Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Centros de cor, centros paramagnéticos e centros de luminescência dependentes de defeitos em zirconita

Henry Socrates Lavallo Sullasi

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe

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

Comissão examinadora:

- Prof. Dr. Shigueo Watanabe - IFUSP
- Prof. Dr. Walter M. Pontuschka - IFUSP
- Prof. Dr. Antonio J. Roque da Silva - IFUSP
- Prof. Dr. Keizo Yukimitu - FEIS/UNESP
- Prof. Dr. Linda V. Ehlin Caldas - IPEN

São Paulo
2005

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

Lavalle Sullasi, Henry Socrates

Centros de cor, centros paramagnéticos e centros de luminescência dependentes de defeitos pontuais em zirconita. São Paulo, 2005.

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

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe
Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Luminescência;
2. Ressonância paramagnética eletrônica;
3. Radiação ionizante;
4. Silicatos;
5. Difração por raios X.

USP/IF/SBI-076/2005

Conteúdo

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
1 Introdução	1
1.1 Os Silicatos	1
1.2 A zirconita ou zircão	3
1.3 Estrutura da zirconita	4
1.4 Centros EPR na zirconita	6
1.4.1 Centros devido ao Zr	6
1.4.2 Elementos da serie $3d^n$	6
1.4.3 Elementos da serie $4d^n$	7
1.4.4 Elementos da terceira série de metais de transição e íons de terras raras.	8
1.4.5 Centros de radicais devido a SiO_4^{4-}	9
1.5 Termoluminescência na zirconita	10
1.6 Centros obtidos usando Absorção Óptica.	12
1.7 Motivação e objetivo do presente trabalho	12
2 Conceitos teóricos	13
2.1 Teoria de Bandas de Energia	13
2.2 Transições eletrônicas (incluindo buracos)	14
2.3 Teoria de Termoluminescência	16
2.3.1 Modelos Teóricos para termoluminescência	17
2.3.2 Outros modelos teóricos	21
2.3.3 Métodos usados para a determinação dos parâmetros dos picos TL . .	24
2.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	28
2.4.1 O fenômeno de EPR	28
2.4.2 Descrição clássica	29
2.4.3 Descrição quântica	30
2.4.4 Relaxação (T1 e T2)	31
2.5 Absorção Óptica	34
2.6 Difração de Raios X	36
2.6.1 O Método de Rietveld	37
3 Materiais e Métodos Experimentais	40
3.1 As Amostras	40
3.2 Irradiação	41

3.3	Termoluminescência	42
3.3.1	Leitora Daybreak modelo 1100 (Fig. 3.1)	42
3.3.2	Leitora montada no laboratório G01 com monocromador	43
3.4	Espectrômetro de ressonância paramagnética	45
3.5	Absorção Óptica	49
3.6	ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy).	50
3.7	Irradiação com radiação UV	53
4	Resultados Experimentais	54
4.1	Caracterização das amostras e teor de impurezas	54
4.2	Medidas de Termoluminescência.	57
4.3	Determinação de E e s	62
4.4	Medidas experimentais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). . .	74
4.4.1	EPR da amostra Natural	74
4.4.2	Resposta do sinal EPR ($g \sim 2,000$) com a potência.	75
4.4.3	Características da amostra natural da zirconita I em pó com a potência e os pré-aquecimentos.	77
4.4.4	Efeitos dos diferentes tratamentos térmicos nas leituras de EPR. . . .	79
4.4.5	Crescimento dos sinais EPR com a irradiação γ	80
4.4.6	Leituras EPR em baixa Temperatura (77K)	84
4.4.7	EPR do monocristal de zirconita I na sua forma natural	85
4.4.8	Características da amostra de zirconita I em lâmina com a potência e pré-aquecimentos.	87
4.4.9	Decaimento isócrono	90
4.5	Decaimento de TL e EPR por exposição UV.	92
4.6	Resultados Experimentais de Absorção Óptica (AO) na zirconita I.	94
4.7	Resultados experimentais de difração de raios X	98
5	Discussões	100
5.1	Resultados de Termoluminescência	100
5.2	Resultados de Ressonância Paramagnética Eletrônica	109
5.2.1	Amostras Naturais de zirconita tipo I e II	109
5.2.2	Comportamento dos sinais EPR com a potência de microondas e os tratamentos térmicos após a irradiação	112
5.2.3	Comportamento dos espectros EPR na amostra monocristalina (lâmina)	113
5.3	Resultados de Absorção Óptica	117
6	Conclusões	119
	Referências Bibliográficas	122

Quanto mais aumenta nosso
conhecimento, mais evidente
fica nossa ignorância.
(John Kennedy)

Aos meus pais, pelo muito
que fizeram para que eu
atingisse este objetivo.

DEDICO ESTE TRABALHO.

Agradecimentos

Desejo manifestar meus agradecimentos,

- Ao Prof. Shigueo Watanabe pelo seu interesse e orientação do presente trabalho.
- À Sra Elizabeth S. Ribeiro e Carlos G. da Silveira (IPEN) pela colaboração nas irradiações das amostras.
- Ao CNPq pela bolsa de doutoramento.
- À Fapesp pelo apoio financeiro ao trabalho.
- Ao Prof. Chinta M. Sunta e ao Prof. Medury Datatreya Sastry que me ajudaram na interpretação de alguns resultados experimentais.
- Ao pessoal técnico e administrativo do IFUSP.
- Aos meus colegas do grupo LACIFID Wilmer, Walter, Luiz, Lara, Jose Roberto, Gilberto, Cassiano, Chubaci, Nilo, Henry Javier e em especial a Jessica por ser uma verdadeira amiga.
- Aos meus colegas do Instituto de Física Manuel, Edgar, Ricardo, Liliana, Javier e Walter.
- A Edna A Toledo pela ajuda em todos os detalhes burocráticos.
- A Adriana M. que esteve ao meu lado em grande parte de minha caminhada.

Resumo

No presente trabalho foram estudadas algumas propriedades de Termoluminescência (TL), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Absorção Óptica (AO) de duas amostras de zirconita ou zircão (de cor marrom), de Minas Gerais, de origem exata desconhecida.

As curvas de emissão TL mostraram a presença de 4 picos TL visíveis em 140, 215, 270 e 350°C, bastante superpostos. Por deconvolução, outros picos foram revelados. A intensidade dos picos TL em 140, 215°C em função da dose apresenta um comportamento linear seguido de sublinear. O espectro de emissão TL é composto de duas bandas em 480 e 580 nm, que são devidas à presença do Dy na nossa amostra. Além de Dy muitos outros elementos são encontrados na amostra, porém, não têm influência na emissão TL.

Os espectros de EPR da amostra em pó irradiada mostraram a presença de um sinal central em $g=2,000$, devido ao centro SiO_4^{5-} que é isotrópico, o que é facilmente observado na amostra policristalina (em pó). Na amostra monocristalina pode-se observar que existem outros centros EPR não isotrópicos, produzidos durante a irradiação da amostra, e que são devidos à perda ou ganho de um elétron por parte do grupo SiO_4^{4-} .

Os estudos de decaimento isócrono do sinal SiO_4^{5-} e dos picos TL mostraram que existe correlação entre o centro EPR e os centros TL, o que nos levou a um possível mecanismo TL, segundo o qual o Dy^{3+} perde um elétron passando para Dy^{4+} durante a irradiação. O elétron liberado é capturado por SiO_4^{4-} formando o centro EPR, SiO_4^{5-} . Quando se aquece a amostra para a leitura TL o processo inverso acontece, deixando Dy^{3+} em estados excitados, e na transição ao estado fundamental duas emissões de luz, uma em 480nm e outra em 580nm são observados.

As bandas de AO são devido ao Urânio (1100 e 1503nm), H_2O (1900nm) e o radical OH (1400nm). Estas bandas não são afetadas pela irradiação gama utilizada neste trabalho.

Abstract

In the present work the investigation of some properties of Thermoluminescence (TL), Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) and Optical Absorption (OA) of two samples of zircon (of brown color) from Minas Gerais, but the unknown exact origin, were carried out.

The glow curves of thermoluminescence emission have shown the presence of 4 TL peaks at 140, 215, 270 and 350°C although strongly overlapped. By deconvolution more peaks were revealed. The intensity of the TL peaks at 140 and 215°C as function of the radiation dose presents linear and sublinear behavior. The TL emission spectrum has shown two bands at 480 and 580 nm, which are due to the Dy content in our sample. Appart from Dy many other elements are found in the sample, however, they do not participate in the TL emission.

The EPR spectra of the irradiated powder sample showed a central signal with $g=2,000$ that is due to the SiO_4^{5-} center. This signal is isotropic and easily observed in the polycrystalline sample (in powder). In the monocrystalline sample non-isotropic signals can be observed due to EPR centers produced by irradiation. They are due to the loss or gain of one electron from the SiO_4^{4-} group.

The isocronal decay curves of the SiO_4^{5-} signal and that of TL peaks are similar indicating a correlation between the EPR and TL centers suggesting us a possible TL mechanism: the Dy^{3+} loses one electron and converts into Dy^{4+} during irradiation. The electron liberated is then captured by SiO_4^{4-} forming the SiO_4^{5-} EPR center. When the sample is heated in order to read out TL the inverse process takesplace leaving the Dy^{3+} in excited states. In the transition to the ground state two light emissions are observed, one in 480nm and other in 580nm.

In the OA spectrum measurement two bands due to the Uranium (1100 and 1503nm), one to H_2O (1900nm) and one due to the radical OH (1400nm) are observed. These bands are not affected by the irradiation used in this work.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Os Silicatos

A alta afinidade do silício pelo oxigênio resulta na existência de um grande número de minerais de silicatos. Aproximadamente 75% da crosta terrestre é composta de silício e oxigênio.

Os Silicatos são encontrados no interior da terra em estado sólido (cristalino e amorfo) e solução. Uma forma de escrever a fórmula química de um silicato é:

Onde M' , M'' são cátions, ou na forma de óxidos:

As estruturas complicadas dos silicatos são freqüentemente fáceis de compreender se a sua unidade SiO_4 básica for desenhada como um tetraedro, com o átomo de silício no centro e os átomos de oxigênio nos vértices. Todos os silicatos contêm ligações tipo $Si - O - M$, onde os cátions M podem ser: mono, di, tri, tetra e pentavalentes, e metálicos ou fortemente metálicos. Geralmente quando um íon é metálico tem raio maior e valência menor comparado com o silício, motivo pelo qual as ligações $M - O$ são mais fracas que as ligações $Si - O$. Isto explica porque geralmente as distâncias entre os íons de Si e O são menores que as distâncias entre os íons M e O .

As ligações $Si - O$ formam tetraedros SiO_4 e octaedros SiO_6 . Quando os silicatos são formados por tetraedros são denominados tetraoxosilicatos e quando são formados por octaedros chamam-se de hexaaxosilicatos. A maior parte dos silicatos são compostos de tetraedros como no caso da Zirconita ($ZrSiO_4$).

A natureza da ligação entre o Si e O pode ser iônica ou covalente. Num modelo iônico, os íons de $Si - O$ se mantêm unidos pelas forças eletrostáticas, definindo a estrutura do silicato. Até certo ponto, o modelo iônico pode explicar as propriedades estruturais e químicas, tanto quanto o modelo covalente.

Num silicato de fórmula geral $M'_r M''_r \dots S_s O_t$ incluindo o zircão, $ZrSiO_4$, no modelo iônico, o cristal é descrito como sendo mantido por forças eletrostáticas entre os íons $M'_r M''_r \dots Si^{4+}$ e tO^{2-} . A coesão do sólido depende, é claro, das distâncias entre os íons e das cargas destes.

No modelo covalente, a ligação $Si - O$ é descrita em termos de ligação de valência.

Um átomo de Si tem sua camada de valência, no estado fundamental, elétrons $3s^2$ e $3p^2$ e 6eV são necessários para promover um elétron $3s$ para o nível $3p$. A energia dessa promoção é fornecida pela formação de ligação. No caso do tetraedro SiO_4 , há forte tendência de formar híbridos sp^3 de orbitais $3s$ e $3p$, dirigidos para os vértices do tetraedro, Fig (1.1).

Figura 1.1: Superposição dos orbitais $3s$ (Si) e $2p$ (O) no híbrido sp^3 de um tetraedro SiO_4

Cada lóbulo do híbrido sp^3 do Si se superpõe com o orbital $2p$ do oxigênio, formando a ligação chamada σ .

A ligação de valência supõe que a ligação se forma, quando os dois átomos se aproximam o suficiente para conseguirem uma adequada sobreposição de seus orbitais externos. Em muitos compostos é necessário supor que, durante o processo de formação da ligação, se produz uma hibridização ou mistura de orbitais puros. No caso da formação do SiO_4 o Si apresenta uma hibridização forte dos orbitais $3s$ e $3p$ formando o híbrido sp^3 . Cada orbital híbrido sp^3 do Si se superpõe frente ao orbital $2p$ do íon do oxigênio, formando uma ligação σ . Além das ligações σ , há também uma superposição dos orbitais d do Si com os orbitais sp do oxigênio. Essa superposição dá origem a uma ligação do tipo π .

Os silicatos são essenciais na produção de cerâmica, refratários, fibra de vidro e vários outros produtos usados na fabricação de utensílios. Também são fonte de obtenção de alguns metais úteis para a humanidade tais como alumínio, níquel, berílio, zircônio, etc. Os usos dos silicatos visando à melhoria das condições de vida são enormes e crescem dia a dia com o desenvolvimento das pesquisas.

1.2 A zirconita ou zircão

Nosso trabalho consiste em estudar as propriedades da zirconita ou zircão, como os centros de cor, os centros paramagnéticos e os centros de luminescência termicamente estimulada da zirconita, depois de submetida à irradiação e aquecimento.

A zirconita é encontrada em Srilanka, Birmânia, França, Noruega, Austrália e Minas Gerais (Brasil). A zirconita gemológica apresenta-se nas cores azul, verde, áurea, vermelha, e incolor. A zirconita chamou a atenção dos geólogos, no início do século XX, pela existência de duas variedades, cuja diferença está nas suas densidades. O primeiro, chamado de tipo superior, com sua densidade entre 4,6 ate 4,7 g/cm³; o outro chamado de zirconita do tipo inferior cuja densidade está entre 3,95 ate 4,10 g/cm³, este provém do primeiro tipo de zirconita pela ruptura da rede cristalina. Essa ruptura da rede é provocada por átomos radiotivos principalmente U e Th.

A zirconita é comumente encontrada em rochas e, freqüentemente vem acompanhada de

Figura 1.2: *Zirconita Natural em forma de Rocha.*

um alto teor de U e Th, porquanto, geralmente a zirconita é encontrada em minas de urânio.

1.3 Estrutura da zirconita

O cristal de zirconita é tetragonal e se cristaliza formando o grupo espacial $I41/amd$. Ambos cátions (Zr^{4+} e Si^{4+}) ocupam posições com simetria $\bar{4}2m$. Os átomos de O ocupam uma posição de simetria m . Cada átomo de O está unido a um Si ($1.62 \text{ \AA}$) e dois Zr (2.13 e $2.27 \text{ \AA}$), porém, cada átomo de Zr está ligado também a quatro O à distância de $2.13 \text{ \AA}$ e outros quatro O s a $2.27 \text{ \AA}$ segundo Hazen [1] e Finch [2].

O ânion poliédrico $(SiO_4)^{-4}$ é um tetraedro disphenóide, alongado paralelamente a $[001]$. A distorção apresentada foi atribuída à repulsão entre os cátions Zr^{4+} e Si^{4+} . Os dois ângulos $O - Si - O$ no grupo SiO_4 são aproximadamente de 97 e 116° .

O átomo Zr está rodeado de oito átomos de O que formam um dodecaedro triangular com simetria $\bar{4}2m$. O dodecaedro ZrO_8 pode ser representado como formado de dois tetraedros, ZrO_4 [3], podemos chamá-los de ZrO_4^a e ZrO_4^b . A diferença entre eles está nas distâncias $Zr - O$, a outra diferença está em que o ZrO_4^a é alongado na direção do eixo $[001]$ e o ZrO_4^b do eixo $[010]$, veja a Fig. 1.3.

A zirconita é relativamente aberta, isto é, existem vazios no meio dos grupos SiO_4 e ZrO_8 ,

os quais formam canais vistos da direção $[001]$, devido ao qual há facilidade de encontrar impurezas intersticiais na zirconita. Cátions intersticiais podem ter um papel importante ao balancear as cargas heterovalentes de impurezas substitucionais situadas nas posições do Zr e Si .

Crocombette [4], calculou as energias dos defeitos pontuais em zirconita pura, incluindo vacâncias e interstícios de Zr , Si e O , ver tabela 1.1, o que mostra ser fácil produzir vacâncias de oxigênio.

Tabela 1.1: *Energia de formação de defeitos pontuais em zircão (unidades eV.), a referência reside nos seus elementos no estado base.*

E_f	O	Si	Zr
Vacâncias	5.6	15.8	18.7
Intersticial	1.7	7.0	7.0

Figura 1.3: *Estrutura da Zirconita, segundo Robinson et al. [5]*

1.4 Centros EPR na zirconita

Os centros paramagnéticos podem ser induzidos por radiação natural, no subsolo ou no laboratório, com raios X e γ e luz UV, Samoilovich et al. [6]; Solnstev e Shcherbakova [7], Marfunin [8]; Claridge et al. [9] e Laruhin et al. [10]. Esses autores consideram a possibilidade do uso da zirconita para datação luminescente e EPR. Eles estudaram o crescimento dos centros de EPR em função da dose absorvida, bem como o decaimento dos sinais com o tempo.

1.4.1 Centros devido ao Zr

O primeiro centro EPR devido ao Zr foi relatado por Solnstev e Shcherbakova [7] que, em zirconita irradiada com raios- γ , detectaram três centros separados de Zr^{3+} a 77K. Os centros foram chamados de $Zr(\alpha)$ (parâmetros: $g_x=1,882$, $g_y=1,923$, $g_z=1,934$; $A_x=87,4$ G, $A_y=50,0$ G, $A_z=48,2$ G), $Zr(\beta)$ (parâmetros: $g_x=1,874$, $g_y=1,913$, $g_z=1,977$; $A_x=79,8$ G, $A_y=53,0$ G, $A_z=24,6$ G), $Zr(\gamma)$ ($g=1,897$ e $A=82,3$ G). Em cada caso o Zr^{3+} é o produto da captura de um elétron pelo Zr^{4+} numa posição normal.

Claridge et. al. [9], estudaram o centro $Zr^{3+}(\alpha)$ na banda X à temperatura de 10K, formado pela irradiação da amostra com raios X a 77K. Claridge et al. [11] refez as medidas do espectro de $Zr^{3+}(\alpha)$ usando um cristal orientado com maior precisão. O espectro devido à interação hiperfina (hfs) foi medido com muita precisão usando monocristais e complementando com medidas de ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance). Esses estudos confirmaram que o sítio do defeito é de simetria pontual m , e que ^{31}P como impureza são origens da hfs.

1.4.2 Elementos da serie $3d^n$

Solnstev e Shcherbakova [12] reportaram pela primeira vez o centro de $Ti^{3+}(d^1)$, com o estado base d_{xy} . Claridge et. al. [13] também analisaram o centro de Ti^{3+} usando a banda X a uma temperatura de 10 K encontrando os valores de $g_{\parallel} = 1,92683(1)$ e $g_{\perp} = 1,94067(1)$. Posteriormente Claridge et. al. [14][15] encontraram dois centros de Ti^{3+} usando a banda

X à temperatura de 10 K, um sendo o centro $[TiO_8/Y]^-$ com parâmetros g de 1,954636(7), 1,945894(9), 1,914495(5), o outro centro é $[TiO_8/P]^-$ com os valores g de 1,874, 1,993, 1,938.

O espectro EPR de V^{4+} foi estudado em temperaturas abaixo de 20 K por Ball e Wanklyn [16], Ball e Lowther [17] e Di Gregório et. al. [18], os parâmetros obtidos para este centro foram $A_{\perp} = 21,0(5)$ e $g_{\perp} = 1,9699(5)$, e para ^{51}V ($I=5/2$, 100%), $A_{\parallel} = 87,3(2)$ e $g_{\parallel} = 30,9(2)$.

Greenblatt et. al. [19] obtiveram o espectro de EPR do Cr^{5+} em YPO_4 e YVO_4 , ambos com estrutura similar ao da zirconita. Os valores dos parâmetros do centro V^{4+} obtidos são $g_{\parallel} = 1,9772(5)$, $g_{\perp} = 1,9525(5)$, $A_{\parallel} = 9,1(1,1)G$, $A_{\perp} = 21,0(5)G$; foi observado também o espectro hfs devido ao ^{91}Y .

