



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

FANIA DANITZA CAICEDO MATEUS

**TERMOLUMINESCÊNCIA E ESPECTROSCOPIA RPE DE MONOCRISTAIS DE  
QUARTZO NATURAL DE ALTA SENSIBILIDADE À RADIAÇÃO GAMA**

Recife

2021

FANIA DANITZA CAICEDO MATEUS

**TERMOLUMINESCÊNCIA E ESPECTROSCOPIA RPE DE MONOCRISTAIS DE  
QUARTZO NATURAL DE ALTA SENSIBILIDADE À RADIAÇÃO GAMA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Ciências.

Área de concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

**Orientador:** Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.

Profa. Dra. Viviane Khoury Asfora.

Recife

2021

Catálogo na fonte:  
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

F425t Mateus, Fania Danitza Caicedo.  
Termoluminescência e espectroscopia RPE de monocristais de quartzo natural de alta sensibilidade à radiação gama / Fania Danitza Caicedo Mateus. – 2021.  
180 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.  
Orientadora: Profa. Dra. Viviane Khoury Asfora.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Recife, 2021.  
Inclui referências e apêndices.

1. Energia nuclear. 2. Termoluminescência. 3. Quartzo natural. 4. Centros de defeitos. 5. Sensibilização. 6. Armadilhas profundas. 7. Espectroscopia. I. Guzzo, Pedro Luiz (Orientador). II. Asfora, Viviane Khoury (Orientadora). III. Título.

UFPE

612.01448 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-246

FANIA DANITZA CAICEDO MATEUS

**TERMOLUMINESCÊNCIA E ESPECTROSCOPIA RPE DE MONOCRISTAIS DE  
QUARTZO NATURAL DE ALTA SENSIBILIDADE À RADIAÇÃO GAMA**

Tese Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Aprovada em: 25/11/2021.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Minas Gerais

---

Prof. Dr. René Rojas Rocca (Examinador Externo)  
Universidade Federal de São Paulo Paulo

---

Prof. Dr. Michael Cabrera Baez (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Professor Pedro Guzzo pela proposição do tema desta Tese, pela colaboração com as medidas RPE e pela contínua orientação durante o desenvolvimento do trabalho. Agradeço pelo tempo dedicado, pelo seu empenho e dedicação. Principalmente pela responsabilidade e compromisso que tem com a pesquisa e com a formação dos seus alunos.

À Professora Viviane Khoury, do Departamento de Energia Nuclear (UFPE), por viabilizar e ajudar na realização das medidas de termoluminescência.

Ao Professor Klaus Krambrock e ao aluno Bruno Cordeiro Silva, do Departamento de Física (UFMG), pelo acolhimento, recepção e ajuda nas medidas RPE. À Professora Sandra Brito, do Departamento de Geologia (UFPE), pela ajuda e disposição para a obtenção das imagens de interferência.

Aos professores Vinícius Saito M. de Barros (UFPE), Henry Sócrates Lavalle Sullasi (UFPE) e Leonardo Ferreira de Souza (UNICAP) por comporem o comitê de Acompanhamento e pelas sugestões que contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) do Departamento de Energia Nuclear (UFPE), por dispor das condições e infraestrutura necessárias para o desenvolvimento desta pesquisa. Aos técnicos André, Elias, Dayana, Deisy, Charles pela gentileza e apoio para as irradiações das amostras.

Aos alunos de iniciação científica do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM), os quais fizeram contribuições ao desenvolvimento deste trabalho e minha formação. Ao técnico Marcelo F. Gomes pela colaboração durante a preparação das amostras.

Aos amigos e colegas do laboratório GDOIN e LTM, pelos momentos compartilhados, pela convivência, conselhos, ajuda e discussões que fizeram sempre mais amenos e alegres os dias.

Gostaria de agradecer aos meus tios e família pelo apoio, torcida e carinho de sempre. A minha mãe pela coragem, paciência, e principalmente pelas orações e dedicação para com seus filhos.

Ao Daniel pela sua ajuda, companheirismo, conselhos, discussões científicas, dedicação e entrega incondicional. Pela paciência e compreensão nas datas especiais as quais se resumiram em muitas horas de estudo. Pela sua mão amiga quando mais precisei. Pelo seu carinho, sou grata.

Ao Brasil, minha imensa gratidão e carinho, pela oportunidade de poder receber uma bolsa de estudos, e por me permitir ter contato e conhecer as pesquisas de qualidade feitas neste país. Em particular, ao Recife, esta cidade aconchegante que me acolheu há vários anos atrás.

A todos aqueles que conheci durante esta trajetória tão enriquecedora e contribuíram para minha formação.

À agência de fomento Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco, [IBPG-0908-3.09/16], pelo auxílio financeiro fornecido através da bolsa de Doutorado, sem o qual não teria sido possível a realização e conclusão deste trabalho.

