz das componentes do campo magnético, S e I as matrizes dos operadores de momento angular de spin eletrônico e nuclear.

Linhas com essas características, denominadas AA' e II', foram observadas por Petrov (1983) e atribuídas a centros  $PO_4^{4^+}$  em duas posições não equivalentes. Os parâmetros principais da Hamiltoniana determinados para os dois centros, A e I, são apresentados na Tabela 6-4. Para os dois centros o eixo magnético principal Y coincide com o eixo cristalino C, enquanto os eixos X e Z se situam no plano cristalino (001).

Tabela 6-4. Parâmetros da Hamiltoniana dos centros PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> (Petrov, 1983).

PO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> (I)		PO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> (A)	
$g_x = 2,0071$	$A_x = 1460 \text{ G}$	$g_x = 2,0075$	<i>A<sub>x</sub></i> = 1690 G
$g_y = 1,9970$	$A_y = 1315  \text{G}$	$g_y = 1,9974$	$A_y = 1430 \text{ G}$
$g_z = 2,0075$	$A_z = 1270 \text{ G}$	$g_z = 2,0067$	$A_z = 1500 \text{ G}$

Para calcular a Hamiltoniana de spin do sistema podemos, por conveniência, adotar eixos magnéticos principais X', Y' e Z' tal que o eixo de quantização Z' coincida com o eixo cristalino c. Isso é obtidos simplesmente fazendo a permutação cíclica dos eixos X, Y e Z, ou seja, X' = Z, Y' = X, Z' = Y. Nesse novo sistema de coordenadas os tensores  $\mathbf{g}$  e  $\mathbf{A}$  ficam:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_z & 0 & 0 \\ 0 & g_x & 0 \\ 0 & 0 & g_y \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_z & 0 & 0 \\ 0 & A_x & 0 \\ 0 & 0 & A_y \end{pmatrix}$$
 (6-6)

No caso do campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c, temos que  $H=H_0\hat{Z}'$ . A Hamiltoniana (2-2) pode ser então escrita como:

$$H_{S} = \beta H_{0}g_{y}S_{z} + A_{z}S_{x}I_{x} + A_{x}S_{y}I_{y} + A_{y}S_{z}I_{z}.$$
(6-7)

Usando as relações

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) \tag{6-8}$$

$$S_{y} = -\frac{1}{2}i\left(S_{+} - S_{-}\right) \tag{6-9}$$

e relações idênticas para os operadores  $I_x$  e  $I_y$ , podemos ainda escrever a Hamiltoniana como:

$$H_{S} = \beta H_{0}g_{y}S_{z} + \frac{A_{z}}{4}(S_{+} + S_{-})(I_{+} + I_{-}) + \frac{A_{x}}{4}(S_{+} - S_{-})(I_{+} - I_{-}) + A_{y}S_{z}I_{z}$$
 (6-10)

Com essa expressão é fácil obter os elementos  $\langle M, m | H_s | M', m' \rangle$  da Hamiltoniana na representação matricial, no qual M e M' correspondem aos números quânticos da parte eletrônica e m e m' aos da parte nuclear:

	1/2,1/2	$\left -1/2,-1/2\right\rangle$	$ 1/2,-1/2\rangle$	-1/2,1/2
$ 1/2,1/2\rangle$	$\frac{1}{2}\beta H_0 g_y + \frac{A_y}{4}$	$\frac{A_z}{4} - \frac{A_x}{4}$	0	0
$\left -1/2,-1/2\right\rangle$	$\frac{A_z}{4} - \frac{A_x}{4}$	$-\frac{1}{2}\beta H_0 g_y + \frac{A_y}{4}$	0	0
$ 1/2, -1/2\rangle$	0	0	$\frac{1}{2}\beta H_0 g_y - \frac{A_y}{4}$	$\frac{A_z}{4} + \frac{A_x}{4}$
-1/2,1/2⟩	0	0	$\frac{A_z}{4} + \frac{A_x}{4}$	$-\frac{1}{2}\beta H_0 g_y - \frac{A_y}{4}$

As energias são encontradas igualando-se o determinante secular a zero:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}G + \frac{A_{y}}{4} - E & \frac{A_{z}}{4} - \frac{A_{x}}{4} & 0 & 0 \\ \frac{A_{z}}{4} - \frac{A_{x}}{4} & -\frac{1}{2}G + \frac{A_{y}}{4} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}G - \frac{A_{y}}{4} - E & \frac{A_{z}}{4} + \frac{A_{x}}{4} \\ 0 & 0 & \frac{A_{z}}{4} + \frac{A_{x}}{4} & -\frac{1}{2}G - \frac{A_{y}}{4} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(6-11)$$

sendo  $G = \beta H_0 g_y$ . As soluções dessa equação são:

$$E_{1,2} = \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2}\beta H_0 g_y\right)^2 + \left(\frac{A_z}{4} - \frac{A_x}{4}\right)^2} + \frac{A_y}{4}$$
 (6-12)

$$E_{3,4} = \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2}\beta H_0 g_y\right)^2 + \left(\frac{A_z}{4} + \frac{A_x}{4}\right)^2} - \frac{A_y}{4}$$
 (6-13)

As energias calculadas para o centro PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> (A) foram colocadas no gráfico da Figura 6-35 juntamente com as transições correspondentes a freqüência de 9,72 GHz (0,323 cm<sup>-1</sup>).

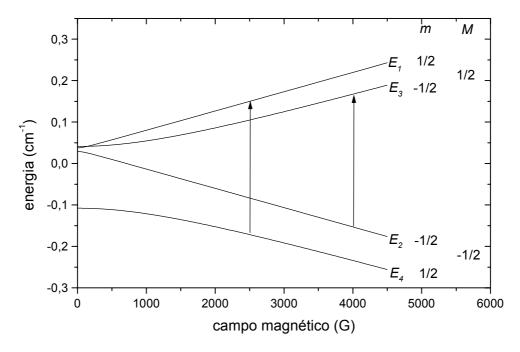


Figura 6-35. Níveis de energia do centro  $PO_4^{4-}$  (A) calculados com os parâmetros da Tabela 6-4 para  $H_0$  // eixo c. As transições correspondentes à freqüência de 9,72 GHz (0,323 cm<sup>-1</sup>) são indicadas por setas. Os números quânticos eletrônico M e nuclear m dos estados estão também indicados.

As linhas observadas do PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> aparecem no espectro da Figura 6-30(c) em 2590 G e 4056 G. A posição das linhas prevista para os centros PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> para a freqüência de 9,72 GHz é 2530 G e 4043 G (centros A) e 2653 G e 4025 G (centros I).

#### Centros AIO44-

Nos espectros da Figura 6-30(c) e da Figura 6-31 pode-se notar uma linha com  $g \sim 2,012$ , largura de  $\sim 50$  G e estrutura superhiperfina composta de cerca de 26 linhas separadas por 5-6 G. As 2nI+1 linhas dessa estrutura podem ser explicadas pela interação de um sistema de spin 1/2 com 5 núcleos equivalentes de  $^{27}$ Al (I=5/2, abundância natural de 100%).

A descrição acima coincide com a linha observada por Petrov (1983) com um g isotrópico entre 2,003 e 2,007, interpretada como um centro  $AlO_4^{4-}$ , composto por um buraco localizado em um  $Al^{3+}$  substituindo um  $Si^{4+}$  em coordenação tetraédrica e interagindo com 5 núcleos de Al. Os parâmetros da Hamiltoniana não foram determinados.

Segundo Petrov essa linha se correlaciona com a cor marrom avermelhado, sendo induzida por radiação e desaparecendo em 220°C com aquecimento. Uma linha com

mesma estrutura e também relacionada à cor marrom, mas com valores de *g* significativamente diferentes, é descrita por Samoilovich e Novozhilov (1965) e por Dickinson e Moore (1967), como discutido na seção 1.2.6.

O mesmo tipo de defeito é observado no quartzo, no qual o Al<sup>3+</sup> substitui o Si<sup>4+</sup> e o buraco é capturado por um oxigênio com a formação do centro O<sup>-</sup>–Al, ou AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. O defeito é responsável pela cor marrom induzida por raios X e gama e estável até 300°C (Marfunin, 1979b).

## Centros Ti3+

O espectro da Figura 6-30(c) apresenta uma linha com  $g \sim 1,966$  e largura de  $\sim 25$  G. A posição coincide com a da linha C descrita por Petrov (1983) e atribuída a centros envolvendo a troca de elétrons entre  $TiO_4F_2$  e  $VO_4F_2$ . Petrov menciona valores  $g_{\perp} = 1,963$  e  $g_{\parallel} = 1,970$  para os centros  $TiO_4F_2$ , obtidos por Bershov (1970). A linha observada é intensificada com a irradiação e, como observou Petrov, nessas condições o elétron se localiza no centro de Ti. Com base nessas informações a linha observada pode ser provisoriamente associada a centros de  $Ti^{3+}$ , embora outros estudos sejam necessários para confirmar a associação.

# Centros V4+

O grupo de linhas observado na Figura 6-30(b) consiste aparentemente em uma superposição de octetos, embora seja difícil definir bem as linhas. A comparação com espectros de topázio apresentados por Dickinson e Moore (1967) e Petrov (1983) permite associar os octetos a centros V<sup>4+</sup> substituindo o Al<sup>3+</sup>, como o fizeram esses autores. No caso do espectro da Figura 6-30(b), o campo magnético foi aplicado no plano (001) e a presença de ao menos dois octetos é prevista, bastando para isso lembrar que com o campo magnético aplicado em qualquer plano perpendicular aos eixos cristalinos existem 2 sítios de Al<sup>3+</sup> não-equivalentes. Petrov (1983) observou dois conjuntos de octetos mesmo com o campo magnético aplicado na direção dos eixos cristalinos, levando à conclusão de que existem dois tipos de centros, provavelmente VO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> e VO<sub>4</sub>(OH, F)<sub>2</sub>. Tal multiplicidade de linhas devido a sítios não-equivalentes e com diferentes vizinhanças pode ser responsável pela falta de definição das linhas nos espectros apresentados.

# **Outros centros**

As linhas até agora identificadas são as que aparecem com maior intensidade nos espectros de EPR, mas outras linhas podem ser observadas em situações especiais ou em determinadas amostras.

Em baixas temperaturas, o aparecimento de duas linhas com g = 1,887 e g = 1,920 sugere a presença de centros  $TiO_4(OH, F)_2$  e  $VO_4(OH, F)_2$ , respectivamente, como proposto por Bershov (1970) e Petrov (1983).

Em amostras de cor azul intensa artificialmente induzida, como por exemplo em amostras London Blue e Swiss Blue, uma linha bastante intensa com  $g_{\perp} \sim 2,012$  e  $g_{\parallel} \sim 2,04$  e largura de 13-14 G foi observada (Figura 6-33). Se essas gemas foram de fato produzidas por irradiação com nêutrons, os resultados são compatíveis com as observações de Priest (1989) e colaboradores (Priest et al., 1990), que propuseram um modelo do tipo  $O_2^-$  para explicar um sinal com  $g_x = 2,0027$ ,  $g_y = 2,0055$  e  $g_z = 2,0407$  e largura de 10 G. A linha denominada M<sub>1</sub> observada por Petrov (1983) possui valores g similares ( $g_x = 2,0031$ ,  $g_y = 2,0063$  e  $g_z = 2,0425$ ) e foi atribuída ao SiO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Os dois centros podem estar coexistindo, mas provavelmente possuem diferentes estabilidades térmicas. O centro O<sub>2</sub> é extremamente estável, diminuindo apenas com aquecimentos a temperaturas de ~600°C (Priest et al., 1991). Um sinal com características similares também pode ser observado no espectro da amostra G1 as-received imediatamente ao lado esquerdo do sinal de Ti<sup>3+</sup> (3300-3400 G) [Figura 6-30(a)] ou aquecida a 400°C (3400 G) [Figura 6-38(b)]. Além de atestar a estabilidade térmica do defeito, essas linhas indicam a presença de centros  $\mathrm{O_2}^{\text{-}}$  (ou  $\mathrm{SiO_4}^{3\text{-}}$ ) também em amostras que não foram irradiadas com nêutrons em laboratório.

Por último, linhas com estrutura fina separadas por 800-940 G foram observadas no espectro de um topázio naturalmente azul aquecido a 400°C (Figura 6-34). Essas linhas podem ser atribuídas a centros de spin 1/2 interagindo com um núcleo de spin 1/2 em posições não-equivalentes. Como o campo magnético foi aplicado em uma direção arbitrária, a presença de apenas duas linhas indica provavelmente um centro de simetria C<sub>1h</sub>. O sinal é semelhante ao apresentado por Petrov (1983) e atribuído a centros PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, mas o parâmetro de estrutura hiperfina encontrado por Petrov (610-640 G) é inferior ao observado.

# 6.2.3. Efeito da radiação gama sobre os espectros de EPR

A irradiação das amostras com raios gama aumenta a concentração de Fe<sup>3+</sup> e dos centros de elétrons Ti<sup>3+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> e de buracos AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, intensificando os sinais de EPR correspondentes. Esse efeito é observado nitidamente nos espectros da Figura 6-36, obtidos após irradiação de diferentes amostras do topázio G1 com doses de até 5 kGy. As intensidades das linhas foram representadas em função da dose na Figura 6-37. Para corrigir o fato de que amostras de diferentes massas foram utilizadas para cada dose, todas as amostras foram previamente irradiadas com 50 Gy e a intensidade do sinal do AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> foi usada como fator de normalização. Houve uma certa dificuldade para orientar os cristais no campo magnético, o que resultou numa imprecisão na curva de crescimento da intensidade das linhas com a dose apresentada na Figura 6-37.

A conclusão principal desse estudo é que as linhas crescem atingindo a saturação ao redor de 1 kGy. A dose de saturação coincide com a observada para as bandas de absorção óptica e picos de termoluminescência. Parece claro, porém, que a linha correspondente ao AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> ainda não atingiu a saturação com a dose de 5 kGy. Se o AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> de fato atua como centro de recombinação para os elétrons durante o processo de termoluminescência, esse resultado sustenta a hipótese de que a concentração de centros de recombinação continua crescendo mesmo quando as armadilhas responsáveis pelos picos de TL na região de temperaturas abaixo de 300°C, provavelmente relacionadas aos sinais de EPR dos centros PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> e Ti<sup>3+</sup>, atingiram a saturação.

## 6.2.4. Estabilidade térmica das linhas de EPR

A estabilidade térmica dos sinais de EPR de uma amostra irradiada foi estudada aplicando aquecimentos a temperaturas crescentes e acompanhando o espectro de EPR entre os aquecimentos. Os aquecimentos foram aplicados no intervalo entre 100 e 600°C, sendo que um forno pequeno de rápida taxa de aquecimento foi utilizado no intervalo entre 100 e 300°C. O aquecimento foi realizado a partir da temperatura ambiente para evitar a clivagem espontânea dos cristais. As amostras foram mantidas no forno durante 10 min após atingida a temperatura máxima de patamar. Para os tratamentos térmicos a amostra teve que ser retirada da cavidade ressonante. Para recolocá-la na mesma posição nos baseamos na forma externa do cristal de modo que o campo magnético fosse aplicado

aproximadamente na direção do eixo c, e usamos a estrutura fina e superhiperfina das linhas do Fe<sup>3+</sup> para uma orientação mais refinada. Testes mostraram que essa técnica conduz a uma excelente reprodutibilidade dos espectros.

A Figura 6-38 apresenta os espectros de amostra do topázio G1 irradiada previamente com 20 kGy e após alguns tratamentos térmicos subsequentes. Nos espectros da Figura 6-38(a) pode ser observada a estabilidade do sinal do Fe<sup>3+</sup> e o decaimento dos sinais do AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> e Ti<sup>3+</sup>. O sinal do PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> pode ser acompanhado nos espectros em escala expandida da Figura 6-38(b). Após aquecimento a 400°C observa-se que o sinal do AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> desapareceu, dando lugar a uma linha similar ao das amostras *as-received*, o que indica a existência de superposição de linhas nessa região do espectro.

As intensidades dos sinais foram representados em função da temperatura de aquecimento na Figura 6-39. Nota-se que a concentração dos centros PO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Ti<sup>3+</sup> e AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> diminui significativamente na mesma região de temperatura, em torno de 200°C. Tanto o Ti<sup>3+</sup> quanto o AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> apresentam um sinal residual após aquecimentos a 300°C que pode ser real ou causada pela superposição de outros sinais, como apontado anteriormente no caso do AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>.

# 6.2.5. Correlações com as bandas de absorção óptica

Durante o estudo apresentado na seção anterior, medimos também os espectros de absorção óptica entre os tratamentos térmicos aplicados. Os espectros foram analisados com componentes gaussianas da mesma forma como realizado na seção 6.1.4 e a estabilidade térmica das bandas de absorção é similar ao apresentado na Figura 6-18 para a amostra G1 irradiada com ~3 MGy. Como visto anteriormente, as bandas centradas em 2,69 eV, 3,64 eV e 4,39 eV apresentam forte redução na região de temperatura de ~200°C.

Na Figura 6-40 apresentamos em um mesmo gráfico as áreas das bandas de absorção óptica e as intensidades dos sinais de EPR. A correlação encontrada evidencia, mais uma vez, o envolvimento dos defeitos no processo de recombinação do qual um dos produtos é a termoluminescência.

O mesmo estudo foi realizado com um outro topázio, JOZ12, com resultados similares. Nesse topázio a linha do  $Ti^{3+}$  com g=1,97 não foi observada. Uma outra linha com g=1,935 aparece com baixa intensidade e se mantém estável para tratamentos térmicos com temperaturas de até  $400^{\circ}$ C. O centro do  $AlO_4^{4-}$  apresentou uma estabilidade

térmica com um sinal residual após aquecimento a 200°C um pouco maior do que no caso da amostra G1, desaparecendo completamente a 300°C. A deformação da linha de EPR com o aquecimento indica, entretanto, a possível superposição de outros sinais.

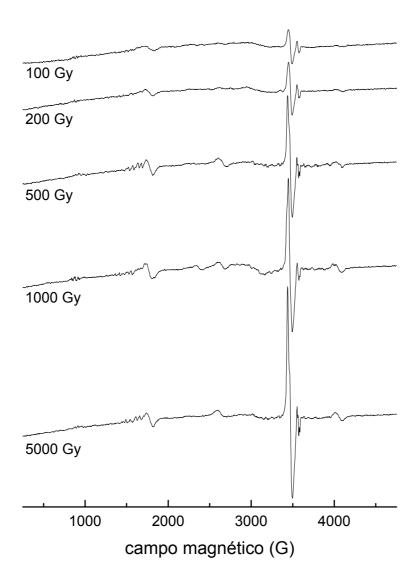


Figura 6-36. Espectros de EPR de amostras do topázio G1 irradiadas com diversas doses. Parâmetros experimentais: FM = 100 kHz, AM = 3 G, v = 9,77 GHz, potência = 40 mW,  $\tau$  = 82 ms, tempo de varredura = 84 s, amplitude de varredura = 4500 G, resolução = 4096 pontos.

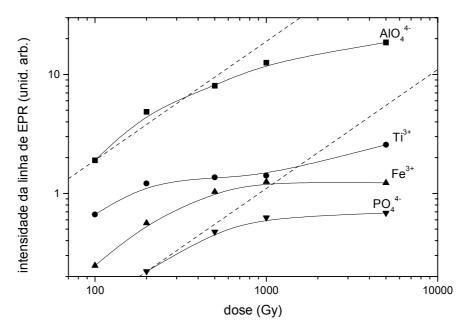


Figura 6-37. Intensidade das linhas de EPR em função da dose de radiação gama nos espectros do topázio G1. O comportamento linear é indicado pelas linhas pontilhadas.

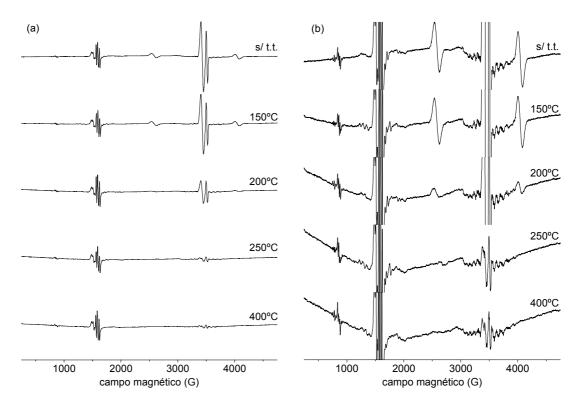


Figura 6-38. (a) Espectros de EPR da amostra G1 irradiada previamente com 20 kGy e após aquecimentos subsequentes a diferentes temperaturas (s/ t.t = sem tratamento térmico). (b) Mesmos espectros em escala ampliada. Parâmetros experimentais: FM = 100 kHz, AM = 3 G, v = 9,69 GHz, potência = 51 mW,  $\tau$  = 82 ms, tempo de varredura = 168 s, amplitude de varredura = 4500 G, resolução = 8192 pontos.