O espectro do Fe^{3+} em zirconita foi estudado por Vinokurov et al. [20] e Ball et al. [21] em cristais naturais e irradiados. São dois tipos de centros de Fe^{3+} , um pela substituição do Si e outro do Zr . Quando substitui o Si os parâmetros obtidos são $g_{iso} = 2,003(1)$, $B_2^0 = 1571(1) G$, $B_4^0 = -0,209(1) G$, $B_4^4 = -3,35(1) G$ e quando substitui o Zr são $g_{iso} = 2,003$, $B_2^0 = 821(1) G$, $B_4^0 = -0,088(1) G$, $B_4^4 = -0,86(1) G$.

1.4.3 Elementos da serie $4d^n$

O EPR do elétron $4d^1$ do Nb^{4+} foi estudado por Solnstev e Shcherbakova [22] que discutiram o mecanismo de compensação da carga e a forma de inclusão do Nb e Y na zirconita. Vinokurov et. al. [23] observaram a 77K dez linhas de igual intensidade, estas linhas foram identificadas como sendo de hfs devido ao ^{93}Nb com $I = 9/2$. Di Gregorio et. al. [24] estudaram o mesmo espectro a 77K e analisaram os dados do hfs usando perturbação de segunda ordem.

Eftaxias et al. [25] estudaram o centro EPR de $Mo^{5+} 4d^1$ usando a banda X a 15 K, no cristal sintetizado no laboratório, o centro de Mo foi observado depois de irradiado o cristal com luz UV (300 W lâmpada de Xe durante 6 horas). Os parâmetros achados para este centro são: $g_{xx} = 1,9256(3)$, $g_{yy} = 1,9372(3)$, $g_{zz} = 1,8863(3)$, $A_{xx} = 47,0(2)G$, $A_{yy} = 45,7(2)G$, $A_{zz} = 84,2(2)G$.

1.4.4 Elementos da terceira série de metais de transição e íons de terras raras.

Samoilovich et. al. [6] foram os primeiros a medir o espectro uniaxial de $Hf^{3+}(\alpha)$ na zirconita, com parametros $g_{\parallel} = 1,992$ $g_{\perp} = 1,992$, e o $Hf^{3+}(\beta)$ com $g_{xx} = 1,802$, $g_{yy} = 1,880$, $g_{zz} = 1998$. Nizamutdinov et. al. [26], Samatov et. al. [27] e Samatov et al. [28] estudaram os íons de terras raras em Xenotime¹. Harris et. al. [29] encontraram um sinal de EPR a 9.9GHz e 15 K, devido à substituição do Pr^{4+} no lugar do Zr^{4+} na rede. O cristal usado foi crescido no laboratório e dopado com Pr , foi observado o hfs devido ao núcleo de ^{141}Pr ($I = 5/2$, 100%). O espectro de $Nd^{3+}(4f^3)$ usando a banda Q a uma temperatura de 19 K foi descrito por Ball [30] em zirconita e Hafnon². Kumar et. al. [31] fizeram a análise do campo cristalino sobre Nd^{3+} . Fielding [32, 33] estudou o centro de cor devido ao Eu^{3+} . Os primeiros a investigarem o centro EPR do Gd^{3+} à temperatura de 77 K e 290 K foram Hutton e Troup [34] usando a banda X e Q; eles estudaram este sinal em zirconita natural. Reynolds et. al. [35] estudaram também o sinal de Gd^{3+} . Os parâmetros obtidos para o sinal de Gd^{3+} em zirconita são similares aos obtidos por Hutton e Troup et. al. [34], e são $A_{\perp} = 263,9(1)$, $g_{\perp} = 1,9912(5)$.

Vários autores [36, 37, 38] estudaram o EPR do Tb^{4+} . Os primeiros usaram as bandas X e Q à temperatura ambiente e acharam um sinal isotrópico em $g = 2,003$; Hansen et al. [38] usaram também as bandas X e Q e fizeram as medidas do espectro em 55, 77 e 290K e encontraram os seguintes valores de $g_{\parallel} = 1,999(2)$, e $g_{\perp} = 1,989(2)$.

Ball [39] encontrou os sinais de EPR do Dy^{3+} e Er^{3+} em monocristal natural de zirconita usando as bandas X e Q a uma temperatura de 4,2 K, os valores encontrados para os parâmetros de g do Dy^{3+} são $g_{\parallel} = 1,132(1)$, e $g_{\perp} = 9,974(2)$ e para o centro de simetria axial do Er^{3+} a 4,2 K é $g_{\parallel} = 3,703(1)$, e $g_{\perp} = 6,971(2)$, $A_{\parallel} = 139,07(5)G$ e $A_{\perp} = 263,9(1)G$. Posteriormente Reynolds [35] observou dois centros de Er^{3+} , o primeiro, sendo similar ao achado

¹Xenotime de formula quimica YPO_4

²Hafnon de formula quimica $HfSiO_4$

por Ball [39] e o segundo é de simetria ortorrômbica com os valores de g de $g_{xx} = 0,31(3)$, $g_{yy} = 15,08(2)$, $g_{zz} = 2,145$.

Reynolds [35] e Ball [30] estudaram o centro de Yb^{3+} em zirconita tendo encontrado valores de $g_{xx} = 2,782(2)$, $g_{yy} = 2,530(2)$, $g_{zz} = 3,292(2)$.

1.4.5 Centros de radicais devido a SiO_4^{4-}

Solnsteve et al. [40] investigou os centros SiO_2^- , SiO_3^{3-} , SiO_4^{5-} ; são radicais que capturaram um elétron formando um centro paramagnético. Os valores de g desses centros são menores que o valor do g de elétron livre.

Solnsteve e Shcherbakova [41] consideraram o centro SiO_4^{3-} em zirconita, o centro $[SiO_3 - SiO_4]^{5-}/2Y^{3+}$ em zirconita com alto conteúdo de Y e, também reportou o centro de AlO_4^{4-} com uma interação hfs devido ao ^{27}Al . Hutton e Barker [42] estudaram o centro de $[SiO_4^{3-}/Y^{3+}]^0$, Vinokurov et. al. [43] propuseram um centro de buraco baseado na interação do O^- com ^{89}Y , Hutton e Barker [42] propuseram que um buraco capturado no O é estabilizado pelo Y que substitui o Zr . Danby e Hutton [44] estudaram um centro similar ao anterior nas temperaturas de 77 e 290 K.

Claridge et. al. [9] estudaram a 10K usando a banda X, dois centros de buraco, que os chamou de D e RT, ambos são facilmente saturados ao mudar a potência das microondas. As medidas foram feitas em $\approx 0,05$ mW. O centro D é observado a 77K e o centro RT à temperatura ambiente. O centro D é um buraco capturado num O de ligação curta, e o centro RT é um buraco armadilhado no O de ligação maior. Claridge et.al. [45] investigaram o centro de alumínio, $[AlO_4]^0$.

1.5 Termoluminescência na zirconita

Iacconi et al. [46, 47] mediram o espectro de emissão termoluminiscente (TL), atribuindo a banda em 285 nm ao centro OH^- , foi observada outra banda em 365 nm correlacionada aos picos TL em 100, 165, 205 e 325 K e admitiram que esta banda é devido ao centro derivado de SiO_4^{4-} . O mesmo Iacconi observou as bandas em 480, 580 e 662 nm atribuídas ao Dy^{3+} .

Iacconi e Caruba [48] investigaram a influência de terras raras, usando zirconitas pura e dopadas com Dy Tb Gd e Eu e Sm, obtidas sinteticamente. Todas as amostras apresentaram picos TL próximos de 100 168 200 e 345K, com emissões características de cada terra rara. Esses autores sugerem um processo de transferência de energia por emissão e reabsorção de fótons entre as terras raras e o grupos SiO_4^{4-} e o centro OH^- .

Durrani e Amin [49] estudaram o comportamento do espectro TL em zirconita natural, e observaram bandas em 480 e 600 nm para zirconitas pouco metamictizadas (devido ao U e Th), e, uma banda em 600 nm para zirconitas altamente metamictizadas. Os danos pela radiação interna, segundo eles, podem ser restaurados usando recozimentos em altas temperaturas.

Kirsh e Townsend [50] no estudo da TL da zirconita irradiada com raios X, entre 20°C e 420°C, concluem que alguns elétrons produzidos pela irradiação são capturados pelos íons Dy^{3+} , que substituem alguns íons de Zr^{4+} na rede e outros são capturados pelos íons de Si^{4+} . Observaram, ainda um pico TL em 77,5°C com uma banda de emissão em 385 nm (devido ao SiO_4^{4-}).

Turgay et al. [51] estudaram os espectros de emissão termoluminescente e radioluminescente de zirconitas sintéticas, dopadas cada amostra com diferentes terras raras (Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Er e Yb) e P entre 25 e 673 K. Eles sugerem que íons trivalentes das terras raras estão ativos durante o armadilhamento e desarmadilhamento, mas emissões devido aos íons divalentes das terras raras não foram observados.

Van et al. [52] realizaram experiências de termoluminescência e laser ablation com a fi-

nalidade de estudar os elementos de terras raras em zirconitas. Quase todas as amostras apresentaram emissões de Dy e Tb. Eles estudaram o uso da zirconita na datação. Posteriormente Van et al. [53] fizeram a datação da zirconita usando um filtro na leitora TL que permitiu a passagem só da emissão do Tb (545 nm), por ser mais estável. A idade do material datado foi de 177 ± 17 anos.

Van et al. [53] confirmaram que o espectro TL do zircão é geralmente devido ao Dy e Tb, e que a emissão devido ao Dy é instável decaindo em poucas semanas (~ 16), porém, a emissão em temperaturas maiores devido ao Tb é mais estável. A metamictização também reduz a emissão TL, motivo pelo qual uma boa seleção das amostras é sugerida para datação. Posteriormente Turkin et al. [54] propuseram um modelo teórico mais elaborado que reproduz a maior parte dos fenômenos TL na zirconita.

Turkin et al. [55] propuseram um modelo cinético de termoluminescência para a zirconita, com o qual é reproduzido o decaimento dos picos TL com o tempo, e o espectro em 3D da zirconita. Experiências de EPR foram usadas para determinar a natureza dos centros.

Laruhin et al. [10] trabalharam com amostra de zirconita natural e irradiada. Foram feitas medidas de TL e EPR. As medidas TL mostraram a presença do Dy e Tb e as medidas de EPR mostraram sinais do Gd, Dy(4K), Tb(4K) e centros do tipo SiO_4^{4-} na maior parte das zirconitas analisadas.

1.6 Centros obtidos usando Absorção Óptica.

Richman et al. [56] analisaram o espectro de absorção óptica do zircão devido ao U^{4+} entre 4 e 300 K, posteriormente Vance e Mackey [57, 58] estudaram o espectro de absorção ótica na zirconita devido à presença do U^{4+} e U^{5+} . Eles fizeram também cálculos dos parâmetros do campo cristalino e compararam com as medidas experimentais.

1.7 Motivação e objetivo do presente trabalho

Sabe-se que o zircão é um material encontrado no solo brasileiro em grandes quantidades. A maior parte das ocorrências de zirconita apresenta-se associada aos depósitos de areias ilmeno-monazíticas, representando 3,3% do total mundial. As reservas brasileiras oficialmente reconhecidas somam 2.226 mil t e estão distribuídas nos seguintes Estados: Amazonas (1.657,5 t), Bahia (92,4 mil t), Minas Gerais (94,3 mil t), Paraíba (210,4 mil t), Rio de Janeiro (115,5 mil t), Rio Grande do Norte (40,0 mil t), São Paulo (9,3 mil t) e Espírito Santo (5,7 mil t). Geralmente é utilizado como matéria-prima para a fabricação de tintas de faceamento para fornos e moldes, opacificante para cerâmica industrial e louças, pigmentos para esmalte porcelanizado, isoladores térmicos e elétricos, refratários à base de zircônio, cimento refratário e a principal fonte para obtenção do óxido de zircônio, além de ser junto com a monazita, minério para extração de urânio.

Por outro lado, este material apresenta propriedades químicas e físicas interessantes, devido à habilidade de possuir uma grande variedade de elementos traços, entre eles, a típica a presença de urânio e tório. O objetivo principal de nosso trabalho é determinar como os elementos traços bem como os defeitos, produzidos naturalmente e os formados devido à irradiação gama, podem afetar as propriedades termoluminescentes (TL), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e absorção óptica (AO), assim como a inter-relação entre estas propriedades físicas.

Capítulo 2

Conceitos teóricos

Neste Capítulo, uma rápida revisão de teorias de termoluminescência, de ressonância paramagnética eletrônica, de absorção óptica e de difração de raios X será apresentada, sem a preocupação de apresentar detalhes, a não ser pelo aspecto de interesse do presente trabalho.

2.1 Teoria de Bandas de Energia

Não será aqui descrita a origem da teoria de bandas de energia, isto é, o fato de que num sistema periódico de íons positivos e íons negativos, como acontece num cristal iônico, a distribuição de energias dos elétrons, se dá em bandas. Os elétrons das camadas internas dos íons componentes constituem bandas de energias preenchidas, restando a última banda totalmente ocupada por elétrons de valência, por isso, esta é chamada de banda de valência (BV). Entre uma banda e a seguinte existe uma região de energias não acessíveis aos elétrons e, acima da BV, a banda proibida (BP) é seguida de uma banda de energias totalmente não ocupadas, chamada de banda de condução (BC).

É importante notar que os chamados defeitos pontuais, sempre existentes em qualquer cristal real, criam níveis de energia na BP, que podem ser ocupados por elétrons ou buracos. Na BP, os níveis de energias mais altas podem ser ocupados por elétrons e, aqueles mais baixos, por buracos, veja Fig 2.1. Esses níveis de energia são chamados de armadilhas por capturarem elétrons (buracos).

Os defeitos pontuais podem ser devido a:

- saída de íons (+ ou -) de uma posição normal na rede cristalina,
- elementos estranhos aos íons do cristal, chamados impurezas.

Os primeiros defeitos são denominados intrínsecos e, os outros, extrínsecos. A inegável importância deles está no fato de que muitas das propriedades do cristal são a eles devidos.

É o escopo deste trabalho estudar algumas dessas propriedades, associando-as a defeitos pontuais detectáveis no cristal a ser estudado. A termoluminescência é uma dessas propriedades a serem investigadas.

2.2 Transições eletrônicas (incluindo buracos)

A explicação das propriedades de interesse depende do conhecimento das possíveis transições de carga (elétrons e buracos) entre as armadilhas, através da BC e BV.

A primeira transição importante, a ser considerada, é aquela que tem lugar quando o cristal é irradiado com uma radiação eletromagnética de energia maior do que a largura da BP (gap de energia). O fóton de tal energia, ao ser capturado por um elétron da BV, permite a este transitar da BV à BC, deixando um buraco na BV que é muito conhecido por se comportar como uma partícula de massa igual ao do elétron, porém, de carga positiva.

Na Fig 2.1 pode-se observar as possíveis transições entre os níveis localizados e as bandas BC e BV. A transição (a) é a excitação dos elétrons da BV para a BC como consequência da absorção de energia de fótons de raios X ou raios γ . Para cada elétron livre na BC um buraco livre é deixado na BV. Este fenômeno é chamado de ionização. A ionização produz elétrons e buracos que se movem no cristal até serem capturados por algum tipo de defeito intrínseco ou extrínseco, em transição (b) do elétron e, transição (e) do buraco. Os elétrons e buracos capturados podem ser liberados dessas armadilhas, por um estímulo térmico ou óptico (transições (c) e (f)), quando se tornam livres para se movimentarem no cristal. Uma segunda opção é que os elétrons livres e buracos podem recombinarse com cargas de sinais opostos, de forma direta (transição (h)) ou indiretamente (transições (d) e (g)). A transição

(g) [(d) para o buraco], que dá lugar à recombinação elétron-buraco, é acompanhada, em geral, de emissão de luz TL, como veremos.

Há transições em que os elétrons (ou os buracos) não passam pela BC (ou BV) e não foram incluídas na Fig. 2.1. Um exemplo é o tunelamento [V. pág. 31 de McKeever [59]] e outro é o caso de terras raras, nas quais as transições ocorrem entre o estado fundamental e alguns níveis excitados. Este segundo caso será discutido mais adiante.

Na realidade, um centro de recombinação de buracos (de elétrons, fica entre a linha D_b e E_f (D_e e E_f), onde E_f é a energia de Fermi e, $D_b(D_e)$, fica mais ou menos no meio entre E_v e E_f (E_c e E_f), [59].

Figura 2.1: *Transições eletrônicas dentro de um semicondutor ou isolante; a) ionização; b) e e) armadilhamento de elétrons e buracos respectivamente; c) e f) liberação de elétrons e buracos; d) e g) recombinação indireta; e h) recombinação direta.*

2.3 Teoria de Termoluminescência

A termoluminescência é caracterizada pela emissão de luz de um material semicondutor ou isolante, quando o mesmo é aquecido, tendo sido submetido, previamente, à radiação ionizante, armazenando energia. Em certas condições a luz ultravioleta pode induzir esse fenômeno pelo processo de absorção de dois fótons.

Pela característica do fenômeno de termoluminescência, é fácil de entender que o povo bastante primitivo já a tenha observado. Algumas rochas cristalizadas (como o quartzo ou a fluorita) que foram submetidas à radiação natural, ao serem aquecidas pelo calor da fogueira, podem emitir luz visível numa noite escura. Porém, uma observação mais científica só ocorreu por volta de 1680, quando Roberto Boyle observou a termoluminescência de um pedaço de diamante e comunicou o resultado à Royal Society de Londres. Da segunda metade do século XIX em diante, estudos da TL, principalmente experimentais, começaram a se acumular.

O grande avanço se deu, no entanto, após a segunda guerra mundial com os trabalhos teóricos de Randall e Willkins [60, 61] e Garlick e Gibson [62], nos quais foi usada, implicitamente, a teoria de bandas de energia nos cristais iônicos, associada à ideia de mecanismo de primeira ou segunda ordem na liberação de elétrons da armadilha.

A proposta de que a TL poderia ser usada como um dosímetro de radiação, foi feita por Daniels [63]. Vários trabalhos realizados por seus discípulos, dentre estes o Prof. John R. Cameron, que ficou muito conhecido, não só pela sua contribuição à dosimetria TL de radiação (DTL), mas, também no estabelecimento da Física Médica, consolidaram essa técnica, ocasionando a substituição definitiva da dosimetria de radiação por filmes fotográficos.

O uso de TL na Dosimetria de Radiação espalhou-se rapidamente e também outros grupos nos Estados Unidos, na Inglaterra, na França, na Bélgica e na Alemanha passaram a integrar o clube de DTL.

No Brasil pode-se dizer que o início de DTL e de estudos de TL em cristais naturais, principalmente, em fluoritas, se deu por volta de 1968.

A luminescência num cristal é uma forma de emissão de radiação na região infra-vermelha próxima até ultravioleta próxima, como consequência de uma absorção prévia da radiação ou outra forma de excitação. A luminescência pode-se classificar em fluorescência e fosforescência. A classificação é baseada no tempo característico da resposta luminosa. Se é efetuada imediatamente após a excitação (tempo $< 10^{-8}s$), tem-se a fluorescência e se o tempo de emissão se dá em tempo maior tem-se a fosforescência. A TL é classificada como um fenômeno fosforescente.

2.3.1 Modelos Teóricos para termoluminiscência

Cinética de primeira ordem

O modelo da cinética da primeira ordem proposto por Randall e Wilkins [60, 61] para fosforescência ou TL supõe um nível de armadilhamento e outro de recombinação (figura 2.2). A possibilidade de re-armadilhamento dos elétrons termicamente liberados não é considerada. Fundamentalmente, supõe-se que o número de elétrons liberados por unidade de tempo é proporcional à concentração de elétrons armadilhados quando o cristal sofre uma estimulação térmica. Os elétrons que chegam à BC são imediatamente recombinados com os buracos nos chamados centros de recombinação (armadilhas de buracos).

Figura 2.2: *Modelo simples.*

A probabilidade P de um elétron armadilhado escapar da armadilha por unidade do tempo na temperatura T é dada por:

$$P = s \exp(-E/kT) \quad (2.1)$$

Onde:

E = energia de ativação requerida para libertar um portador de carga armadilhado (profundidade da armadilha),

k = constante de Boltzmann,

T = temperatura absoluta (K),

s = fator de frequência da ordem de grandeza de 10^8 a 10^{15} Hz.