## RESUMO

O quartzo natural apresenta diversos tipos de impurezas e centros de defeitos na sua estrutura cristalina; parte deles responsáveis pelo armadilhamento de carga e recombinação luminescente. Estudos anteriores mostraram a possibilidade de sensibilizar o sinal TL acima de 220 °C mediante radiação gama (dezenas de kGy) e tratamentos térmicos. No entanto, análises conjuntas das emissões TL em diferentes faixas espectrais e a caracterização dos centros de defeitos, ainda não foram suficientemente realizadas. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar o sinal TL nas condições zerada e sensibilizada, e caracterizar os centros de defeitos em monocristais de alta sensibilidade à radiação gama (mGy). Para isso, foram utilizadas amostras procedentes de três depósitos de localidade conhecida. As concentrações de impurezas foram medidas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Os defeitos relacionados à presença do Al substitucional e grupos OH foram caracterizados por espectroscopia no ultravioleta-visível e no infravermelho, respectivamente. Os centros de defeitos paramagnéticos associados com as vacâncias de Si e O, assim como as impurezas de Al, Ge e Li foram avaliados por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). As curvas TL foram registradas usando cinco conjuntos de filtros ópticos nas faixas espectrais do ultravioleta até o amarelo-laranja. As curvas TL foram analisadas usando o método de deconvolução computadorizado, baseado na cinética de primeira ordem. Os resultados, mostraram que, após a sensibilização, ocorrem mudanças nas temperaturas dos picos e que as intensidades TL no violeta e azul são maiores que na região do ultravioleta. A possibilidade de remover e restaurar o efeito da sensibilização e o aumento do sinal TL acima de 350 °C mostrou que a sensibilização TL ocorre quando a competição entre armadilhas ativas e profundas é eliminada. Amostras sensibilizadas apresentaram um aumento significativo da intensidade TL em toda a curva, indicando que também ocorre sensibilização do primeiro pico TL (90 °C). Pelas medidas RPE observou-se que a sensibilização produz um conjunto de centros de defeitos relacionados a vacâncias de Si e O e íons substitucionais de Ge. Conclui-se sobre os centros que atuam como armadilhas responsáveis pelo pico TL sensibilizado (260 °C) e pelo pico a 335 °C. A variação dos parâmetros das componentes TL e as mudanças na contribuição monocromática das curvas TL sugeriram que o sinal TL do quartzo sensibilizado consiste em transições localizadas envolvendo diferentes níveis energéticos de pares de defeitos que atuam como armadilhas e centros de recombinação.

**Palavras-chave:** termoluminescência; quartzo natural; centros de defeitos; sensibilização; armadilhas profundas; espectroscopia.

## ABSTRACT

Natural quartz has different types of impurities and defect centers in its crystalline structure; some responsible for charge trapping and luminescent recombination process. Previous studies have shown the possibility to sensitize the TL signal above 220 °C combining gamma radiation (tens of kGy) and heat treatments. However, exhaustive analyzes on TL emissions in different spectral ranges and the characterization of defect centers have not yet been performed. Thus, the objective of this work was to study the TL signal under zeroed and sensitized conditions, and to characterize the defect centers in single crystals with high sensitivity to gamma radiation, in the order of mGy. For this purpose, samples from three quartz crystal blocks were used. Impurity concentrations were measured by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. Defects related to the presence of substitutional Al and OH groups were characterized by ultraviolet-visible and infrared spectroscopy, respectively. Paramagnetic defect centers associated with Si and O vacancies, as well as Al, Ge, Li impurities were evaluated by electron paramagnetic resonance EPR spectroscopy. TL curves were recorded using five sets of optical filters from ultraviolet to yellow-orange spectral ranges. The TL glow curves were further analyzed using the computerized deconvolution method, based on the first-order kinetics. Results showed that, after sensitization, there are changes in peak temperatures and the TL intensity in violet and blue is higher than in the ultraviolet range. The possibility to remove and restore the sensitization effect and the increase of the TL signal above 350 °C indicated that the sensitization of the TL signal occurs when the competition between active and deep traps is eliminated. Sensitized samples showed a significant increase in TL intensity throughout the whole glow curve, indicating that sensitization of the first TL peak (90 °C) also occurs. From the EPR measurements it was observed that the sensitization produces a set of defects centers related to Si and O vacancies and substitutional Ge ions. It is concluded about of the centers that act as traps responsible for the sensitized TL peak (260 °C) and for the 335 °C peak. The variation of the parameters of the TL components and the changes in the monochromatic contribution of the TL curves suggested that the TL signal of the sensitized quartz consists of localized transitions involving different energy levels of pairs of defects that act as traps and recombination centers.