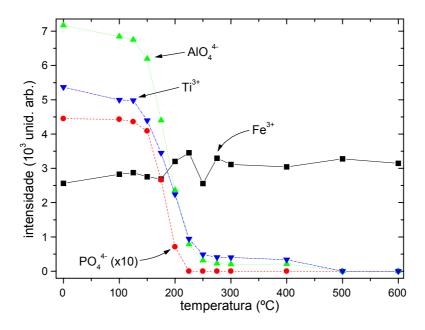


Figura 6-39. Intensidade das linhas de EPR dos centros correspondentes (Figura 6-38, amostra G1 irradiada com 20 kGy) em função da temperatura de tratamento térmico.

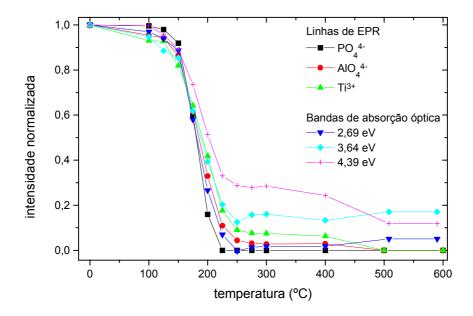


Figura 6-40. Correlação entre as intensidades das linhas de EPR e as áreas das bandas de absorção óptica do topázio G1 irradiado com 20 kGy e aquecido a diferentes temperaturas.

# 6.2.6. Estabilidade das linhas de EPR com iluminação UV

A estabilidade térmica dos sinais de EPR foi estudada iluminando a amostra com uma lâmpada de mercúrio de baixa potência, de irradiância de  $\sim\!\!430\,\mu\text{W/cm}^2$  na posição da amostra. Os espectros de EPR foram medidos após vários intervalos de iluminação. A amostra foi reposicionada na cavidade da mesma forma que no estudo anterior, utilizando a forma externa do cristal e a estrutura fina e superhiperfina do sinal do Fe³+.

Apresentamos na Figura 6-41 os espectros da amostra G1 irradiada com 9 kGy após diferentes intervalos de iluminação. Observa-se basicamente uma diminuição significativa do sinal do PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> e uma diminuição parcial do sinal do AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. O comportamento pode ser melhor observado no gráfico da intensidade *versus* tempo de iluminação (Figura 6-42). O sinal do Fe<sup>3+</sup> apresenta-se constante e o sinal do Ti<sup>3+</sup> cresce ligeiramente.

O resultado pode ser interpretado como a liberação opticamente estimulada dos elétrons capturados nos centros PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> para a banda de condução. Parte dos elétrons recombina com os buracos nos centros AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> diminuindo a concentração do defeito e o sinal correspondente, enquanto parte é recapturada pelos centros de elétrons formando Ti<sup>3+</sup> e intensificando o sinal desse centro.

Os espectros de absorção óptica dessa amostra após iluminação UV são apresentadas na Figura 6-43. A banda principal responsável pela cor marrom, em 2,69 eV, exibe apenas pequena diminuição. A maior alteração é observada nas bandas da região de energia superior a 4 eV. Essa observação é compatível com a associação dos centros  $AlO_4^{4-}$  com a banda em 2,69 eV.

Nenhuma alteração foi observada nos espectros de EPR ou de absorção óptica de amostras recozidas a 450°C após iluminação durante até 180 min com a lâmpada de baixa intensidade. Faltam entretanto estudos simultâneos sobre o efeito do UV na TL, nas bandas de absorção óptica e nas linhas de EPR. No caso do quartzo, por exemplo, observou-se que a cor marrom pode ser diminuída pela iluminação sem que a TL seja afetada, o que, segundo McKeever (1984), é difícil reconciliar com a hipótese de que os centros AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> que causam a cor marrom estejam atuando como centros de recombinação do processo de TL. Em estudos desse tipo, entretanto, é necessário tomar um cuidado especial ao utilizar amostras em pó e na foram de monocristais, uma vez que deve-se levar em conta a profundidade de penetração do UV principalmente em amostras grandes.

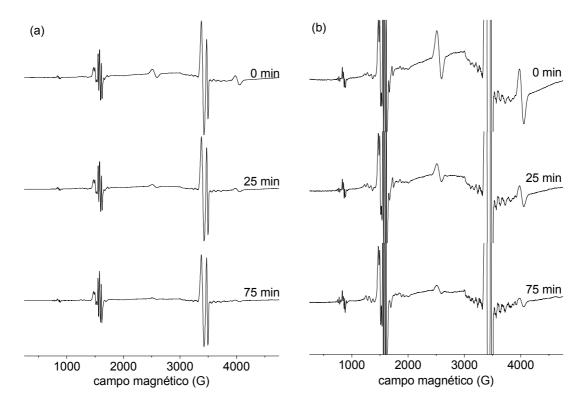


Figura 6-41. (a) Espectros de EPR da amostra G1 irradiada com 9 kGy e iluminada com lâmpada de mercúrio de baixa potência. (b) Mesmos espectros em escala ampliada. Parâmetros experimentais: FM = 100 kHz, AM = 3 G, v = 9,61 GHz, potência = 51 mW,  $\tau$  = 82 ms, tempo de varredura = 168 s, amplitude de varredura = 4500 G, resolução = 4096 pontos.

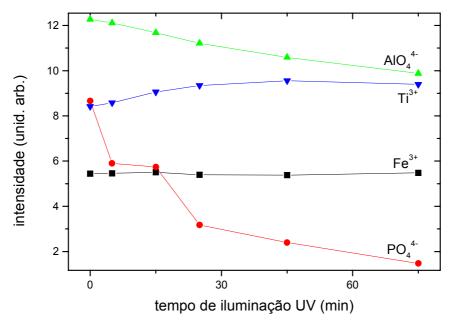


Figura 6-42. Intensidade das linhas de EPR dos centros correspondentes (Figura 6-41, amostra G1 irradiada com 9 kGy) em função do tempo de iluminação UV com lâmpada de mercúrio de baixa potência.

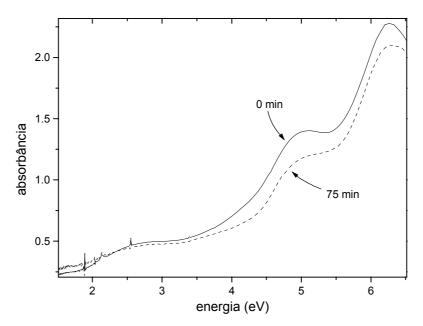


Figura 6-43. Espectros de absorção óptica da amostra G1 irradiada com 9 kGy e iluminada com lâmpada de mercúrio de baixa potência.

# Modelo Proposto

O modelo que ora propomos leva em consideração aspectos levantados nos precedentes, além de estudos sobre a compatibilidade de tal modelo com os resultados obtidos com os métodos de análise tradicionalmente usados investigações numéricas sobre a dinâmica transferência de cargas. Começamos revisando os principais resultados experimentais através da discussão dos pontos relevantes para a elaboração do modelo, tais como a questão da ordem de cinética do processo, da interatividade das armadilhas, etc., investigamos a questão da aplicabilidade dos métodos de análise e estudamos as soluções numéricas das equações diferenciais para um modelo com múltiplas armadilhas interativas. Ao final apresentamos o modelo proposto.

# 7.1. DISCUSSÃO SOBRE OS PRINCIPAIS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Antes de propor um modelo, convém rever os principais resultados experimentais obtidos e discutir a implicação desses resultados para a elaboração do modelo. Achamos conveniente organizar essa discussão através de tópicos tais como "ordem de cinética" ou "interatividade das armadilhas", indicando os resultados que sustentam nossas conclusões. Evitamos, no entanto, repetir os argumentos que já foram apresentados anteriormente.

# Multiplicidade e características das armadilhas

A existência de múltiplas armadilhas é obviamente evidenciada pela quantidade de picos de TL observados nas amostras de topázio naturais e irradiadas (Figura 4-1). Amostras naturais frequentemente apresentam TL em temperatura intermediária (pico 3) e/ou em temperaturas superiores. Amostras irradiadas apresentam dois picos principais (pico 1 e 2), sendo que o pico 2 (~200°C), por sua estabilidade térmica, pode ser de interesse para aplicações dosimétricas. A presença de armadilhas rasas (pico 0) explica o ligeiro crescimento dos picos de TL logo após o término da irradiação (Figura 4-4) e o crescimento inicial do sinal de OSL (Figura 4-20, por exemplo), além de introduzir uma componente de decaimento lento que dificulta a determinação do tempo de decaimento da luminescência associado exclusivamente aos centros de recombinação (seção 4.9). Fora isso, as armadilhas rasas não têm muita influência nas curvas de TL, uma vez que na região de temperatura dos picos de interesse (pico 1 em diante) as cargas capturadas pelas armadilhas correspondentes escapam rapidamente para a banda de condução. Por outro lado, as armadilhas profundas (pico 5, por exemplo) são fundamentais para o modelo elaborado, uma vez que têm profunda implicação sobre a condição de conservação de carga e sobre a cinética dos processos termicamente estimulados (seção 2.2.5), além de representarem possíveis competidores tanto no processo de irradiação quanto de aquecimento, o que, por sua vez, tem implicação na resposta TL do material (seção 2.6). O modelo elaborado deve incluir portanto um certo número de armadilhas ativas na região de interesse, além das armadilhas profundas. Dependendo do aspecto a ser explicado, armadilhas rasas também devem ser consideradas.

Aspectos aparentemente contraditórios no comportamento dos picos de TL do topázio foram observados. A forma dos picos de TL é bastante simétrica, muito diferente

dos picos de primeira ordem. Eles se deslocam para temperaturas maiores com a aplicação de aquecimentos parciais, como evidenciado através do método  $T_m$ - $T_{stop}$  (seção 4.10.1), mas mantém-se aproximadamente na mesma posição durante o crescimento devido à exposição à radiação ionizante (seção 4.2.1) ou durante crescimento ou diminuição devido à iluminação UV (seção 4.7). Esses resultados podem ser apenas conciliados se assumirmos que as energias de ativação das armadilhas se distribuem em torno de um determinado valor ao invés de apresentarem um valor discreto bem definido.

A análise dos picos resultou em energias muito diferentes conforme o método usado (seção 4.10), o que acreditamos estar associado a pelo menos dois fatores: a inadequabilidade de um modelo de defeitos com energias bem definidas e o efeito do *thermal quenching* sobre as curvas. Investigamos essas hipóteses adiante (seção 7.2).

# Multiplicidade e características dos centros de recombinação

Os espectros de emissão TL (seção 4.4) indicam a existência de múltiplos centros de recombinação, embora para altas doses de radiação bandas de emissão centradas em 260 nm, 380 nm e 420 nm apareçam relativamente bem destacadas. A banda em 260 nm é geralmente descartada pelos sistemas leitores de TL, atuando nesses casos como centro de recombinação não radiativo. A banda em 380 nm está em geral relacionada ao pico 1 de TL, enquanto a banda em 420 nm está associada ao pico 2 ou de temperaturas superiores. A banda em 420 nm aparece com freqüência nas amostras estudadas, estando associada provavelmente a um defeito intrínseco. Duas possibilidades são vacâncias de oxigênio, como no caso da banda de emissão em 420 nm do óxido de alumínio (centros F), ou átomos em posição substituicional, como no caso da banda em 480 nm no quartzo (centros AlO<sub>4</sub>). Embora no quartzo, o alumínio substitucional seja um defeito extrínseco, no caso do topázio ele é um defeito intrínseco, uma vez que o alumínio faz parte da estrutura.

A leitura das curvas de TL com diferentes taxas de aquecimento indicam que os centros de recombinação apresentam redução de eficiência da luminescência, *i.e.*, *thermal quenching*, na região de temperatura dos picos de TL (seção 4.6). O efeito de *thermal quenching* pode ser responsável pela diferença em temperatura entre as bandas de emissão em 260 nm e 420 nm na TL do pico 2, embora diferenças na seção de choque de captura eletrônica dos dois centros de recombinação possam também explicar essa diferença. O modelo de *thermal quenching* é sustentado pelas medidas simultâneas de TL e TSC

realizadas com várias taxas de aquecimento (seção 5.2.4), nas quais observamos que a área das curvas TL diminui à medida que os picos ocorrem em temperaturas mais altas, enquanto o sinal de TSC não apresenta variação tão grande.

A luminescência opticamente estimulada apresenta ao menos duas componentes, uma com tempo de decaimento da ordem de 10-25 ms e outra da ordem de 100-175 ms, além de outras com tempo de decaimento maior que 1 s (seções 4.5.2 e 4.9). Não está claro se esses tempos estão relacionados aos estados excitados dos centros de luminescência ou a captura de elétrons por armadilhas rasas, embora as componentes com decaimento lento possam com grande probabilidade ser atribuídas a armadilhas rasas.

A indução direta de TL com estímulo óptico indica a possibilidade de ionização dos centros de recombinação com luz UV (seção 4.7). Seria interessante realizar a mesma investigação em função do comprimento de onda de iluminação usando luz com espectro de banda estreita. Esse tipo de estudo poderia indicar o valor da seção de choque de fotoionização dos centros de recombinação em função do comprimento de onda.

# Ordem da cinética

Como mencionado na discussão sobre a multiplicidade e características das armadilhas, o topázio apresenta características aparentemente contraditórias em relação à posição dos picos. A forma simétrica dos picos e o deslocamento dos picos para temperaturas maiores com a aplicação de aquecimentos parciais indicam, em princípio, uma cinética de ordem diferente de 1. No entanto, os picos permanecem aproximadamente na mesma posição com diferentes doses de radiação ionizante ou com a iluminação UV, que é um comportamento típico de primeira ordem. Apesar do modelo de distribuição de energias explicar esses aspectos, a deconvolução das curvas de TL (seção 4.10.5) indica que a distribuição do pico 3 varia com a dose, o que pode ser uma conseqüência do deslocamento do pico com a dose de radiação. Aparentemente os picos 1 e 2 estão associados a defeitos com distribuições de energia e que apresentam uma cinética de primeira ordem ou muito próxima, enquanto no caso do pico 3 a cinética é intermediária, embora não muito diferente de 1. O deslocamento do complexo formado pelos picos 2 e 3 com doses crescentes de radiação (seção 4.2.1) pode estar associado à saturação do pico 3 previamente à do pico 2 e, adicionalmente, à cinética do pico 3.

#### Interatividade das armadilhas

A captura de cargas pelas armadilhas ativas durante os processos de TL e de OSL implicam a existência de interatividade entre as armadilhas. Essa captura é evidenciada nos estudos de cw-OSL (seção 4.5.1), na qual observa-se que a TL na região de 50°C pode ser estimulada pela iluminação, provavelmente devido à fototransferência das cargas que relacionadas ao pico 1 de TL (Figura 4-22, por exemplo). A seção 4.7 também mostra que a iluminação UV induz TL no topázio, mas nesse caso os resultados indicam que a indução ocorre de forma direta a partir da ionização dos centros de recombinação. Se a seção de choque de recombinação fosse muito maior do que a de captura eletrônica os processos de TL seriam todos caracterizados por uma cinética de primeira ordem e a interatividade das armadilhas seria mínima. A evidência de interatividade das armadilhas indica que esse não é o caso, ou seja, indica que os centros de recombinação e armadilhas possuem seções de choque de captura eletrônica comparáveis.

# Supralinearidade da resposta TL

O comportamento linear-supralinear-saturação da TL do topázio associado à ausência de sensibilização está provavelmente relacionado à competição por uma armadilha instável na região de temperatura das leituras de TL. O fato de o pico 3 saturar antes dos picos 1 e 2 (seção 4.2.1 e 5.2.3) sugere que as armadilhas relacionadas a esse pico podem ser responsáveis pela resposta TL observada. Essa hipótese implica que a seção de choque de captura eletrônica pelas armadilhas relacionadas ao pico 3 é comparável à dos outros picos.

Em relação ao modelo de supralinearidade por competição durante a irradiação ou aquecimento, os resultados de absorção óptica (seção 6.1.3) e EPR (seção 6.2.3) não têm suficiente precisão para que afirmemos que a concentração de defeitos cresce linearmente com a dose, para descartar assim o modelo de competição durante a irradiação. De qualquer forma, a supralinearidade observada é pequena e, portanto, o crescimento na concentração de defeitos com a dose, se não for linear é muito próxima da linear. Como as curvas de TL crescem de forma relativamente uniforme longe da saturação, acreditamos que as armadilhas possuem seções de choque comparáveis. Resta determinar se um modelo de competição durante o aquecimento pode explicar o comportamento observado.

Convém observar que a interatividade das armadilhas durante a leitura pode dar a impressão de que o pico 3 saturou antes durante a irradiação, quando, na verdade, a

saturação ocorre devido à captura de cargas por essa armadilha durante o próprio aquecimento.

# Efeito da iluminação nas curvas de TL

As medidas de OSL indicam que as armadilhas relacionadas aos picos de TL em temperaturas crescentes apresentam seções de choque de fotoionização decrescentes. A iluminação com comprimento de onda de 526 nm (módulo de iluminação verde do Risø) apenas altera a intensidade do pico 1 de TL ou dos picos de menor temperatura (seção 4.5.1). Usando um comprimento de onda de 365 nm (laser do sistema de fotocondutividade) é possível reduzir também a intensidade do pico 2, embora o pico 3 ainda seja visível após iluminação por longo período (seção 5.3). Esses resultados também estão relacionados à composição dos picos de TL após longo tempo de iluminação com o espectro largo da lâmpada de mercúrio (seção 4.7): os picos 1, 2 e 3 apresentam intensidades crescentes, pois as seções de choque de fotoionização são decrescentes para esses picos. Mesmo capturando elétrons com a mesma taxa, a probabilidade dos elétrons escaparem é decrescente para os picos 1, 2 e 3.

#### A termoluminescência de amostras naturais e irradiadas

Os resultados sobre a estabilidade térmica dos picos de TL e sobre o efeito da iluminação explicam a diferença entre as curvas de TL das amostras naturais (*as-received*) e irradiadas. Em amostras naturais os picos 1 e 2 e os de menor temperatura decaem a longo prazo por estimulo térmico e óptico. O pico 3 de TL é relativamente mais estável por estímulo térmico e não é alterado por iluminação com luz de comprimento de onda de 375 nm ou maior. Esse é o motivo pelo qual o pico 3 é observado freqüentemente em amostras naturais (Apêndice B), em alguns casos com intensidade bastante alta, enquanto os picos 1 e 2 não aparecem. Os resultados de Medlin (1961) (seção 2.2.6) explicam possíveis diferenças na temperatura de um mesmo pico associado a uma distribuição de energia em amostras naturais ou irradiadas em termos do decaimento da região de mais baixa temperatura, possivelmente resultando em distribuições assimétricas e deslocadas em relação à energia central quando se considera preenchimento uniforme das armadilhas.

# Origem e a questão da estabilidade da cor do topázio

Várias conclusões principalmente a respeito da cinética de indução da cor, da estabilidade térmica e da intensidade da cor e da formação de zonas podem ser obtidas através da correlação entre a cor dos cristais, ou bandas de absorção óptica responsáveis pela cor, e os resultados obtidos com as outras técnicas.

Os resultados de absorção óptica revelam que os defeitos responsáveis pela cor marrom do cristal atuam como centros de recombinação durante o processo de produção da TL, e que a concentração desses centros diminui em várias regiões de temperatura devido a processos de recombinação que, em geral, resultam em TL (seção 6.1.4). Se essa interpretação for correta, a estabilidade da cor está associada não à estabilidade térmica dos defeitos que causam a cor marrom, mas à estabilidade térmica dos defeitos que atuam como armadilhas. Nesse sentido, tanto a estabilidade térmica quanto a intensidade da cor dependem crucialmente da concentração de defeitos nessas armadilhas, como sugerem os estudos da seção 4.8. Cristais que apresentam uma grande concentração de armadilhas termicamente estáveis à temperatura ambiente devem possuir cor marrom estável e mais intensa. Nos cristais em que a concentração de armadilhas rasas é grande, os processos de recombinação que ocorrem à temperatura ambiente diminuem a concentração dos centros de recombinação, atenuando a cor marrom do cristal ou mesmo fazendo-a desaparecer. Assim, a concentração de armadilhas rasas e profundas é determinante tanto para a estabilidade da cor quanto para a sua intensidade, mostrando que essas questões podem estar vinculadas a outros tipos de defeitos que não apenas os que causam diretamente as bandas de absorção. A presença de zonas de cor em cristais irradiados pode assim estar associada à concentração de defeitos que causam a cor marrom ou a diferenças na concentração de armadilhas rasas e profundas.