No modelo de Randall-Wilkins, a taxa de produção de fótons, ou seja, a intensidade de emissão luminosa é diretamente proporcional à taxa de esvaziamento das armadilhas.

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} \simeq nP \simeq ns \exp(-E/kT) \quad (2.2)$$

Usando a taxa de aquecimento linear $\frac{dT}{dt} \equiv \beta$. A solução à equação 2.2 é:

$$n(t) = n_o \exp\left(\frac{s}{\beta} \int [\exp(-E/kT)] dT\right), \quad (2.3)$$

onde n representa o número de elétrons armadilhados no instante t . Supondo que todos estes elétrons se recombinam radiativamente, com centros de recombinação, a intensidade I é dada por:

$$I = -c \frac{dn}{dt} \quad (2.4)$$

Onde c é uma constante tomada igual a um, na prática.

Substituindo $n(t)$ da equação (2.3), tem-se:

$$I(t) = sn_o \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_o}^T (\exp(-E/kT)) dT\right]. \quad (2.5)$$

Esta é a conhecida expressão de Randall e Wilkins ou de primeira ordem.

A primeira exponencial cresce rapidamente com a temperatura enquanto a segunda decresce lentamente. Em altas temperaturas, o decréscimo da segunda exponencial acontece mais rapidamente que o crescimento da primeira exponencial e, portanto, a curva atinge um valor máximo, em algum valor T_p de temperatura, e decresce até que o sinal cai para um valor nulo em altas temperaturas. Este modelo é considerado de primeira ordem (cinética de primeira ordem),

Cinética de segunda ordem

No modelo de Garlick e Gibson [62] admite-se, em primeiro lugar, que o elétron liberado pelo aquecimento tem uma probabilidade de ser recapturado pela armadilha donde saiu e que a probabilidade de recaptura ou rearmadilhamento considera-se igual à probabilidade de recombinação com os centros de luminescência. A intensidade termoluminescente é, agora, proporcional a n^2 .

$$I = -\frac{dn}{dt} \simeq n^2 s' \exp(-E/kT) \quad (2.6)$$

integrando a equação anterior em relação a n , e usando uma taxa de aquecimento linear $\frac{dT}{dt} = \beta$ temos:

$$\int_{n_o}^n \frac{dn}{n^2} = \left(\frac{s'}{\beta}\right) \int_{T_o}^T (\exp(-E/kT)) dT \quad (2.7)$$

$$n(t) = n_o \left[1 + n_o \left(\frac{s'}{\beta}\right) \int_{T_o}^T (\exp(-E/kT)) dT \right]^{-1} \quad (2.8)$$

$$I = c \frac{dn}{dt} = cs' n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.9)$$

Tem-se então, para a intensidade I :

$$I = \frac{s' n_o^2 \exp(-\frac{E}{kT})}{[1 + n_o \frac{s'}{\beta} \int_{T_o}^T [\exp(-E/kT)] dT]^2}. \quad (2.10)$$

No modelo de Randall-Wilkins de primeira ordem o crescimento do pico TL é aproximadamente proporcional a n_o ; porém, no modelo de Garlick-Gibson a posição do pico é que depende do n_o , enquanto a intensidade I depende de n_o^2 . Outra característica do modelo de Garlick-Gibson de cinética de segunda ordem é o fato de que os picos são menos simétricos que o picos de cinética de primeira ordem. Isto pode ser explicado a partir do fato de que no pico de segunda ordem a concentração de elétrons liberados são recapturados antes de poderem se recombinar, resultando em uma diminuição relativa na intensidade de emissão ao mesmo tempo que a extinção das armadilhas dos elétrons demora mais tempo para ocorrer.

Modelo de ordem geral

Em alguns materiais TL, alguns picos não se ajustam nem à cinética de de primeira ordem e nem à de segunda. Por isso, Partridge e May [64] propuseram uma expressão empírica para uma cinética de ordem geral, que é dada pela relação abaixo:

$$I = n^b s' \exp(-E/kT) \quad (2.11)$$

onde b é a ordem de cinética, tal que $1 \leq b \leq 2$. A solução desta equação é:

$$I(T) = s'' n_o \exp(-\frac{E}{kT} [1 + (b-1) \frac{s''}{\beta} \int (-\frac{E}{kT}) dT''])^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.12)$$

onde $s'' = s' n_o^{b-1}$

Chen [65] observou que quando se varia b de 1 até 2 a relação entre δ/ω ver figura 2.5 passa de 0,42 a 0,52. Os detalhes dos cálculos podem ser encontrados na referência de May e Partridge [64] e não serão apresentados aqui.

A dificuldade, com o desenvolvimento empírico para a equação de ordem geral, reside na dificuldade de dar um significado para o parâmetro s'' , cuja dimensão altera de acordo com a

ordem da cinética envolvida. Para superar este problema Rasheedy propôs uma nova forma para o modelo, partindo da equação.

$$I = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^b}{N^{b-1}} \right) s \exp(-E/kT) \quad (2.13)$$

resolvendo a equação anterior temos:

$$I = n_o^b s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) N^{1-b} \left[1 + \frac{s(b-1)(n_o/N)^{b-1}}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right]^{\frac{b}{b-1}}; \quad (2.14)$$

esta expressão remove a dificuldade na interpretação de s'' .

2.3.2 Outros modelos teóricos

Halperin e Braner [66], escreveram equações diferenciais de primeira ordem acopladas, que descrevem as possíveis transições de carga que tem lugar no cristal, durante a emissão TL. Essas equações não serão aqui discutidas.

Em muitos outros materiais termoluminescentes, foram observados, o fenômeno de supralinearidade que também pode ser chamada de superlinearidade e trata-se de um aumento na intensidade TL com as doses de radiação gama mais rápido do que a resposta linear.

Como uma tentativa de explicar a supralinearidade observada na TL de muitos cristais, foram propostos vários modelos. Muitos deles atribuem a supralinearidade ao estágio de radiação, porém, MacKeever [67] mostrou que a supralinearidade se dá no processo da leitura TL. Esta prova foi encontrada no $LiF : Mg, Ti$ com o argumento seguinte: as armadilhas TL são também de centros de cor e as medidas do crescimento do centro TL apresentam supralinearidade, enquanto que os centros de AO crescem linearmente com as doses. Foram, então propostos modelos como os de Mische, McKeever e de Sunta segundo os quais, a supralinearidade se dá no estágio de leitura TL.

Modelo de armadilhas interativas (SAI)

Este modelo foi proposto por Sunta. O modelo é algo similar ao proposto por Mische e McKeever [68], que admitem a presença de uma fração de armadilhas TL associadas a centros de recombinação luminescentes (CRL), e uma outra parte associada aos centros de recombinação não luminescentes (CRNL). Quando as armadilhas TL interagem com CRL se produz uma resposta linear da TL com as doses e quando os CRNL competem com os CRL se dá origem à supralinearidade.

Sunta et al. [69, 70] propuseram o modelo de sistema de armadilhas interativas (SAI) com a finalidade de explicar os fenômenos de supralinearidade e sensibilização em TL. A proposta é que existem duas armadilhas e um tipo de centro de recombinação (o modelo é válido para armadilhas de elétrons e buracos).

Na figura (2.3) as armadilhas H não são afetadas pela temperatura na qual N são esvaziadas, por isso, são chamadas de armadilhas profundas termicamente desconectadas. As armadilhas N se dividem em armadilhas interativas N_i e as não interativas N_n . h , n_i e n_n são as concentrações de armadilhas preenchidas das H , N_i , N_n existentes. Note-se que no modelo de Sunta os elétrons das armadilhas N_i , além de algumas se recombinarem com os CRL o resto é capturado pelas armadilhas H .

A intensidade total é dada por $I_t = I_i + I_n$ e para $N_i = KN_n$ tem-se:

$$I(t) = Nn(1 - e^{-\alpha'D})[1 + K \frac{(a+1)(1 - e^{-\alpha'D})}{a+1 - e^{-\alpha'D}}]. \quad (2.15)$$

Figura 2.3: *Transições no SAI. N_i e N_n são as concentrações totais de armadilhas interativas e não interativas, n_i e n_n são as armadilhas correspondentes preenchidas. H é a concentração de armadilhas ocupadas interativas. γ , β e ϵ são os coeficientes de rearmadilhamento.*

Figura 2.4: *Curva mostrando a linearidade e supralinearidade no LiF : Mg, Ti.*

2.3.3 Métodos usados para a determinação dos parâmetros dos picos TL

Existem parâmetros importantes a serem determinados em TL, que são:

E = Energia de ativação,

s = fator de frequência,

além da ordem da cinética dos picos TL.

Existem vários métodos que podem ser usados para determinar estes parâmetros. No nosso trabalho foram usados os métodos de variação de taxas de aquecimento, da forma do pico, de melhor ajuste da curva experimental e de subida inicial.

Variação das taxas de aquecimento

Derivando a equação de Randall e Willkins (Eq. 2.5). e igualando a zero na temperatura T_m do máximo do pico TL, obtém-se:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right), \quad (2.16)$$

a qual pode ainda ser escrita:

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m}\right) + \ln\left(\frac{sk}{E}\right). \quad (2.17)$$

Das curvas de emissão obtidas para diferentes taxas β de aquecimento, traça-se o gráfico de $\ln\frac{T_m^2}{\beta}$ em função de $\frac{1}{T_m}$ que dá uma reta de inclinação igual a $\frac{E}{k}$. A intersecção com o eixo vertical dá o valor de $\ln(\frac{sk}{E})$, tendo com isto os valores de E e s .

Método da forma do pico

Este método é usado quando os picos TL estão isolados, o que em geral não é o caso. Com ajuda de pré-aquecimentos adequados, antes da leitura TL, consegue-se isolar mais ou menos os picos TL. No método da forma do pico os seguintes parâmetros são fundamentais:

T_1 e T_2 = temperaturas em que a intensidade é a metade da intensidade máxima do pico em T_m . $T_1 < T_m$ e $T_2 > T_m$, v. Fig. 2.5.

$$\omega = T_2 - T_1 \quad (2.18)$$

$$\delta = T_2 - T_m \quad (2.19)$$

$$\tau = T_m - T_1 \quad (2.20)$$

pondo $T = T_1$ e $T = T_m$ e dividimos membro a membro, a intensidade $I(t)$ da equação (2.5)

Figura 2.5: Esquema de um pico TL com os parâmetros usados para determinar E pelo método de forma do pico.

de Randall e Wilkins, tem-se:

$$1/2 = [\exp(-\frac{E}{k}[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_m}])](\exp[-\frac{s}{\beta} \int_{T_1}^{T_m} \exp(-\frac{E}{kT})dT]) \quad (2.21)$$

Na equação (2.21) ou na equação na (2.5) de Randall e Willkins, aparece a integral tipo $\exp(-\frac{E}{kT})$, para cuja estimativa tem-se usado a seguinte expansão em série:

$$\int_0^T \exp(-\frac{e}{kT}) = T \exp(-\frac{e}{kT}) \sum_{n=1} (-)^{n-1} (\frac{kT}{E})^n n! \quad (2.22)$$

Grossweiner [71] considerando o valor de $\exp[-\frac{s}{\beta} \int_{T_1}^{T_m} \exp(-\frac{E}{kT})dT] \approx 1$, mostra que, vale aproximadamente a relação:

$$E = 1.51k \frac{T_m T_1}{\tau}. \quad (2.23)$$

Incluindo mais termos na equação 2.22 , Dussel e Bube [72] otiveram um resultado melhor:

$$E = 1.41k \frac{T_m T_1}{\tau} \quad (2.24)$$

Lushchik [73] mostrou que, vale aproximadamente a relação:

$$\delta I_m = \beta n_m \quad (2.25)$$

chamada de "hipótese triangular", onde $\delta = T_2 - T_m$, I_m =Intensidade TL em T_m , β = taxa de aquecimento para a leitura TL e n_m a concentração de elétrons quando $I = I_m$. Apartir da equação anterior se deduz a seguinte a relação:

$$E = \frac{2kT_m^2}{\delta} \quad (2.26)$$

Chen [65] desenvolveu uma expressão mais precisa, usando a meia largura ω , associada à "hipótese triangular", agora escrita na forma $\omega I_m = \beta n_o$. Pondo α igual a um valor de δ , τ e ω , Chen obteve a expressão para a energia E:

$$E_\alpha = c_\alpha \left(\frac{kTm^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_m) \quad (2.27)$$

A tabela (2.1) dá os valores dos coeficientes c_α e b_α a serem usados na equação acima. Onde a vem de $S = T^a$ do fator de frequência:

Tabela 2.1: Coeficientes c_α e b_α que aparecem na equação (2.27) no cálculo de energia de ativação.

1ª Ordem				2ª Ordem		
α	τ	δ	ω	τ	δ	ω
c_α	1.51	0.976	2.52	1.81	1.71	3.54
b_α	1,58+a/2	a/2	1+a/2	2+a/2	a/2	1+a/2

Método do melhor ajuste:

Este método consiste no ajuste dos dados experimentais variando valores de E e s nas curvas teóricas. Os valores iniciais de E e s são geralmente estabelecidos pela posição dos picos mais proeminentes. No nosso caso os valores iniciais foram extraídos do trabalho de Kirsh

e Townsend [50] os quais também fizeram medidas TL no zircão. A partir desses valores, foram reajustados os valores de E e s até obter uma curva que melhor se ajuste aos dados experimentais. Foram usadas as equações de cinética de primeira e segunda ordem.

Método de subida inicial

O método da subida inicial é muito usado devido ao fato de não depender da ordem da cinética. Considerando as equações (2.5), (2.10) e (2.12) de cinética de primeira, segunda e ordem geral, respectivamente, e considerando valores de T próximos a T_o tem-se:

$$\int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \approx 0 \quad (2.28)$$

portanto,

$$\exp\left(-\left[\frac{s}{\beta}\right] \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \approx 1 \quad (2.29)$$

com estas considerações as eq (2.5), (2.10) e (2.12) se resumem na expressão:

$$I(T) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.30)$$

Se representarmos $\ln(I(T))$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) obteremos uma linha reta com inclinação igual a $-E/k$.

Um requisito importante para a análise é que n (portadores de carga capturados) permaneça constante. Kivits e Hagebeuk [74] demonstraram que a intensidade correspondente a T_c (temperatura crítica para T) deve ser entre 10-15% do valor da intensidade máxima do pico TL que está sendo analisado.

2.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

2.4.1 O fenômeno de EPR

A ressonância paramagnética eletrônica é uma técnica de espectroscopia poderosa, desde que a substância a ser estudada possua elétrons desemparelhados (substâncias paramagnéticas). A técnica experimental de EPR emprega um campo magnético externo e ondas eletromagnéticas (microondas). A amostra é colocada no meio do campo magnético, dentro de uma cavidade ressonante, onde poderá ser observada a absorção de energia eletromagnética devido ao material.

O campo magnético é encarregado de produzir uma separação nos níveis de energia (ΔE) de nossa amostra pelo Efeito Zeeman. A absorção é observada quando as transições entre esses novos níveis de energia são de iguais ao valor de energia das ondas eletromagnéticas incidentes na amostra ($E = h\nu$), ocasionando que os elétrons sejam promovidos do nível menos energético para o nível mais energético. Este fenômeno é conhecido como ressonância.

Esta técnica nos oferece informação acerca das interações dos elétrons, com o campo externo, com o campo cristalino, com os núcleos, com os elétrons, ou seja, com todos os fatores que possam alterar a configuração dos níveis de energia.

Uma substância é paramagnética quando cada átomo que a constitui possui um momento dipolar magnético μ não-nulo. Portanto, na presença de um campo magnético externo $\vec{H}$, os momentos magnéticos de cada átomo assumem uma orientação preferencial, originando um momento magnético total. No caso de um elétron:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = (g\beta/\hbar)\hat{J} \quad (2.31)$$

Onde γ é a razão giromagnética, g , o fator giromagnético e β , o magnéton de Bohr.

Inicialmente daremos uma visão clássica do fenômeno da ressonância magnética, descrevendo o comportamento dipolar de $\vec{\mu}$ frente aos campos magnéticos e de microondas. Em seguida, passaremos a uma descrição quântica.

2.4.2 Descrição clássica

Em EPR é mantida fixa a frequência da radiação de microondas incidente e variamos o campo magnético estático, $\vec{H}_o$, até que a separação entre os níveis de energia do sistema seja igual ao quantum de energia da radiação. O sinal detectado é proporcional à parte imaginária, k'' , da susceptibilidade magnética k , ou seja, proporcional à componente absorvida.

Figura 2.6: *Deteção de fase sensível.*

Na realidade, o campo magnético estático é também modulado em uma dada frequência sendo que a detecção faz com que o sinal obtido represente a primeira derivada de k'' em relação ao campo magnético $\vec{H}_o$, como pode ser visto nas figuras 2.6. A curva obtida nos permite aferir sobre o valor do campo de ressonância, $\vec{H}_o^{RE}$, o que, conjuntamente com o conhecimento da frequência ω da radiação incidente, possibilita-nos calcular o parâmetro característico do sistema paramagnético em estudo, o fator g , definido por:

$$\frac{\omega h}{2\pi} = g\beta \vec{H}_o^{RE} \quad (2.32)$$

Freqüentemente, o fator g é anisotrópico e varia com a direcção $(x_0; y_0; z_0)$ num cristal

particular. No caso geral, o fator g deve ser representado por um tensor simétrico $\hat{g}'$. A matriz de transformação A , que se usa para converter $\hat{g}'$ para $\hat{g}$, é dada pela relação:

$$\hat{g} = A\hat{g}'A^{-1} \quad (2.33)$$

onde A^{-1} é a matriz inversa da matriz A e o *traço* de A é invariante, que significa:

$$g_{xx} + g_{yy} + g_{zz} = g'_{xx} + g'_{yy} + g'_{zz} \quad (2.34)$$

Quando o tensor $\hat{g}$ tem simetria axial denota-se por:

$$g_{\parallel} = g_{zz} \quad (2.35)$$

$$g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} \quad (2.36)$$

Para uma orientação arbitrária do cristal num campo magnético, nós obtemos uma ressonância caracterizada pelo fator:

$$g = (g_{xx}^2 \cos^2(\theta_x) + g_{yy}^2 \cos^2(\theta_y) + g_{zz}^2 \cos^2(\theta_z))^{1/2} \quad (2.37)$$

Onde os cosenos diretores obedecem à seguinte relação:

$$\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y + \cos^2\theta_z = 1 \quad (2.38)$$

Usando as equação 2.37 e as valores do tensor g para uma simetria axial, temos:

$$g = [g_{\perp}^2 (\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y) + g_{\parallel}^2 \cos^2\theta_z]^{1/2} \quad (2.39)$$

usando a equação 2.38 a relação anterior pode ser reduzida a:

$$g = [g_{\perp}^2 \sin^2\theta_z + g_{\parallel}^2 \cos^2\theta_z]^{1/2} \quad (2.40)$$

2.4.3 Descrição quântica

Para um sistema de spin $S=1/2$, em presença de um campo magnético estático $\vec{H}_o$ é paralelo a z , a interação é descrita pelo hamiltoniano.

$$\hat{H} = -\gamma\hbar\vec{H}_o\hat{S}_o \quad (2.41)$$

com autovalores $E_m = \gamma\hbar\vec{H}_om$ onde $m = \pm 1/2$ e γ é igual a $\frac{g|e|\hbar}{2m_e c}$ onde e é a carga do elétron, m_e massa do elétron e c velocidade da luz.

No caso que um campo magnético $\vec{H}_o$ seja aplicado na direção do eixo z , temos que o momento dipolar magnético μ divide-se em:

$$\mu_x = \mu \cos(\omega_o t) \quad \mu_y = \mu \sin(\omega_o t) \quad \mu_z = cte \quad (2.42)$$

Se ω for diferente de ω_o , o movimento de precessão do momento dipolar magnético estará alternadamente em fase e fora de fase com $\vec{H}_1$ e, decorrido um certo tempo, não haverá mais interação entre ambos. Se $\omega = \omega_o$, então $\vec{\mu}$ e $\vec{H}_1$ permanecerão em fase, o que faz com que o momento de dipolo magnético veja um pequeno campo constante no plano xy e tenda a precessionar em torno dele, alterando o ângulo θ , Figura 2.7. Como $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_o$, a frequência de precessão em torno de $\vec{H}_1$ será muito menor que ω_o , o que faz com que o dipolo execute um movimento espiral para baixo, passando pelo plano xy , até que sua projeção na direção $-z$ tenha o mesmo valor daquele originalmente ao longo de $+z$. Quando isto sucede o dipolo magnético imediatamente começará um movimento em espiral para cima. O qual nos demonstra que o momento magnético de spin interage com $\vec{H}_1$ só quando $\omega \cong \omega_o$, a qual é a condição de ressonância.