**Keywords:** thermoluminescence; natural quartz; defect centers; sensitization; deep traps; spectroscopy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	a) Poliedros $\text{SiO}_4$ de coordenação tetraédrica. b) Projeções das posições atômicas perpendiculares ao eixo $c$ , destacando o sistema de eixos cristalográficos ( $a_1$ , $a_2$ , $a_3$ , $c$ ).	23
Figura 2 –	Esquema da estrutura do quartzo mostrando os centros de defeitos mais comuns.	27
Figura 3 –	Representação esquemática dos centros de defeitos associados ao íon $\text{Al}^{3+}$ : $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ ; $[\text{AlO}_4]^0$ ; $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ .	28
Figura 4 –	Espectros no IV obtidos a temperatura ambiente, de quartzo natural, na condição natural e após irradiação com raios $\gamma$ . É sinalizada a banda atribuída ao centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ .	29
Figura 5 –	a) Espectro RPE do centro $[\text{AlO}_4]^0$ , medido em amostras monocristalinas a 20 K, na banda X, com $\mathbf{B} \parallel c$ . b) Espectro no UV-Vis, medido a 6 e 77 K, para quartzo esfumado.	31
Figura 6 –	Modelos estruturais do centro a) $[\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$ (A); b) $[\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$ (C).	33
Figura 7 –	a) Espectro no UV-Vis de amostras monocristalinas de quartzo dopadas com Ge, após irradiação com raios X às temperaturas de 77 e 300 K. b) Espectro RPE de amostras pulverizadas de quartzo natural, obtido a temperatura ambiente na banda X.	34
Figura 8 –	Esquema do processo de formação dos centros de defeitos que envolvem o $\text{Ge}^{4+}$ .	34
Figura 9 –	Espectros IV medidos em amostras de quartzo: a) antes e b) após irradiação $\gamma$ .	36
Figura 10 –	a) Modelos estruturais dos centros $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ , $[\text{H}_4\text{O}_4]^+$ , $[\text{H}_3\text{O}_4]^0$ . b) Espectros IV medidos a 85 K, antes e após irradiação (2 kGy; $^{60}\text{Co}$ ).	37
Figura 11 –	a) Modelo do centro $E_1'$ mostrando a posição original dos átomos de Si (linha pontilhada). As setas indicam a direção de deslocamento de ambos Si. b) Espectros RPE do centro $E_1'$ para amostras pulverizadas de quartzo natural antes e após irradiação ( $\gamma$ ; 15 kGy); lidos a temperatura ambiente, na banda X.	39

Figura 12 –	a) Modelo estrutural do centro $[E'_1 - GeO_4]^0$ , onde a seta representa o elétron desemparelhado. b) Espectro RPE do quartzo após irradiação com elétrons, obtido à temperatura ambiente, na banda X, para $\mathbf{B} \parallel c$ .	40
Figura 13 –	a) Espectros RPE obtidos para $\mathbf{B} \parallel c$ . a) Amostras irradiadas ( $\beta$ ) e aquecidas a 360 °C. Espectro obtido na banda W a 110 K. b) Amostras com radiação natural e sem tratamento térmico. Espectro obtido na banda X, a temperatura ambiente.	43
Figura 14 –	Curva de intensidade TL característica de grãos de quartzo extraídos de um fragmento de cerâmica irradiada com 5,5 Gy (radiação $\beta$ ). À direita é mostrado o background.	52
Figura 15 –	Variação do fator de sensibilização do pico TL a 220 °C como função da a) temperatura após irradiação; b) dose de radiação $\gamma$ .	56
Figura 16 –	a) Sensibilidade TL em função de dose de irradiação acumulada; b) Curvas TL, do lote MT, após tratamentos térmicos e irradiação de 25 kGy. Dose-teste: 50 mGy ( $^{137}Cs$ ).	57
Figura 17 –	a) Curvas TL antes e após sensibilização (25 kGy; 400 °C), taxa de aquecimento: 2 °C/s. b) Energia de ativação do pico sensibilizado, obtida pelo método da forma do pico.	58
Figura 18 –	a) Curva LOE-CW para MC e PA, na condição natural (N) e sensibilizada (S), obtida a 125 °C e estimulada por luz azul. b) Espectro de emissão TL obtido na condição S.	60
Figura 19 –	Relação entre a intensidade TL do pico a 270 °C e as razões de: a) Li/Al, b) Li/OH.	61
Figura 20 –	Curvas TL do cristal MC na condição sensibilizada, para amostras (a) monocristalinas; b) pulverizadas. Dose-teste: 50 mGy. Taxa de aquecimento: 2 °C/s.	62
Figura 21 –	Espectro RPE de amostras MC e PA, particuladas e sensibilizadas, identificando os centros a) $[E'_1 - GeO_4]^0$ , b) $[O_2^{3-}/Li]^0$ . Espectros obtidos com $\nu = 9,8$ GHz, a temperatura ambiente e potência de 0,2 e 20 mW, respectivamente.	62
Figura 22 –	a) Espectros no IV na condição zerada (Z), irradiada (25 kGy) e sensibilizada (S), dos lotes: a) MC, b) PA.	63