A interpretação de que os defeitos que causam a cor marrom atuam como centros de recombinação também é compatível com a existência de duas componentes na cinética de indução da cor, observada primeiramente por Nassau e Prescott (1975a). Como a criação de centros de recombinação através da captura de buracos depende da localização dos elétrons em armadilhas estáveis, a componente de saturação rápida pode estar associada às armadilhas relacionadas aos picos 1, 2 e 3 de TL, enquanto a componente de saturação lenta está associada a uma armadilha profunda com seção de choque de captura eletrônica baixa e que, consequentemente, satura lentamente. Essa interpretação difere da de Nassau e Prescott, que atribuíram as duas componentes à existência de dois tipos de

defeitos diferentes responsáveis pela cor marrom. A existência de uma armadilha profunda é evidênciada pela observação de picos de TL, como por exemplo o pico 5 (seção 4.1), e pelos estudos da resposta da TL/TSC com a dose (seção 5.2.3). A diminuição do sinal de TSC para altas doses pode ser atribuída ao aumento do número de centros de recombinação mesmo após a saturação das armadilhas termicamente ativas, o que corrobora o modelo de armadilhas profundas com baixa seção de choque de captura eletrônica.

Os resultados de EPR e a analogia com o quartzo (seção 6.1.2) sugerem que os defeitos AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> podem ser responsáveis pela banda em 2,69 eV que causa a cor marrom, atuando assim como centros de recombinação (seção 6.2.5). Os centros de elétrons PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> e Ti<sup>3+</sup> atuam como armadilhas com estabilidade térmica similar à da banda em 2,69 eV nas amostras estudadas e estão provavelmente associados aos picos 2 e 3 de TL (seção 6.2.5). Os centros de Ti<sup>3+</sup> são mais estáveis à iluminação UV do que os centros PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> nas condições experimentais do estudo realizado (seção 6.2.6), o que reforça a associação dos centros PO<sub>4</sub><sup>4-</sup> com o pico 2 de TL e dos centros de Ti<sup>3+</sup> com o pico 3 de TL. Essa característica pode ser usada em futuros estudos de correlação com a TL.

A cor azul, por outro lado, parece estar associada a um processo de recombinação específico que ocorre ao redor de 350-400°C. Não há evidências fortes de que os defeitos que causam a banda de absorção em ~2 eV estejam associados a armadilhas ou a centros de recombinação e nenhum sinal de EPR apresenta estabilidade similar ao dessa cor. A sugestão de Priest *et al.* (1990) de que a cor azul é causada por um defeito diamagnético formado por dois elétrons capturados em uma ligação pendente do Si (*doubly occupied dangling silicon bond*), associado portanto a uma vacância de oxigênio, pode ser o motivo da ausência de sinais de EPR. Principalmente por essa característica, o defeito responsável pela cor azul tem se mostrado extremamente elusivo aos estudos realizados neste e em outros trabalhos.

# 7.2. Investigações sobre a aplicabilidade dos métodos de análise

Como mencionamos na seção anterior, dois fatores que, acreditamos, contribuem para as energias de ativação díspares determinadas com diversos métodos são a existência

de defeitos que não apresentam energias bem definidas, mas distribuições de energia, e a influência do *thermal quenching* principalmente no método das várias taxas de aquecimento. Essas questões são agora tratadas simulando os procedimentos de análise em curvas teóricas.

7.2.1. Aplicabilidade dos métodos tradicionais de análise às distribuições de energias

# Método das Várias Taxas de Aquecimento

O método das várias taxas de aquecimento baseia-se na dependência da temperatura de máximo de emissão TL com a taxa de aquecimento e, no caso de armadilhas com energias bem definidas, é considerado uma boa aproximação para qualquer cinética do processo (Chen & McKeever, 1997), sendo acurado mesmo quando a aproximação de *quasi-equilibrium* é inválida (Lewandowski & McKeever, 1991). Hornyak e Chen (1989) estudaram a aplicabilidade do método para distribuições de energias uniformes em uma região finita de energias  $\Delta E = E_2 - E_1$ . Para uma distribuição centrada em  $E_0 = 0.7$  eV, o método das várias taxas de aquecimento resultou na determinação de valores de energia 0.707 eV, 0.667 eV e 0.603 eV para distribuições com  $\Delta E = 0.01$  eV,  $\Delta E = 0.1$  eV e  $\Delta E = 0.2$  eV, respectivamente. Exceto para distribuições muito estreitas, o método resulta em energias subestimadas.

Não há estudos específicos sobre a aplicabilidade do método a distribuições não uniformes e com um máximo bem definido, mas intuitivamente espera-se que a energia encontrada seja próxima ao máximo da distribuição, uma vez que o máximo da curva TL deve ser próximo da posição de um pico de Randall-Wilkins com energia igual à energia de máximo da distribuição. A dependência da posição do pico de TL com a taxa de aquecimento deve também ser similar a da posição da curva de Randall-Wilkins.

Nessa linha de raciocínio, testamos o método das várias taxas de aquecimento na análise de duas curvas de TL teóricas geradas a partir de dois tipos de distribuições iniciais  $n_0(E)$ . Para isso consideramos armadilhas caracterizadas por uma distribuição em energia N(E) descrita pela expressão (2-48) com parâmetros  $E_0 = 1,3$  eV e  $\sigma = 0,06$  eV. O parâmetro N é irrelevante no modelo de primeira ordem que estamos considerando. Assumimos um fator de frequência de  $10^{12}$  s<sup>-1</sup>.

A primeira distribuição, denominada 1, é gaussiana e correspondente a armadilhas saturadas, *i.e.*,  $n_0 = N(E)$ , o que pode ser obtido num caso real irradiando o cristal até a saturação em temperatura ambiente com uma taxa de dose alta. A segunda distribuição, denominada 2, é a distribuição assimétrica que pode ocorrer se, por exemplo, a irradiação for realizada com uma taxa de dose muito baixa durante um tempo muito longo, como discutido na seção 2.2.6. A concentração de armadilhas ocupadas, nesse caso, é dada pela Eq. (2-50), tendo sido usado um fator  $\delta = 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ , tempo de irradiação  $t = 10^{13} \text{ s}$  e temperatura de irradiação ambiental (300 K). A concentração de elétrons nas armadilhas mais rasas decai significativamente ao longo da irradiação, resultando em uma distribuição assimétrica e centrada em um valor de energia maior do que a distribuição total de defeitos N(E). As distribuições 1 e 2 são apresentadas na Figura 7-1(a).

A partir dessas distribuições, curvas de TL podem ser calculadas com a eq. (2-47) para diferentes taxas de aquecimento. Na Figura 7-1(b) apresentamos as curvas para uma taxa de aquecimento de 1°C/s, juntamente com a curva de Randall-Wilkins. As posições dos máximos foram determinadas para taxas de aquecimento entre 0,05 e 1,0°C/s (Tabela 7-1). A partir desses dados aplicamos o método das várias taxas de aquecimento, que resultou em uma energia 1,289 eV no caso da distribuição 1 e 1,392 eV no caso da distribuição 2, como mostrado na Figura 7-2. Nos dois casos os valores são muito próximos aos máximos das distribuições, 1,3 eV e 1,4 eV [Figura 7-1(a)]. Os resultados indicam portanto que o método das várias taxas de aquecimento é útil na determinação da energia de ativação do máximo das distribuições.

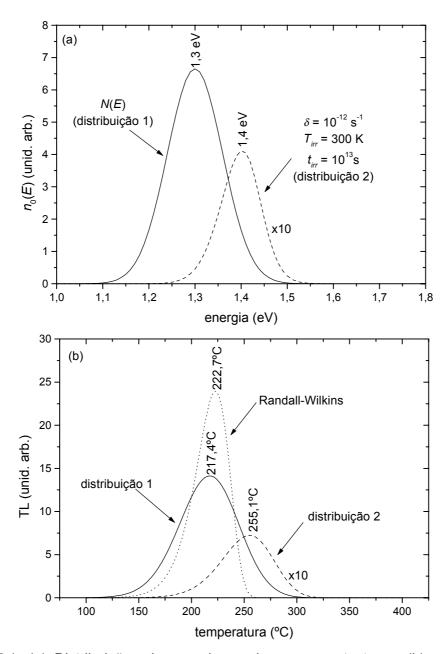


Figura 7-1. (a) Distribuições de energia usadas para os testes e (b) curvas de TL geradas a partir das distribuições 1 e 2 e curva de Randall-Wilkins para E = 1,3 eV e  $s = 10^{12}$  s<sup>-1</sup>,representada apenas para comparação, todas correspondentes a uma taxa de aquecimento de 1°C/s. As posições dos picos estão indicadas nos gráficos.

Tabela 7-1. Posição de máximo dos picos de TL gerados a partir das distribuições representadas na Figura 7-1(a) em função da taxa de aquecimento.

β (°C/s)	T <sub>m</sub> (°C) – distribuição 1	T <sub>m</sub> (°C) – distribuição 2
1	217,4	255,1
0,5	207,2	254,1
0,2	194,2	230,2
0,1	184,9	220,2
0,05	175,9	210,5

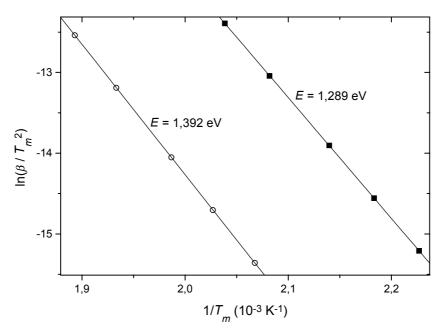


Figura 7-2. Aplicação do método das várias taxas de aquecimento às curvas de TL teóricas geradas a partir das duas distribuições apresentadas na Figura 7-1(a).

#### Método da Subida Inicial

Hornyak e Chen (1989) estudaram a aplicabilidade do método da subida inicial para a análise de distribuições de energia uniformes no intervalo  $\Delta E = E_2 - E_1$ . A conclusão foi de que a energia fornecida pelo método concorda mais com o valor do extremo inferior  $E_1$  do que com o valor central da distribuição  $E_0$ .

Para estudar a aplicabilidade do método no caso de distribuições arbitrárias como as apresentadas na seção anterior, aplicamos o método aos pontos com intensidade entre 1% e 10% da intensidade máxima na subida inicial dos picos da Figura 7-1(b) correspondentes às distribuições 1 e 2 discutidas na seção anterior. As energias encontradas pelo método foram 1,125 eV e 1,284 eV para as distribuições 1 e 2, respectivamente. Observando as distribuições de energia na Figura 7-1(a) vemos que esses valores correspondem ao extremo inferior das distribuições, verificando assim que o resultado de Hornyak e Chen (1989) é válido também nesses casos.

A aplicação de pré-aquecimentos como os utilizados no método  $T_m - T_{stop}$  distorce as distribuições originais, deslocando o máximo para energias mais altas e os picos de TL correspondentes para temperaturas mais altas. Para testar a aplicabilidade do método da subida inicial nesses casos assumimos inicialmente uma distribuição N(E) gaussiana idêntica à distribuição 1 da Figura 7-1(a). A população das armadilhas em função da temperatura no modelo de primeira ordem é dada pela eq. (2-26). A população  $n_0$  após um

pré-aquecimento realizado com taxa de 1°C/s até uma temperatura máxima  $T_{stop}$  é dado então pela equação:

$$n_0(E) = N(E) \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T_{stop}} \exp \left( -\frac{E}{k\theta} \right) d\theta \right]$$
 (7-1)

As distribuições e curvas TL geradas sem pré-aquecimento e após pré-aquecimento até diferentes temperaturas são representadas nos gráficos da Figura 7-3.

As energias determinadas pelo método da subida inicial a partir das curvas obtidas após os pré-aquecimentos [Figura 7-3(b)] estão representadas na Figura 7-4 em função da temperatura máxima  $T_{stop}$  do pré-aquecimento. Observa-se que, à medida que o centro da distribuição se desloca para temperaturas maiores com o aumento de  $T_{stop}$ , a energia de ativação encontrada também aumenta. Esses resultados não concordam com os obtidos experimentalmente, que indicam uma energia de ativação aproximadamente constante associada a cada pico de TL (Figura 4-51). No entanto, a presente análise não considera o efeito da superposição dos picos ou das incertezas em medidas experimentais reais. As distribuições reais também parecem ser mais estreitas, da ordem de  $w = 2\sigma = 0.8$  eV (Tabela 4-13), que as consideradas nesta seção ( $w = 2\sigma = 1.2$  eV).

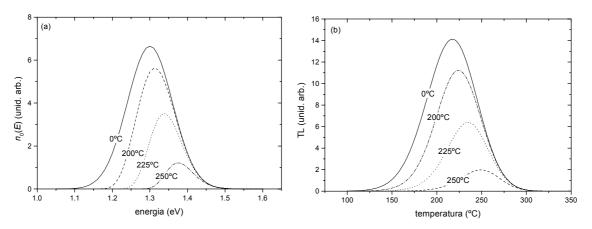


Figura 7-3. (a) Distribuições de energia e (b) curvas de TL geradas a partir da distribuição 1 da Figura 7-1(a) alteradas pelos pré-aquecimentos até as temperaturas  $T_{stop}$  indicadas nos gráficos.

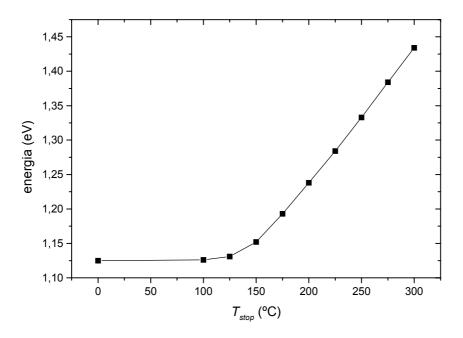


Figura 7-4. Energia determinada pelo método da subida inicial em função da temperatura máxima do pré-aquecimento  $T_{stop}$ .

#### Método de ajuste de modelo

As distribuições de energia apresentadas na Figura 7-1(a) resultam em curvas de TL mais simétricas do que o modelo de Randall-Wilkins prevê [Figura 7-1(b)]. Essas curvas podem ser satisfatoriamente ajustadas com um modelo de cinética de ordem geral, embora a relação entre os parâmetros ajustados e a distribuição real seja difícil de ser estabelecida. O ajuste das curvas da Figura 7-1(b) relacionadas às distribuições 1 e 2 com uma expressão do tipo (2-38) resulta nas energias de ativação e cinética do processo indicados na Figura 7-5. As energias encontradas são significativamente inferiores às energias de máximo das distribuições.

### 7.2.2. Influência do efeito de thermal quenching nos métodos de análise

A distorção das curvas de TL causadas pelo *thermal quenching* naturalmente influencia os resultados obtidos com os métodos de análise, em particular o método da subida inicial, das várias taxas de aquecimento e os resultados obtidos com o ajuste da curva total. Para estudar o efeito do *thermal quenching* no método das várias taxas de aquecimento, geramos curvas TL com uma distribuição gaussiana [eq. (2-48)] caracterizada por parâmetros  $E_0 = 1,3$  eV e  $\sigma = 0,03$  eV para diversas taxas de

aquecimento. Cada curva foi multiplicada pela função de eficiência de luminescência [eq. (2-5)] caracterizada por parâmetros W = 1,2 eV e  $\tau_0 v = 10^{12}$ . As curvas de TL e a função de eficiência da luminescência usada são mostradas na Figura 7-6. Os valores de temperatura de máxima emissão para cada taxa de aquecimento estão na Tabela 7-2.

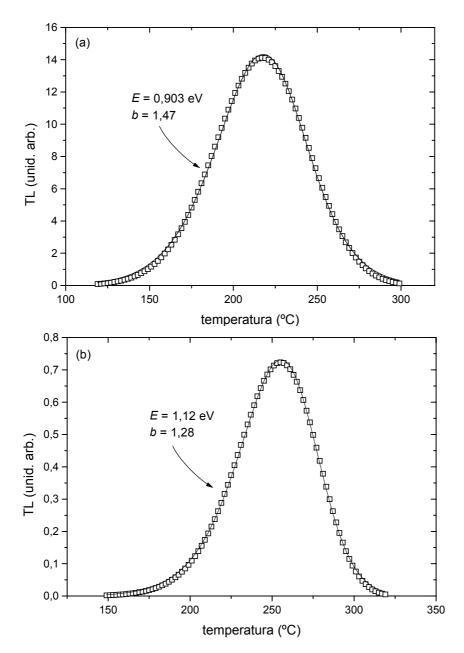


Figura 7-5. Curvas de TL da Figura 7-1(b), geradas a partir de distribuições de energias da Figura 7-1(a) ajustadas com um modelo de cinética de ordem geral.

A partir dos valores apresentados na Tabela 7-2 calculamos as energias de ativação e fatores de frequência pelo método das várias taxas de aquecimento como

descrito na seção 2.3.2. O resultado é mostrado na Figura 7-7. Pode-se observar que o *thermal quenching* tem o efeito de aumentar sensivelmente a energia de ativação estimada pelo método.

O mesmo tipo de estudo foi repetido para diversos valores da energia de ativação W da função de eficiência. Os resultados, apresentados na Figura 7-8, mostram que o efeito do *thermal quenching* é menor quando W é muito grande ou muito pequeno, ou seja, quando a diminuição da eficiência ocorre antes ou depois da temperatura em que a emissão TL ocorre. Os resultados também mostram que, mesmo para uma distribuição relativamente estreita ( $\sigma$ = 0,03 eV), o efeito pode causar um aumento de até 0,5 eV (de 1,3 eV para 1,8 eV) na energia de ativação estimada pelo método das várias taxas de aquecimento. Tais observações concordam com o fato de que, no topázio, as energias de ativação determinadas por esse método são significativamente superiores às energias determinadas pelo método da subida inicial ou por ajustes de modelos (seção 4.10).

Tabela 7-2. Posição de máximo dos picos de TL gerados a partir de uma distribuição gaussiana centrada em  $E_0$  = 1,3 eV com  $\sigma$  = 0,03 eV em função da taxa de aquecimento.

β (°C/s)	T <sub>m</sub> (°C) – s/ thermal quenching	$T_m$ (°C) – c/ thermal quenching
1	220,1	213,5
0,5	209,7	205,5
0,2	196,7	194,5
0,1	187,3	186,0
0,05	178,2	177,5

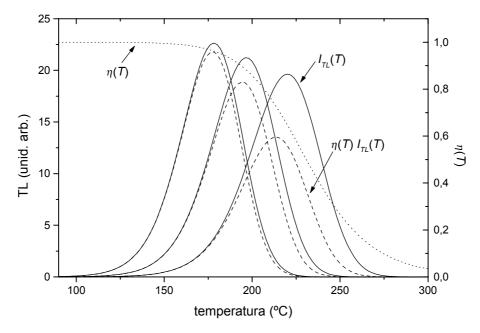


Figura 7-6. Curvas de TL não afetadas por thermal quenching  $[I_{TL}(T)]$ , sujeitas a thermal quenching  $[\eta(T) \ I_{TL}]$  e função de thermal quenching  $\eta(T)$  com parâmetros  $\tau_0 v = 10^{12}$  e W = 1,2 eV usados para o cálculo das curvas. As três curvas correspondem às taxas de aquecimento de 0,05°C/s, 0,2°C/s e 1°C/s.

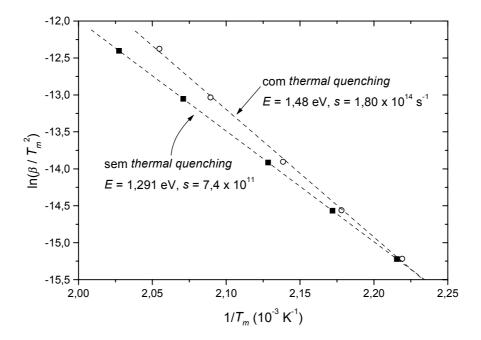


Figura 7-7. Exemplo da determinação das energias de ativação a partir dos dados apresentados na Tabela 7-2.