2.4.4 Relaxação (T1 e T2)

Sabe-se que um sistema no qual é observado o fenômeno de EPR não acumula energia por tempos longos, já que para cada ciclo se toma e cede energia. Na matéria os spins interagem com sua vizinhança transferindo energia com o meio externo. Este fenômeno dá lugar ao processo de relaxação; o tratamento desse fenômeno é feito usando o formalismo de da matriz densidade ou da matriz de relaxação. Neste trabalho, só será descrita uma breve introdução destes efeitos.

Figura 2.7: *Dipolo magnético na presença de um campo constante H_o e um campo oscilante H_1 com $\omega = \omega_o$.*

Felix Bloch propôs um conjunto de equações, derivadas de argumentos fenomenológicos, para explicar as propriedades de um conjunto de núcleos num campo magnético. Estas equações permitiram explicar de forma qualitativa os fenômenos da ressonância. Os argumentos heurísticos são:

Em um campo magnético homogêneo, e para spins que não interagem, a equação de movimento para magnetização macroscópica é dada por:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (2.43)$$

Na presença de um campo magnético estático $H_z = H_o$, a componente longitudinal da magnetização relaxa até chegar a um valor de equilíbrio segundo a lei:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_z = -\left[\frac{M_z - M_o}{T_1}\right], \quad (2.44)$$

onde T_1 é **tempo de relaxação longitudinal ou de spin-rede**.

No caso em que se aplica um campo alternado perpendicular a H_0 , a magnetização macroscópica tem uma componente transversal devido às interações com a vizinhança, decai de acordo com as equações.

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_x = -\left[\frac{M_x}{T_2}\right], \quad \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_y = -\left[\frac{M_y}{T_2}\right], \quad (2.45)$$

onde T_2 é o **tempo de relaxação transversal ou de spin-spin**.

Na obtenção das equações de Bloch se postula que o sistema relaxa de forma exponencial, o que acontece na maioria dos casos, mas não sempre. Assim, para um sistema rotatório é definindo $H_1 - \omega/\gamma = h_o$ resolvendo as equações anteriores temos:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y h_o - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.46)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z H_1 - M_x h_o) - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.47)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_y H_1 - \frac{M_o - M_z}{T_1}. \quad (2.48)$$

Onde M é a magnetização do sistema no referencial girador, γ é a razão giromagnética, H_1 é a amplitude do campo magnético da radiação oscilante (na direção x), M_o é a magnetização de equilíbrio (na direção z), e ω é frequência da radiação incidente.

A solução geral das três equações anteriores, para a componente x da magnetização é:

$$M_x = \text{Re}[k H_{x_o} e^{i\omega t}] \quad (2.49)$$

Considerando as derivadas temporais nulas (solução estacionária), resulta em:

$$M_x = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (2.50)$$

$$M_y = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (2.51)$$

$$M_z = \frac{1 + (T_2\Delta\omega)^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o, \quad (2.52)$$

onde $\Delta\omega = \omega - \omega_o$. Sendo observados as equações anteriores, pode-se notar que se não existissem momentos dipolares magnéticos iniciais, não existiria ressonância. Note-se também que M_x e $M_y \rightarrow 0$ quando $H_1 \rightarrow 0$.

A magnetização transversal é constante no sistema giratório, porém, o sinal detectado pelos sistemas experimentais de EPR detectam a componente transversal da magnetização M_z :

$$M_z = M_x \cos(\omega t) + M_y \sin(\omega t). \quad (2.53)$$

Relacionando esta equação com a susceptibilidade magnética k ($k = k' - ik''$) temos:

$$k'(\omega) = k_o \omega_o T_o \frac{\Delta\omega T_2}{1 + (T_2 \Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.54)$$

$$k''(\omega) = k_o \omega_o T_o \frac{1}{1 + (T_2 \Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (2.55)$$

A parte real da susceptibilidade relaciona-se com efeitos dispersivos, enquanto a parte imaginária relaciona-se com absorção de energia. Os espectrômetros usualmente já têm sistemas de sintonia que permitem medir qualquer um dos modos.

2.5 Absorção Óptica

Quando um feixe de luz atravessa uma substância, sua intensidade se reduz, devido à absorção de uma parte de luz do feixe, pela substância.

Em um cristal iônico a absorção se deve a defeitos na rede cristalina (intrínsecos e extrínsecos). Em cristais contendo íons de metal de transição como impurezas, a absorção de determinados comprimentos de onda provoca transições entre o estado fundamental e níveis excitados dos íons, produzindo desta forma uma banda de absorção típica para cada íon absorvedor, a intensidade destas bandas está relacionada com quantidades de defeitos que absorvem o mesmo comprimento de onda, que por sua vez, produz uma determinada transição de energia

$$I = \int \psi_1 M \psi_2 d\tau \quad (2.56)$$

onde M é o momento dipolar.

Nas transições permitidas a intensidade é determinada pela intensidade do oscilador f , dada por:

$$f = \frac{mc^2}{\pi q^2} \int \psi_1 M \psi_2 d\tau \quad (2.57)$$

m = masa do elétron, q = carga, e c a velocidade da luz.

A intensidade do oscilador f está relacionada com o coeficiente de extinção molar ε e frequência ν , como mostra a equação

$$f = \frac{mc^2}{\pi q^2} \int \varepsilon d\nu. \quad (2.58)$$

A luz ao atravessar o cristal sofre uma diminuição na intensidade, fenômeno este regido pela lei de Beer, dada pela seguinte equação:

$$I = I_o e^{-\alpha x}, \quad (2.59)$$

onde I é a intensidade de luz que atravessa a amostra, I_o a intensidade de luz incidente na amostra, α a constante de absorção e x a espessura da lâmina analisada.

A transmitância (T) e absorbância ou densidade óptica (A)(DO) estão definidas pelas Eq. (2.60) e (2.61) respectivamente.

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (2.60)$$

$$A = 1 - T = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (2.61)$$

A intensidade de luz incidente no cristal relaciona-se como a densidade óptica DO pela seguinte equação:

$$DO = \log \frac{I_o}{I} \quad (2.62)$$

Esta densidade óptica também se relaciona ao número de centros absorvedores por cm^3 do cristal e é independente da distribuição desses ao longo do caminho percorrido pela luz, portanto, pode ser calculado o número de centros por cm^3 a partir do coeficiente de absorção (α):

$$\alpha = \frac{\ln(\frac{I_o}{I})}{x} = 2.303 \frac{\log \frac{I_o}{I}}{x} = 2.303 \frac{DO}{x} (\text{cm}^{-1}). \quad (2.63)$$

Se determinamos o valor de α experimentalmente, então, podemos calcular a concentração de defeitos pela equação de Smakula:

$$Nf = 1.29 \times 10^7 \frac{n}{n^2 + 2} \alpha_{max} W, \quad (2.64)$$

onde N é a concentração dos centros por cm^3 , n é o índice de refração do cristal para o comprimento de onda no pico da banda, e W é a largura à meia altura da banda em eV. Qualquer variação nas bandas de absorção óptica está relacionada com os defeitos contidos na amostra (zirconita), pelo qual esta é uma das técnicas usadas em nossas experiências.

2.6 Difração de Raios X

A difração de raios X ocorre na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra sólida segundo um ângulo θ . Se o sólido for cristalino, o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , devem satisfazer a Lei de Bragg $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$. As amostras a serem analisadas por difração de raios X podem estar na forma de monocristais ou policristais. As amostras policristalinas são utilizadas na técnica conhecida como método do pó, onde se utiliza um pó fino constituído por fragmentos cristalinos orientados aleatoriamente. A incidência de um feixe de radiação monocromática sobre a amostra irá produzir um padrão de círculos concêntricos, que o detetor vai ler.

O padrão de difração obtido por contagens de um detetor é um gráfico da intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular. A posição angular do feixe difratado depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula, mudanças de fase (polimorfismo) e os valores da distância interplanar (d).

No nosso caso, trabalhamos com amostras policristalinas, porém, o método de Rietveld pode extrair a máxima informação dos difractogramas de policristais.

2.6.1 O Método de Rietveld

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, prescindindo para isso, dos seguintes dados cristalográficos:

- a) simetria do grupo espacial,
- b) posições atômicas,
- c) posições de ocupação,
- d) parâmetros de rede.

O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração, usando o método de mínimos quadrados. O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e posições de ocupação.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são:

- a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ ,
- b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal,
- c) um modelo que descreva a forma, a largura e os erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg.

Cálculo do padrão de difração

O cálculo do padrão é realizado usando a seguinte fórmula:

$$y_{ic} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r + y_{bi} \quad (2.65)$$

onde:

S é o fator de escala,

k representa os índices de Miller,

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

ϕ é a função do perfil de reflexão,

P_k é a função de orientação preferencial,

A é um fator de absorção,

F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg,

S_r é o fator de rugosidade superficial e

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo passo.

Ajuste do padrão calculado ao observado

O ajuste é feito com ajuda do método de mínimos quadrados, definindo uma função a ser minimizada (R):

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2, \quad (2.66)$$

onde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_{io} = intensidade observada no i -ésimo passo

y_{ic} = intensidade calculada no i -ésimo passo.

A minimização pelo método de mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas, y_{ic} , em relação aos parâmetros ajustáveis. As equações são resolvidas por inversão de matriz com elementos do tipo M_{jk} . Os elementos da matriz normal são dados por :

$$M_{jk} = - \sum_i 2w_i [(y_i - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial x_j \partial x_k} - (\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_j})(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_k})], \quad (2.67)$$

onde x_j e x_k representam os parâmetros ajustáveis. Isto nos leva a uma matriz $m \times m$, onde m é o número de parâmetros refinados. Para maiores detalhes ver Young R. [75].

No nosso caso usaremos o software Gsas com a interface ExpGui. Este software está à disposição no seguinte endereço eletrônico junto a seus respectivos manuais de uso. Ver: <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>.

Capítulo 3

Materiais e Métodos Experimentais

3.1 As Amostras

No presente trabalho foram estudadas duas amostras de zirconita ou zircão, cuja fórmula química é $ZrSiO_4$. As duas amostras naturais são de cor marron e ligeiramente esverdeadas, ambas são provenientes da região de Poço de Caldas, Estado de Minas Gerais, Brasil.

As amostras foram analisadas por fluorescência de raios X com a finalidade de encontrar as impurezas e foi usada também a técnica de espectroscopia de massa, o ICP-MS. Para estas análises de FRX e ICP empregou-se a amostra em pó ($<75 \text{ mm}/\mu\text{m}$).

Preparação das amostras

Lâminas de $(1,0 \pm 0,2)$ mm de espessura foram preparadas, com faces paralelas e polidas para as medidas de absorção ótica (AO). Foram também preparadas amostras pulverizadas e peneiradas, de modo que grãos de tamanhos entre 0,175 mm e 0,075 mm foram retidos para medidas de termoluminescência (TL) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). A porção de granulação inferior a 0,075 mm foi usada para a análise da fluorescência de raios X, para os difratogramas de raios X e para a análise no sistema ICP-MS.

Para determinar os eixos óticos, tentou-se o método de Laue, no qual um filme é colocado atrás da amostra irradiada com raios X. A imagem neste filme é da rede recíproca do cristal. Por outro lado, como os valores de a, b, e c são próximos no zircão, o método não é apropriado para diferenciar os três eixos cristalinos, mas uma difração da lâmina na posição horizontal

indicou a orientação [010] do cristal. Essa lâmina foi, depois, usada nas medidas de EPR. As medidas de AO foram feitas tanto com lâminas orientadas como não orientadas.

3.2 Irradiação

As amostras, tanto na forma laminar como em pó, foram preparadas para serem irradiadas seguindo as mesmas orientações. Elas eram colocadas em pequenos envelopes de papel vegetal e estes embrulhados em papel alumínio que, por sua vez, eram selados para se protegerem da luz durante e após o processo de irradiação, bem como no manuseio durante as diversas medidas de interesse.

Todas as irradiações foram efetuadas à temperatura ambiente, expondo os envelopes juntamente com o papel alumínio à radiação de fontes de ^{60}Co , uma do Irradiador Gama tipo Panorâmico e outra do Irradiador Gama tipo Gammacell, ambos pertencentes ao IPEN – São Paulo, que permitiram a irradiação simultânea de todas as amostras.

As temperaturas das amostras durante as irradiações não sofreram grandes elevações, pois a taxa de dose empregada era de 0,399 kGy/h (Abril/2003) no irradiador Gama tipo Panorâmico e uma taxa de dose da ordem de 4,43 kGy/h (Abril/2003) no irradiador Gama tipo Gammacell. As amostras ficaram expostas a uma distância de 100 mm da fonte de irradiação.

3.3 Termoluminescência

O laboratório dispõe de três leitoras de termoluminescência (TL) das quais duas delas foram usadas neste trabalho.

3.3.1 Leitora Daybreak modelo 1100 (Fig. 3.1)

Esta leitora consta de um sistema de aquecimento que consiste de uma prancheta do tipo Kanthal (alta resistência) alimentada por corrente elétrica, controlada por um termopar do tipo Cr-Al, soldado na parte central e posterior da prancheta, O termopar está ligado a um controlador de temperatura que pode produzir funções de pré-aquecimento e variação na taxa de aquecimento linear. Durante o aquecimento a amostra emite luz que é detectada pela válvula fotomultiplicadora (PMT)

A PMT Pode ser usada de dois modos: o primeiro é medir as cargas que chegam ao anodo da PMT conectado a um integrador de carga a qual gera uma corrente continua. O outro método é pela medida de pulsos que consiste na contagem direta dos elétrons no anodo.

A válvula fotomultiplicadora na leitora Daybreak é um EMI6935QA da “Electrons Tubes Ltd”, cuja curva de sensibilidade radiante é mostrada na Fig. (3.2). Um problema que se apresenta nas medidas de TL é a emissão de radiação do corpo negro pela prancheta aquecida. Por isso, as leituras são feitas usando os filtros óticos dos tipos Corning 7-59 e Schott BG-39. As curvas de transmitância característica destes filtros indicam que nem toda a luz emitida pela amostra será detectada pela PMT. Os comprimentos de onda que os filtros deixam passar estão entre 300 e 500 nm, ver Fig. (3.3).

Figura 3.1: *Esquema da leitora Daybreak modelo 1100.*

3.3.2 Leitora montada no laboratório G01 com monocromador

Esta leitora consta de um sistema de aquecimento como da leitora Daybreak; a prancheta usada aqui é de alumínio, aquecida pela passagem da corrente, que é controlada por um comparador e um termopar (tipo K, chromel-alumel) colocado em baixo e na parte posterior da prancheta. A PMT usada neste equipamento é da marca Hamamatsu 551S, que possui sensibilidade entre 190 nm e 800 nm sendo a faixa de maior sensibilidade entre 300 e 350 nm. A corrente gerada pela PMT é enviada ao eletrômetro (Keithley Instruments – modelo

Figura 3.2: Curva da sensibilidade da Válvula Fotomultiplicadora.

610C) que converte a corrente em tensão e é registrada através de um registrador (ECB RB202). Antes que a luz chegue no PMT ela atravessa um monocromador do tipo Unicrom 100 da Funbec. O feixe que atravessa o monocromador não é exatamente monocromático mas é da forma: $\lambda = \left(\lambda_0 \pm \frac{\Delta\lambda}{2} \right)$. Nesta leitora é possível efetuar leituras TL, com todos os comprimentos de onda; para isto basta colocar o monocromador na posição 000 nm. A faixa espectral permitida é mostrada na fig. 3.4.

Em todas as leituras de TL, para manter a massa da amostra constante, foi usado um medidor cilíndrico de acrílico, com dois pequenos furos nas bases. O furo menor era usado para as leituras no Daybreak, e o outro na leitora G01 montada em nosso laboratório.

Tabela 3.1: Quantidade de massa usada em TL

	Quantidade de massa (zirconita) que contem o furo (g)
Furo menor	0,0030 (1) g
Furo maior	0,017 (1) g

Figura 3.3: Características dos filtros usados na leitora Daybreak.

3.4 Espectrômetro de ressonância paramagnética

Para as medidas de EPR ou RPE foi usada sempre uma quantidade de amostra constante (150mg), que por sua vez era colocada em tubinhos de quartzo dentro da cavidade RPE. Para as medidas de baixa temperatura foi usado um dewar contendo nitrogênio líquido (77 K) no qual eram colocados os tubinhos de quartzo com a amostra (ver fig. 3.6).

O espectrômetro EPR usado é do tipo Bruker EMX operando na banda X. Ele pertence ao grupo de multiusuários do IFUSP (Fig. 3.5).

As partes mais importantes do equipamento de RPE são:

O controlador do Campo Magnético:

O campo magnético B é produzido pela corrente elétrica nas bobinas (ver fig. 3.5). O controle da estabilidade se divide em duas partes: (a) existe um microprocessador encarregado de ver a voltagem enviada a cada passo do campo (Max. 4096 passos), (b) existe também um controlador de efeito Hall no meio das bobinas, o qual envia também uma voltagem equivalente a que é comparada e facilmente retificada pelo microprocessador.

Figura 3.4: *Curva de sensibilidade relativa do monocromador e a sensibilidade da fotomultiplicadora utilizados na leitora GO1.*

A Ponte de microondas:

A ponte das microondas possui um oscilador Gunn de válvula eletrônica encarregada de produzir a microonda com a qual será irradiada a amostra. Um detector de diodo Schottky capta o sinal absorvido pela amostra ao ser irradiada pelas microondas e transforma a potência das microondas refletida em corrente elétrica. Um atenuador é encarregado de controlar a intensidade das microondas, e proporciona a facilidade de poder variar a potência das microondas, que é muito importante para identificar determinados sinais (fig 3.7).

A cavidade EPR:

A cavidade é usada para concentrar a energia do fraco sinal de nossa amostra. Ela pode ter uma forma retangular ou cilíndrica, no nosso caso é retangular. O papel importante da cavidade é entrar em ressonância com as microondas. Uma quantidade que caracteriza a cavidade é o valor de Q (eficiência da cavidade), que em nossas medidas seu valor geralmente esteve na faixa de 1200 – 2000, que é típico para uma cavidade retangular. A conexão entre a

Figura 3.5: *Esquema de bloco do EPR.*

fonte de microondas e a cavidade ressonante é feita através de um guia de ondas (rectangular).

Detector de fase sensível:

É mais comumente conhecido como Lock-in Amplifier, que produz um sinal DC proporcional à amplitude do sinal RPE modulada, e nos ajuda a diminuir o ruído e a instabilidade da linha base. Ele nos permite controlar a amplitude de modulação e constante de tempo.

Figura 3.6: *Montagem para as leituras em baixa temperatura.*

Figura 3.7: *Esquema da ponte de microondas.*

3.5 Absorção Óptica

O espectrofotômetro usado para todas as medidas de AO é o Cary – Varian 500; de feixe duplo, ele trabalha na faixa de 175 até 3300 nm. Para isto é usada uma lâmpada de deutério na região de UV e uma lâmpada de quartzo halogênio na região visível e infravermelho. O feixe produzido pelas lâmpadas posteriormente atravessa um monocromador, que é encarregado de selecionar os comprimentos de onda.

Este espectrofotômetro usa dois feixes, o primeiro deles atravessa a amostra e o outro é usado como meio de referência (ver fig. 3.8). O detector usado aqui é um diodo fotocondutor de PbS (700 – 3300 nm) e um tubo fotomultiplicador (175 – 900 nm). Cada um é usado segundo a região do comprimento onde a troca de detector é automática. Todas nossas medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Figura 3.8: *Esquema do espectrofotômetro de AO.*

3.6 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy).

As partes principais de um ICP são: fonte de Íons, filtro de Massa, detector, sistema de vácuo.

Fonte de Íons

O plasma induzido é uma excelente fonte de íons. Este é gerado no gás de argônio que atravessa três tubos concêntricos (a tocha da fig. 3.9). Existe uma bobina de cobre ao redor da tocha a qual está conectada a um gerador de radiofrequências que produz um campo magnético RF oscilante dentro do gás de argônio. O plasma é gerado pelos elétrons que se encontram no fluxo de argônio intermediário e interagem com o campo RF oscilante criando elétrons livres que se colidem mutuamente. Quanto maior o número de colisões, maior será o grau de ionização do argônio. O plasma de argônio alcança temperaturas na faixa de 8000 a 10000 K; nestas temperaturas, os elementos que possuem energia de ionização inferior à do argônio (15,76eV) são facilmente ionizados.