Figura 23 –	Diagrama de níveis de energia representando transições localizadas, com numa armadilha de elétrons, seu estado excitado e um centro de recombinação.	64
Figura 24 –	a) Diagrama de configuração para o centro $[XO_4/M]^0$ ; b) Diagrama de configuração representando o processo de recombinação.	67
Figura 25 –	Cristais de quartzo natural, procedentes de: a) MT; b) MC; c) PA.	69
Figura 26 –	Ciclo de tratamento térmico utilizado.	69
Figura 27 –	Espectro UV-Vis característico do lote MC, após irradiação com 30 kGy.	72
Figura 28 –	Espectro de absorção IV, característico do lote MC, na condição zerada (Z).	73
Figura 29 –	Lote de amostras monocristalinas dos cristais MT, MC e PA empregadas neste estudo.	74
Figura 30 –	Curvas de intensidade TL e espectros IV, após tratamento térmico de 450 °C, 600 °C, 700 °C, para os lotes de amostras: (a, b) MT; (c, d) MC; (e, f) PA.	76
Figura 31 –	Curvas de transmissão do conjunto de filtros ópticos, e a eficiência da fotomultiplicadora H7360-02.	78
Figura 32 –	Curvas TL do lote MT (ReS), antes e depois da remoção do background, registradas com o filtro 411(51) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).	79
Figura 33 –	Deconvolução, usando o Glowfit, da curva TL líquida de uma amostra MC (ReS), com seis componentes. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ). Filtro: 411(51) nm.	81
Figura 34 –	a) Posição inicial do bloco MC; b) cortes com ângulos de 0, 10, 20, 25 e 40°.	82
Figura 35 –	Figuras de interferência para quatro ângulos de corte diferentes.	83
Figura 36 –	a) Lote de amostras MC e PA utilizadas para as medidas de espectroscopia RPE. b) Figuras de interferência das amostras MC e PA, após o processo de polimento.	84
Figura 37 –	Espectros RPE obtidos para o a) porta amostra de rexolite junto com silicone; b) somente a cavidade ressonante.	86

Figura 38 –	a) Porta-amostra de rexolite; b) planos e eixos cristalográficos empregados como referência nas medidas RPE. Representação da posição das amostras segundo a direção do campo magnético: c) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ; d) $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ ( $\mathbf{B} \parallel [10\bar{1}0]$ ).	88
Figura 39 –	Espectros UV-Vis dos cristais: a) MT, b) MC, c) PA; obtidos nas condições zerada, irradiada e sensibilizada. d) Amostras dos três cristais após irradiação com 30 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).	91
Figura 40 –	Espectros IV dos cristais: a) MT, b) MC, c) PA; obtidos nas condições Z, Irrad e S. d) Espectros obtidos à temperatura ambiente e $-176\text{ }^\circ\text{C}$ (97 K), para MC (condição Z). Os espectros foram deslocados no eixo Y das posições originais para melhor visualização.	93
Figura 41 –	Curvas TL registradas com o filtro WBB (412(139) nm) para os lotes MT, MC e PA, na condição: a) Zerada; b) Rensensibilizada. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).	97
Figura 42 –	Curvas TL dos lotes MT, MC e PA, na condição Z, obtidas com os filtros: (a) 340(29) nm; (b) 360(46) nm; (c) 411(51) nm; (d) 574(37) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).	100
Figura 43 –	Curvas TL dos lotes MT, MC e PA, na condição ReS, obtidas com os filtros: (a) 340(29) nm; (b) 360(46) nm; (c) 411(51) nm; (d) 574(37) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).	101
Figura 44 –	Comparação das curvas TL na condição Z e ReS dos lotes MT, MC, PA, registradas com os filtros: 340(29) nm; 360(46) nm; 411(51) nm; 574(37) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).	102
Figura 45 –	Deconvolução das curvas TL para amostras Z e ReS, dos lotes (a) MT, (b) MC, (c) PA, registradas com o conjunto de 411(51) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).	106
Figura 46 –	Curvas TL dos lotes de amostras MT, MC, PA na condição ReS, lidas com os filtros: (a) 411(51) nm; (b) 412(139) nm; (c) 574(37) nm. Dose-teste: 1 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).	107
Figura 47 –	Variação da intensidade da componente $g_1$ e $g_2$ de sete grupos de sinais RPE para amostras MC e PA, na orientação $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ .	116
Figura 48 –	Espectros RPE para os lotes MC e PA, nas condições Z e Z/Dt,	118

	obtidos nas orientações a) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ; b) $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . (*): fator de multiplicação.	
Figura 49 –	Espectros RPE para os lotes MC e PA, na condição Irrad e na orientação: a) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ; b) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (à temperatura de 35 K); c) $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ para $g > 2,000$ ; d) $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ para $g < 2,004$ .	120
Figura 50 –	Espectros RPE para os lotes MC e PA, na condição S, obtidos na orientação: a) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ para $g > 2,000$ ; b) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ para $g < 2,004$ ; c) $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ para $g > 2,004$ ; d) $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ para $g < 2,004$ .	125
Figura 51 –	Espectros RPE para os lotes MC e PA, na condição S/Dt, obtidos na orientação: a) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ; b) $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ .	127
Figura 52 –	Intensidades dos defeitos identificados em quatro condições, na orientação $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , para os lotes: a) MC, b) PA.	137
Figura 53 –	a) Espectros RPE dos lotes MC e PA em amostras pulverizadas, na condição S. b) Espectros RPE do lote MC, na orientação $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , na condição S e S/Dt após 325 °C/10 min.	139