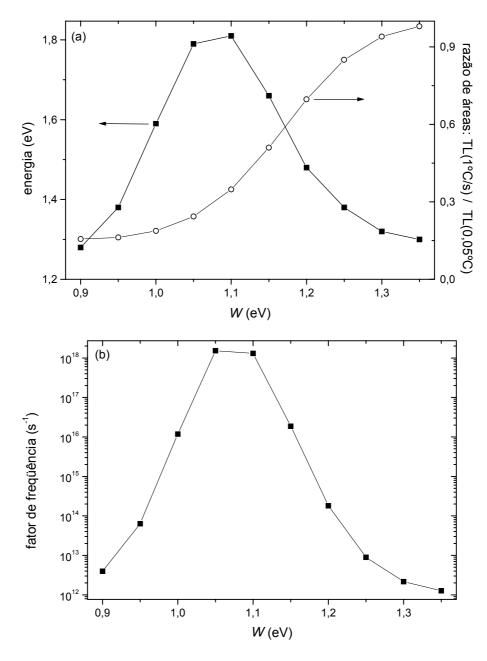


Figura 7-8. Influência do parâmetro W para o caso específico da distribuição de energia desse estudo (ver texto) nos valores de energia de ativação (a) ou de fator de freqüência (b) estimados pelo método das várias taxas de aquecimento. No gráfico (a) apresentamos também a razão entre as áreas das curvas de TL correspondentes à taxa de  $1^{\circ}$ C/s e  $0,05^{\circ}$ C/s.

## 7.3. SOLUÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

Da discussão da seção 7.1 depreende-se que o modelo de TL e outros processos térmica e opticamente estimulados no topázio deve considerar: (i) um certo número de

armadilhas ativas, interativas, de seção de choque de captura eletrônica comparável, correspondentes à TL na região entre 100-300°C; (ii) armadilhas profundas cuja seção de choque de captura eletrônica é muito menor, ou seja, que satura muito mais lentamente que as armadilhas ativas; (iii) armadilhas rasas que dão origem à TL muito instável à temperatura ambiente, cujos picos de TL aparecem na região ao redor de 50°C; e (iv) múltiplos centros de recombinação, em princípio com seção de choque de captura eletrônica comparável a das armadilhas ativas. O objetivo dessa seção é investigar o comportamento de tal modelo através da solução numérica das equações diferenciais apropriadas. Simplificamos um pouco o modelo considerando apenas um centro de recombinação radiativo e eliminando as armadilhas rasas, que, como foi discutido também na seção 7.1, são importantes apenas em situações específicas como por exemplo para explicar a parte inicial das curvas de OSL em função do tempo de iluminação. Também consideramos que as armadilhas são descritas por energias discretas, uma vez que isso não traz consequência para as principais questões que queremos discutir, quais sejam, a questão da resposta TL/TSC com a dose, a da cinética dos processos e da interatividade das armadilhas.

#### 7.3.1. Definição do modelo investigado e equações diferenciais

O modelo considerado para as soluções numéricas foi denominado "modelo de múltiplas armadilhas interativas" e é esquematizado na Figura 7-9. As variáveis e parâmetros relevantes são definidos na legenda da figura. O modelo consiste basicamente em um número de armadilhas ativas, um centro de recombinação radiativo e uma armadilha profunda termicamente desconectada. A armadilha profunda representa o conjunto de níveis localizados estáveis em toda a região de temperatura da leitura, de forma que a probabilidade de escape dos elétrons nessas armadilhas pode ser desconsiderada

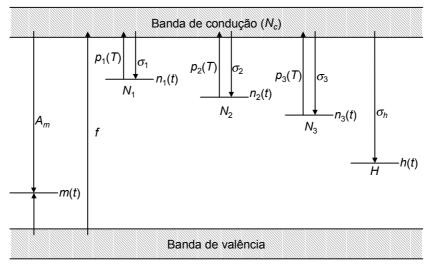


Figura 7-9. Modelo de TL/TSC de múltiplas armadilhas interativas. O modelo considera a presença de um centro de recombinação com concentração instantânea m(t), um certo número de armadilhas ativas com concentração total  $N_i$ , população eletrônica  $n_i(t)$  e seção de choque de captura eletrônica  $\sigma_i$ . Adicionalmente, consideramos um tipo de armadilha profunda termicamente desconectada com concentração total H, população eletrônica h(t) e seção de choque de captura eletrônica  $\sigma_h$ . A probabilidade de escape dos elétrons das armadilhas foi representada por  $p_i(T)$ , sendo desconsiderada o escape dos elétrons da armadilha profunda ou o escape de buracos dos centros de recombinação. O fator f representa a taxa de criação de pares durante o estágio de irradiação. A concentração efetiva de níveis na banda de condução foi denominada  $N_c$ .

Escrevemos as equações diferenciais para esse sistema separadamente para os estágios de irradiação e aquecimento. Durante o estágio da irradiação desconsideramos a possibilidade de escape dos elétrons em todas as armadilhas. Essa condição é válida dependendo da estabilidade das armadilhas e da taxa de dose considerada durante a irradiação. Se a taxa de dose for alta e as armadilhas forem relativamente estáveis, as seguintes equações pode ser escritas:

$$\frac{dn_i}{dt} = (N_i - n_i)n_c \sigma_i v_e \tag{7-2}$$

$$\frac{dh}{dt} = (H - h)n_c \sigma_h v_e \tag{7-3}$$

$$\frac{dm}{dt} = f - mn_c \sigma_m v_e \tag{7-4}$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \sum_i \frac{dn_i}{dt} - \frac{dh}{dt}$$
 (7-5)

Estamos supondo implicitamente que os buracos criados são imediatamente capturados pelos centros de recombinação e que os elétrons são injetados na banda de condução,

sendo capturados pelas armadilhas de acordo com a concentração de defeitos vacantes e as respectivas seções de choque. Naturalmente temos também a equação de conservação de carga:

$$m = n_c + \sum_i n_i + h \tag{7-6}$$

Consideramos inicialmente que todas as armadilhas ativas estão vazias, mas permitimos a existência de uma certa quantidade inicial de elétrons nas armadilhas profundas  $h_0$  e, consequentemente, a existência de uma concentração  $m_0 = h_0$  de buracos residuais nos centros de recombinação.

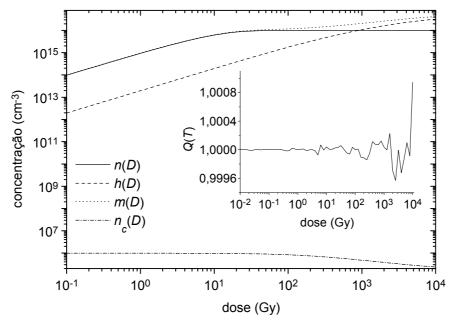


Figura 7-10. Solução numérica das equações diferenciais para o estágio da irradiação em um sistema de três níveis localizados (2 armadilhas e 1 centro de recombinação). Parâmetros usados:  $N = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $H = 4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $N_c = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, n(0) = h(0) = m(0) = 0 cm<sup>-3</sup>,  $\sigma_n = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_h = 5 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_m = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $v_e = 10^7$  cm/s e  $f = 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> Gy<sup>-1</sup>. A função Q(D) é a função de *quasi-equilibrium* [eq. (7-7)].

A solução numérica desse sistema de equações, como por exemplo a mostrada na Figura 7-10, determina a população inicial dos diversos níveis localizados após a irradiação em função do tempo de irradiação ou, equivalentemente, da dose. Em outras palavras, dada uma certa dose, essa solução estabelece as condições iniciais para a solução numérica das equações diferenciais durante o estágio do aquecimento. É importante observar que a condição de *quasi-equilibrium* é satisfeita, o que é indicado

pelo valor Q(D) = 1 mostrado no detalhe da figura, e pelo fato de que a concentração  $n_c(D)$  é muito menor do que as populações das armadilhas. A função Q para esse sistema é:

$$Q(t) = \frac{f - \sum_{i} (N_i - n_i) n_c \sigma_i v_e - (H - h) n_c \sigma_h v_e}{m n_c \sigma_m v_e}$$
(7-7)

O conjunto de parâmetros escolhido para esse exemplo é o que com maior probabilidade poderia resultar em desvio da condição de *quasi-equilibrium*, uma vez que a seção de choque de recombinação é pequena e o número de buracos residuais é zero. Se a condição é atingida para esse sistema, ele também é válido para os outros conjuntos de parâmetros estudados.

Durante o aquecimento os elétrons escapam das armadilhas com uma probabilidade  $p_i$  [eq. (2-2)] que é função da temperatura, da energia de ativação  $E_i$  de cada armadilha e do fator de freqüência  $s_i = N_c \sigma_i v_e$ . Uma vez na banda de recombinação existem três possibilidades para os elétrons: (a) recombinar com os buracos presentes nos centros de recombinação; (b) ser recapturados pelas armadilhas ativas, não necessariamente a mesma armadilha da qual escapou; (c) ser capturados pelas armadilhas profundas termicamente desconectadas. As equações são então as seguintes:

$$\frac{dn_i}{dt} = -n_i p_i + (N_i - n_i) n_c \sigma_i v_e$$
 (7-8)

$$\frac{dh}{dt} = (H - h)n_c \sigma_h v_e \tag{7-9}$$

$$\frac{dm}{dt} = -mn_c \sigma_m v_e \tag{7-10}$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \sum_i \frac{dn_i}{dt} - \frac{dh}{dt}$$
 (7-11)

A diferença dessas equações para as anteriores é que incluímos a taxa de elétrons que escapam das armadilhas ativas por estimulo térmico e zeramos a taxa de criação de pares por irradiação. A equação de conservação de carga naturalmente continua válida.

A Figura 7-11 exemplifica a evolução das concentrações de cargas nos diversos níveis localizados durante o aquecimento e as curvas de TL (-dm/dt) e TSC  $(n_c)$  obtidas. Pode-se verificar que a quantidade de buracos m permanece aproximadamente constante.

Consequentemente as curvas de TL e TSC são coincidentes. As armadilhas profundas competem com os centros de recombinação pela captura dos elétrons. É possível observar que a forma do pico de TL sugere um comportamento de primeira ordem. No entanto, a posição é completamente distinta da que seria obtida pela equação de Randall-Wilkins para a energia *E* e *s* dessa armadilha, também mostrada na Figura 7-11(d).

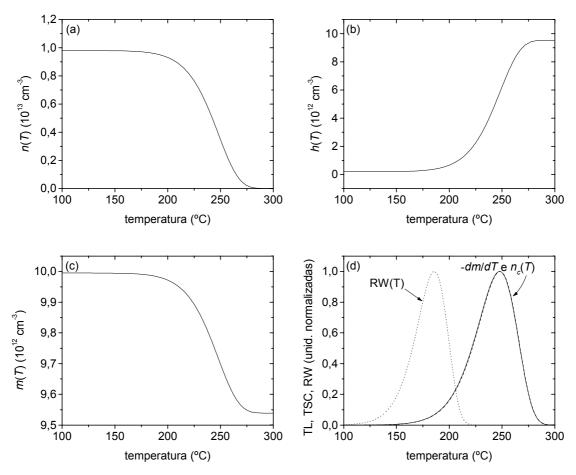


Figura 7-11. Solução numérica das equações diferenciais para o estágio da leitura em um sistema de três níveis localizados (2 armadilhas e 1 centro de recombinação). Parâmetros usados:  $N = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $H = 4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $N_c = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>,  $E_n = 1,2$  eV,  $\sigma_n = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_h = 5 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_m = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $v_e = 10^7$  cm/s,  $f = 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> Gy<sup>-1</sup>,  $\beta = 1^{\circ}$ C/s. As condições iniciais correspondem a uma dose de 0,01 Gy

#### 7.3.2. Estimativa dos parâmetros usados nos cálculos

As equações diferenciais para os estágios de irradiação e aquecimento envolvem um número grande de parâmetros, mesmo nos sistemas mais simples com apenas 1 centro de recombinação e 2 armadilhas. O número de combinações possíveis é ainda maior, o que nos obriga a tentar restringir a faixa de variação de um determinado parâmetro ou

atrelá-lo a outro, quando possível. As seguintes considerações foram feitas antes de realizar os cálculos.

A concentração de defeitos foi estimada considerando um valor da ordem do número de Avogadro ( $\sim 10^{23}$ ) para o número de átomos por centímetro cúbico. A mesma ordem de grandeza pode ser obtida dividindo o número de átomos em uma célula unitária do topázio ( $\sim 40$ ) pelo volume dessa célula ( $4,65 \text{ Å} \times 8,80 \text{ Å} \times 8,39 \text{ Å}$ ). Uma concentração da ordem de 0,1 ppm traduz-se então em um valor de  $10^{16}$  defeitos/cm<sup>3</sup>. Bube (1967) considera que a concentração de defeitos pode variar de  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup> nos cristais mais perfeitos até  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> em cristais com alta concentração de defeitos.

Uma estimativa simples para densidade de ionizações por unidade de dose f pode ser realizada calculando a energia depositada no material por unidade de volume. Multiplicando a densidade do material (a densidade específica do topázio é ~3,5, o que equivale a uma densidade de  $3.5\times10^{-3}$ kg/cm³) pela energia depositada com uma dose de  $1 \text{ Gy} (1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 6.25\times10^{18} \text{ eV/kg})$ , obtemos uma densidade de energia depositada de  $2.2\times10^{16}$ eV/cm³. Considerando, como uma aproximação, que a energia para criar pares elétron-buraco é da ordem do bandgap em isolantes (~10 eV), chegamos a uma estimativa  $f \sim 10^{15}$  ionizações  $\text{Gy}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . Esse valor pode estar superestimado devido às considerações simplistas adotadas.

O crescimento das bandas de absorção óptica podem ser descritas por duas componentes de saturação exponencial com meia-doses de 126 kGy e 580 Gy. Nossa interpretação para essas duas componentes está relacionada à existência de duas armadilhas com diferentes seções de choque de captura eletrônica, como discutido na seção 7.1. O valor de 580 Gy corresponde à saturação dos picos de TL na região de temperatura de interesse, enquanto o valor de 126 kGy pode estar associado a uma armadilha profunda com seção de choque de fotoionização pequena. Vimos também que um comportamento de saturação exponencial é obtido supondo uma concentração de elétrons na banda de condução aproximadamente constante durante a irradiação. Escrevendo a eq. (2-86) para os dois centros, temos que:

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_h} = \frac{D_{1/2}^h}{D_{1/2}^n} \sim 200 \tag{7-12}$$

no qual os índices n e h correspondem às armadilhas rasas e profundas. A equação acima

significa que, para o centro com maior seção de choque de fotoionização,  $D_{1/2}$  é menor, ou seja, o centro é preenchido mais rapidamente. A razão entre o valor  $D_{1/2}$  das duas componentes é ~200, o que permite estimar que  $\sigma_n \sim 200 \ \sigma_h$ . Além disso, a absorção máxima devido à componente de saturação lenta é 4 vezes maior que a devido à componente rápida (Nassau & Prescott, 1975a), o que nos permite supor que a concentração total de armadilhas profundas H é da ordem de 4 vezes a das armadilhas ativas.

A velocidade dos elétrons na banda de condução é dada por:

$$v_e = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{7-13}$$

Para um aquecimento entre 300 e 800 K e considerando  $m_e$  como a massa do elétron,  $v_e$  varia de  $0.95\times10^7$  a  $1.56\times10^7$  cm/s. Esse valor influencia o fator de freqüência através da expressão  $s = N_c \sigma v_e$  (Bube, 1967). Como as curvas de TL não são muito sensíveis ao fator de freqüência, adotamos um valor fixo  $v_e = 10^7$  cm/s, que é o mesmo valor adotado por Sunta *et al.* (1999).

A densidade efetiva de estados na banda de condução é dada por (Bube, 1967):

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \tag{7-14}$$

no qual  $m_e$  é a massa efetiva do elétron, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura e h a constante de Planck. O valor estimado, considerando  $m_e$  igual à massa do elétron, é  $\sim 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}$ . Esse foi o valor adotado por Kelly, Laubitz e Bräulich (1971) e por Sunta et al. (1999) nos cálculos numéricos. Baseado nesse valor e na relação entre a seção de choque de captura eletrônica e o fator de freqüência  $s = N_c \sigma v_e$ , usamos nos cálculos o valor  $\sigma_n = 10^{-14} \,\mathrm{cm}^2$ , que resulta em  $s = 10^{12} \,\mathrm{s}^{-1}$ .

Bube (1967) estima a seção de choque de captura eletrônica máxima como sendo  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>, e afirma que o valor "normal" para um centro neutro é  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>. O menor valor experimental até então determinado é  $10^{-22}$  cm<sup>2</sup>. O valor da seção de choque de captura eletrônica pelos centros de recombinação  $\sigma_m$  foi variado entre  $10^{-12}$  e  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup> para as soluções apresentadas a seguir.

Esse conjunto de valores foi o ponto de partida para as investigações cujos resultados são apresentados na próxima seção.

#### 7.3.3. Resultados das soluções numéricas

#### Armadilha ativa única

As primeiras investigações que realizamos tratam de um sistema de apenas três níveis localizados que resultam em um único pico de TL: uma armadilha ativa, um centro de recombinação e uma armadilha profunda termicamente desconectada. As equações diferenciais para esse sistema foram resolvidas no estágio de irradiação [eqs. (7-2) a (7-6)] e de aquecimento [eqs. (7-8) a (7-11) e (7-6)]. O estágio de aquecimento, em particular, foi resolvido para várias condições iniciais correspondentes a doses diferentes, fornecendo curvas de TL/TSC que foram analisadas para determinar a resposta com a dose e verificar as variações nas posições de pico e na ordem de cinética com a dose.

A Figura 7-12 apresenta os resultados obtidos para o conjunto de parâmetros dado na legenda da figura. Nesse modelo consideramos uma armadilha profunda com as características discutidas na seção anterior, ou seja, seção de choque pequena  $(\sigma_h = 5 \times 10^{-17} \, \text{cm}^2)$  em comparação à seção de choque da armadilha ativa  $(\sigma_n = 10^{-14} \, \text{cm}^2)$  e concentração total 4 vezes superior ao de armadilhas ativas (H = 4N), além da presença de uma concentração relativamente grande de buracos residuais  $(m_0 = h_0 = 10^{16} \, \text{cm}^{-3})$ . Investigamos então o comportamento do sistema para 3 diferentes valores de seção de choque de recombinação  $\sigma_m$ .

Os resultados foram apresentados da seguinte forma. A Figura 7-12(a) e (b) mostram a evolução das populações dos níveis localizados com a dose de irradiação em escala logarítmica e linear, respectivamente. Nesse e nos outros gráficos utilizamos o seguinte padrão de representação gráfica: variáveis diferentes foram representadas em cores diferentes, enquanto resultados para uma mesma variável correspondentes a diferentes parâmetros ( $\sigma_m = 10^{-14}$ ,  $10^{-13}$  e  $10^{-12}$  cm², por exemplo) foram representadas em linhas cheia, tracejada e pontilhada. A Figura 7-12(c) e (d) apresentam respectivamente a resposta TL e de TSC em função da dose, o que naturalmente considera o estágio de irradiação e aquecimento. O comportamento de linearidade foi representado em azul. No gráfico (e) apresentamos um parâmetro que chamamos de  $\Delta T_m = T_m - T_m^{RW}$  e representa a

diferença de temperatura da posição do pico de TL e do pico previsto pela expressão de Randall-Wilkins. Também é possível observar nesse gráfico a diferença na posição de pico de TL e de TSC, quando ela existir. No gráfico (f) apresentamos o fator  $\delta/\omega$  das curvas de TL. Esse fator foi definido na seção 2.3.3 e está relacionado à simetria dos picos, caracterizando a cinética do processo. Apenas relembrando, os processos de primeira ordem são caracterizados por um fator  $\delta/\omega \cong 0,42$ , enquanto os processos de segunda ordem por  $\delta/\omega \cong 0,52$  (Chen & McKeever, 1997).

A análise dos gráficos apresentados na Figura 7-12 permitem fazer as seguintes observações. Em primeiro lugar, o preenchimento das armadilhas no estágio de irradiação ocorre de forma linear e depende logicamente da seção de choque de recombinação  $\sigma_m$ . Quanto maior a seção de choque de recombinação, mais lentamente as armadilhas são preenchidas. Pode-se observar no gráfico (a) que a saturação em n ocorre ao redor de  $10^4$  Gy se  $\sigma_m = 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>, e ao redor de  $10^2$  Gy se  $\sigma_m = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>.

No gráfico da Figura 7-12 (b) pode-se observar que a concentração de buracos nos centros de recombinação apresenta um crescimento similar ao das bandas de absorção óptica, com uma componente que satura rapidamente e outra que, nessa região de dose, cresce linearmente de forma lenta. A componente rápida está relacionada ao crescimento na concentração n de elétrons nas armadilhas ativas e a componente lenta ao crescimento h de elétrons nas armadilhas profundas, sendo que na condição de *quasi-equilibrium*  $m \cong n + h$  e, portanto, a concentração de buracos é uma combinação das duas componentes.