Figura 3.9: A Tocha.

Quadrupolo ICP-MS

O esquema do quadrupolo ICP-MS está na fig. 3.10. A função do quadrupolo consiste em analisar a massa, sendo formado de quatro barras metálicas de forma elíptica e com um arranjo em forma de quadrado. Em cada duas barras opostas é aplicado um potencial AC e DC. Devido à variação do AC ou DC entre as barras os íons viajam oscilando entre as quatro varas. Para um quadrupolo regulado é possível a transmissão só de íons que estejam dentro de um intervalo pequeno de massa/carga (m/z), de modo que atua como analisador seqüencial rápido-interruptor, utilizando apenas um detector (copo de Faraday).

A medida das razões isotópicas e a massa é obtida pela medida da intensidade dos íons que atravessam o filtro quadrupolo conforme a voltagem entre as barras oscila.

Figura 3.10: Esquema da secção transversal do Quadrupolo ICPMS.

Preparação das amostras:

Em virtude da heterogeneidade das amostras naturais, quando viável, é preferível realizar análises químicas quantitativas das amostras previamente solubilizadas.

O zircão é um material que apresenta características altamente refratárias. Diante disto, sua solubilização requer a utilização de sistema que envolve a combinação de aquecimento e pressão. Assim, usou-se o forno digestor com aquecimento por microondas (Provecto – DGT 100). O procedimento de solubilização utilizado o seguinte:

1. Pesar aproximadamente 150mg de amostra em pó;
2. Adicionar 4ml de $\text{HNO}_{3(\text{conc})}$, 2ml de $\text{HF}_{(\text{conc})}$;
3. Lacrar o sistema de digestão;
4. Criar e rodar um programa de solubilização que englobe as seguintes etapas:
 - (a) 400W de potência por 5 minutos;
 - (b) 650W de potência por 10 minutos;
 - (c) 750W de potência por 15 minutos;
 - (d) sem potência por 20 minutos (resfriamento);
5. Após o resfriamento completo abrir e adicionar 0,2ml de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$.
6. Lacrar novamente o sistema de digestão, criar e rodar um novo programa de solubilização (para eliminação dos fluoretos):
 - (a) 350W de potência por 5 minutos;
 - (b) 500W de potência por 10 minutos;
 - (c) 0W de potência por 15 minutos (resfriamento);
7. Em seguida, avolumar a solução com água purificada para volume final de 100ml. A solução amostra está então pronta para a análise química de impurezas por ICP-MS.

3.7 Irradiação com radiação UV

As irradiações das amostras com luz ultravioleta (UV) foram realizadas utilizando-se uma lâmpada de Hg de potência igual a 30 W. A lâmpada foi colocada em uma caixa de madeira montada em nosso laboratório. As irradiações foram feitas colocando-se as amostras a uma distância de $(155,0 \pm 0,5)$ mm da lâmpada, distribuindo-se uniformemente os grãos da zirconita numa folha de alumínio, a fim de que todos grãos pudessem receber igualmente a luz UV. A figura 3.11 mostra o esquema de montagem do aparato utilizado.

Figura 3.11: *Esquema da montagem das irradiações UV.*

Capítulo 4

Resultados Experimentais

4.1 Caracterização das amostras e teor de impurezas

A Fig. 4.1 mostra o resultado da medida da difração de raios x da amostra de zirconita I. A comparação com o padrão de difração de zirconita confirmou que, de fato, a amostra analisada é um cristal de zirconita. O difratograma da zirconita II é similar.

Figura 4.1: *Difração de raios X da amostra natural de zirconita tipo I.*

Análises de impurezas

As figuras 4.2 e 4.3 mostram a concentração das principais impurezas nas amostras I e II obtidas na fluorescência de raios x. Aliás, a fig. 4.2 dá as impurezas em ppm e a Fig. 4.3 apresenta a porcentagem de elementos na forma de óxidos, incluindo SiO_2 e ZrO_2 . Os elementos contidos em maior quantidade são o *Ce*, *Y*, *Th*, *Nd*, *Na*, *K*, *Fe* e *Ti* em ambas amostras. Note-se a ausência de *Gd* em ambas amostras e da presença de *Al* na amostra II e sua ausência na amostra I.

Também foram realizadas as análises de impurezas do zircão I, mediante o uso do ICP, com a finalidade de determinar com maior exatidão a quantidade de terras raras, que são os prováveis centros luminescentes em TL. Os resultados podem ser observados na Fig. 4.4.

Figura 4.2: *Fluorescência de raios X, análise da quantidade de impurezas na zirconita tipo I e II.*

Figura 4.3: *Fluorescência de raios X, análise da quantidade dos óxidos na zirconita tipo I e II.*

Figura 4.4: *Análises do conteúdo de terras raras no zircão I, usando o ICP.*

4.2 Medidas de Termoluminescência.

Para a maior parte das medidas de TL foi usada uma única taxa de aquecimento $4^{\circ}\text{C}/\text{s}$ no leitor Daybreak. A curva de emissão da amostra natural apresenta três picos TL em 276 , 324 e 383°C , Fig. 4.5. Uma outra amostra foi tratada termicamente em uma temperatura de 600°C , durante uma hora, com a finalidade de eliminar todos os picos TL naturais. Posteriormente foi irradiada com dose γ de 3500Gy para ver quais picos TL que aparecem, além daqueles observados na amostras natural. Na figura 4.6 podemos observar os resultados na qual se observa a presença de quatro picos TL nas posições 140°C , 215°C , 270°C e 350°C . Abaixo de 400°C há uma forte superposição nos três últimos picos, o que acontece, também, na amostra natural.

Figura 4.5: *Curva de emissão TL da amostra natural de zirconita Tipo I.*

A Fig. 4.7 apresenta as curvas de emissão das amostras I, tratadas em $600^{\circ}\text{C}/1\text{hora}$ e irradiada com doses- γ de 5 a 1000Gy , enquanto que na figura 4.9 as doses- γ variam de 100 a 5000Gy .

Figura 4.6: Curva de emissão TL da amostra da zirconita I submetida à irradiação γ .

A Fig. 4.8 mostra como os picos TL crescem com a dose- γ adicional sobre a amostra tratada termicamente em 600°C/1hora. Acima de 100 Gy até cerca de 1000Gy o crescimento é linear. Já na Fig. 4.10 nota-se um comportamento linear até 1000Gy e sublinear de 1000Gy até 5000Gy. Estas amostras foram, também, tratadas termicamente em 600°C/1hora resultando em uma diferença devido à irradiação ter sido feita em outra fonte onde a taxa de dose é muito superior à da primeira fonte. É conhecido, porém, o fato de que a taxa de dose não altera o resultado.

Com a finalidade de poder observar o comportamento dos últimos dois picos TL foi feito um pré-aquecimento em 175°C durante um minuto diretamente na leitora daybreak. Esse tratamento térmico elimina uma parte do primeiro pico TL e uma parte do pico de 215°C. O pico em torno de 250°C fica meio escondido devido ao pico largo de 140°C e superposição com o pico de 215°C. Pela Fig. 4.9 pode-se observar que o pico em 140°C é bem largo se estende até cerca de 200°C. Mesmo assim, o tratamento térmico em 175°C elimina quase completamente o pico em 140°C e afeta em parte o pico TL em 215°C. De qualquer modo

Figura 4.7: *Curvas de emissão da Zirconita I com doses γ .*

parece que o pico em 215°C é muito pequeno, restando um pico largo em 250°C , Fig. 4.11, que pode ser uma superposição do pico de 215°C e o pico em 270°C . Não se descarta a possibilidade de existirem outros picos TL intermediários, como é observado nas figura 4.17 e 4.18.

Figura 4.8: Altura dos picos TL da zirconita I em função da doses- γ .

Figura 4.9: Curva de emissão TL da zirconita I com as doses- γ .

Figura 4.10: Crescimento dos picos 140 e 215° C com a dose de radiação.

Figura 4.11: Pré-aquecimento da amostra em 175°C por um minuto antes da leitura TL.

Figura 4.12: Crescimento dos picos TL em 270°C e 350°C com as doses- γ ; obtidos na Fig.4.11.

4.3 Determinação de E e s

Com diferentes taxas de aquecimento para a leitura TL

Para achar os valores de energia de ativação dos picos TL foi usado o método de diferentes taxas de aquecimento. Nesta experiência foram usadas 7 taxas, 2, 4, 7, 10, 15, 20, 25°C/s. Apesar de ter sido usada a amostra irradiada com 2000 Gy, como se vê na Fig. 4.13, somente os picos em 140°C e 215°C permitem uma medida razoável. O pico de 215°C, que sofre a superposição dos picos vizinhos, terá os valores de E e s , obtidos por esse método, com maior margem de incerteza, o que não acontece com o pico de 140°C.

Tabela 4.1: Valores da posição dos picos TL conforme muda a taxa de aquecimento da leitora TL.

Taxa de aquecimento (q) ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	Posição do pico ($^{\circ}\text{C}$) ~ 140	Posição do pico ($^{\circ}\text{C}$) ~ 215
4	138,14	214,3
7	143,4	219,2
10	147,9	226,5
15	151,7	231,6
20	155,6	232,0
25	158,3	238,1

Figura 4.13: Variação da posição dos picos TL com a mudança da taxa de aquecimento da leitora.

Na tabela 4.1 observa-se como os picos TL mudam de posição com a taxa de aquecimento da leitora Daybreak. Estes valores foram obtidos da Fig. 4.13. ajustando uma curva média sobre os pontos que se encontram na parte superior do pico TL, e o máximo destas curvas foi usado para definir T_p (temperatura do pico), isto foi feito para o primeiro e segundo pico TL.

Tabela 4.2: Valores de E e s pelo método de varias taxas de aquecimento, obtidos da fig 4.14.

Picos TL	Valor de “E”	Valor de “s”
140°C	$1,31 \pm 0,03$	$4,0 \times 10^{15}$
215°C	$1,50 \pm 0,1$	$3,5 \times 10^{15}$

Os valores de E e s , obtidos a partir da figura 4.14 (ver tabela 4.2), mostram valores acima dos obtidos por Kirst e Townsend (1987) (Tabela 4.3).

Figura 4.14: Cálculo de E e s para os picos (a) em 140°C e (b) em 215°C , pelo método de diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 4.3: *Valores ajustados de E e s , usando uma curva experimental monocromática Kirsh e Townsend [50].*

<i>pico</i>	$T(^{\circ}C)$	$E(eV)$	$s(s^{-1})$	$b(cinética)$
1	72	0,82	$2,4 \times 10^{10}$	1,8
2	109	1,18	$1,1 \times 10^{14}$	1,8-2
3	195	1,34	$6,0 \times 10^{12}$	2
4	228	1,43	$4,9 \times 10^{12}$	2
5	245	1,47	$3,9 \times 10^{12}$	2
6	268	1,50	$1,7 \times 10^{12}$	2
7	309	1,54	$3,5 \times 10^{11}$	2
8	350	1,57	$7,2 \times 10^{10}$	2
9	382	1,60	$2,7 \times 10^{10}$	2

Método da forma do pico.

Foi, também, usado o método da forma do pico TL, cujo fundamento foi visto na secção 2.3.3 do capítulo 2. Como na maioria dos métodos, o importante é conseguir isolar os picos da melhor forma possível, pois a largura do pico à meia altura deve ser obtido com segurança. Na fig. 4.15 tem-se curvas de emissão dos picos TL. Para esta experiência foi usada só amostra do tipo I, que foi tratada termicamente e posteriormente irradiada com uma dose constante. As amostras usadas nas curvas F e J, são as que sofreram pré-aquecimentos antes da leitura TL. A amostra da curva B não foi pré-aquecida antes da leitura TL, a amostra da curva F foi pré-aquecida até $150^{\circ}C$, esfriada e posteriormente feita a leitura TL, em quanto que a amostra da curva J foi pré-aquecida até $225^{\circ}C$, esfriada e posteriormente feita a leitura TL.

Figura 4.15: Curvas de emissão TL com os procedimentos B, F, e J.

Na Fig. 4.16 observam-se os picos já isolados, produto da subtração das curvas mostradas na Fig. 4.15. A figura 4.16a obteve-se da diferença entre a curva B e a F da Fig. 4.15 e a figura 4.16b da diferença da curva F menos a curva J.

Figura 4.16: Isolamento dos picos TL para o cálculo de “E” dos picos de 140°C(a) e 215°C(b).

Uma vez obtido o valor de δ e τ dos picos em $140^{\circ}C$ e $215^{\circ}C$, foram usadas as equações de Chen (Eq. 2.27), seção 2.33. Os valores de $E(140)$ e $E(215)$ aparecem na tabela 4.4.

Tabela 4.4: *Valores calculados de “E” pelo método da forma do pico.*

Picos TL	Energia
$\sim 140^{\circ}C$	$(0,815 \pm 0,04)$ eV
$\sim 215^{\circ}C$	$(1,641 \pm 0,08)$ eV

Ajuste teórico da curva experimental

Usando o programa de mathcad foi feita uma simulação dos prováveis picos TL que conformam a curva de TL da zirconita. Foram feitas duas tentativas de ajuste, a primeira, usando a cinética de primeira ordem, proposta por Randall e Wilkins, e a segunda a cinética de segunda ordem proposta por Garlick e Gibson. Como ponto de partida foram usados valores de E e s da tabela 4.3. Devido à forte superposição dos picos não é possível determinar com segurança a ordem da cinética por isso foram examinados os dois casos.

As Figs. 4.17 e 4.18 mostram os pontos experimentais e as curvas calculadas por ajuste e, as tabelas 4.5 e 4.6, os valores obtidos de E e s supondo cinéticas de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Usando cinética de primeira ordem:

Figura 4.17: Ajuste dos picos TL na zirconita I, usando cinética de primeira ordem.

Tabela 4.5: Valores de E , s , n_0 calculados pelo ajuste, usando cinética de primeira ordem.

$T_p(^{\circ}C)$	$E(eV)$	$s(s^{-1})$	# de elétrons inicial
135	$E1=0,79$	$s1=119 \times 10^7$	$n_{o1}=1000000$
160	$E2=0,84$	$s2=100 \times 10^7$	$n_{o2}=45000$
200	$E3=0,91$	$s3=110 \times 10^7$	$n_{o3}=36000$
235	$E4=1,08$	$s4=110 \times 10^8$	$n_{o4}=27000$
275	$E5=1,27$	$s5=115 \times 10^9$	$n_{o5}=24000$
320	$E6=1,37$	$s6=108 \times 10^9$	$n_{o6}=19000$

Usando cinética de segunda ordem:

Figura 4.18: Ajuste dos picos TL na zirconita I, usando cinética de segunda ordem.

Tabela 4.6: Valores de E , s , n_o calculados pelo ajuste, usando cinética de segunda ordem.

$T_p(^{\circ}C)$	$E(eV)$	$s(s^{-1})$	# de elétrons inicial
135	$E1=1,18$	$s1=1,18 \times 10^{14}$	no1=1179000
170	$E2=1,26$	$s2=9,2 \times 10^{13}$	no2=280000
205	$E3=1,34$	$s3=5,3 \times 10^{13}$	no3=330000
245	$E4=1,34$	$s4=3,9 \times 10^{12}$	no4=320000
285	$E5=1,39$	$s5=1,0 \times 10^{12}$	no5=230000
325	$E6=1,46$	$s6=3,5 \times 10^{11}$	no6=130000
360	$E7=1,47$	$s7=7,2 \times 10^{10}$	no7=145000

Método de subida inicial.

Foi usado também o método de subida inicial como tentativa de determinar os valores de Energia dos picos TL.

Figura 4.19: *Energias de ativação da zirconita tipo I.*

Este método consiste em fazer a leitura TL da amostra até uma determinada temperatura T na qual a intensidade (I) é aproximadamente 10% da intensidade máxima (I_m) do pico TL, é registrada a curva TL, a amostra é esfriada, depois novamente, é feita a leitura TL da mesma amostra até uma nova temperatura $T + \Delta T$ no qual I é 10% de I_m e assim sucessivamente. Posteriormente é feita a representação gráfica do $\ln(I(T))$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) com a qual determinamos energia de ativação dos picos TL.

Figura 4.20: *Energias de ativação da zirconita tipo II.*

Tabela 4.7: *Valores das energias de ativação (E) usando o método de subida inicial. Ambas amostras de zirconita foram usadas.*

	Picos TL (°C)	~140	~200	~230	~270	~330
Zirconita I	Energias (eV)	1,01	1,06	1,09	1,29	1,49
Zirconita II	Energias (eV)	1,04	1,09	1,15	1,33	1,49

Nas figuras 4.19 e 4.20 observam-se linhas quase contínuas, porém, podemos observar concentrações de pontos em torno das linhas tracejadas em forma de escadas os quais são as energias dos picos TL. Os valores de energia obtidos, usando o método de subida inicial, são mostrados na tabela 4.7.

Espectro de emissão TL da zirconita tipo I.

Na Fig. 4.21 e 4.22 têm-se os gráficos da intensidade TL, tri-dimensionais, em função da temperatura e comprimento de onda. Os resultados mostraram a presença de duas bandas de emissão estreitas em 480nm e 580nm. Estas bandas já haviam sido observadas por Kirsh e Townsend [50]. A leitora usada foi a montada no laboratório, cada curva TL monocromática foi feita ajustando o comprimento de onda no monocromador e com uma taxa de aquecimento de $5,3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. Os detalhes da leitora foram já apresentados no Cap. 3. Ambas as amostras apresentaram os mesmos centros de recombinação.

Figura 4.21: *Espectro TL da zirconita tipo I.*

Amostra de zirconita tipo II
TT 600+50kGy

Figura 4.22: *Espectro TL da zirconita tipo II.*

Efeitos de tratamentos térmicos.

Na figura 4.23 observa-se as curvas TL para diferentes tratamentos térmicos antes da irradiação, a leitora usada neste caso foi a Daybreak. Foi observado um aumento da sensibilidade TL quando o tratamento térmico aumenta de 500°C até 900°C .

As amostras tratadas termicamente em 700°C e 800°C nos mostram a presença de um pico intermediário em 190°C , o qual não é observado quando as amostras são aquecidas a 600°C .

Figura 4.23: *Curva TL com diferentes tratamentos térmicos.*

4.4 Medidas experimentais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

4.4.1 EPR da amostra Natural

Na Fig. 4.24. vemos o espectro de EPR da amostra de zirconita I preparada da mesma forma que para as medidas de termoluminescência, tendo sido usado pó natural sem tratamento térmico e irradiação. Na figura 4.25(a e b) observamos os espectros EPR das duas amostras (zircão I e II), ambas medidas foram feitas usando uma potência de 4mW. Os espectros EPR das amostras de zirconita II e I apresentaram o mesmo sinal de Fe^{3+} em $g=4,3$, porém, o sinal na parte central em $g= 2.000$ apresenta alguma diferença como se pode ver nas Figs. 4.25a.e 4.25b.

Figura 4.24: *Espectro EPR da zirconita I (500 até 5500 Gauss).*

4.4.2 Resposta do sinal EPR ($g \sim 2,000$) com a potência.

Na Fig. 4.26 observa-se o comportamento do sinal EPR de $g \sim 2,000$ com a potência. Na Fig. 4.26a de uma amostra de zircão I, tratada termicamente e, posteriormente, irradiada com uma dose de 1kGy, a curva superior foi obtida usando o detector em fase e a inferior com o detector 90° fora de fase. A curva da Fig. 4.26b foi obtida com uma amostra tratada termicamente e posteriormente irradiada com 250 Gy. Nesta medida só foi usado o detector em fase.

Figura 4.25: Espectro EPR da amostra de zirconita na forma natural. (a) tipo I e (b) tipo II.

Figura 4.26: Comportamento do sinal EPR em função da potência da microonda: a) doses 1 kGy, usando o detetor em fase e 90° fora de fase b) doses 250 Gy com o detetor usado em fase.

4.4.3 Características da amostra natural da zirconita I em pó com a potência e os pré-aquecimentos.

Na Fig. 4.27 observa-se o sinal central (de $g=2,000$) de EPR com duas potências, 4 e 40 mW, o sinal em $g=2,000$ é menor para 4mW de potência do que para 40mW. Por outro lado, o sinal de g entre 2,005 e 2,01 tem um comportamento inverso, indicando que o centro de $g=2,000$ é diferente daquele responsável pelo sinal entre $g=2,005$ e 2,01.