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Centros de defeitos presentes na estrutura cristalina do quartzo.	26
Tabela 2 –	Centros de defeitos associados ao Ge presentes no quartzo.	32
Tabela 3 –	Centros de defeitos associados às vacâncias de O presentes no quartzo.	38
Tabela 4 –	Centros de defeitos associados às vacâncias de Si, presentes na estrutura do quartzo.	42
Tabela 5 –	Variáveis usadas no modelo OTOR para descrever o processo TL.	47
Tabela 6 –	Reações sugeridas para explicar os picos TL 110 e 325 °C e o sinal LOE do quartzo.	66
Tabela 7 –	Características dos três cristais de quartzo.	68
Tabela 8 –	Condições das amostras usadas para as medidas espectroscópicas e luminescentes	70
Tabela 9 –	Informações gerais das amostras usadas para as medidas luminescentes.	74
Tabela 10 –	Conjunto de filtros ópticos usados para medir as curvas TL, na leitora Lexsyg Smart.	77
Tabela 11 –	Informações sobre as medidas RPE levadas a cabo em três etapas.	85
Tabela 12 –	Condições de medida dos sinais RPE para o espectrômetro Bruker EMX 10+.	87
Tabela 13 –	Concentração de impurezas dos cristais MT, MC e PA medidas por LA-ICP-MS.	89
Tabela 14 –	Razão entre as concentrações Li e Al. Coeficientes de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos defeitos identificados nos espectros UV-Vis e IV; calculados a partir de três medidas.	95
Tabela 15 –	Média das intensidades do <i>background</i> (em unidades arbitrárias) para amostras Z e ReS. Os valores correspondem à intensidade na temperatura final.	103
Tabela 16 –	Valores máximos da intensidade TL, obtidos nos três lotes de amostras na condição Z e ReS, para os cinco conjuntos de filtros. Dose de teste: 10 mGy de ( $^{137}\text{Cs}$ ).	104
Tabela 17 –	Temperatura da intensidade máxima e energia de ativação na	108

condição Z e ReS, dos lotes MT, MC e PA, registradas com o conjunto de filtros 411(51) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).

Tabela 18 –	Parâmetros cinéticos encontrados na literatura para o primeiro pico TL.	110
Tabela 19 –	Razões entre as áreas das componentes nas condições ReS e Z, para três conjuntos de filtros.	112
Tabela 20 –	Valor de potência (mW) para as intensidades máximas dos sinais $g_1$ e $g_2$ dos centros de defeitos no lote MC, nas orientações: $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ e $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ .	117
Tabela 21 –	Fatores $g$ dos defeitos nas condições Z/Dt e Irrad para as orientações $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , para os lotes MC e PA.	123
Tabela 22 –	Fatores $g$ dos defeitos identificados na condição S, para as orientações: $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , para os lotes MC e PA.	126
Tabela 23 –	Fatores $g$ dos defeitos identificados na condição S/Dt, para as orientações: $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , para os lotes MC e PA.	128
Tabela 24 –	Centros de defeitos identificados em todas as condições das amostras, dos lotes MC e PA, nas orientações: $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ .	130
Tabela 25 –	Concentração de impurezas (ppma), coeficientes de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidades TL (u.a.) do primeiro pico e pico sensibilizado para os lotes MT, MC e PA.	132

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1</b>	<b>Quartzo natural .....</b>	<b>22</b>
2.1.1	Estrutura cristalina e polimorfos .....	22
2.1.2	Defeitos pontuais: conceituação e classificação .....	24
<b>2.2</b>	<b>Principais defeitos pontuais do quartzo .....</b>	<b>27</b>
2.2.1	Centros de defeitos associados ao Alumínio .....	28
2.2.2	Centros de defeitos associados ao Germânio .....	31
2.2.3	Centros de defeitos relacionados aos grupos OH e H <sub>2</sub> O .....	35
2.2.4	Centros de defeitos associados às vacâncias de O .....	38
2.2.5	Centros de defeitos associados às vacâncias de Si .....	41
<b>2.3</b>	<b>Princípios básicos da termoluminescência .....</b>	<b>44</b>
2.3.1	Bandas de energia e transições eletrônicas .....	44
2.3.2	Modelo generalizado para Termoluminescência .....	46
2.3.3	Cinética de primeira ordem .....	49
2.3.4	Deconvolução das curvas TL .....	51
<b>2.4</b>	<b>Sinal Luminescente do Quartzo e sua Sensibilização .....</b>	<b>52</b>
2.4.1	O pico TL a 110 °C .....	53
2.4.2	Os picos TL a 325 e 375 °C .....	54
2.4.3	Sensibilização dos picos TL acima de 200 °C: antecedentes .....	55
2.4.4	Sensibilização por alta dose e ciclos de tratamentos térmicos .....	57
2.4.5	Transições localizadas e pares de defeitos .....	63
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>68</b>
<b>3.1</b>	<b>Amostras: Procedência, Sensibilização e Caracterização Preliminar ..</b>	<b>68</b>
3.1.1	Origem das amostras .....	68
3.1.2	Tratamento térmico, Irradiação, Sensibilização .....	69
3.1.3	Concentração de impurezas .....	70
3.1.4	Espectroscopias no UV-Vis e IV .....	71
<b>3.2</b>	<b>Medidas monocromáticas de TL .....</b>	<b>73</b>
3.2.1	Amostras utilizadas .....	74
3.2.2	Zeramento e Ressensibilização .....	75