Como a concentração de buracos nos centros de recombinação é aproximadamente constante, ao redor de  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> [Figura 7-12(a)], e as armadilhas profundas não competem efetivamente pela captura de elétrons, a intensidade TL depende apenas do número de elétrons n capturados pelas armadilhas ativas. A resposta TL, consequentemente, é linear até a saturação [Figura 7-12(c)], independente da seção de choque de recombinação. A intensidade de TSC [Figura 7-12(d)] também é linear até a saturação, mas devido ao aumento no número de centros de recombinação com doses superiores à de saturação da armadilha ativa, o tempo de vida dos elétrons na banda de condução  $\tau = \sigma_m v_e m$  decresce e a condutividade também apresenta um declínio. Isso reforça a interpretação para o comportamento da curva de resposta com a dose de TSC do topázio (Figura 5-8).

O comportamento dos picos de TL e TSC depende da seção de choque de

recombinação. Para uma seção de choque de recombinação alta em comparação à seção de choque de recaptura pelas armadilhas, ou seja, para  $\sigma_m = 10^{-12} \,\mathrm{cm}^2$ , o processo é essencialmente de primeira ordem, uma vez que os elétrons que escapam das armadilhas encontram um número muito grande de buracos disponíveis e com alta probabilidade de captura. Os picos não variam muito de posição [Figura 7-12(e)] e o fator  $\delta/\omega$  é aproximadamente 0,42 independente da dose de radiação [Figura 7-12(f)]. No caso de uma seção de choque de recombinação comparável à de recaptura ( $\sigma_m = 10^{-14} \text{ cm}^2$ ), o comportamento varia significativamente com a dose. Para baixas doses, o número de buracos disponíveis é da mesma ordem de grandeza que o número de armadilhas vacantes. Consequentemente, os elétrons são recapturados muitas vezes antes de recombinarem ou, com menor probabilidade, serem capturados pelas armadilhas profundas. O resultado é que o pico de TL ocorre bastante deslocado em relação à posição prevista pela equação de Randall-Wilkins, cerca de 10°C nesse exemplo numérico. A forma do pico de TL ainda é de primeira ordem, como mostra o fator  $\delta/\omega \approx 0.42$ . A possibilidade de existência dessa diferença de temperatura entre o pico real, associado a uma forma essencialmente de primeira ordem, e o de Randall-Wilkins foi exemplificada na Figura 7-11(d) e também apontada por Sunta et al. (1999). Trata-se de um caso interessante de sistema em que os fatores E e s que descrevem a curva não correspondem aos valores reais do sistema, resultado, até onde sabemos, não enfatizado na literatura.

Para doses altas, o número de armadilhas vacantes é bem menor do que o número de buracos disponíveis para recombinação e, consequentemente, o pico desloca-se para temperaturas menores com o aumento da dose. As curvas de TL e TSC se "descolam" quando o número n de elétrons nas armadilhas começa a ser comparável ao número de buracos nos centros de recombinação. Nessas condições o número de buracos nos centros de recombinação varia significativamente durante a leitura TL e, consequentemente, o tempo de vida dos elétrons na banda de condução também varia bastante. Como mostrado na seção 2.7.2, esse é um dos motivos para a diferença de temperatura entre os picos de TL e de TSC. Esse efeito é acompanhado por um aumento no fator  $\delta/\omega$ . Esse aumento está associado ao fato de que a concentração de elétrons nas armadilhas ativas é da ordem de  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> e a concentração de buracos é da mesma ordem de grandeza. Durante a leitura o número de buracos decresce significativamente, enquanto o número de armadilhas vacantes aumenta muito. A combinação dessas duas tendências promove um aumento na taxa de recaptura pelas armadilhas ativas ao longo da curva de TL, resultando

em picos mais simétricos.

Nas figuras seguintes estudamos a influência do número de buracos residuais devido à presença de cargas nas armadilhas profundas ( $m_0 = h_0$ ) antes da irradiação para dois valores de seção de choque de recombinação,  $\sigma_m = 10^{-13}$  cm<sup>2</sup> (Figura 7-13) e  $\sigma_m = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup> (Figura 7-14).

No primeiro caso (Figura 7-13), a seção de choque de recombinação é uma ordem de grandeza maior do que a seção de choque de recaptura pelas armadilhas ativas. Investigamos o comportamento do sistema para três concentrações residuais de buracos  $m_0 = h_0$ : 0,  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> e  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. O preenchimento das armadilhas ocorre de forma linear, como mostra a Figura 7-13(a). O aumento em  $h_0$  diminui a taxa com que as armadilhas são preenchidas, pois possibilita uma maior taxa de recombinação durante o processo de irradiação. A resposta TL para um valor  $h_0 = 0$  é superlinear mesmo para baixas doses [Figura 7-13(c)], o que está relacionado ao fato de que tanto o número n de elétrons nas armadilhas como o número m de buracos cresce linearmente e possuem ordens de grandeza comparáveis. A superlinearidade só não é exacerbada porque não há centros competindo mais eficientemente pela captura dos elétrons da banda de condução. Nota-se que uma pequena concentração de buracos residuais ( $h_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) é suficiente para eliminar a supralinearidade (para baixas doses a curva correspondente está superposta à curva azul). Aumentando ainda mais o número de buracos residuais a resposta TL diminui em virtude da diminuição da taxa de preenchimento das armadilhas, mas continua linear até a saturação. O sinal de TSC também é linear até a saturação e decresce para doses superiores à dose de saturação pelo mesmo motivo apontado anteriormente. Para  $h_0 = 0$  a taxa de recaptura é significativa para baixas doses, resultado em um atraso na emissão TL. O pico aparece deslocado quase 60°C [Figura 7-13(e)] em relação ao pico previsto pelo modelo de Randall-Wilkins. A forma dos picos é de primeira ordem para baixas doses, como também observado anteriormente, mas o fator  $\delta/\omega$  atinge valores próximos a 0,50 para doses intermediárias [Figura 7-13(f)] para  $h_0 = 0$  ou  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup>.

No segundo caso (Figura 7-14), a seção de choque de recombinação é comparável à de recaptura. Nessas condições as armadilhas são preenchidas linearmente, mas saturam rapidamente. A supralinearidade da TL para  $h_0 = 0$  é ainda mais acentuada que no caso anterior. Para  $h_0 = 10^{14}$  cm<sup>-3</sup> verifica-se uma resposta TL do tipo linear-supralinear-saturação. A supralinearidade ocorre quando o número de elétrons n nas armadilhas tornase comparável ao número de buracos m nos centros de recombinação. A resposta de TSC

é ainda linear até a saturação, mas após esse ponto a diminuição no sinal é ainda mais acentuada, uma vez que as armadilhas profundas também são preenchidas mais rapidamente. Como no caso anterior, as curvas de TL ocorrem deslocadas em relação à posição prevista pela equação de Randall-Wilkins, neste caso até para uma concentração residual de buracos de  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, principalmente para doses baixas. O fator  $\delta/\omega$  segue o mesmo padrão observado anteriormente, mas de forma mais acentuada.

#### Múltiplas armadilhas ativas interativas

Havendo estudado as propriedades do sistema com apenas uma armadilha ativa, consideramos agora um sistema com três armadilhas ativas além da armadilha profunda termicamente desconectada e do centro de recombinação. As concentrações totais de cada armadilha são iguais (10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>) e as seções de choque de captura eletrônica escolhidas para as três armadilhas ativas são também iguais e de valor 10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup>. As energias de ativação foram escolhidas de forma a termos picos de TL/TSC bem separados, permitindo a análise individual de cada um dos picos [ver Figura 7-15(d), por exemplo]. A escolha das energias de ativação não altera a dinâmica de transferência de cargas do sistema, mas apenas a temperatura em que cada armadilha se torna instável, ou seja, a temperatura dos picos. Os outros parâmetros do modelo são semelhantes aos usados na seção anterior, exceto a concentração total de armadilhas profundas que foi alterada de tal forma que seu valor é igual a 4 vezes a concentração de armadilhas ativas, seguindo o que foi discutido na seção 7.3.2.

Como a seção de choque de captura eletrônica das três armadilhas ativas são iguais, o preenchimento durante o estágio de irradiação ocorre de forma idêntica nos três casos e similar ao sistema anterior com apenas uma armadilha ativa. A diferença entre os sistemas com uma ou três armadilhas ativas acontece no estágio de aquecimento, como pode ser imediatamente verificado na Figura 7-15. A figura apresenta a evolução da população n das três armadilhas ativas [Figura 7-15(a)], da população h da armadilha profunda [Figura 7-15(b)] e da concentração de buracos m [Figura 7-15(c)] em função da temperatura do aquecimento linear com taxa  $\beta$ . Também apresentamos a intensidade TL (-dm/dt) e a intensidade de TSC ( $n_c$ ) na [Figura 7-15(d)], juntamente com a curva correspondente à superposição simples de três picos de TL gerados pela equação de Randall-Wilkins com os parâmetros E e s das armadilhas ativas.

No exemplo apresentado, a seção de choque de recombinação é igual a de captura

eletrônica pelas armadilhas ativas e, portanto, as armadilhas e os centros de recombinação competem pela captura dos elétrons promovidos à banda de condução também durante o aquecimento. Pode-se observar que os elétrons que escapam da armadilha 1 contribuem simultaneamente para a diminuição na concentração m e para o aumento da concentração de elétrons nas outras armadilhas ativas e na armadilha profunda. A conseqüência dessa transferência de elétrons das armadilhas mais rasas para as mais profundas durante o aquecimento é responsável pelo efeito observado na Figura 7-15(d), na qual observa-se que a intensidade dos picos de TL resultantes são diferentes das intensidades previstas pelo modelo de Randall-Wilkins, que não considera a interatividade das armadilhas.

Como na seção anterior, a solução numérica do sistema no estágio de aquecimento foi calculada para várias condições iniciais correspondentes a várias doses, permitindo determinar a resposta TL e de TSC e investigar variações na posição e na forma dos picos com a dose. Na Figura 7-16 apresentamos a solução para a concentração de defeitos em função da dose de irradiação [gráficos (a) e (b)] e as análises baseadas nas curvas de TL e TSC tal como apresentado na última seção, mas para os três picos de TL/TSC.

Os resultados mostram que as populações das armadilhas aumentam linearmente durante a irradiação [Figura 7-16(a)] de forma similar ao modelo de apenas uma armadilha ativa. No estágio de aquecimento, no entanto, para uma dada armadilha ativa, as armadilhas ativas de maior energia de ativação competem com os centros de recombinação, o que resulta em um comportamento supralinear na região de doses em que as concentrações de elétrons n e a de buracos m crescem de forma comparável, ou seja, entre 10-100 Gy, nesse exemplo [Figura 7-16(c)]. É importante observar que, como os competidores são as armadilhas ativas, a supralinearidade é maior para as armadilhas mais rasas do que para as mais profundas, o que pode ser observado também no gráfico do fator de supralinearidade definido na eq. (2-79) em função da dose (Figura 7-17). Lembramos que neste caso as armadilhas profundas não agem como competidores, uma vez que a seção choque de captura eletrônica é muito inferior do que a das armadilhas e centro de recombinação. O sinal de TSC cresce de forma linear e diminui após a saturação das armadilhas ativas, conforme foi discutido na seção anterior.

A posição dos picos de TL/TSC ocorrem deslocados em comparação à posição prevista pela equação de Randall-Wilkins, e o deslocamento é maior para os picos que ocorrem em temperaturas maiores [Figura 7-16(e)], mas o  $\Delta T_m$  diminui a partir da dose de 100 Gy. Isso está relacionado ao fato de que na temperatura do primeiro pico existe um

número grande de buracos disponíveis para recombinação, o que diminui à medida que a recombinação vai ocorrendo. No terceiro pico a quantidade de buracos disponíveis é menor, o que resulta em uma maior taxa de recaptura. Esse efeito também reflete-se na forma dos picos, como pode ser observado na Figura 7-16(f). Nota-se também que os picos de maior temperatura deslocam-se mais sensivelmente para temperaturas menores com o aumento da dose.

Um outro aspecto interessante da dinâmica desse sistema é que, em certas condições, a ordem dos picos de maior intensidade nas curvas de TL ou TSC podem ser diferentes. Um exemplo é mostrado na Figura 7-18(d), para condições iniciais correspondentes a uma dose de 100 Gy. O segundo pico de TL é mais intenso que o terceiro pico de TL. No entanto, o terceiro pico de TSC é o que tem maior intensidade. Esse resultado mostra que esse tipo de diferença pode não ser causada apenas por efeitos como o de *thermal quenching*, mas também como conseqüência da dinâmica do próprio sistema. A recaptura pelas armadilhas 2 e 3 é bem menor que no caso da Figura 7-15.

Na Figura 7-19 investigamos a influência da diminuição do número de buracos residuais para  $h_0 = 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Pode-se observar no gráfico (a) que o número de elétrons nas armadilhas atinge um valor comparável ao número de buracos com doses da ordem de 1 Gy. A consequência é que a resposta TL torna-se supralinear para doses mais baixas e é mais intensa. As outras características são similares aos casos já discutidos como os da Figura 7-16. Não vamos apresentar os gráficos, mas verificamos que com o aumento de  $h_0$  para  $3\times10^{16}$  cm<sup>-3</sup> a supralinearidade praticamente desaparece.

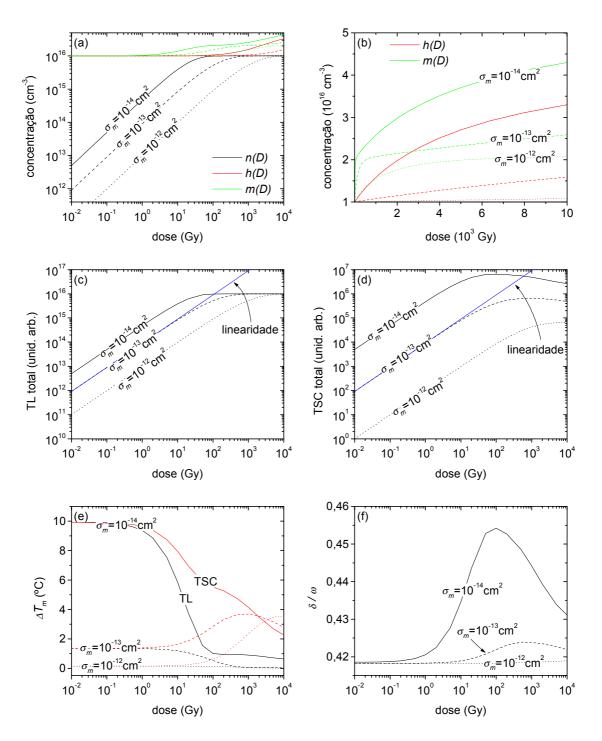


Figura 7-12. Solução numérica das equações diferenciais para um sistema de três níveis localizados (2 armadilhas e 1 centro de recombinação). Parâmetros usados:  $N = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $H = 4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $N_c = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>,  $h_0 = m_0 = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $E_n = 1.2$  eV,  $\sigma_n = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_h = 5 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>,  $v_e = 10^7$  cm/s,  $f = 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> Gy<sup>-1</sup>,  $\beta = 1^{\circ}$ C/s. No gráfico (a) e (b) as cores indicam: preto = n(D), vermelho = h(D), verde = m(D). Em todos os gráficos o tipo de linha indica  $\sigma_m = 10^{-14}$  cm<sup>-2</sup> (linha cheia),  $10^{-13}$  cm<sup>-2</sup> (linha tracejada),  $10^{-12}$  cm<sup>-2</sup> (linha pontilhada). Ver texto para o significado dos gráficos e para a definição de  $\Delta T_m$  e  $\delta/\omega$ .

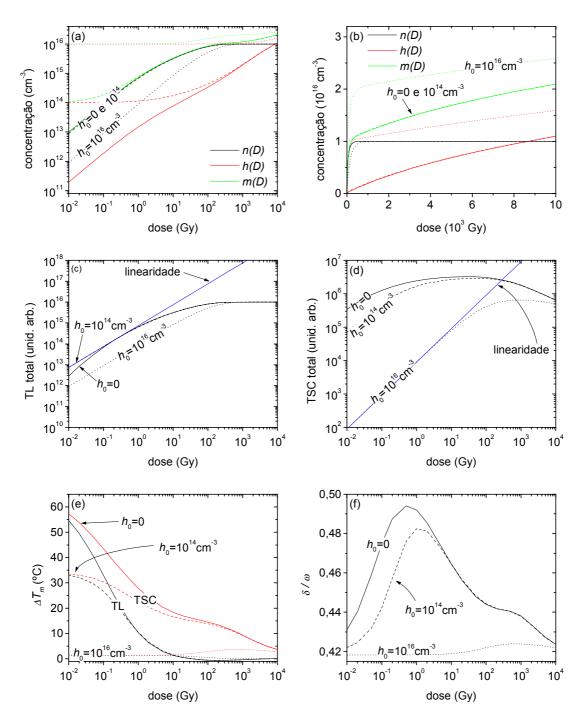


Figura 7-13. Mesmo que a figura anterior, mas mantendo constante  $\sigma_m = 10^{-13}$  cm<sup>-2</sup> e variando a concentração residual de buracos  $h_0 = m_0 = 0$  (linha cheia),  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> (linha tracejada) e  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> (linha pontilhada).

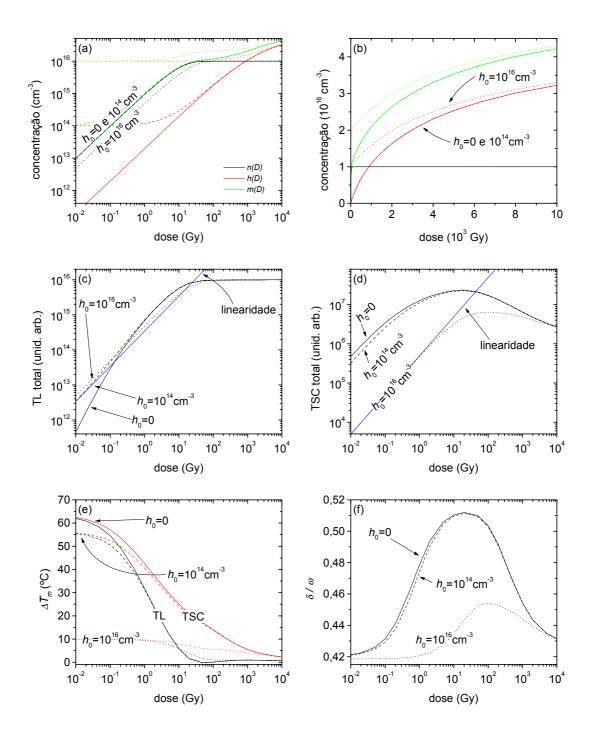


Figura 7-14. Mesmo que a figura anterior, mas mantendo constante  $\sigma_m = 10^{-14}$  cm<sup>-2</sup> e variando a concentração residual de buracos  $h_0 = m_0 = 0$  (linha cheia),  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> (linha tracejada) e  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> (linha pontilhada).

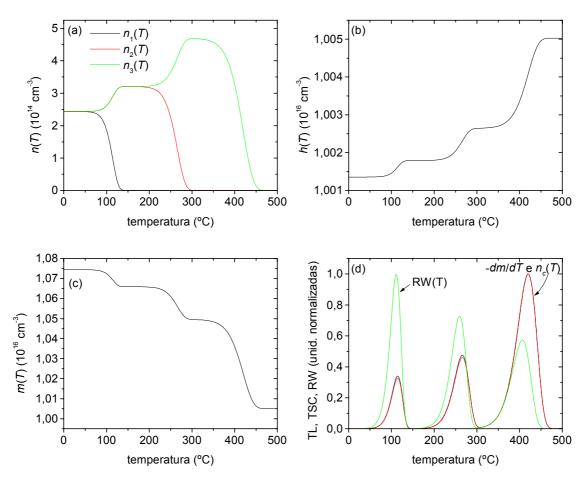


Figura 7-15. Solução numérica do sistema de 5 níveis localizados no estágio de aquecimento. Parâmetros usados:  $N_{1,2,3} = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $H = 1,2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>,  $N_c = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>,  $h_0 = m_0 = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $E_1 = 1$  eV,  $E_2 = 1,4$  eV,  $E_3 = 1,8$  eV,  $\sigma_n = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_h = 5 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_m = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $v_e = 10^7$  cm/s,  $v_e = 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> Gy<sup>-1</sup>,  $v_e = 10^7$  cm/s,  $v_e = 10^7$  cm/s cm<sup>-3</sup> Gy<sup>-1</sup>,  $v_e = 10^7$  cm/s. As condições iniciais correspondem a uma dose de 1 Gy.