Figura 4.27: EPR da zirconita em pó na sua forma natural, mudando com a potência.

Figura 4.28: EPR da zirconita I, da amostra natural pré-aquecida por 15 min a 500°C , com diferentes potências.

Na Fig. 4.28 observa-se três espectros EPR da amostra de zirconita I pré-aquecida em 500°C durante uma hora e registrados com a potências de 4, 40, e 63mW. O sinal central diminui bastante, mas, ainda é observável na potência de 63 mW. Os sinais laterais a $g=2,000$

têm um comportamento já observado na Fig. 4.27.

Figura 4.29: *Intensidade do sinal EPR (2,000) com os pré-aquecimentos térmicos.*

Na Fig. 4.29, pode ser visto como o sinal de EPR (sinal central) se comporta com os pré-aquecimentos térmicos. A estabilidade do sinal central diminui consideravelmente depois de 300°C para qualquer potência de microonda. Estas leituras da Fig. 4.29 foram feitas usando duas potências de microondas de 4 e 40 mW.

4.4.4 Efeitos dos diferentes tratamentos térmicos nas leituras de EPR.

Da mesma forma que foram estudados os efeitos dos tratamentos térmicos em termoluminescência, Fig. 4.23, agora esses estudos são repetidos para EPR. Na Fig. 4.30, têm-se espectros EPR da amostra de zirconita I, tratada termicamente em diferentes temperaturas durante uma hora e, posteriormente, irradiada com dose- γ de 1 KGy. Na Fig. 4.31 mostra-se como se comporta o sinal central em $g=2,000$ quando o tratamento térmico vai de 500°C até 900°C. Observa-se que o sinal em $g=2,000$ tem sua máxima intensidade em 800°C. Ao observar a Fig 4.30 vemos também um sinal largo que vai desde 2500 até 4000 Gauss, este sinal é observado nos espectros do zircão tratados termicamente em 500, 600 e 650°C

Figura 4.30: Espectros EPR da zirconita I para diferentes tratamentos térmicos zirconita I e irradiado com dose- γ de 1kGy.

4.4.5 Crescimento dos sinais EPR com a irradiação γ .

O sinal de Fe^{3+} não cresce com a dose da radiação, mas, o sinal de $g=2,000$ sim, por isso, analisaremos com maior detalhe esse sinal. Na Fig. 4.32 tem-se o sinal de EPR para uma potência de 40mW, usando o detector em fase, uma modulação de campo de 1 Gauss e 4 scans. Neste espectro observamos os sinais EPR em $g=2,004$, $g=2,000$, $g=1,994$, $g=1,991$ e $g=1,953$. Uma maneira de ver a relação entre esses sinais consiste em analisar seu crescimento como a dose de radiação- γ .

A Fig. 4.33 mostra que o sinal em $g=2,004$, $g=2,000$ e $g=1,991$ e 1.953 não pertencem ao mesmo centro pois, suas intensidades crescem de diferente forma.

Figura 4.31: Crescimento dos sinais EPR de $g=2,000$ com diferentes tratamentos térmicos e posterior irradiação de 1KGy.

Figura 4.32: Espectro EPR da zirconita I com uma potência de 40 mW, em fase, irradiada com dose- γ de 1500 Gy.

Figura 4.33: Crescimento dos sinais EPR com as doses- γ ; 40mW de potência e o detector em fase.

A figura 4.34 mostra o espectro EPR obtido usando os mesmos parâmetros e a mesma amostra, porém, medido, fora de fase. O sinal em $g=2,000$ é muito maior em comparação com os dois sinais laterais em $g=2,004$ e $g=1,994$. O sinal em $g=2,953$ quase não é observável. Na Fig 4.35 observa-se o crescimento do sinal de $g=2,000$ com doses- γ adicional.

Figura 4.34: Espectro EPR de zirconita I com uma potência de 40mW, fora de fase.

Figura 4.35: Crescimento do sinal EPR em $g \sim 2,000$ com a dose γ .

A Fig. 4.36 mostra o espectro de EPR da amostra de zirconita I, obtida com a potência de microondas de 8 mW, o número de scans reduzido a 1 e o detetor em fase.

Figura 4.36: Espectro EPR da zirconita I com uma potencia de 8mW, em fase.

Na Fig. 4.37 observa-se o crescimento dos sinais EPR com as doses adicionais, usando os parâmetros mencionados na Fig. 4.33.

Figura 4.37: Crescimento dos sinais EPR com as doses γ .

4.4.6 Leituras EPR em baixa Temperatura (77K)

Com a finalidade de diminuir o efeito de vibração da rede foram feitas medidas de EPR em baixa temperatura (77K). Para estas medidas foi usado um recipiente contendo nitrogênio líquido, a potência das microondas de 2 mW, o detector em fase. A amostra usada é zirconita I. Na Fig. 4.38 vêem-se os mesmos sinais já observados à temperatura ambiente com uma pequena diferença no valor de g .

Figura 4.38: *Espectro de EPR da zirconita I a 77K (a) espectro completo (b) região central.*

4.4.7 EPR do monocristal de zirconita I na sua forma natural

Para estas medidas foi usada uma amostra de zirconita I na forma de lâmina, a qual foi orientada pelo método de Laue, Fig. 4.39. A perpendicular à face do plano da lâmina é exatamente o eixo cristalino b e as direções A e A' são os eixos cristalinos a e c ou c e a .

Essa imagem nos diz que efetivamente a lâmina é monocristalina, mas, pela proximidade nos valores dos parâmetros de rede a e c , torna-se difícil diferenciar os eixos cristalinos a e c , motivo pelo qual os três eixos são chamados b , A' e A .

Uma outra medida de difração de raios x da lâmina foi feita como se tratasse de uma amostra em pó (mesma metodologia), foi observada a família de planos $(0.k.0)$, confirmando,

que o eixo perpendicular à lâmina é efetivamente o eixo b .

A Fig 4.40 mostra as diferentes orientações do cristal em relação ao campo magnético $\vec{H}$, nas quais as medidas EPR foram efetuadas.

A Fig. 4.41 mostra a variação dos espectros quando pasa da posição em que a direção A é paralela a $\vec{H}$, até $b \parallel \vec{H}$ e na Fig. 4.42, de $A' \parallel \vec{H}$ até $b \parallel \vec{H}$.

Figura 4.39: *Imagem Laue da lâmina de zirconita orientada perpendicularmente na direção- b*

Figura 4.40: Esquema de montagem das rotações do cristal no equipamento de EPR.

4.4.8 Características da amostra de zirconita I em lâmina com a potência e pré-aquecimentos.

Foi usada a mesma lâmina orientada ao longo do eixo cristalino b , tratada termicamente a 600 °C durante uma hora para depois ser irradiada com 5 kGy na fonte gammacell. As leituras EPR foram feitas para diferentes posições da lâmina com respeito ao campo magnético $\mathbf{H}$. Na Fig.4.43 observa-se o sinal central que foi visto também na amostra em pó, foram observados outros sinais EPR em $g=2,006$, $2,0045$ e $2,0037$, com o campo magnético $\mathbf{H}$ paralelo ao eixo cristalino b e a potência de microondas de 4 mW.

Na Fig. 4.44 foram usados os mesmos parâmetros que na Fig. 4.43; a diferença está na potência de microondas que foi aumentada até 80 mW, ocasionando a saturação do sinal central ($g=2,000$), porém o aumento dos sinais observados em $g=2,007$ e $g=2,0036$ foi considerável.

Na Fig. 4.45 observam-se os sinais EPR da lâmina de zirconita I usando o campo magnético $\vec{H}$ perpendicular ao eixo cristalino b . O sinal em $g=2,000$ não se deslocou, mas, os outros sinais foram deslocadas aproximando-se a $g=2,000$ em relação à Fig. 4.44.

Figura 4.41: EPR do monocristal de zirconita I, mudando da posição $A \parallel H$ até $b \parallel H$.

Figura 4.42: EPR do monocristal de zirconita I, mudando da posição $A' \parallel \mathbf{H}$ até $b \parallel \mathbf{H}$.

Figura 4.43: *EPR da lâmina de zirconita I com 5kGy a 4mW.*

Figura 4.44: *EPR da lâmina de zirconita I com 5kGy a 80mW.*

4.4.9 Decaimento isócrono

Na Fig. 4.46 foram feitas as medidas de TL e EPR ($g=2,000$), partindo da amostra tratada termicamente a 600°C durante uma hora e posteriormente irradiada e após essa irradiação é

Figura 4.45: *EPR da lâmina de zirconita I com 5kGy com o campo magnético $H \perp b$.*

novamente aquecida nas temperaturas mostradas na mesma figura.

Observa-se uma forte correlação entre o sinal EPR e os picos TL conforme os picos TL estão sendo eliminados o sinal EPR em $g = 2,000$; também, vai decrescendo até quase desaparecer.

Figura 4.46: Decaimento dos sinais EPR e TL com os preaquecimentos.

4.5 Decaimento de TL e EPR por exposição UV.

O fóton UV tem suficiente energia para arrancar o elétron da armadilha, num cristal previamente irradiado. De fato, a energia E dos picos TL é menor que 2,5 eV; como um fóton UV de 254 nm tem energia de 4.88 eV, é capaz de provocar a saída do elétron de sua armadilha, que vai para a BC.

Na Fig. 4.47, vê-se a curva de decaimento dos picos TL conforme se irradia com luz UV a zirconita I. Essas curvas foram ajustadas com a expressão $Y = Y_o + A \exp(-x/t_1)$, onde A é intensidade TL para $t=0$, Y_o para $t \rightarrow \infty$ e t_1 é o tempo após o qual a intensidade inicial cai por um fator $1/e$; na Fig.4.48 observa-se também o decaimento dos picos TL para a zirconita II, previamente irradiadas com dose- γ constante para ambas amostras. Os valores das constantes obtidos pelo ajuste dessas curvas são mostrados na tabela 4.8.

Figura 4.47: Decaimento dos picos TL na amostra de zirconita do tipo I com a irradiação UV.

Figura 4.48: Decaimento dos picos TL na amostra de zirconita tipo II com a irradiação UV.

Na Fig 4.49 foi feita a medida do decaimento do sinal EPR com o tempo de exposição à luz UV. O comportamento observado para a zirconita I e zirconita II é bem diferente, o que implica que os sinais EPR das zirconita I e II são devido a diferentes tipos de defeitos, apesar de ambos os sinais serem do mesmo $g=2,000$.

Figura 4.49: Decaimento do sinal EPR na amostra de zirconita do tipo I e II com a irradiação UV.

Tabela 4.8: Tabela de Y_o , A e t_1 , para os diferentes picos na zirconita I e zirconita II.

Picos	ZI			ZII		
	Y_o	A	t_1	Y_o	A	t_1
$137^\circ C$	13(2)	94(4)	12(1)	29(8)	103(10)	27(7)
$165^\circ C$	-	-	-	29(9)	62(12)	26(12)
$210^\circ C$	5.8(0.9)	23(1)	17(2)	11(4)	24(4)	51(20)
$270^\circ C$	6(1)	14(1)	16(3)	8(4)	15(4)	69(41)

4.6 Resultados Experimentais de Absorção Óptica (AO) na zirconita I.

Para as medidas de Absorção Óptica foram usadas lâminas não orientadas, porém, as mesmas lâminas foram usadas em todas as medidas com a finalidade de padronizar as medidas de AO.

Para obter os espectros de AO da Fig. 4.50 foi usada uma amostra de zirconita natural tipo I em forma de lâmina; esta lâmina foi previamente irradiada com raios β durante um tempo de 420 min e posteriormente feita a leitura de absorção óptica.

Na amostra usada na forma de lâmina, existem partes na qual a cor da lâmina é mais

escura e partes nas quais é mais clara mesmo dentro de uma pequena área da lâmina. Na Figura 4.50, tem-se o espectro de absorção para a região escura e região clara.

Figura 4.50: *Espectro de AO da zirconita I irradiada com a fonte β .*

Na Fig. 4.51, o espectro da amostra de zirconita natural I foi obtido por reflectância, dividido em três regiões de comprimentos de onda: de 250-800nm, 800-1800nm, e 1800-2500 nm. Já na Fig. 4.56 observamos outro conjunto de medidas de AO por transmitância usando as mesmas amostras, porém, tratadas termicamente em 600°C durante uma hora e depois irradiadas com doses de 0, 1, 10, 50kGy (^{60}Co).

Das figuras 4.51 e 4.52 observam-se muitas bandas na região de infravermelho próximo algumas devido ao U e outras pela presença de H_2O na região visível, além de outras bandas que serão posteriormente discutidas. Todas as bandas não são afetadas pela irradiação gama (até 50kGy).

Figura 4.51: *Espectro de AO por reflectância da zirconita natural I. a) 300-800nm, b) 800-1800nm e c) 1800-2500nm.*

Figura 4.52: Espectro de AO por transmitância da zirconita I irradiada com a fonte γ . a) 300-800nm, b) 800-1800nm e c) 1800-2500nm.

4.7 Resultados experimentais de difração de raios X

Para a análise de difração de raios X foi usada amostra de zircão em forma de pó. Os difractogramas foram obtidos no Laboratório de Cristalografia da USP usando o difractômetro Rigaku RINT. Todas as medidas foram feitas entre 15 e 110 graus (em 2Θ), as leituras sendo feitas passo a passo com intervalos de 0.02 graus.

Para a análise dos difractogramas foi usado o refinamento pelo método de Rietveld. Como padrão foi usado o quartzo puro e usando o método de Lebai, foram refinados os parâmetros instrumentais. Posteriormente, foram feitos refinamentos de nossas amostras refinando primeiro o fundo, depois o fator de escala, os parâmetros da célula e no fim os parâmetros referentes ao perfil dos picos de difração (entre eles, L_x). O L_x é um parâmetro que tem a ver com a largura lorentziana que corresponde à fórmula de Sherrer e nos dá uma idéia do tamanho do cristalito junto com as microdeformações na rede cristalina. Foi necessária também uma correção devido à orientação preferencial. Os resultados são mostrados na tabela 4.9.

Tabela 4.9: *Valores obtidos no refinamento pelo método de Rietveld.*

amostras	a=b (Å)	V(Å ³)	L_x	d (gm/cm ³)
Natural sem TT	6,610(1)	214,3	9,20(1)	4,651
Natural+TT600/1h	6,607(1)	219,2	5,96(1)	4,651
Natural+TT1000/1h	6,607(1)	226,5	3,99(1)	4,655

Onde a=b são parâmetros de rede, V é volumen da celula, L_x está relacionado com a largura de lorentziana e d é a densidade.

Dos resultados podemos observar que os parâmetros da rede do cristal não sofrem mudanças significativas, porém, o valor de L_x diminui conforme aumentamos a temperatura do tratamento térmico.

O termo "tamanho de cristalito" é usado para definir o tamanho das pequenas regiões do material que dispersa os raios X de forma coerente. Estas regiões estão separadas por deformações no material, que podem ser deslocamentos, defeitos pontuais ou simplesmente a fronteira dos grãos do pó do mesmo A diminuição deste parâmetro (L_x) nos indica um aumento

no tamanho do cristalito, que pode significar uma menor densidade de defeitos ou melhor arranjo de nossa rede cristalina provocando um leve aumento na densidade do cristal.

Figura 4.53: Refinamento pelo método de Rietveld dos difractogramas de raios X da amostra de zircão a) amostras natural, b) amostra natural tratada termicamente em 600°C por uma hora e c) amostra natural tratada termicamente em 1000°C por uma hora.

Capítulo 5

Discussões

5.1 Resultados de Termoluminescência

Iaconi e Caruba [48] trabalharam com amostras de zirconita sintetizada no laboratório colocando algumas terras raras, entre elas Dy, Tb, Gd, Eu, e Sm. Para a zirconita dopada com quantidades de Dy inferiores a 500ppm, observou-se que o pico mais intenso está em -105°C . Além deste pico TL, foram achados outros em -175 , -73 , -33 e 72°C , com emissões em 480, 580 e 662 nm para amostra irradiada a 77K. As leituras TL nesta experiência foram feitas de -223 até 227°C em ambiente controlado. Uma outra amostra de zircão foi dopada com Tb e apresentou picos TL em -173 , -105 , -73 e 2°C em baixas temperaturas e 67, 227 e 352°C em altas temperaturas (medidas feitas à temperatura ambiente), com bandas em 375, 416, 488, 545, 585 e 615 nm. Nas nossas amostras de zirconita tipo I e II foram observadas bandas de emissão de luz somente em 480 e 580 nm para os picos em altas temperaturas (145°C sendo o mais proeminente) a banda em 662nm não foi observada devido à baixa sensibilidade da leitora de espectro TL (G01), Fig. 4.21 e 4.22. A análise realizada usando o espectrômetro de massa (ICP-MS), com a técnica de dissolução química, revelou a presença de terras raras, com 926 ppm de Er, 232 ppm de Dy, 131 ppm de Tb e 133 ppm de Sm além de quase 10000 $\mu\text{g/g(ppm)}$ de Hf. Apesar de existirem grandes quantidades de Hf, Hg e Er, não encontramos seus efeitos na TL, mas somente de Dy e Tb. A fluorescência de raios X tem revelado, por outro lado, concentrações consideráveis de Ce (acima de 18000ppm), Nd (acima de 500ppm),

mol% elevado de Na_2O , K_2O , TiO_2 e Fe_2O_3 .

Durrani e Amin [49] estudaram o zircão natural proveniente do México e observaram três picos TL em 140, 215 e 300 °C com energias de ativação (E) iguais a 1,1, 1,35 e 1,4 eV, e valores de fator de frequência (s) de 1×10^{13} , 1×10^{14} e $4 \times 10^{12} s^{-1}$, enquanto na nossa amostra foi observado a presença de quatro picos TL em 140, 215, 270 e 350 °C, respectivamente (figura 4.5). Na figura 5.1 observa-se duas curvas TL, a curva (a) sendo aquela obtida com nossa amostra de zirconita, em nosso laboratório e, a curva (b) obtida a partir dos valores de E e s encontrados por Durrani e Amin [49] e, usando a equação de cinética de primeira ordem (Fig. 5.1(1)) e segunda ordem (Fig. 5.1(2)). Pode-se observar que a curva teórica não reproduz a curva experimental (Fig. 5.1 curva a), embora a cinética de segunda ordem seja melhor.

As figuras 4.7, 4.9 e 4.11 mostram que o crescimento dos picos TL do zircão é sublinear. Outros trabalhos já foram realizados neste laboratório com cristais de silicatos, mostrando que a maior parte dos silicatos tem um comportamento linear e/ou sublinear com a dose de radiação. Este fato gera uma polêmica, uma vez que, os mecanismos teóricos de Mische e McKeever [68] e de Sunta et al. [69, 70] prevêm um comportamento supralinear para a maioria de cristais iônicos que não sejam de silicatos.

O mecanismo teórico de Mische e McKeever [68] sugere a existência de centros de recombinação luminescentes CRL e centros de recombinação não luminescentes CRNL. Quando os CRL interagem com as armadilhas de elétron, durante a leitura TL, tem-se a linearidade e quando os CRNL competem com os centros CRL observa-se a supralinearidade. Sunta et al. [69, 70] desenvolveram outro modelo (Sistema de armadilhas interativas - SAI), no qual, além de existirem as armadilhas de elétrons que interagem com os CRL produzindo-se a linearidade, admite-se a existência de um grupo de armadilhas termicamente desconectadas ou armadilhas profundas, que também podem capturar elétrons, porém, sem emitir a luz TL, competindo com as armadilhas TL. Esta competição dá origem à supralinearidade. A questão

Figura 5.1: (a) Curva TL de nossa amostra de zircão (b) curva TL calculada a partir dos valores de E e s achados por Amin e Durrani [49] usando a equação de cinética de primeira ordem (RW) figura [1] e a de segunda ordem (GG) figura [2].

é: porque, sistematicamente, não se observa a supralinearidade nos silicatos? Não foi, ainda, encontrada uma explicação.