3.2.3	Medidas TL .....	77
3.2.4	Deconvolução da curva TL .....	79
<b>3.3</b>	<b>Espectroscopia RPE .....</b>	<b>81</b>
3.3.1	Orientação e preparação das amostras .....	82
3.3.2	Equipamentos e parâmetros .....	85
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>89</b>
<b>4.1</b>	<b>Concentração das impurezas .....</b>	<b>89</b>
<b>4.2</b>	<b>Centros de defeitos associados ao Al, Li e B .....</b>	<b>90</b>
4.2.1	Escurecimento e centro $[AlO_4]^0$ .....	91
4.2.2	Centros $[AlO_4/H]^0$ , $[Li - OH]$ e $[BO_4/H]^0$ .....	92
4.2.3	Compensação dos centros de Alumínio .....	94
<b>4.3</b>	<b>Zeramento e Ressensibilização do sinal TL .....</b>	<b>97</b>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização TL: componentes, intensidades e parâmetros cinéticos .....</b>	<b>99</b>
4.4.1	Curvas TL características para amostras zeradas e sensibilizadas .....	99
4.4.2	Intensidade dos picos TL .....	102
4.4.3	Parâmetros cinéticos das componentes TL .....	105
4.4.4	Análise comparativa dos parâmetros cinéticos .....	110
4.4.5	Efeito da sensibilização na emissão TL .....	112
<b>4.5</b>	<b>Centros de defeitos paramagnéticos em monocristais .....</b>	<b>114</b>
4.5.1	Dependência dos sinais em função da potência .....	115
4.5.2	Condição zerada e irradiada com dose teste (Dt) e 30 kGy .....	118
4.5.3	Condição sensibilizada .....	123
4.5.4	Condição sensibilizada e irradiada com dose-teste .....	126
4.5.5	Comparação geral .....	129
<b>4.6</b>	<b>Análise conjunta: sinais TL e RPE .....</b>	<b>131</b>
4.6.1	Condições necessárias para maior sensibilidade TL .....	131
4.6.2	Ressensibilização e armadilhas profundas .....	134
4.6.3	Centros de defeitos envolvidos no processo TL .....	136
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>142</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>144</b>
	<b>APÊNDICE A – MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS APLICADOS AO QUARTZO .....</b>	<b>162</b>

<b>APÊNDICE B – TABELAS DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E ÁREAS DAS COMPONENTES .....</b>	<b>174</b>
<b>APÊNDICE C – PARÂMETROS DO HAMILTONIANO DE SPIN PARA OS DEFEITOS IDENTIFICADOS NA LITERATURA .....</b>	<b>178</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um material cristalino perfeito é aquele em que a distribuição dos átomos em seu volume é periódica, os quais estão dispostos num arranjo tridimensional idêntico ao longo de grandes distâncias. No entanto, o cristal perfeito não existe. Pelo contrário, todos os cristais, sejam eles naturais ou sintéticos, apresentam imperfeições locais denominadas defeitos pontuais. Muitas das propriedades dos cristais são profundamente sensíveis à introdução desses defeitos, pelo qual tem sido um importante tema de investigações experimentais e teóricas (TILLEY, 2006). Várias propriedades físicas, como são as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e luminescentes, têm demonstrado depender da presença de defeitos pontuais (GÖTZE, 2009; ROSA et al., 2005; TAJIKA; HASHIMOTO, 2006). Em particular, a ampla ocorrência de centros de defeitos nos minerais, como resultado da irradiação natural de alta energia ( $\alpha$ ,  $\gamma$ , raios X, elétrons, nêutrons), levou à sua utilização como dosímetros naturais, geotermômetros e geocronômetros (IKEYA, 1993).

A presença dos defeitos pontuais é responsável pelo aprisionamento de cargas (elétron-buraco) nos subníveis da banda proibida. Estímulos térmicos podem gerar a recombinação luminescente dessas cargas e assim obter o sinal termoluminescente. Logo, a termoluminescência (TL) é uma técnica que pode ser usada para estudar os defeitos que atuam como armadilhas eletrônicas e centros de recombinação e permite determinar a dose acumulada no material exposto à radiação até o momento da leitura (CHEN; MCKEEVER, 1997; YUKIHARA; MCKEEVER, 2011). Uma das aplicações desta técnica está na dosimetria das radiações, possibilitando seu emprego em campos que operam com radiação ionizante como são a dosimetria clínica, dosimetria de altas doses, dosimetria retrospectiva, procedimentos de radioterapia e radiodiagnóstico, irradiação de minerais e a datação de sedimentos. Sendo este um dos motivos pelo qual o estudo dos defeitos pontuais é de grande importância para o avanço da dosimetria das radiações ionizantes (BOS, 2017; CHEN; PAGONIS, 2019; PREUSSER et al., 2009).