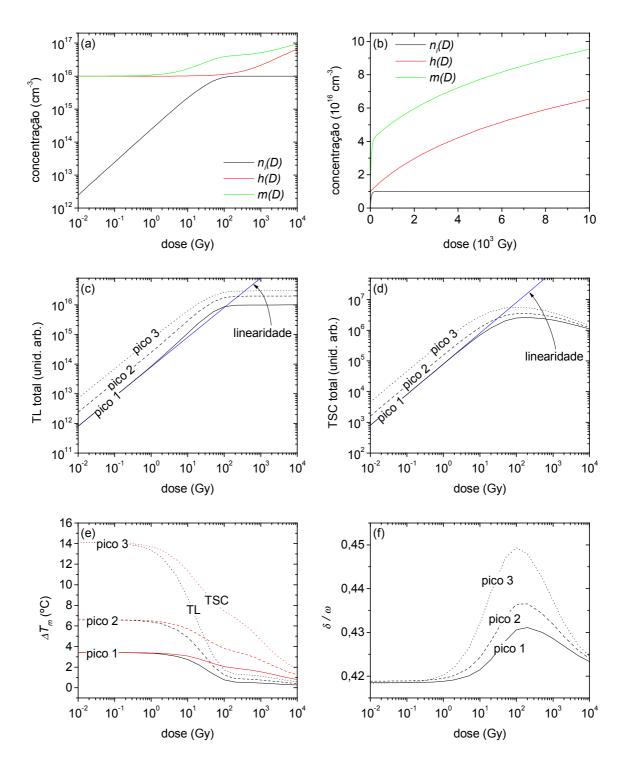


Figura 7-16. Solução numérica do sistema de 5 níveis localizados nos estágios de irradiação e aquecimento. Mesmos parâmetros da figura anterior.

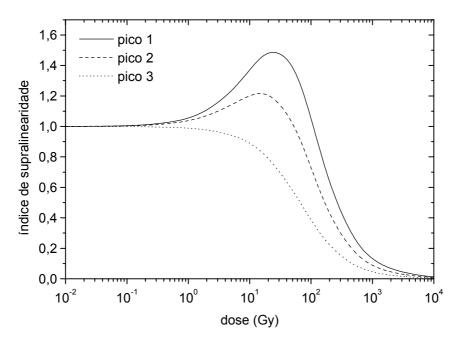


Figura 7-17. Fator de supralinearidade, ou fator resposta, calculado a partir dos dados da Figura 7-16(c).

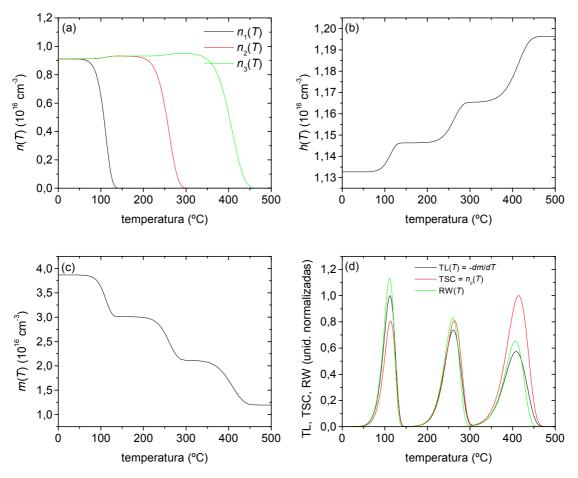


Figura 7-18. Solução numérica do sistema de 5 níveis localizados no estágio de aquecimento. Mesmos parâmetros da Figura 7-15, mas com condições iniciais correspondentes a uma dose de 100 Gy.

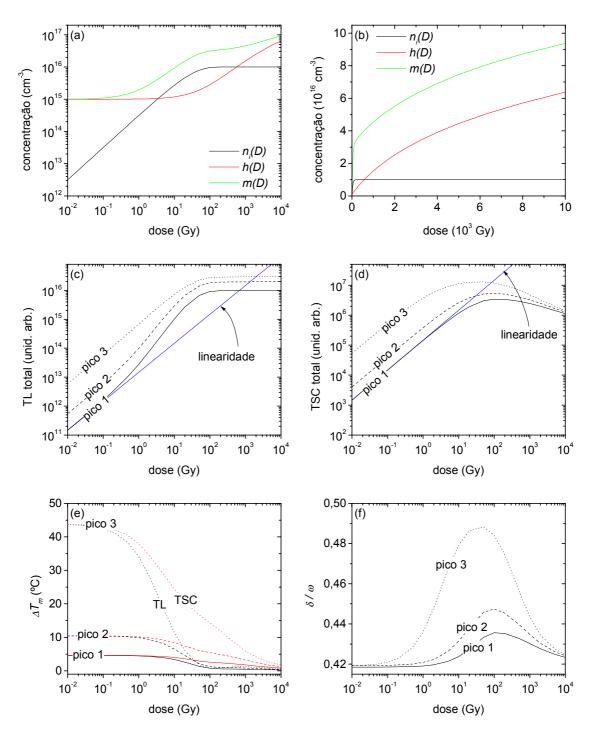


Figura 7-19. Solução numérica do sistema de 5 níveis localizados nos estágios de irradiação e aquecimento. Parâmetros usados:  $N_{1,\,2,\,3}=10^{16}~{\rm cm}^{-3},\ H=1,2\times10^{17}~{\rm cm}^{-3},\ N_c=10^{19}~{\rm cm}^{-3},\ h_0=m_0=10^{15}~{\rm cm}^{-3},\ E_1=1~{\rm eV},\ E_2=1,4~{\rm eV},\ E_3=1,8~{\rm eV},\ \sigma_n=10^{-14}~{\rm cm}^2,\ \sigma_h=5\times10^{-17}~{\rm cm}^2,\ \sigma_m=10^{-14}~{\rm cm}^2,\ v_e=10^7~{\rm cm/s},\ f=10^{15}~{\rm cm}^{-3}~{\rm Gy}^{-1},\ \beta=1^{\rm o}{\rm C/s}.$ 

#### 7.3.4. Resumo do modelo proposto

Os resultados da seção anterior permitem-nos concluir que um modelo de múltiplas armadilhas ativas interativas com apenas um centro de recombinação radiativo e uma armadilha profunda termicamente desconectada é capaz de explicar muitas das características observadas na TL e TSC do topázio. Neste modelo, as seções de choque de captura eletrônica e de recombinação são comparáveis, mas as armadilhas profundas têm uma seção de choque de captura eletrônica muito menor e possuem uma concentração inicial de elétrons, o que resulta na existência de uma concentração residual de buracos nos centros de recombinação, previamente à irradiação em laboratório. Isso é perfeitamente razoável, uma vez que o topázio, sendo natural, esteve exposto à radiação ambiental desde seu crescimento e as armadilhas profundas são bastante estáveis à temperatura ambiente. Abaixo comentamos alguns aspectos sobre o modelo e suas relações com os resultados experimentais.

- A dinâmica do sistema no estágio de irradiação prevê a existência de duas componentes no crescimento da concentração de centros de recombinação, o que é compatível com o crescimento da maioria das bandas de absorção no topázio e com a hipótese de que essas bandas, principalmente a que causa a cor marrom, atuam como centros de recombinação.
- O crescimento na concentração de centros de recombinação mesmo após a saturação das armadilhas ativas, associada ao preenchimento das armadilhas profundas, é responsável pela diminuição no tempo de vida dos elétrons na banda de condução e consequente diminuição no sinal de TSC para doses muito altas.
- Os picos de TL apresentam resposta do tipo linear-supralinear-saturação. A resposta linear ocorre na região de doses na qual a concentração de elétrons nas armadilhas cresce linearmente, enquanto a concentração de buracos nos centros de recombinação permanece aproximadamente constante. A resposta supralinear em determinada região de dose ocorre devido a dois fatores: (i) competição entre as armadilhas de maior temperatura e os centros de recombinação pela captura de elétrons; e (ii) crescimento da concentração de buracos nos centros de recombinação de forma comparável à de elétrons nas armadilhas. A saturação ocorre quando as armadilhas são completamente preenchidas.

- Como os competidores são armadilhas na região de temperatura da leitura TL, o aquecimento esvazia as armadilhas e o número de competidores retorna ao estado original antes da primeira irradiação. Consequentemente, não há sensibilização do material.
- O fato de que os competidores são armadilhas ativas resulta em um grau decrescente de supralinearidade quanto maior a energia de ativação do pico de TL. Os resultados de TL de fato indicam que a supralinearidade do pico 1 é um pouco maior do que a do pico 2. O pico 3 aparentemente satura antes dos picos 1 e 2, o que pode ser explicado pela captura de elétrons no estágio de aquecimento, corroborando o modelo de competição por armadilhas ativas interativas.
- A ordem de cinética dos picos de TL desvia-se do comportamento de primeira ordem quanto maior a temperatura do pico (i.e., maior energia de ativação, no caso), o que também foi verificado no caso dos picos 1, 2 e 3 de TL no topázio. Para os picos de menor temperatura, há uma grande concentração de centros de recombinação disponíveis, resultando em um comportamento de primeira ordem ou muito próximo disso. No entanto, a concentração de centros de recombinação diminui com a leitura TL e, em consequência, a ordem de cinética aumenta.
- Também relacionado a esse aspecto está o fato de que os picos de menor temperatura apresentam menor deslocamento na posição em função da dose, enquanto os picos de maior temperatura apresentam um deslocamento maior, o que novamente foi observado no caso dos picos de TL do topázio.
- Em alguns casos, pode ser observado que a intensidade relativa dos picos de TL é diferente da intensidade relativa dos picos de TSC, como por exemplo na Figura 7-18(d)ou nas curvas obtidas experimentalmente para o topázio. Esse resultado mostra que a correspondência entre as curvas de TL e TSC depende muito da dinâmica do sistema e da dose de radiação.

Além dos aspectros relacionados à dinâmica do modelo, devemos lembrar que, como discutido na seção 7.2, as armadilhas possuem energias de ativação que apresentam uma certa distribuição e que há *thermal quenching* da luminescência no topázio. Esses dois fatores dificultam a aplicação dos métodos de análise tradicionais e conduzem a resultados às vezes muito diferentes.

Cabe discutir agora algumas limitações do modelo proposto. Em primeiro lugar,

ele é uma representação simplificada do material, uma vez que não considera a existência de múltiplos centros de recombinação ou centros de recombinação não radiativos atuando como competidores. Na presente situação, incluir mais defeitos complicaria demasiadamente o modelo e o distanciaria muito dos resultados experimentais aos quais procuramos nos ater. Acreditamos que o mérito do presente modelo é explicar vários aspectos experimentalmente observados a partir de considerações que têm fundamento nos resultados obtidos com diversas técnicas.

Uma das dificuldades do presente modelo é o crescimento superlinear do sinal de TSC (Figura 5-8). Esse tipo de comportamento poderia ser explicado pelo crescimento superlinear da concentração de defeitos no estágio da irradiação, mas nesse caso a TL também seria superlinear. Como a técnica de TSC é experimentalmente complicada, não estamos seguros ainda de que a superlinearidade do sinal de TSC detectada seja real. É portanto fundamental esclarecer essa questão em investigações posteriores.

O modelo também prevê uma forte dependência da supralinearidade com a concentração de buracos residuais nos centros de recombinação. Essa é uma previsão que merece ser testada, uma vez que pode corroborar ou colocar em dúvida a validade do modelo proposto.

# Conclusões Finais

O estudo de cristais naturais é extremamente dificil devido à variabilidade existente entre amostras de diferentes procedências ou, às vezes, até mesmo entre partes diferentes de um mesmo cristal. Inúmeros trabalhos são dedicados à caracterização de amostras específicas, mas a transposição dos resultados para outras amostras do mesmo material nem sempre é direta. Ao mesmo tempo que reconhecemos existir tal especificidade, acreditamos que seja possível chegar a resultados mais gerais sobre os processos que estão ocorrendo através da utilização do número mais variado possível de técnicas de caracterização e da busca de correlações entre os resultados. As conclusões ora discutidas mostram para o caso do topázio que tal enfoque é frutífero e resultou em uma compreensão razoável dos processos de produção da termoluminescência e indução da cor pela radiação ionizante.

Como esperado para um cristal natural, a termoluminescência do topázio é um processo que envolve múltiplos defeitos atuando como armadilhas e centros de recombinação. Os resultados evidenciam a existência de armadilhas rasas, instáveis à temperatura ambiente, armadilhas com estabilidade intermediária e armadilhas profundas, além de vários centros de recombinação. O modelo proposto, composto de armadilhas ativas e um centro de recombinação com seções de choque de captura eletrônica comparáveis, mais uma armadilha profunda com seção de choque de captura eletrônica baixa, mostra que a dinâmica de transferência de cargas nesse sistema explica muitas das propriedades observadas, dentre as quais citamos: o comportamento linear-supralinearsaturação da TL, inclusive o fato de que os picos de menor temperatura apresentam maior supralinearidade e a ausência de sensibilização; a diminuição no sinal de TSC com doses superiores à dose de saturação das armadilhas ativas; diferenças nas intensidades relativas dos picos de TL e TSC em medidas simultâneas; a cinética diferenciada dos picos de TL, na qual os picos de menor temperatura apresentam um comportamento mais próximo do de primeira ordem que os picos de maior temperatura. A inclusão das armadilhas rasas, por simplicidade não considerada no modelo usado para as simulações numéricas, explica ainda o crescimento inicial da intensidade de OSL, o crescimento inicial no sinal de TL imediatamente após o término da irradiação e a existência de componentes de decaimento lento na luminescência do material.

Os estudos de absorção óptica permitem concluir que muitos dos defeitos que causam as bandas de absorção, inclusive os responsáveis pela banda em 2,69 eV que causa a cor marrom do cristal, atuam como centros de recombinação nos processos térmica e opticamente estimulados. Tal interpretação é fundamental para o entendimento

do processo de formação da cor do cristal. Nassau e Prescott (1975a) haviam observado duas componentes no crescimento da cor marrom com a dose de radiação ionizante, a saber: uma rápida e de menor estabilidade à luz solar, e outra lenta e de maior estabilidade com iluminação. As duas componentes foram atribuídas à existência de dois centros distintos que causam a cor marrom. O modelo que propomos neste trabalho sugere, no entanto, uma interpretação diferente. Nesse modelo a cor é atribuída à absorção por centros formados por buracos capturados em um determinado defeito que atua como centro de recombinação. Os dois estágios de crescimento na concentração desse tipo de defeito, e portanto na cor marrom, ocorrem devido à estabilização dos elétrons dos pares elétron-buraco criados pela radiação ionizante nas armadilhas ativas de alta seção de choque de captura eletrônica, e portanto rápida saturação, e nas armadilhas profundas de baixa seção de choque de captura eletrônica, e portanto lenta saturação. A estabilidade à luz solar não está relacionada a esses dois tipos de componentes de crescimento, mas aos picos 1 e 2 de TL. Nossos estudos mostraram que o pico 1 decai rapidamente com a iluminação com luz de comprimento de onda no visível (525 nm), enquanto o pico 2 de TL requer luz de menor comprimento de onda. O processo de decaimento do pico 1 fornece elétrons que recombinam com os buracos nos centros de recombinação, diminuindo rapidamente a intensidade da cor do cristal. O pico 2 decai mais lentamente e corresponde à "componente" da cor de maior estabilidade. Com o aquecimento a 250°C os dois picos de TL desaparecem e a concentração de buracos nos centros de recombinação que causam a cor marrom vai a zero, provocando o desaparecimento da cor marrom do cristal.

Vemos portanto, que a indução e a estabilidade da cor marrom é entendida não apenas considerando a estabilidade dos centros que causam a cor diretamente, mas também das armadilhas que estabilizam os elétrons dos pares elétron-buraco criados pela radiação ionizante. Isso sugere que a compreensão dos motivos pelos quais alguns cristais adquirem cor enquanto outros não adquirem, ou de que regiões do cristal adquirem intensidades diferenciadas de cor, requer o estudo não apenas dos centros que causam cor, mas também dos outros defeitos presentes no cristal. Nossos resultados sugerem que os cristais que adquirem cor marrom intensa e estável possuem uma alta concentração de armadilhas de maior energia de ativação, enquanto os cristais que permanecem incolores ou cuja cor decai rapidamente possuem alta concentração de armadilhas de baixa energia de ativação, instáveis à temperatura ambiente ou com luz solar.

Além dessas características, verificamos que os defeitos que atuam como

armadilhas apresentam energias de ativação que se distribuem ao redor de um certo valor central, o que é compatível com a idéia de que variações no entorno de cada defeito devido à alta concentração de defeitos em cristais naturais causam variações também na energia de ativação. Usando um modelo de distribuições gaussianas, a largura  $w = 2\sigma$  das distribuições é da ordem de 0,45-0,75 eV, considerando nesse caso a análise apenas dos picos 1 e 2 de TL, pois esses apresentam uma cinética mais próxima da cinética de primeira ordem. O modelo de distribuições de energia explica aspectos aparentemente contraditórios segundo os modelos de cinética tradicionais: os picos de TL mantêm-se na mesma posição com a irradiação ou iluminação UV, mas deslocam-se para temperaturas maiores com a aplicação de aquecimentos parciais.

Os estudos de EPR sugerem que os principais defeitos envolvidos no processo são provavelmente os centros de buracos AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, que atuam como centros de recombinação, e os centros de elétrons Ti<sup>3+</sup>e PO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, que atuam como armadilhas. Esses resultados são baseados nas correlações entre as linhas de EPR, as bandas de absorção óptica e os picos de termoluminescência, e também na interpretação das linhas de EPR realizada por Petrov (1983). Impurezas de P são freqüentemente detectadas nas análises químicas do topázio, sendo talvez responsável pelo pico 2 de TL. Devido à sua estabilidade térmica, esse é o pico de maior importância do ponto de vista das possíveis aplicações do material em dosimetria.

O Fe e o Ge são outras impurezas freqüentemente detectadas nas análises químicas. Os resultados de EPR indicam que a concentração do Fe<sup>3+</sup> pode ser alterada durante os processos de irradiação ou aquecimento do cristal, mas correlações diretas com os picos de TL não foram observadas na região de temperatura estudada, entre a temperatura ambiente e 400-500°C. Os íons de Ge provavelmente substituem facilmente o Si e podem atuar como armadilhas de elétrons, como também sugerido no caso do quartzo (McKeever, 1984), mas com o atual conhecimento do topázio não há como monitorar o estado de valência dessa impureza. O Cr<sup>3+</sup> foi detectado por fotoluminescência, mas os resultados sugerem que essa impureza não participa efetivamente no processo de termoluminescência ou de produção de cor no topázio.

Apesar da existência de inúmeras bandas de emissão, três centros de luminescência, com emissão centrada em ~260 nm, ~380 nm e ~420 nm, destacam-se pela sua intensidade. No quartzo observa-se uma banda de emissão em 280 nm atribuída aos centros de vacância de oxigênio  $E'_1$  com um elétron desemparelhado. O óxido de

alumínio apresenta bandas em 380 nm e em 420 nm similares às do topázio, atribuídas à emissão dos centros F<sup>+</sup> e F, respectivamente (vacância de oxigênio com um e dois elétrons capturados). Os centros de luminescência são caracterizados por *thermal quenching*, afetando principalmente os picos de TL de temperatura intermediária e alta. Obtivemos uma estimativa preliminar dos parâmetros que caracterizam a função de eficiência de luminescência dos centros que emitem em 420 nm. As análises sugerem a existência de centros que não sofrem *thermal quenching* emitindo na mesma região do espectro eletromagnético.

O efeito de *thermal quenching* e a existência de armadilhas associadas a distribuições de energia de ativação justificam a discrepância nos resultados obtidos com os métodos de análise tradicionais, tais como o método da subida inicial, método de ajuste das curvas e método das várias taxas de aquecimento.