Durrani e Amin [49] também estudaram a TL da zirconita e observaram a emissão de luz no comprimento de onda de 480 nm e 600 nm, porém, sem definir qual é o defeito responsável

por estas emissões. Eles analisaram, também, os efeitos dos tratamentos térmicos na TL da zirconita, e observaram que a máxima sensibilidade TL se obtém para o tratamento térmico em 800 °C por uma hora. No presente trabalho foi observado que a sensibilidade TL do zircão aumenta com a temperatura do tratamento térmico, pelo menos, até chegar a 900 °C (Fig. 4.23)¹. O fenômeno foi explicado por Amin[49] da seguinte forma: as amostras de zirconita geralmente contêm quantidades enormes de elementos radioativos, como o urânio e tório, que irradiam internamente o cristal produzindo diferentes danos na estrutura. Com o tratamento térmico em altas temperaturas esses danos são eliminados no cristal e a sensibilidade TL aumenta. As análises de impurezas realizadas pelo método de fluorescência de raios X mostraram na zirconita grande quantidade de urânio e tório, daí a hipótese deles. Uma análise de difração de raios X foi feita com ajuda do método de Rietveld e foi observado que não existem mudanças nas dimensões da célula unitária, de forma sistemática, porém, o parâmetro Lx diminui significativamente, (O parâmetro Lx nos dá uma idéia sobre o re-ordenamento da estrutura). A explicação de Amin e Durrani não é convincente, pois tratamentos térmicos entre 700°C e 1000°C em vários outros silicatos investigados no nosso laboratório, produziram, também um aumento na sensibilidade TL, apesar deles não conterem urânio e tório não mais de uma dezena de ppm.

Sabe-se também por outro lado que a concentração de vacâncias, produzidas termodinamicamente nos cristais, cresce com o fator $\exp(-\frac{W}{k_B T})$, onde W é a energia necessária para criar uma vacância e k_B é a constante de Boltzman. Isto foi mostrado, pela primeira vez, por Mott e Gurney [76].

Espera-se que a formação de tantas vacâncias introduza uma mudança no cristal que, ao invés de prejudicar, beneficia a emissão TL.

Outro comportamento analisado na zirconita foi o decaimento dos picos TL com a irradiação UV (Fig. 4.47 e 4.48). Observa-se que todos os picos decaem rapidamente, em cerca

¹Esse efeito da temperatura tem sido observado em vários cristais de silicatos estudados em nosso laboratório, e não encontrados em outros cristais como de haletos, sulfatos, carbonatos, etc.

de 35 a 40 minutos. Enquanto os picos de 210°C e 270°C (possivelmente o de 340°C também) decaem a zero, o pico de baixa temperatura deixa resíduo, como acontece com o quartzo e outros silicatos. Esse fato tem importância nas datações se os zircões são usados.

O zircão exposto à luz solar, que tem componentes UV, por mais de 40 minutos, perde TL previamente induzida. Então, a partir do momento em que o zircão é exposto à luz do sol, começa o zero do relógio de datação, se a partir de então ele passa a receber radiação natural, desde que depois esteja protegido de qualquer luz UV. Em particular, esse decaimento por luz UV pode ser usado na técnica de luminescência ópticamente estimulada, que não será discutida aqui.

Turgay et al. [51] fizeram medidas exaustivas dos espectros de emissão TL de zircão dopado com terras raras. Na figura 5.2 foram reproduzidos os espectros do Sm, Dy e Er. As intensidades de Luz TL de zircão dopado com Dy é quase duas vezes a do Sm e 30 vezes a de Er. Por isso, apesar do zircão aqui estudado conter 926ppm de Er, seu espectro TL não foi possível ser detectado por ser muito fraco.

Kirsh e Townsend [50], estudaram os efeitos da radiação X em zircão natural de cor verde e seus resultados indicam que os elétrons livres produzidos pela irradiação são capturados por Dy^{3+} que aparentemente substitui ao Zr na rede e emite luz de comprimento de onda de 480 e 580 nm. Na nossa amostra, no espectro TL tridimensional das Figs. 4.21 e 4.2 pode-se observar as emissões em 480 e 580 nm.

Kirsh e Townsend [50] fizeram também a estimativa dos parâmetros cinéticos das curvas TL, usando o método de subida inicial e de melhor ajuste. Para subida inicial usaram os valores de E e s obtidos pelo método de melhor ajuste. Do mesmo modo, fizemos também o melhor ajuste do espectro de nossa amostra de zirconita. Os resultados podem ser observados na tabela 4.5 e 4.6. Os outros métodos usados deram resultados não concordantes. De fato, a determinação dos valores de E e s ainda enfrenta muitos problemas, fato esse encontrado por outros autores, também. Quando se trata de amostras com uma forte superposição dos

Figura 5.2: Espectros TL do zircão dopado com terras raras, [51].

picos TL, como acontece em nosso caso, essa determinação torna-se mais difícil.

Existem dois possíveis mecanismos TL, o primeiro concordante com Kirsh e Townsend [50]. Nós acreditamos que se este mecanismo acontece, o elétron é liberado do grupo SiO_4^{4-} , porém, o sinal EPR do SiO_4^{3-} não foi observado claramente devido à sua anisotropia:

Durante a irradiação

Durante o aquecimento

Sabe-se [77] que o Dy apresenta transições em 480 e 580 nm como foi observado no espectro TL, as outras transições mostradas na figura 5.3 não foram observadas devido a serem fracas e também ao fato de algumas bandas estarem fora da região sensível da leitora de espectro TL. (Ver secção 3.3.2).

Figura 5.3: Diagrama de níveis de energia do Dy^{3+} [77].

O outro mecanismo foi proposto por Turkin et al. [55], segundo os quais os principais

centros luminescentes são o Dy, Tb e Bgr (background center) que são capazes de capturar buracos no momento da irradiação. No nosso trabalho observamos que existe uma correlação entre os picos TL e o sinal EPR em $g=2,000$ como pode ser observado na figura 4.46.

Laruhin et al. [10] estudaram algumas propriedades EPR do zircão, entre elas o comportamento do Dy e Tb no processo de irradiação e aquecimento. Estas medidas foram feitas à temperatura de 4K. Observando que o Dy^{3+} está presente na amostra natural logo quando a amostra é irradiada, o sinal EPR do Dy^{3+} quase desaparece e posteriormente com o aquecimento em $300^\circ C$ ele volta. Também foram feitas as medidas do centro EPR do Tb^{4+} o qual antes da irradiação está presente em pequena quantidade (intensidade menor do sinal). Depois da irradiação, o sinal de Dy^{4+} aumenta, o que quer dizer que quantidade de Dy^{4+} aumentou. Com um aquecimento de $150^\circ C$ ele não diminui, porém, quando é aquecido acima de $450^\circ C$ decai rapidamente até desaparecer. (Fig. 5.4). Além do estudo feito com Dy e Tb eles também observaram a presença de centros de EPR intrínsecos do tipo SiO_4^{5-} , SiO_2^{3-} à temperatura ambiente.

Os dados obtidos por Turkin, Laruhin e os nossos dados correlacionando EPR e TL Fig. 4.50, sugerem que um possível mecanismo TL poderia ser:

No quartzo e em muitos outros cristais de silicatos foi observado o fato de que o íon Al^{3+} substitui o íon Si^{4+} no tetraedro (SiO_4). O desequilíbrio de carga é, então, compensado por íons alcalinos (Na ou K) dando o (AlO_4/M^+) . Com a irradiação, M^+ é removido na forma de M^o , deixando (AlO_4/b) (b sendo um buraco) que recebe o nome de centro de alumínio. Durante o aquecimento para a leitura TL, é possível que o buraco desse centro é liberado e

se recombine com M^o emitindo luz TL. O M^+ resultante é de novo capturado para formar o centro (AlO_4/m^+) .

Os centros SiO_4^{3-} e SiO_4^{5-} e outros foram observados no presente trabalho e serão posteriormente mencionados com maiores detalhes.

Figura 5.4: Espectro EPR do (a) Dy e (b) Tb no zircão natural, posteriormente submetidos a irradiação e pré-aquecimentos. Laruhin et. al. [10].

Uma comparação dos diferentes métodos para determinar as energias de ativação foi feita; na tabela 5.1 mostramos um resumo dos resultados obtidos.

Como se observou, o método de subida inicial e o método de ajuste da curva experimental apresentam valores similares das energias de ativação (E) e sugerem a presença de maior quantidade de picos TL na nossa amostra. No entanto, os métodos de várias taxas de aquecimento e formas de pico apresentam valores discordantes. Provavelmente, estes dois últimos métodos sejam inadequados no nosso caso por ter a nossa amostra uma forte superposição dos picos TL.

Tabela 5.1: *Comparação dos valores de E pelos diferentes métodos para determinação das energias de ativação dos picos TL.*

picos TL	Várias taxas de aquecimento	Forma do pico
140°C	1,31 eV	0,815 eV
215°C	1,5 eV	1,6 eV

Picos	Subida Inicial	Picos	Ajuste	Picos	Ajuste
			cinética de 1ra ordem		cinética de 2da ordem
140°C	1,01 eV	135°C	0,79 eV	135°C	1,18eV
200°C	1,06 eV	160°C	0,82 eV	170°C	1,26eV
230°C	1,09 eV	200°C	0,91 eV	205°C	1,34eV
270°C	1,29 eV	235°C	1,08 eV	245°C	1,39eV
330°C	1,49 eV	275°C	1,27 eV	285°C	1,46eV
		320°C	1,37 eV	325 °C	1,47eV

5.2 Resultados de Ressonância Paramagnética Eletrônica

5.2.1 Amostras Naturais de zirconita tipo I e II

Os espectros EPR deste trabalho foram obtidos na sua maioria à temperatura ambiente, com exceção do espectro da Fig. 4.38 feito a 77 K; no entanto, observou-se o mesmo espectro observado à temperatura ambiente. As medidas foram feitas em amostras de zirconita policristalina e também em uma lâmina orientada de forma que o vetor perpendicular ao plano da lâmina esteja na direção do eixo cristalino b, como já foi mencionado na seção 4.4.7. Os resultados serão, em seguida, discutidos.

Solntsev e Shcherbakova [41] estudaram os sinais EPR do centro devido ao Zr, além daquele devido ao SiO_4^{3-} . Todas as irradiações foram feitas a 77 K. Solntsev et al. [40] consideraram os centros de radicais SiO_2^- , SiO_3^{3-} e SiO_4^{5-} .

Para o reconhecimento dos sinais observados no nosso trabalho, foram extraídos os valores g e A (tabela 5.2), dos trabalhos [41, 40], com a finalidade de reproduzir os radicais EPR, usando o software SIMFONIA. A figura 5.5 mostra a interação hiperfina (hfs) devido aos centros EPR e o isótopo ^{29}Si (com abundância de 4.67% e spin 1/2). Foi feita outra simulação na qual não é considerada a interação com o ^{29}Si , cujos resultados são comparados com o espectro natural encontrado em nossa amostra cristalina (ver Fig. 5.6). Na Fig. 5.6 observa-

se que o sinal que mais se aproxima do sinal em nossa amostra é o centro SiO_4^{5-} , porém, podemos observar também que o sinal do SiO_2^- está presente, mas, em pequena quantidade. Observando a figura 4.25 (com potência de 40mW) tanto na amostra do tipo I como II, o sinal central devido ao SiO_4^{5-} é observado, além, de dois sinais com valores de $g=1,952$ e $g=2,063$. Se comparamos com a figura 5.5 pode-se observar que estes sinais são parecidas ao hfs do centro SiO_3^{3-} interagindo com o isótopo ^{29}Si .

Tabela 5.2: *Parâmetros dos espectros EPR dos radicais SiO_2^- , SiO_3^{3-} , SiO_4^{5-} e SiO_4^{3-} em zirconita (Solntsev et al. [40].)*

SiO_2^-	$g_{zz} = 1,9920$ $g_{yy} = 1,9960$ $g_{xx} = 2,005$	$A_{zz} = 202G$ $A_{yy} = 168G$ $A_{xx} = 161G$
SiO_3^{3-}	$g_{zz} = 2,0004$ $g_{yy} = 1,9993$ $g_{xx} = 2,0048$	$A_{zz} = 218G$ $A_{yy} = 168G$ $A_{xx} = 168G$
SiO_4^{5-}	$g_{zz} = 2,0020$ $g_{yy} = 2,0007$ $g_{xx} = 2,0007$	$A_{zz} = 457G$ $A_{yy} < 427G$ $A_{xx} < 427G$
SiO_4^{3-}	$g_{zz} = 2,062$ $g_{yy} = 2,004$ $g_{xx} = 2,003$	$Ac = 19 \times 10^{-4} cm^{-1}$

Figura 5.5: Simulação (usando o programa Simfonia e os dados obtidos por Solntsev et al. [40]) do hfs devido à presença do ^{29}Si nos centros do tipo SiO_4^x na zirconita, onde $x=3-, 1-$ e $5-$

Laruhin et al. [10] estudaram os centros EPR da zirconita em amostra natural. Neste mesmo trabalho eles descrevem o comportamento do sinal EPR destes centros com a variação angular notando que o sinal SiO_4^{5-} tem um comportamento isotrópico (o valor de g é o mesmo para qualquer orientação do monocristal), motivo pelo qual facilmente pode ser observado. Estudaram, também, os efeitos da irradiação. Este trabalho confirma a nossa hipótese do que o sinal observado em $g=2,000$ é efetivamente o centro SiO_4^{5-} .

Figura 5.6: Simulação dos centros EPR para comparação com o espectro EPR obtido com nossa amostra de zirconita I (potência $4mW$), sem considerar a presença do isótopo ^{29}Si .

5.2.2 Comportamento dos sinais EPR com a potência de microondas e os tratamentos térmicos após a irradiação

As Figs. 4.26a e 4.26b mostram o comportamento do sinal central em $g=2,000$ com a mudança da potência de microondas (desde ~ 0 até $80mW$). Esta experiência foi feita com o detector em fase e fora de fase. Isto influencia os tempos de relaxação T_1 e T_2 . A altura do sinal central SiO_4^{5-} é máxima para uma potência de microondas de $\sim 8mW$, com o detector em fase, posteriormente ele decai lentamente, mas quando trabalhamos fora de fase, o sinal central cresce até $\sim 8mW$ e posteriormente decai muito mais lentamente que no caso anterior (em fase) isto é devido aos diferentes tempos de relaxação para cada sistema. Na figura 4.27 observa-se que o sinal central é maior quando é usado $4mW$, enquanto ele diminui com uma

potência de 40mW e os sinais laterais a $g=2,000$ aumentam. Já na figura 4.28 observamos que ao tratar termicamente o zircão a $500^{\circ}C$ durante 15 minutos o sinal central quase desaparece restando praticamente os sinais laterais que continuam crescendo com o aumento da potência das microondas.

O estudo do sinal EPR de SiO_4^{5-} com os aquecimentos depois da irradiação, foi feito para T entre a temperatura ambiente e $500^{\circ}C$ (Fig. 4.29), observando que este sinal é estável até $300^{\circ}C$ e posteriormente decai. Outra propriedade estudada aqui é como o sinal EPR (SiO_4^{5-}) se comporta com tratamento térmico (Fig. 4.30 e 4.31). O sinal de Fe^{3+} não é afetado, no entanto, o sinal de SiO_4^{5-} apresenta a máxima sensibilidade com o tratamento em $800^{\circ}C$ como se vê na Fig. 4.31. O aumento de sensibilidade também foi observado na TL do zircão.

Nas figuras 4.33 e 4.37 observa-se como os sinais EPR do zircão crescem com as doses. O sinal que tem maior crescimento com a dose gama é o SiO_4^{5-} ; este sinal cresce até 3000 Gy sem ainda entrar em saturação. Os sinais de $g=1,991$ e $1,953$ não sofrem alteração com a dose de radiação.

5.2.3 Comportamento dos espectros EPR na amostra monocristalina (lâmina)

Laruhin et al. [10] estudaram o zircão natural cortado na forma de lâminas orientadas. Nesse trabalho a orientação do monocristal foi realizada usando o sinal EPR do Gd que comumente é observado no cristal do zircão, porém, nossa amostra não apresenta este tipo de impureza (Fig. 4.4). A orientação do cristal usando o microscópio polarizado também não foi possível por se tratar de uma amostra escura, por isso foram feitas muitas imagens de Laue até obter um eixo cristalino paralelo ao feixe de raios X. O eixo cristalino encontrado foi o eixo b e pela proximidade dos valores dos eixos a e c não foi possível a distinção destes.

As figuras 4.41 e 4.42 mostram o comportamento dos sinais EPR com a variação angular do monocristal em relação ao campo magnético H. Nestas figuras foi observado que o sinal (SiO_4^{5-}) é pequeno quando comparado com outros sinais; isto é devido ao fato de que este material não foi submetido à irradiação e se mantém em uma posição constante de $g=2,000$,

como foi observado no trabalho de Laruhin et al. [10]. Nestas figuras pode-se observar também que existem muitos outros sinais EPR (do tipo SiO_m^n), os quais variam de posição conforme mudamos a orientação do cristal no que diz respeito ao campo magnético H (ver Fig. 5.7 e 5.8) o que nos indica serem estes defeitos anisotrópicos. Outra característica observada é que existe diminuição na intensidade dos sinais EPR ao girar a amostra; este fato é devido ao formato da amostra ser uma lâmina, pelo que o número de linhas de campo magnético H que atravessa a amostra vai depender da área da secção transversal da lâmina em relação ao campo H . A complexidade e a superposição das linhas EPR no nosso monocristal nos permitiu a identificação de alguns sinais, como é o caso do sinal SiO_2^- , SiO_4^{5-} que também foram observados no espectro EPR de amostra em pó (Fig. 5.6). O sinal SiO_2^- é observado claramente no espectro do monocristal e observa-se também como muda a posição de g , desde g_y (1,996) até g_z (1,992) (Fig. 5.8). Outros sinais podem ser observados, porém, não com tanto detalhe.

Nas figuras 4.43 e 4.44, tem-se os espectros EPR da amostras tratadas termicamente, com o eixo b paralelo ao campo magnético H , submetidas à irradiação de 5 kGy e para duas potências de 4 e 40 mW. Observa-se o mesmo comportamento que o espectro EPR em pó com o sinal central sendo maior para 4 mW, no entanto, na leitura feita a 40 mW os sinais laterais a $g = 2,000$, têm intensidades maiores em relação do sinal central ($g=2,000$). Já na figura 4.45 vê-se o espectro EPR com o eixo cristalino b perpendicular ao campo magnético H . Comparando as figuras 4.43 e 4.45, confirmamos que o sinal (SiO_4^{5-}) é isotrópico com relação à variação angular.

Figura 5.7: Região central do EPR do monocristal de zirconita I (fig. 4.41), indexando os possíveis centros EPR.

Figura 5.8: Região central do EPR do monocristal de zirconita I (fig. 4.42), indexando os possíveis centros EPR.

5.3 Resultados de Absorção Óptica

Nossos resultados de AO não apresentaram relação entre as bandas de absorção e os centros TL e EPR. O espectro de AO mostra a presença de duas bandas na região do visível e muitas outras na região do infravermelho próximo (1000 - 2500nm). Essas bandas serão discutidas a seguir:

Vance e Mackey [57] observaram o espectro de U^{5+} em amostras de zircão crescidas no laboratório e dopados com UO_2 e, também, com UO_2 , Al_2O_3 e Y_2O_3 . A amostra dopada só com urânio apresentou bandas de U^{5+} em 9026 e $6700cm^{-1}$ e, as amostras com UO_2 , Al_2O_3 e Y_2O_3 apresentaram bandas em $6622cm^{-1}$ se o elemento compensador for Al^{3+} e em $6652cm^{-1}$ se for o Y^{3+} . Zhang et al. [78] obtiveram o espectro de infravermelho (1200-11000 cm^{-1}) da amostra de zircão natural e, também, as bandas de U^{5+} . Eles estudaram o comportamento de como o zircão, fortemente metamictizado, é recristalizado em base aos tratamentos térmicos entre 800-1800K. Enquanto a amostra está-se recristalizando, as bandas de U^{5+} e outras de (Si-O) aparecem. No nosso trabalho, no qual foram feitas as medidas de AO à temperatura ambiente, Fig. 4.51 e 4.52, também, foram observadas as bandas de urânio em 1110nm ($9009cm^{-1}$) e 1503nm ($6652cm^{-1}$). Segundo Vance e Mackey [57], a banda observada nos nossos espectros em 1503 nm é devido ao U^{5+} , compensado por um Y^{3+} , o que está em concordância com nossos resultados de fluorescência de raios X, Fig. 4.2, onde foram detectados 4000ppm de Y aproximadamente. Geralmente o U^{5+} ocupa o lugar de Zr^{4+} (simetria D_{2d}) na rede do zircão. A partir do trabalho de Zhang et al. [78]. e do difractograma (figura 4.1) podemos afirmar que a nossa amostra apresenta um leve efeito da metamictização (processo de danificação pelo decaimento de elementos radioativos como U e Th).