O quartzo- $\alpha$ , a fase estável da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) a pressão e temperatura ambiente, é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Está presente em diversos tipos de rochas, depósitos sedimentares e materiais de interesse arqueológico (BAILIFF, 1994; WINTLE; MURRAY, 2006). Graças às suas propriedades piezoelétricas é usado como oscilador em relógios e dispositivos eletrônicos. Devido à grande disponibilidade de cristais naturais, com diferentes graus de pureza, o quartzo é matéria prima para produção de quartzo cultivado,

silício grau eletrônico, grau metalúrgico e grau semicondutor; os quais são empregados na fabricação de células solares, porcelanas, vidros convencionais e sílica vítrea para a produção de lentes e fibras ópticas (GUZZO, 2008; MASHKOVTSSEV; PAN, 2013; WANG et al., 2015). Em virtude das suas propriedades luminescentes, os grãos de quartzo ocupam uma posição de destaque como dosímetro natural, com potencial uso na datação e na avaliação retrospectiva da dose, em caso de acidentes nucleares (BØTTER-JENSEN; MURRAY, 1999; JAIN; CHOI; THOMAS, 2008; PREUSSER et al., 2009).

O quartzo tem uma configuração atômica estável de ligações Si-O, que permite a incorporação de pequenas quantidades de impurezas, sem gerar grandes distorções na estrutura. A presença e concentração dessas impurezas está diretamente associada às condições físico-químicas do ambiente de cristalização (pressão, temperatura, solução mineralizante etc.) e, portanto, variam com a procedência dos cristais. Em geral, os defeitos pontuais presentes na estrutura do quartzo estão relacionados à incorporação de íons substitucionais e intersticiais (Li, Be, B, Al, Ge, P, K, Na, Ca, Ti, Mn, Fe), e aos defeitos associados com as vacâncias de Si e O (GÖTZE, 2012; PREUSSER et al., 2009).

A identificação dos defeitos responsáveis pelas armadilhas e centros de recombinação no quartzo não é uma tarefa simples, são necessárias investigações exaustivas com técnicas analíticas complementares. Uma vez que defeitos envolvidos na luminescência do quartzo estão relacionados com as impurezas, conhecer a sua concentração é de grande utilidade. Para isso, uma das técnicas comumente usada é a espectrometria de massa (BEURLEN et al., 2011; MÜLLER; KOCH-MÜLLER, 2009). Por outro lado, devido à alta resolução e sensibilidade, a técnica mais apropriada para o estudo dos defeitos paramagnéticos é a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (MASHKOVTSSEV; PAN, 2013; PAN; NILGES, 2014; WEIL, 1984). No entanto, defeitos diamagnéticos, como os relacionados aos grupos *OH*, não são detectados por esta técnica espectroscópica. Para tal, a espectroscopia no infravermelho (IV) tem se consolidado como a técnica mais empregada para investigar a presença do hidrogênio em quartzo.

Portanto, para estudar a presença dos centros de defeitos no quartzo é necessário combinar medições de luminescência com a espectroscopia RPE junto com a concentração de impurezas, a espectroscopia no IV e no ultravioleta-visível (UV-Vis). Essas técnicas fornecem a possibilidade de fazer correlações, em função da irradiação e dos tratamentos térmicos, e determinar quais centros de defeitos estão envolvidos no processo luminescente. Cabe salientar que existem vários fatores que dificultam a correlação de informações obtidas com

diferentes técnicas, como por exemplo as distintas sensibilidades de cada uma delas, e os diferentes valores de dose-teste requeridos para cada técnica.

A termoluminescência do quartzo tem sido amplamente estudada, no entanto uma das principais dificuldades é a baixa sensibilidade dos picos termicamente estáveis (acima de 200 °C), assim como a instabilidade térmica do primeiro pico TL (~110 °C). Por conta disto, para registrar leituras TL com uma satisfatória relação sinal-ruído são empregadas doses-teste superiores a 1 Gy. Porém, o uso repetido de doses-teste de dezenas de Gy na mesma alíquota pode modificar a resposta TL da amostra (MARTINI et al., 2012; SCHMIDT; WODA, 2019). Por outro lado, o sinal TL também pode ser investigado por medidas espectrais, sendo possível indagar os centros de recombinação e sua relação com as armadilhas. Não obstante, as medidas do espectro de emissão são desafiadoras pois é necessário o uso de espectrômetros sensíveis quando é usada uma dose-teste de poucos Gy. O problema de caracterizar a emissão espectral do quartzo tem sido contornado mediante o uso de filtros de interferência, registrando as curvas TL em janelas de detecção bem definidas (MONTI et al., 2019; WODA et al., 2002).