No quartzo, a importante banda de luminescência em 470 nm é atribuída aos centros AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> [denominados por Yang e McKeever (1990) como (AlO<sub>4</sub>)<sup>0</sup>], também responsável pela cor marrom do cristal associada à banda de absorção em 2,9 eV, embora questione-se se essa banda de fato atua como centro de recombinação (McKeever, 1985). Se as propriedades dos centros AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> no topázio forem similares, é possível que a banda de emissão em 420 nm esteja associada a esse centro. No entanto, no topázio a emissão em 420 nm é observada em amostras naturais em temperaturas mais altas (até 400°C), enquanto as linhas de EPR dos centros AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> desaparecem após aquecimento do material a 250°C. Os centros AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> estão possivelmente relacionados à banda de absorção em 2,69 eV, que também desaparece completamente após aquecimento a 250°C. Os resultados de absorção óptica também indicam que os defeitos que causam a banda de absorção em 2,69 eV atuam como centros de recombinação, embora não necessariamente radiativos.

Devido à ausência de sinal de EPR e baixa intensidade da banda de absorção óptica em ~2 eV, não chegamos a conclusões definitivas sobre os defeitos que causam a cor azul do cristal, mas estabelecemos que a estabilidade está relacionada a um processo de produção de termoluminescência que ocorre na região de temperatura entre 350 e 400°C, e não à estabilidade da armadilha profunda cujo pico de TL ocorre em 410°C (pico 5). Fred Ross (comunicação pessoal, 2000), que trabalhou com o topázio juntamente com Vann Priest (Priest *et al.*, 1990; 1991), afirma que não conseguiram verificar a relação entre a cor azul e centros relacionados à impurezas de P proposta por Petrov (1983). Priest *et al.* (1990) atribuíram a cor a ligação de silício pendente duplamente ocupada (*doubly* 

occupied dangling silicon bond) formada por vacâncias de oxigênio. Os resultados por nós obtidos até o presente momento não permitem maiores conclusões a respeito dos defeitos que causam a cor azul.

Quanto a possíveis aplicações em dosimetria tanto com a técnica de termoluminescência quanto com a de OSL, o topázio natural, apesar de possuir uma termoluminescência intensa quando comparada a outros cristais naturais, é pouco sensível à radiação gama em comparação a outros materiais dosimétricos tais como o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. A existência de thermal quenching é outra desvantagem do material, causando uma dependência da intensidade com a taxa de aquecimento utilizada. Além disso, a aplicação de aquecimentos causa a diminuição da sensibilidade e altera a concentração de defeitos no cristal, principalmente na região do pico 3 de TL. Possíveis pontos positivos são a existência de picos com estabilidade térmica satisfatória, a faixa de linearidade da resposta, que estende-se até praticamente 100 Gy, e a ausência de sensibilização. A existência de armadilhas profundas com baixa seção de choque de captura eletrônica também pode ser usada em dosimetria de altas doses, embora seja necessário uma melhor caracterização do pico de TL correspondente. A existência de amostras com maior sensibilidade deve ser pesquisada e o presente trabalho sugere algumas características que podem ser desejadas, tais como uma alta concentração de impurezas de P e Ti. A concentração de vacâncias de oxigênio pode também ser aumentada por irradiação de amostras naturais em reatores nucleares. Pelo que temos acompanhado na literatura, o crescimento de amostras grandes de topázio parece apresentar dificuldades, mas no futuro essa linha de pesquisa pode beneficiar-se do estudo dos defeitos nas amostras naturais.

Além da dificuldade mencionada no primeiro parágrafo desta seção, a ausência de trabalhos sobre a termoluminescência ou defeitos do topázio é um dos maiores obstáculos à investigação deste material. Esperamos que este trabalho tenha contribuído de forma objetiva para o entendimento dos defeitos e efeitos da radiação ionizante no topázio, mas não apenas isso. Acreditamos também que a elaboração de um modelo bem fundamentado é extremamente importante para as investigações futuras, pois estabelece uma base sobre a qual experimentos específicos podem ser planejados, tornando mais eficiente o processo de investigação das propriedades do material.

## Referências Bibliográficas

- Abragam, A. & Bleaney, B. (1970). *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford: Clarendon Press.
- Agersnap, N. (1997) Dosimetry based on Thermally and Optically Stimulated Luminescence. PhD Thesis, Niels Bohr Institute, University of Copenhagen.
- Agersnap-Larsen, N. & McKeever, S. W. S. (1999). Determination of Trap Distributions using Thermally Stimulated Conductivity. *Em preparação*.
- Agersnap-Larsen, N., Bøtter-Jensen, L. & McKeever, S. W. S. (1999). Thermally Stimulated Conductivity and Thermoluminescence from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. *Radiat. Prot. Dosim.* **84**, 87-90.
- Aines, R. D. & Rossman, G. R. (1985). The high temperature behavior of trace hydrous components in silicate minerals. *Am. Mineral.* **70**, 1169-1179.
- Aines, R. D. & Rossman, G. R. (1986). Relationships between radiation damage and trace water in zircon, quartz, and topaz. *Am. Mineral.* **71**, 1186-1193.
- Akselrod, M. S. & McKeever, S. W. S. (1999). A Radiation Dosimetry Method Using Pulsed Optically Stimulated Luminescence. *Radiat. Prot. Dosim.* **81**(3), 167–176.
- Akselrod, M. S., Agernap Larsen, N., Whitley, V. & McKeever, S. W. S. (1998). Thermal Quenching of F-center Luminescence in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. *J. Appl. Phys.* **84**(6), 3364–3373.
- Alston, N. A. & West, J. (1928). The Structure of Topaz [Al(F,OH)]<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, *Proc. Roy. Soc. A* **121**, 358-367.
- Ashbaugh III, C. E. & Shigley, J. E. (1993). Reator-Irradiated Green Topaz. *Gems & Gemology*,
- Azorín N., J., Salvi, R. P. C. & Gutiérrez C., A. (1982). Some minerals as TL dosimeters. *Health Physics* **43**(4), 590-595.
- Barry, W. R. & Holuj, F. (1973). ESR Spectrum of Fe<sup>3+</sup> in Topaz. III. ENDOR of <sup>19</sup>F<sup>1</sup>. *Can. J. Phys.* **51**, 95-101.
- Bershov, L. W. (1970). Sov. Phys. Sol. Stat. 11(9), 2187.
- Blak, A. R. & McKeever, S. W. S. (1993). Optical Absorption and Thermoluminescence in natural beryl. *Radiat. Prot. Dosim.* **47**(1-4), 95-98.
- Blak, A. R. (1979). Efeitos Térmicos nos Espectros de Absorção Óptica e de Ressonância Paramagnética Eletrônica no Berilo Natural. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Bonventi Jr., W. (1992) Absorção Óptica em Silicatos, na Região Ultravioleta. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- Brocardo, G. (1986) Pedras Preciosas e Outros Minerais guia de identificação. São Paulo: Siciliano.
- Bube, R. H. (1967). Photoconductivity of Solids. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Chen, R. & Kirsh, Y. (1981). *Analysis of Thermally Stimulated Processes*. Oxford: Pergamon Press.
- Chen, R. & McKeever, S. W. S. (1994). Characterization of Nonlinearities in the Dose Dependence of Thermoluminescence. *Radiat. Meas.* **23**(4), 667-673.
- Chen, R. & McKeever, S. W. S. (1997). *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. New Jersey: World Scientific.
- Chen, R., Fogel, G. & Lee, C. K. (1996). A New Look at the Models of the Superlinear Dose Dependence of Thermoluminescence. *Radiat. Prot. Dosim.* **65**(1-4), 63-68.

- Chen, R., Hornyak, W. F. & Mathur, V. K. (1990). Competition between excitation and bleaching of thermoluminescence. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, 724-728.
- Chernov, V., Piters, T. M., Okuno, E. & Yoshimura, E. M. (2000). Photoluminescence and thermal stability of 5.5 eV and Ti centers in gamma irradiated LiF:Mg,Ti crystals, submetido à *Radiation Measurements*.
- Cortezão, S. U. & Blak, A. R. (1998). Optical absorption (OA) and thermally stimulated depolarization currents (TSDC) in brazilian amethyst. *Radiat. Effects Defects in Solids* **147**, 357-366.
- Cortezão, S. U. & Blak, A. R. (2001). Electron Paramagnetic Resonance and Thermally Stimulated Depolarization Currents in Natural Brazilian Amethyst. *Radiat. Effects Defects Solids*, aceito para publicação.
- Day, R. A., Vance, E. R. & Cassidy, D. J. (1995). The topaz to mullite transformation on heating. *J. Mater. Res.* **10**(11), 2963-2969.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1966). Minerais Constituintes das Rochas Uma Introdução. Tradução L. E. Nabouis Conde. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa.
- Denison, A. B., Ensign, T. C. & Sims, L. J. (1967). Electron Paramagnetic Resonance of Fe<sup>3+</sup> in Natural Topaz. *Phys. Letters* **24A**(8), 405-407.
- Dickinson, A. C. & Moore, W. J. (1967). Paramagnetic resonance of metal ions and defect centers in topaz. *J. Phys. Chem.* **71**, 231-240.
- Evans, B. D. & Stapelbroek, M. (1978). Optical properties of the  $F^+$  center in crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **12**, 7089-7098.
- Fazzio, A. & Watari, K. (1998). *Introdução à Teoria de Grupos: com aplicações em moléculas e sólidos*. Santa Maria: Editora da Universidade Federal de Santa Maria.
- Ferreira-Lima, C. A., Rosa, L. A. R. & Cunha, P. G. (1986). The thermoluminescent properties of brazilian topaz. *Appl. Radiat. Isot.* **37** (2), 135-137.
- Franklin, A. D., Prescott, J. R. & Scholefield, R. B. (1995). The mechanism of thermoluminescence in an Australian sedimentary quartz. *J. Lumin.* **63**, 317-326.
- Garlick, G. F. J. & Gibson, A. F. (1948). The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors. *Proc. Roy. Soc. London A* **60**, 574-590.
- Griffiths, J. H. E., Owen, J. & Ward, I. M. (1954). Paramagnetic Resonance in Neutron-Irradiated Diamond and Smoky Quartz. *Nature* **173**, 439-440.
- Hage, H. (1992). Delft Blue Topaz: Irradiation of gemstones pays fo part of IRI's research. *Delft Outlook* **92.1**, 19-22 (Delft University of Technology, Delft, Holanda).
- Henderson, B. & Imbush, G. F. (1989). *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford: Clarendon Press.
- Henisch, H. K. (1977) J. Electrostatics 3, 233.
- Holuj, F. & Quick, S. M. (1968). ESR spectrum of Fe<sup>3+</sup> in topaz. II. Syperhyperfine structure. *Can. J. Phys.* **46**, 1087-1099.
- Hornyak, W. F. & Chen, R. (1989). Thermoluminescence and Phosphorescence with a Continuous Distribution of Activation Energies. *J. Lumin.* **44**, 73–81.
- Hornyak, W. F. & Franklin, A. D. (1988). Single Level Isothermal TL-Decay (With Energy Level Distribution and Retrapping). *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **14**(1/2), 81-89.
- Hornyak, W. F., Chen, R. & Franklin, A. (1992). Thermoluminescence characteristics of the 375°C electron trap in quartz. *Phys. Rev. B* **46**(13), 8036-8049.
- Horowitz, Y. S. & Yossian, D. (1995). Computerised Glow Curve Deconvolution: Application to Thermoluminescence Dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* **60**, 1-114.

- Horowitz, Y. S., Satinger, D., Yossian, D., Brandan, M. E., Buenfil, A. E., GamboadeBuen, I., Rodriguez-Villafuerte, M. & Ruiz, C. G. (1999). Ionisation Density Effects in the Thermoluminescence of TLD-100: Computerised T<sub>m</sub>-T<sub>stop</sub> Glow Curve Analysis. *Radiat. Prot. Dosim.* **84**(1-4), 239-242.
- Hoyos, M. A., Calderón, T., Vergara, I. & García Solé, J. (1993). New structural and spectroscopic data for eosphorite. *Mineral. Magazine* **57**, 329-336.
- Jones, C. E. & Embree, D. (1976). Correlations of the 4.77-4.28-eV luminescence band in silicon dioxide with the oxygen vacancy. *J. Appl. Phys.* **47**, 5365-5371.
- Kelly, P., Laubitz, M. J. & Bräunlich, P. (1971). Exact Solutions of the Kinetic Equations Governing Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity. *Phys. Rev. B* **4**(6), 1960-1968.
- Kittel, C. (1996) Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley & Sons.
- Krbetschek, M. R., Götze, J., Dietrich, A. & Trautmann, T. (1997). Spectral Information from Minerals Relevant for Luminescence Dating. *Radiat. Meas.* **27**, 695-748.
- Lee, C. K. & Chen, R. (1995). Explanation of the superlinear behaviour of thermoluminescence by considering the residual holes in the recombination centres before irradiation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 408-414.
- Lee, K. H. & Crawford, Jr, J. H. (1977). Electron centers in single-crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **8**, 4065-4070.
- Lewandowski, A. C. & McKeever, S. W. S. (1991). Generalized description of thermally stimulated processes without the quasiequilibrium approximation. *Phys. Rev. B* **43**, 8163.
- Lewandowski, A. C., Markey, B. G. & McKeever, S. W. S. (1994). Analytical description of thermally stimulated luminescence and conductivity without the quasiequilibrium approximation. *Phys. Rev. B* **49**, 8029-8047.
- Lietz, J. & Klug, H. G. (1956). Färbung und Thermolumineszenz radioaktiv bestrahlter Topase. *Neues Jb. Mineral.*, *Abh.* **89**, 27-40.
- Lima, J. F., Trzesniak, P., Yoshimura, E. M., Okuno, E. (1990). Phototransferred Thermoluminescence in Calcite. *Radiat. Prot. Dosim.* **33**(1-4), 143-146.
- Lima, J. F., Yoshimura, E. M. & Okuno, E. (1989). Thermoluminescent Parameters from a Brazilian Calcite Glow Curve. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **280**, 436-438
- Lind, S. C. & Bardwell, D. C. (1923). The coloring and Thermophosphorescence produced in transparent minerals and gems by radium radiation. *Am. Mineral.* **8**, 171-180.
- Lyon, W. & Kinsey, E. L. (1942). Infra-red Absorption Spectra of the Water Molecule in Crystals. *Phys. Rev.* **61**, 482-489.
- Marfunin, A. S. (1979a). *Physics of Minerals and Inorganic Materials*. New York: Springer-Verlag.
- Marfunin, A. S. (1979b). *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. New York: Springer-Verlag.
- May, C. E. & Partridge, J. A. (1964). Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides. *J. Chem. Phys.* **40**(5), 1401-1409.
- McKeever, S. W. S. & Akselrod, M. S. (1999). Radiation Dosimetry Using Pulsed Optically Stimulated Luminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. *Radiat. Prot. Dosim.* **84**, 317-320.
- McKeever, S. W. S. (1980). phys. stat. sol. (A) 62, 331.
- McKeever, S. W. S. (1984). Thermoluminescence in Quartz and Silica. *Radiat. Prot. Dosim.* **8**, 81-98.
- McKeever, S. W. S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge: Cambridge University Press.

- McKeever, S. W. S. (1991). Mechanisms of Thermoluminescence Production: Some Problems and a Few Answers? *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **18**, 5-12.
- Medlin, W. L. (1961). Decay of Phosphorescence from a Distribution of Trapping Levels. *Phys. Rev. B* **123**(2) 502-509.
- Mikado, T., Tomimasu, T., Yamazaki, T. & Chiwaki, M. (1978) *Nucl. Instrum. and Meth.* **157**, 109.
- Mische, E. F. & McKeever, S. W. S. (1989). Mechanisms of Supralinearity in Lithium Fluoride Thermoluminescence Dosemeters. *Radiat. Prot. Dosim.* **29**(3), 159-175.
- Moss, A. L. & McKlveen, J. W. (1978). Thermoluminescent properties of topaz. *Health Physics* **34**, 137-140.
- Nakamoto, K. (1963). *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Howh Wiley & Sons.
- Nascimento, A. E., Trzesniak, P., Valerio, M. E. G. & Lima, J. F. (1995). On the error in the activation energy obtained by the initial rise method for thermally stimulated processes in dieletrics. *Radiat. Effects Defects Solids* **134**, 147-152.
- Nassau, K. & Prescott, B. E. (1975a). Blue and Brown Topaz Produced by Gamma Irradiation. *Am. Mineral.* **60**, 705-709.
- Nassau, K. & Prescott, B. E. (1975b). A Reinterpretation of Smoky Quartz. *phys. stat. sol.* (a) **29**, 659-663.
- Nassau, K. (1974). The effects of gamma rays on the color of beryl, smoky quartz, amethyst and topaz. *Lapidary J.* **28**, 20-40.
- Nassau, K. (1985). Altering the color of topaz. Gems & Gemology 21(1), 26-34.
- Northrup, P. A., Leinenweber, K. & Parise, J. B. (1994). The location of H in the high-pressure synthetic Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> topaz analogue. *Am. Mineral.* **79**, 401-404.
- Okuno, E. & Watanabe, S. (1972). U.V. Induced Thermoluminescence on Natural Calcium Fluoride. *Health Physics* **23**, 377-382.
- Okuno, E. (1971). *Propriedades Termoluminescentes do Fluoreto de Cálcio Natural*. Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Okuno, E., Owaki, S., Yamamoto, T., Chubaci, J. F. D., Inabe, K. & Fukuda, Y. (1993). Thermoluminescence, Thermally Stimulated Exoelectron Emission and Emission Spectra of (CaF<sub>2</sub>:natural + NaCl) Pellets. *Radiat. Prot. Dosim.* **47**, (1-4) 99-102.
- Oliveira Neto, F. A., Souza, S. S. & Blak, A. R. (1999). Thermally stimulated depolarization currents (TSDC) and defect simulation in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. *Radiat. Prot. Dosim.* **84**(1-4), 139-142.
- Orton, J. W. (1968). *Electron Paramagnetic Resonance: An Introduction to Transition Groups Ions In Crystals*. London: Iliffe Books.
- Pauling, L. (1928) The crystal structure of topaz. Proc. N. A. S. 24, 603-606.
- Petrov, I. (1977). Farbuntersuchungen an Topas. N. Jb. Miner. Abh. 130(3), 288-302.
- Petrov, I. (1983). Paramagnetische Zentren in Topas Kristallchemische Klassifikation Natürlicher Topase Durch Korrelation Ihrer Optischen Absorptions-, EPR- und TL-Spektren. PhD Thesis, Heidelberg.
- Petrov, I., Schmetzer, K. & Eysel, H. H. (1977). Absorptionsspektren von Chrom in Topas. *N. Jb. Miner. Mh.* **8**, 365-372.
- Piters, T. M., Yoshimura, E. M., Okuno, E. & Sunta, C. M. (1996). Dependence of Sensitization of LiF: Mg, Ti (TLD-100) on Partial Readout end Temperature. *Radiat. Prot. Dosim.* **65**, 1-4 207-210.
- Piters, T. M., Yoshimura, E. M., Sunta, C. M., Okuno, E., Umisedo, N. K. & Diaz, M. P. (1995). A Comparative Study of Glow Curves in Photo-transferred and Pre-dose Sensitized Thermoluminescence (PTTL and TL) in LiF: Mg, Ti. *Radiat. Effects Defects Solids* **136**, 1211-1216.