Na Fig. 4.52 mostram-se os espectros de AO da amostra de zircão tratada termicamente ($600^{\circ}C$ durante uma hora), e irradiada com doses de 0, 1, 10, 50 kGy, e observa-se que as bandas de absorção não são afetadas pela irradiação gama, isto é, que os ions de U^{5+} ,

responsáveis pelas bandas de absorção, não são afetados pela radiação-gama.

Graham et al. [79] mediram a AO em diversos silicatos, observando bandas devido ao H_2O na maioria deles, porém, não em todos. O espectro de AO da nossa amostra de zircão apresenta bandas em $\sim 1400\text{nm}$ e 1900nm . A banda em 1400 nm é devido a um harmônico do radical hidroxila (OH) e o outro harmônico, geralmente aparece em 2222nm . Na nossa amostra não foi observada esta banda, porém, uma em 2300nm é observada que poderia ser a do OH. Outra banda observada em 1900nm é devido à água (H_2O).

No presente trabalho, no espectro de AO na região visível (por transmitância e refletância), observam-se duas bandas fracas em 655 e 688nm . Segundo estudos de Richman et al. [56] nos espectros de absorção do zircão dopado com U foram observadas muitas linhas de absorção (4 e 77K) entre elas uma em $14629\text{cm}^{-1}(684\text{nm})$, uma em $14918\text{cm}^{-1}(670\text{nm})$, e outra em $15254\text{cm}^{-1}(656\text{nm})$. Estudos teóricos também foram feitos encontrando os valores de 14610 , 14813 e 15294cm^{-1} para as bandas anteriormente mencionadas. Gakej et al. (1993), estudaram as bandas de Urânio em outros materiais similares ao zircão e observaram bandas muito próximas dos valores encontrados por Richman et al. [56]. Acredita-se que as pequenas bandas observadas neste trabalho sejam devidas ao U^{4+} .

Na figura 4.52a, além das duas bandas já mencionadas uma banda em aproximadamente 360nm é observada. Esta banda poderia ser devido ao intercâmbio de carga entre Oxigênio e Titânio (em 335nm , observada no Rutilo (TiO_2), Marfunin[80]). Sabemos também que a análise de impurezas detectou $0,29\text{ mol\%}$ de TiO_2 no zircão, aqui estudado, o que reforça esta hipótese.

Capítulo 6

Conclusões

1. As duas amostras de zircão são similares quanto aos teores de impurezas, por isso, suas propriedades TL, EPR e AO são similares.
2. O principal responsável pela emissão TL no zircão é *Dy* com emissão de luz em 480nm (transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) e 580nm transição (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$). O *Dy* substitui o *Zr* na rede e atua como centro de recombinação de buraco no mecanismo TL.
3. O zircão pode ser usado para datação, desde que se tenha muito cuidado com a exposição à luz UV. Os picos TL devido ao Dy decaem rapidamente com a luz UV. O sinal EPR SiO_4^{5-} também pode ser usado para datação por ser um sinal resistente a temperaturas até $300^\circ C$, mas tem que se evitar a sua exposição à luz UV.
4. A análise dos valores de energia de ativação no zircão mostram que para diferentes métodos usados, diferentes são os valores de E obtidos. Isto já foi observado por outros autores e ainda não existe uma explicação sobre as diferenças entre os métodos.
5. A radiação ionizante cria facilmente radicais do tipo SiO_n^m no zircão, devido à perda ou ganho de elétrons e da saída do oxigênio. Foram reconhecidos por EPR vários destes radicais em nossa amostra, o principal centro EPR sendo o radical SiO_4^{5-} o qual tem um comportamento isotrópico, criado pela irradiação.
6. Outros centros EPR do tipo SiO_n^m são observados no monocristal de zircão, porém, não

são observados em amostra em pó submetido à irradiação, devido a que estes centros EPR variam de posição com a variação angular com respeito ao campo magnético $\mathbf{H}$.

7. Existe uma forte correlação entre todos os picos TL e o sinal EPR SiO_4^{5-} , o que nos sugere o mecanismo TL:

durante a irradiação

durante o aquecimento pela leitura TL

Dois níveis excitados de RE^{3+} dão origem a duas bandas, a de 480nm e a de 580nm, respectivamente.

8. As bandas de AO devido à presença de U^{4+} e U^{5+} substituindo Zr (simetria D_{2d}) foram observadas no zircão. Estas bandas não são afetadas pela irradiação gama (0 - 50kGy).
9. Os centros de cor e os centros de TL/EPR são distintos.
10. Bandas de AO devido aos harmônicos do radical hidroxila (OH) e água (H_2O) foram, observados em $\sim 1370nm$ e $\sim 1920nm$. Todas estas bandas não são afetadas pela irradiação.
11. O zircão estudado neste trabalho apresentou um baixo grau de metamictização, fato observado nos difratograma de raios X da amostra natural de zircão.
12. O aumento da temperatura dos tratamentos térmicos acima de $700^\circ C$ até $1000^\circ C$ aumenta a sensibilidade TL e EPR no zircão.
13. As análise, pelo método de Rietveld de alguns difratogramas, mostrou um aumento no tamanho do cristalito com a temperatura, porém, diminuição da densidade de defeitos

que limitam o tamanho do mesmo. É possível que esse aumento no tamanho do cristalito esteja relacionado com o aumento da sensibilidade TL e EPR do zircão.

Bibliografia

- [1] Hazen R.M. e Finger L.W. Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure. *Am Mineral*, 64:196-201, 1979.
- [2] Finch C.B. Hanchar J.M. Hoskin P.W.O. e Burns P.C. Rare earth elements in synthetic zircon. part2. a single crystal x-ray study of xenotime substitution. *Am Mineral*, 86:681-689, 2001.
- [3] Nyman H. Hyde B.G. e Anderson S. Zircon, anhydrite, scheelite and some related structures containing bisdisphenoids. *Acta Crystallogr*, B 40:441-447, 1984.
- [4] Crocombette J.P. Theoretical study of point defects in crystalline zircon. *Phys Chem Minerals*, 27:138-143, 1999.
- [5] Robinson K. Gibbs G.V. Ribbe P.H. The struture of zircon: a comparison with garnet. *Am Mineral*, 56:782-790, 1971.
- [6] Samoilovich M.I. Novozhilov A.I. e Barsanov G.P. Electron paramagnetic resonance in irradiated zircons containing various impurities. *Geokhimiya*, 4:494-495, 1968.
- [7] Solntsev V.P. e Shcherbakova M.Ya. EPR study of structural defects in irradiated zircons. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1:156 158, 1973.
- [8] Marfunin A.S. Isomorphous impurities and free radical formation in minerals (electron centres and hole centres). *Bull Soc Fr Mineral Cristallogr*, 97:194-201, 1974.

- [9] Claridge R.F.C. Mackle K.M. Sutton G.L.A. e Tennant W.C. Zircon EPR revisited: 10-K EPR of three low-symmetry centres in irradiated zircon (zircon silicate). *J Phys Condens Matter*, 6:3429-3436, 1994.
- [10] Laruhin M.A. van Es HJ. Turkin AA. Vainshtein DI. e den Hartog HW. EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon ($ZrSiO_4$). *J Phys Condens Matter*, 14:3813-3831, 2002.
- [11] Claridge R.F.C. Lees N.S. Tennant W.C. e Walsby C.J. Oxygenic-hole centres in X-irradiated zircon: 10 K EPR studies. *J Phys Condens Matter*, 12:1431-1440, 2000.
- [12] Solntsev V.P. e Shcherbokova M.Ya. Electron spin resonance of Ti^{3+} in α -quartz and zircon. *Zh Strukt Khim*, 13:859-861, 1973.
- [13] Claridge R.F.C. McGavin D.G. e Tennant W.C. 10-k electron paramagnetic resonance of a d1 Ti^{3+} centre in X-irradiated zircon (zirconium silicate). *J Phys Condens Matter*, 7:9049-9060, 1995.
- [14] Claridge R.F.C. Taylor K.C. Tennant W.C. Walsby C.J. X-band electron paramagnetic resonance of a new Ti^{3+} centre in X-irradiated zircon. *J Phys Condens Matter*, 9:3075-3080, 1997.
- [15] Claridge R.F.C. Lees N.S. Tennant W.C. Walsby C.J. Two Ti^{3+} centres studied by x-band electron paramagnetic resonance at 10 K in zircon. *J Phys Condens Matter*, 11:3571-3580, 1999.
- [16] Ball D. e Wanklyn B.M. Coloured synthetic zircon crystals. *Phys Status Solidi (A)*, 36:307-316, 1976.
- [17] Ball D. e Lowther J.E. Jahn teller effects and hyperfine paramaters of V^{4+} on tetragonally distorted tetrahedral sites. *Phys Lett (A)*, 61:333-335, 1977.

- [18] Di Gregorio S. Greenblatt M. Pifer J.H. e Sturge M.D. An ESR and optical study of V^{4+} in zircon-type crystals. *J Chem Phys*, 76:2931-2937, 1982.
- [19] Greenblatt M. Pifer J.H. McGarvey B.R. e Wanklyn B.M. Electron spin resonance of Cr^{5+} in YPO_4 and YVO_4 . *J Chem Phys*, 74:6014-6017, 1981.
- [20] Vinokurov V.M. Gainullina N.M. Nizamutdinov N.M. e Krasnobaev A.A. Distribution of admixed Fe^{3+} ions in the single zircon crystals from the kimberlite pipe mir. *Geokhimiya*, 11:1402-1405, 1972.
- [21] Ball D. e Van Wyk J.A. The electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} observed in two axial sites in synthetic single crystals of zircon. *Phys Status Solidi (B)*, 218:545-551, 2000.
- [22] Solntsev V.P. e Shcherbokova M.Ya. Mechanisms of charge compensation and form of niobium and yttrium intrusions in the zircon structure. *Izv Akad Nauk SSSR, Neorg Mater*, 10:1834-1838, 1974.
- [23] Vinokurov V.M. Zaripov M.M. Stepanov V.G. Chirkin G.K. Shekun L.Ya. Paramagnetic resonance of Nb^{4+} ions in zircon single crystals. *Fiz Tverd Tela*, 5:2034-2035, 1963.
- [24] Di Gregorio S. Greenblatt M. e Pifer J.H. ESR of Nb^{4+} in zircon. *Phys Status Solidi (B)*, 101:K147-K150, 1980.
- [25] Eftaxias K. Fielding P.E. e Lehmann G. Mo^{5+} in synthetic zircon crystals. *Chem Phys Lett*, 160:36-38, 1989.
- [26] Nizamutdinov N.M. Kurkin I.N. Batkin A.I. Vinokurov V.M. Repco V.P. Safronov G.M. Orlovski V.P. e Tananaev I.V. EPR of neodymium (3+), erbium (3+), and dysprosium (3+) and spin-lattice relaxation of neodymium (3+) in a yttrium orthophosphate single crystal. *Izv Akad Nauk SSSR*, 10:303-307, 1974.

- [27] Samatov M.V. Votyakov S.L. e Krasnobaev A.A. Paramagnetic impurity centres in synthetic xenotime single crystals. *Nauk SSSR, Neorg Mater*, 18:1866-1868, 1982.
- [28] Samatov M.V. Votyakov S.L. e Krasnobaev A.A. ESR of Zr^{3+} complexes as impurities in YPO_4 . *Zh Strukt Khim*, 24:117-118, 1983.
- [29] Harris E.A. Mellor J.H. Parke S. Electron paramagnetic resonance of tetravalent praseodymium in zircon. *Phys Status Solidi (B)*, 757-760, 1984.
- [30] Ball D. The paramagnetic resonance of Nd^{3+} and Yb^{3+} in zircon structure silicates. *Phys Status Solidi (B)*, 111:311-320, 1982.
- [31] Kumar V. Kumar R. e Sen K. Crystal-field analysis of zircon structure Nd^{3+} : YVO_4 and $TbPO_4$. *Phys Status Solidi (B)*, 99:K17-K21, 1980.
- [32] Fielding P.E. Site symmetry of Eu^{3+} in flux-grown zircon. *Aust J Chem*, 22:2463-2465, 1969.
- [33] Fielding P.E. Colour centres in zircon containing both Eu^{3+} and U^{4+} ions. *Aust J Chem*, 23:1513-1521, 1970.
- [34] Hutton D.R. e Troup G.J. Paramagnetic resonance of Gd^{3+} in zircon. *J Appl Phys*, 15:405-406, 1964.
- [35] Reynolds R.W. Boatner L.A. Finch C.B. Chatelain A. e Abraham M.M. EPR investigations of Er^{3+} , Yb^{3+} and Gd^{3+} in zircon-structure silicates. *J Chem Phys*, 56:5607-5625, 1972.
- [36] Hutton D.R. e Milne R.J. Paramagnetic resonance of Tb^{4+} in zircon. *J Phys (C) Solid State*, 2:2297-2300, 1969.
- [37] Bershov L.V. Isomorphism of terbium (iv), thulium (ii) and yttrium (iii) in zircons. *Geokhimiya*, 1:48-53, 1971.

- [38] Hansen S. Mosel B.D. Muller-Warmuth W. e Fielding P.E. EPR studies of Tb^{4+} in single crystals of zircon and scheelite structure silicates and germanates. *Z Naturforsch*, 51a:885-894, 1996.
- [39] Ball D. Paramagnetic resonance of Er^{3+} and Dy^{3+} in natural single crystals of zircon. *Phys Status Solidi (B)*, 46:635-641, 1971.
- [40] Solntsev V.P. Shcherbakova M.Ya. e Dvornikov E.V. SiO_2^- , SiO_3^{3-} and SiO_4^{5-} radicals in the $ZrSiO_4$ structure, from electronic paramagnetic resonance data. *Zh Strukt Khim*, 15:217-221, 1974.
- [41] Solntsev V.P. e Shcherbakova M.Ya. EPR study of structural defects in irradiated zircons. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1:156-158, 1973.
- [42] Hutton D.R. Barker P.R. A colour centre in natural zircon. *Phys Status Solidi (B)*, 60:K109-K111, 1973.
- [43] Vinokurov V.M. Gainullina N.M. Evgrafova L.A. Nizamutdinov N.M. e Suslina A.N. Zr^{4+} - Y^{3+} isomorphism and features of accompanying charge compensation in zircon crystals. *Kristallografiya*, 16:318-323, 1971.
- [44] Danby R.J. e Hutton D.R. A new radiation centre in natural zircon. *Phys Status Solidi (B)*, 98:K125-K128, 1980.
- [45] Claridge R.F.C. Mackle K.M. Sutton G.L.A. e Tennant W.C. 10-K EPR of an oxygen-hole aluminium centre, $[AlO_4]^0$, in X-irradiated zircon, $ZrSiO_4$. *J Phys Condens Matter*, 6:10415-10422.
- [46] Iacconi P. Deville A. e Gaillard B. Trapping and emission centers in X-irradiated zircon .1. contribution of the OH^- ion. *Phys Status Solidi A*, 59(1):139-146, 1980.
- [47] Iacconi P. Deville A. e Gaillard B. Trapping and emission centers in X-irradiated zircon .2. contribution of the SiO_4^{4-} groups. *Phys Status Solidi A*, 59(2):639-646 1980.

- [48] Iaconi P. e Caruba R. Trapping and emission centers in X-irradiated zircon .3. influence of trivalent rare-earth impurities. *Phys Status Solidi A*, 62(2):589-596, 1980.
- [49] Durrani S.A. e Amin Y.M. Radiation damage and the anomalous fading of TL in natural and artificial zircons. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 10:539-546, 1985.
- [50] Kirsh Y. e Townsend P.D. Electron and hole centres produced in zircon by X-irradiation at room temperature. *J. Phys. C: Solid State Phys*, 20:967-980, 1987.
- [51] Turgay K. Nurdogan Can. Townsend D. Rowlands P. e Hanchar M. Radioluminescence and thermoluminescence of rare earth element and phosphorus-doped zircon. *American Mineralogist*, 85:668-681, 2000.
- [52] Van H.J. Hartog H.W. Meijer R.J. Venema L.B. Donoghue J.F. Rozendaal A. Assesment of the suitability of zircon for thermoluminescence dating. *Radiat Meas.*, 32:819-823. 2000.
- [53] Van H.J. Vainshtein D.I. Rozendaal A. Donoghue J.F. Meijer R.J. e Hartog H.W. Thermoluminescence of $ZrSiO_4$ (zircon): a new dating method? *Nucl. Instrum. Methods, B* 191:649-52, 2002.
- [54] Turkin A.A. Van Es H.J. Vainshtein D.I. e den H.W. Thermoluminescence of zircon: a kinetic model. *J. Phys. Condens. Matter.*, 15:2875-2897.
- [55] Turkin A.A. van Es H.J. Vainshtein D.I. e den Hartog H.W. A kinetic model of zircon thermoluminescence. *Instrum. Methods, B* 191:37-43, 2002.
- [56] Richman I. Kisliuk P. e Wong E.Y. Absorption spectrum of U^{4+} in zircon ($ZrSiO_4$). *Phys. Rev.*, 155:262-267, 1967.
- [57] Vance E.R. e Mackey D.J. Optical study of U^{5+} in zircon. *J. Phys. C*, 7:1898-1908, 1975.

- [58] Vance E.R. e Mackey D.J. Optical spectra of U^{4+} and U^{5+} in zircon, hafnon, and thorite. *Phys. Rev. B*, 18:185-189, 1978.
- [59] McKeever S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press., 1985.
- [60] Randall J.T. e Wilkins M.H.F. Phosphorescence and eletrons traps I. The study of distribution. *Proc. R. Soc.*, A184:366, 1945.
- [61] Randall J.T. e Wilkins M.H.F. The phosphorescence of various solids. *Proc. R. Soc.*, A184:390, 1945.
- [62] Garlick G.F.J. e Gibson A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proc. R. Soc.*, 60:579-590, 1948.
- [63] Daniels F. Thermoluminescence and related properties of crystals. *Proc Symp. on Chem. and Phys. of radiation Dosimetry, Maryland*, 1950.
- [64] Partridge J.A. e May C.E. Anomalous thermoluminescent kinetics of irradiated alkali halides. *J. Chem. Phys.*, 42 2:797, 1964.
- [65] Chen R. Glow curves with general order kinetics. *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci.*, 116:1254-1257, 1969.
- [66] Halperin A. e Braner A.A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Phys. Rev.*, 117 2:408-415, 1960.
- [67] McKeever S.W.S. Modeling supralinearity in gamma-irradiated TL dosimeters. *Radiat. Prot. Dosim.*, 33:83-89, 1990.
- [68] Mische E.F. e McKeever S.W.S. Mechanisms of supralinearity in lithium fluoride thermoluminescence dosimeters. *Radiat. Prot. Dosim.*, 29 3:159-175, 1989.
- [69] Sunta C.M. Yoshimura E.M. e Okuno E. An analytical method for the thermoluminescence growth curve and its validity. *J. Phys. D*, 27 6:1337-1340, 1994.

- [70] Sunta C.M. Yoshimura E.M. e Okuno E. Sensitization and supralinearity of CaF_2 -natural thermoluminescent phosphor - interpretation based on partially interactive traps. *Phys. Status Solidi A*, 142:253-1-264, 1994.
- [71] Grossweiner L.I. A note on the analysis of 1st-order glow curves. *J. Appl. Phys.*, 10:1306-1307, 1953.
- [72] Dussel G.A. e Bube R.H. Theory of thermally stimulated conductivity in a previously photoexcited crystal. *Phys. Rev.*, 155 3:764, 1967.
- [73] Luschik C.B. The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching. *Sov. Phys. JEFT-USSR*, 3:390-399, 1956.
- [74] Kivits P. e Hagebeuk H.I.L. Evaluation of model for thermally stimulated luminescence and conductivity. *J. Lumin.*, 15(1)1-27, 1977.
- [75] R A Young. *Rietveld methods*. Oxford : International Union of Crystallography, 1995.
- [76] Mott N.F. e Gurney R.W. Electronic processes in ionic crystal. *Oxford at the Clarendon Press, London*.
- [77] Dieke G.H. e Crosswhite H.M. The spectra fo the doubly and triply ionized rare earths. *Applied Optics*, 2:675-686.
- [78] Zhang M. Salje E.K.H. e Ewing R.C. Infrared spectra of Si-O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization. *J. Phys. Condens. Matter*, 14:3333-3352, 2002.
- [79] Graham R.H. John W. S. e Charles J.Lenhoff. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: VI. additional silicates. *Modern Geology*, 4:85-106, 1973.
- [80] Marfunin A.S. *Physics of minerals and inorganic materials: an introduction*. Berlin; New York : Springer-Verlag, 1979.