- Polf, J. C. (2000) The Role of Oxygen Vacancies in Thermoluminescence Processes in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C. M. S. thesis, Oklahoma State University.
- Poole, C. P. (1967). *Electron Spin Resonance A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. New York: Interscience Publishers.
- Pough, F. H. & Rogers, T. H. (1947). Experiments in X-Ray irradiation of gem stones. *Am. Mineral.* **32**, 31-43.
- Powell, R. C., Xi, L., Gang, X. & Quarles, G. J. (1985). Spectroscopic properties of alexandrite crystals. *Phys. Rev. B* **32**, 2788-2797.
- Priest, V. (1989) Point Defects in Silicates. Ph.D. Thesis: Missouri-Colombia.
- Priest, V., Cowan, D. L., Reichel, D. G. & Ross, F. K. (1990). A dangling-silicon bond defect in topaz. *J. Appl. Phys.* **68**(6), 3035-3037.
- Priest, V., Cowan, D. L., Yasar, H. & Ross, F. K. (1991). ESR, optical absorption, and luminescence studies of the peroxy-radical defect in topaz. *Phys. Rev. B* **44**(18), 9877-9882.
- Randall, J. T. & Wilkins, M. H. F. (1945a). Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. *Proc. Roy. Soc. A* **184**, 366–389.
- Randall, J. T. & Wilkins, M. H. F. (1945b). Phosphorescence and electron traps. II. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proc. Roy. Soc. A* **184**, 390–407.
- Rasheedy, M. S. (1993) J. Phys.: Condens. Matter 5, 633.
- Rendell, H. M., Townsend,, P. D., Wood, R. A. & Luff, B. J. (1994). Thermal Treatments and Emission Spectra of TL from Quartz. *Radiat. Meas.* **23**, 441-449.
- Ribbe, P. H. e Gibbs, G. V. (1971). The crystal structure of topaz and its relation to physical properties. *Am. Mineral.* **56**, 24-30.
- Rosenberg, P. E. (1967). Variations in the unit-cell dimensions of topaz and their significance. *Am. Mineral.* **52**, 1890-1895.
- Rossman, G. R. (1981). Color in Gems: The New Technologies. *Gems & Gemology* 17(2), 60-71.
- Samoilovich, M. I. & Novozhilov, A. I. (1965). Electron paramagnetic resonance in irradiated topaz. *Zh. Strukt. Khim.* **6**, 461-463.
- Schemtzer, K. (1987). Colour and irradiation-induced defects in topaz treated with high-energy electrons. *J. Gemm.* **20**(6), 362-368.
- Schulman, J. H. & Compton, W. D. (1963). *Color Centers in Solids*. Pergamon Press: Oxford.
- Sigel, G. H. (1973/74). Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses: A Review of Some Experimental Evidence. *J. Non-Cryst. Solids* **13**, 372-398.
- Souza, D. N., Valerio, M. E. G., de Lima, J. F. & Caldas, L. V. E. (2000). Dosimetric properties of natural brazilian topaz: A thermally stimulated exoelectronic emission and thermoluminescence study. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **166-167**, 209-214.
- Souza, S. S. & Blak, A. R. (1998). Defects simulation in MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinels. *Radiat. Effects Defects in Solids* **146**, 123-130.
- Souza, S. S., Oliveira Neto, F. A. & Blak, A. R. (1999). Computer modelling in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. *Radiat. Effects Defects in Solids* **151**, 203-207.
- Srivastava, J. K., Bhatt, B. C., Yoshimura, E. M., Okuno, E. & Sunta, C. M. (1996). A Comparative analysis of three Thermoluminescence Phosphors LiF: Mg, Ti (TLD-100), LiF: Mg, Cu and LiF: Mg, Cu, P. *Radiat. Prot. Dosim.* **65**(1-4), 191-194.
- Stevens Kalceff, M. A. & Phillips, M. R. (1995). Chatodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz. *Phys. Rev. B* **52**, 3122-3134.
- Sugano, S., Tanabe, Y. & Kamimura, H. (1970). Multiplets of Transition-Metal Ions in

- Crystals. New York e London: Academic Press.
- Summers, G. P. (1983) Luminescence and Photoconductivity in MgO and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystals, in *Structure and Properties of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics*, edited by W. D. Kingery. The American Ceramics Society, Inc.: Columbus.
- Sunta, C. M., Feria Ayta, W. E., Kulkarni, R. N., Chubaci, J. F. D. & Watanabe, S. (1999). The quasi-equilibrium approximation and its validity for the thermoluminescence of inorganic phosphors. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 717-725.
- Sunta, C. M., Feria Ayta, W. E., Kulkarni, R. N., Piters, T. M. & Watanabe, S. (1997). General-order kinetics of thermoluminescence and its physical meaning. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 1234-1242.
- Sunta, C. M., Kulkarni, R. N., Yoshimura, E. M. & Okuno, E. (1996). Randall-Wilkins Model and Its Validity. *Radiat. Prot. Dosim.* **65**, 21-24.
- Sunta, C. M., Kulkarni, R. N., Yoshimura, E. M., Mol., A. W., Piters, T. M. & Okuno, E. (1994c). Interactive Kinetics in Thermoluminescence (TL) and Its Effect on Glow Curves and Their Growth as a Function of Dose. phys. stat. sol. (b) **186**, 199-208.
- Sunta, C. M., Okuno, E., Lima, J. F. & Yoshimura, E. M. (1994d). Supralinearity and sensitization of thermoluminescence. II. interactive trap system model applied to LiF: Mg, Ti. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 2636-2643.
- Sunta, C. M., Yoshimura, E. M. & Okuno, E. (1994a). Supralinearity and sensitization of thermoluminescence. Part I: a theoretical treatment based on an interactive trap system. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 852-860.
- Sunta, C. M., Yoshimura, E. M. & Okuno, E. (1994b). Sensitization and Supralinearity of CaF<sub>2</sub>: Natural Thermoluminescent Phosphor. phys. stat. sol. (a) **142**, 253-264.
- Sunta, C. M., Yoshimura, E. M. & Okuno, E. (1994e) Supralinearity and Sensitization Factors in Thermoluminescence. *Radiat. Meas.* **23**(4), 655-666.
- Taran, M. N., Langer, K., Platonov, A. N. & Indutny, V. V. (1994). Optical Absorption Investigation of Cr<sup>3+</sup> Ion-Bearing Minerals in the Temperature Range 77-797 K. *Phys. Chem. Minerals* **21**, 360-372.
- Thyer, J. R., Quick, S. M. & Holuj, F. (1967). ESR Spectrum of Fe<sup>3+</sup> in Topaz. *Can. J. Phys.* **45**, 3597-3610.
- Tikhonov, A. N. & Arsenin, V. Y. (1977). *Solutions of Ill-Posed Problems*. Washington D.C: V. H. Winston & Sons.
- Tippins, H. H. (1970). Charge-Transfer Spectra of Transition-Metal Ions in Corundum. *Phys. Rev. B* **1**(1), 126-135.
- Townsend, P. D. & Kirsh, Y. (1989). Spectral measurement during thermoluminescence an essential requirement. *Contemp. Physics* **30**(5), 337-354.
- Townsend, P. D., Rowlands, A. P. & Corradi, G. (1997). Thermoluminescence during a phase transition. *Radiat. Meas.* **27**(1), 31-36.
- Trzesniak, P., Yoshimura, E. M., Cruz, M. T. & Okuno, E. (1990). Brazilian Fluorite-Based Dosimetric Pellets: History and Post-Use Review. *Radiat. Prot. Dosim.* **34**, (1-4) 167-170.
- Vanin, V. R. & Gouffon, P. (1994). Tópicos Avançados em Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental. Apostila, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.
- Vedda, A., Martini, M., Neinardi, F., Chval, J., Dusek, M., Mares, J. A., Mihokova, E. & Nikl, M. (2000). Tunneling process in thermally stimulated luminescence of mixed Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>AlO<sub>3</sub>:Ce crystals. *Phys. Rev. B* **61**, 8081-8086.
- Vergara, I., García Solé, J., Hoyos, M. A. & Calderón, T. (1990). Fluorescence Properties of Cr<sup>3+</sup> in natural eosphorite crystals. *Solid. St. Comm.* **76**, 284-292.
- Viana, C. A. P. & Blak, A. R. (1995). Thermally stimulated depolarization currents in

- natural beryl. Radiat. Effects Defects in Solids 134, 315-319.
- Watanabe, S. & Okuno, E. (1971). Thermoluminescence Response of Natural Brazilian Fluorite to <sup>137</sup>Cs Gamma-Rays. *Proceedings of the 3th International Conference on Luminescence Dosimetry* vol. 1, 380-391, Dinamarca 11/14 Oct.
- Weber, R. T. (1995). EMX User's Manual Version 1.0. (Bruker Instruments, Inc.)
- Weil, J. A. (1975). The Aluminum Centers in α-Quartz. Radiat. Eff. 26, 261-265.
- Weil, J. A. (1984). A Review of Electron Spin Spectroscopy and Its Application to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz. *Phys. Chem. Minerals* **10**, 149-165.
- Whitley, V. H. (2000). Optical and Thermal Studies of Deep Levels in Anion Deficient Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. Ph.D. Thesis, Oklahoma State University.
- Wojtowicz, A. J. & Lampicki, A. (1989). Luminescence of Cr<sup>3+</sup> in sillimanite. *Phys. Rev. B* **39**, 8695-8701.
- Wunder, B., Rubie, D. C., Ross II, C. R., Medenbach, O., Seifert, F. & Schreyer, W. (1993). Synthesis, stability, and properties of Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>: A fully hydrated analogue of topaz. *Am. Mineral.* **78**, 285-297.
- Yang, X. H. & McKeever, S. W. S. (1990). The pre-dose effect in crystalline quartz. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, 237-244.
- Yukihara, E. G. & Okuno, E. (1998a). Non-first-order thermoluminescent peaks in topaz. *Radiat. Effects Defects Solids* **146**, 277-284.
- Yukihara, E. G. & Okuno, E. (1998b). On the thermoluminescent properties and behaviour of Brazilian topaz. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **141**, 514-517.
- Yukihara, E. G., Piters, T. M., Okuno, E., Melendrez, R., Yoshimura, E. M. & Pérez-Salas, R. (1999). Thermoluminescence Emission Spectra of Gamma Irradiated Topaz [Al2SiO4(F,OH)2]. *Radiat. Prot. Dosim.* **84**, 265-268.
- Zhang, Q., Yang, B., Wood, R. A., White, D. R. R., Townsend, P. D. & Luff, B. J. (1994). Thermoluminescence Spectra of Amethyst. *Radiat. Meas.* 23, 423-431.
- Zimmerman, J. (1971). The radiation induced increase of thermoluminescence sensitivity of the dosimetry phosphor LiF (TLD-100). *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **4**, 3277-3291.

# Apêndice A: Nota sobre a emissão incandescente nas curvas de TL

Um dos problemas inerentes às leituras de termoluminescência é a emissão incandescente do sistema aquecedor (a prancheta, no caso) e das amostras, que se sobrepõe à emissão termoluminescente do cristal e cuja contribuição cresce com a temperatura. Modelamos a emissão incandescente e encontramos uma expressão geral para descrever essa emissão.

A intensidade da radiação incandescente emitida por um corpo negro é função apenas da temperatura T desse corpo e do comprimento de onda  $\lambda$  da radiação, sendo descrito pela função de Planck:

$$B_{\lambda}(T) = \frac{2hc^{2}/\lambda^{5}}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}$$
(A-1)

sendo h, k e c as constantes de Planck, Boltzmann e a velocidade da luz no vácuo. Substituindo as constantes obtemos:

$$B_{\lambda}(T) = \frac{1{,}191\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{1{,}439}{\lambda T}\right) - 1}$$
 (A-2)

para T em kelvin e  $\lambda$  em cm.

A intensidade luminosa da prancheta medida pelo leitor TL corresponde à integral em  $\lambda$  dessa expressão multiplicada pela função  $g(\lambda)$  que descreve a sensibilidade da fotomultiplicadora:

$$I_{BG}(T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} g(\lambda) \frac{1{,}191\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{1{,}439}{\lambda T}\right) - 1} d\lambda$$
(A-3)

sendo  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  limites de integração determinados pela sensibilidade da fotomultiplicadora.

Para realizar essa integração, podemos considerar uma sensibilidade média constante para a fotomultiplicadora e escolher os limites de integração de forma apropriada. Em outras palavras, podemos assumir simplesmente  $g(\lambda) = 1$  e, ignorando fatores multiplicativos, fixar  $\lambda_1 = 200$  nm e escolher um  $\lambda_2$  tal que a expressão final reproduza as leituras realizadas sem amostra, na qual a luz detectada é somente proveniente da incandescência da prancheta. Escolhidos esses limites, a função obtida reproduz perfeitamente a emissão incandescente da prancheta.

A exponencial no denominador é um valor muito maior do que 1 para  $\lambda$  entre  $2\times10^{-5}$  e  $7\times10^{-5}$  cm e T entre 300 e 800 K, e portanto a constante -1 do denominador pode ser desprezada. A integração por partes resulta finalmente em:

$$I_{BG}(T) = e^{-\frac{1,439}{\lambda T}} \sum_{n=1}^{4} \frac{3!}{(4-n)! \left(\frac{1,439}{T}\right)^n \lambda^{4-n}} \bigg|_{\lambda_1}^{\lambda_2}$$

Se as leituras TL forem realizadas até uma temperatura alta para a qual existe apenas emissão incandescente, a eq. (A-4) pode então ser utilizada para subtrair o fundo incandescente das leituras simplesmente ajustando uma constante multiplicativa a partir de alguns poucos pontos de maior temperatura da curva TL. A validade dessa expressão pode ser testada comparando-a a uma leitura do fundo, por exemplo uma segunda leitura da amostra realizada imediatamente após a primeira.

#### Apêndice B: Curvas TL de diversas amostras

Apresentamos um reconhecimento da termoluminescência de diversas amostras naturais (*as-received*) e irradiadas. A irradiação com ~10 Gy em fonte de <sup>60</sup>Co foi precedida por um recozimento em 500°C durante 30 min. As curvas foram corrigidas pela absorção do filtro neutro da Oriel eventualmente usado e pela quantidade de pó utilizada. O número de contagens por segundo se refere portanto a sensibilidade da fotomultiplicadora do leitor TL do Laboratório de Dosimetria com a utilização de filtro calórico Schott KG-1 e para uma quantidade de pó de 3,84 ± 0,17 mg. As curvas cujas intensidades após irradiação ficaram muito baixas foram multiplicadas por uma fator, indicado na figura. Deve-se atentar para o fato de que diferentes taxas de aquecimento foram usadas e que as curvas com taxa de aquecimento de 5°C/s tem uma intensidade aproximadamente 5 vezes maior do que as curvas lidas com 1°C/s.

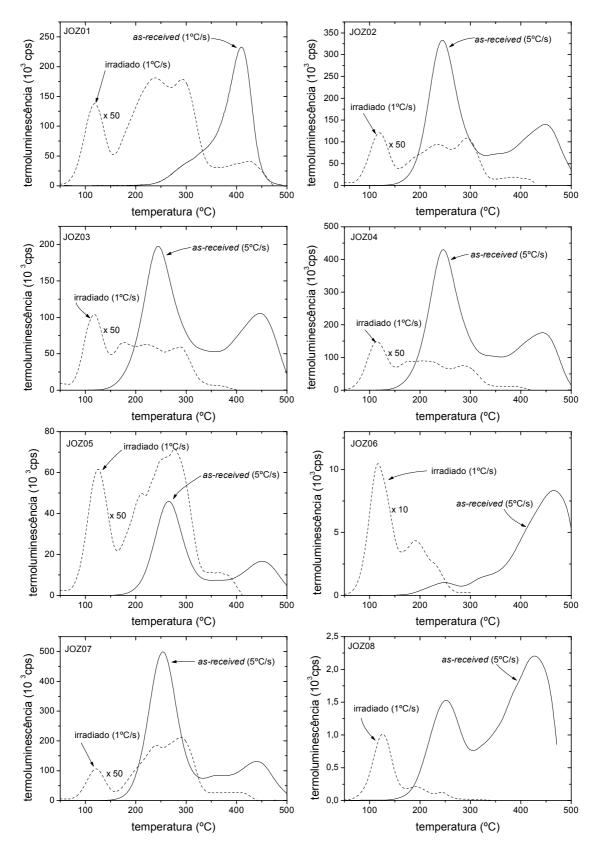


Figura B-1. Curvas TL de diversas amostras de topázio.

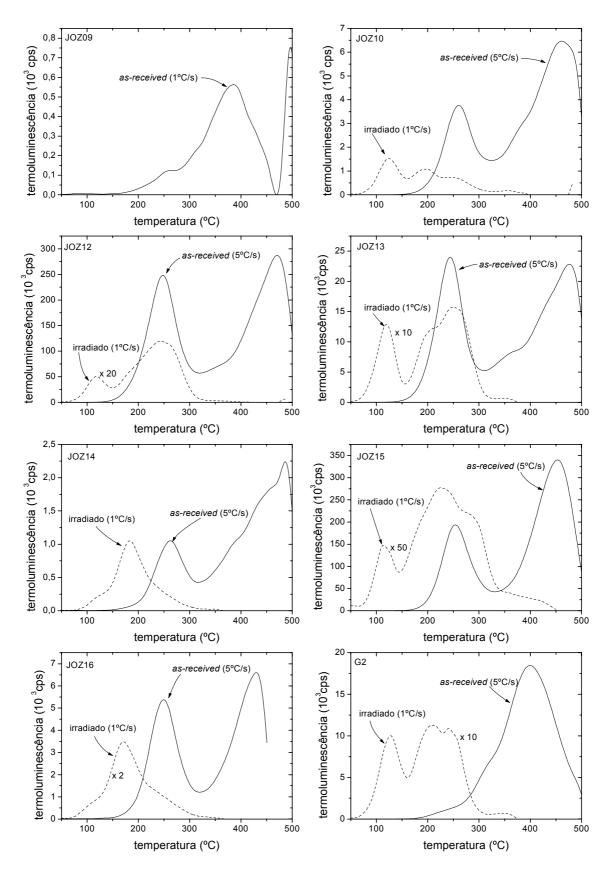


Figura B-1. (Continuação.)

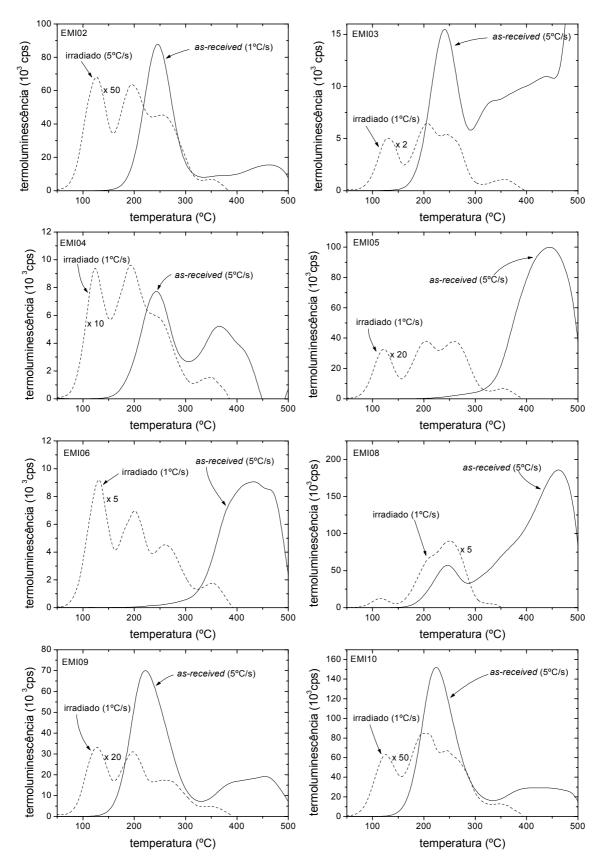
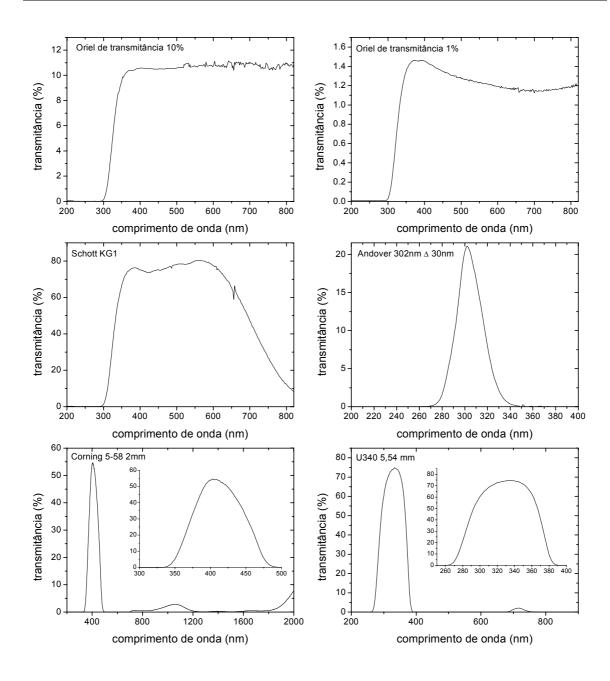


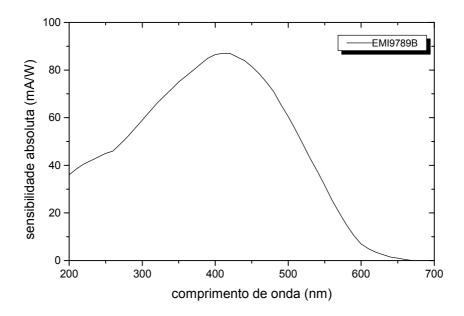
Figura B-1. (Continuação.)

### Apêndice C: Filtros ópticos usados



#### Apêndice D: Sensibilidade dos sistemas de detecção

• Sensibilidade da fotomultiplicadora do sistema de TL do Laboratório de Dosimetria



 Sensibilidade estimada do sistema de leitura de espectros de TL (OSMA) – baseado na comparação entre o espectro de uma lâmpada de xenônio Oriel de 300 W medido pelo equipamento e o espectro fornecido pelo fabricante.