Embora haja um extenso número de publicações sobre a sensibilização do quartzo, o número de estudos explorando as propriedades TL do quartzo com dose-teste menor que 1 Gy é limitado (BAILIFF et al., 2000; BANERJEE; BØTTER-JENSEN; MURRAY, 1999; PAGONIS et al., 2002). Neste contexto, desde 2004, o Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) da UFPE, vem estudando as propriedades luminescentes do quartzo. Khoury et al. (2008) descreveram o procedimento de sensibilização do pico TL que ocorre entre 250-300 °C, mediante irradiação de alta dose e tratamentos térmicos. Foi observada a relação entre a absorção a 475 nm e a resposta TL, concluindo que tanto o grau de escurecimento quanto o sinal TL são melhor explicados em termos das razões  $Li/Al$  e  $Li/OH$  do que com os valores absolutos das concentrações (FERREIRA DE SOUZA; GUZZO; KHOURY, 2010; GUZZO et al., 2009). O estudo da cinética do pico sensibilizado e os parâmetros da armadilha foram determinados usando vários métodos de análise por Guzzo, Souza e Khoury (2011). Por sua vez, Ferreira de Souza, Guzzo e Khoury (2014) observaram que o procedimento de sensibilização do sinal TL também sensibiliza as componentes do sinal de luminescência opticamente estimulada (LOE).

Até o presente, os estudos de caracterização dos defeitos pontuais realizados pelo GDOIN foram feitos tanto em amostras monocristalinas como particuladas. No trabalho desenvolvido por Guzzo et al. (2017a) foram utilizadas amostras monocristalinas nas medições espectroscópicas no IV e UV-Vis, enquanto foram preparadas amostras particuladas

para as medidas TL e RPE. A respeito destaca-se que a concentração de impurezas dos cristais empregados nesses trabalhos não tinha sido determinada. Além disso, é sabido que o emprego de amostras monocristalinas é mais favorável para a caracterização dos centros paramagnéticos. Apesar de terem sido feitos estudos de dessensibilização por dose e tratamentos térmicos, avaliações da ressensibilização não foram realizadas (GUZZO et al., 2017a; GUZZO; SOUZA; KHOURY, 2011). Quanto à emissão espectral do quartzo, Ferreira de Souza, Guzzo e Khoury (2014) observaram somente a emissão do pico sensibilizado, a qual ocorre numa ampla faixa de 400 até 600 nm. Essa única medida foi realizada com uma alta dose-teste de 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e uma taxa de aquecimento de 20 °C/s, devido à baixa sensibilidade do espectrômetro. Destaca-se a necessidade de realizar um estudo espectral usando valores de dose-teste e taxa de aquecimento similares às usadas para obter as curvas TL.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da sensibilização, empregando alta dose de radiação e tratamentos térmicos moderados, em cristais de quartzo natural de alta sensibilidade à radiação  $\gamma$  e identificar os centros de defeitos que atuam como armadilhas e centros de recombinação no sinal TL acima de 220 °C. Para isso, propõe-se utilizar apenas amostras monocristalinas, com a concentração de impurezas conhecida, combinando as técnicas espectroscópicas RPE, IV e UV-Vis e avaliando os defeitos presentes segundo doses-teste e tratamentos térmicos. Os objetivos específicos deste trabalho foram:

1. Caracterizar as curvas TL de amostras zeradas e sensibilizadas de cristais de quartzo, na faixa espectral do ultravioleta até o laranja, usando baixa dose-teste.
2. Investigar os parâmetros cinéticos das componentes obtidas mediante deconvolução das curvas TL, antes e após da sensibilização.
3. Identificar os centros de defeitos em função das etapas de irradiação e tratamentos térmicos, comparando cristais com diferentes níveis de sensibilização TL.
4. Correlacionar as concentrações de impurezas com as intensidades TL e com os centros de defeitos estudados por diferentes técnicas espectroscópicas.
5. Propor uma relação entre os sinais TL das amostras zeradas e sensibilizadas com os centros de defeitos identificados.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Esta seção apresenta uma revisão bibliográfica sobre a estrutura cristalina e os defeitos pontuais do quartzo. Apresentam-se algumas de suas propriedades relevantes para a luminescência.

### 2.1 Quartzo natural

O quartzo é um dos minerais mais abundantes, compondo aproximadamente 12% da crosta terrestre. É um importante mineral formador de rocha que, sob condições de temperatura ambiente, é mais estável que a maioria dos outros minerais. Ocorre na composição das rochas magmáticas (granito, riolito e pegmatito granítico), metamórficas (gnaisse e xistos, formando os quartzitos) e sedimentares (acúmulo de grãos de quartzo formando arenito), e pode ser encontrado na forma monocristalina, policristalina e amorfa (GUZZO, 2008; KLEIN; DUTROW, 2012).

#### 2.1.1 Estrutura cristalina e polimorfos

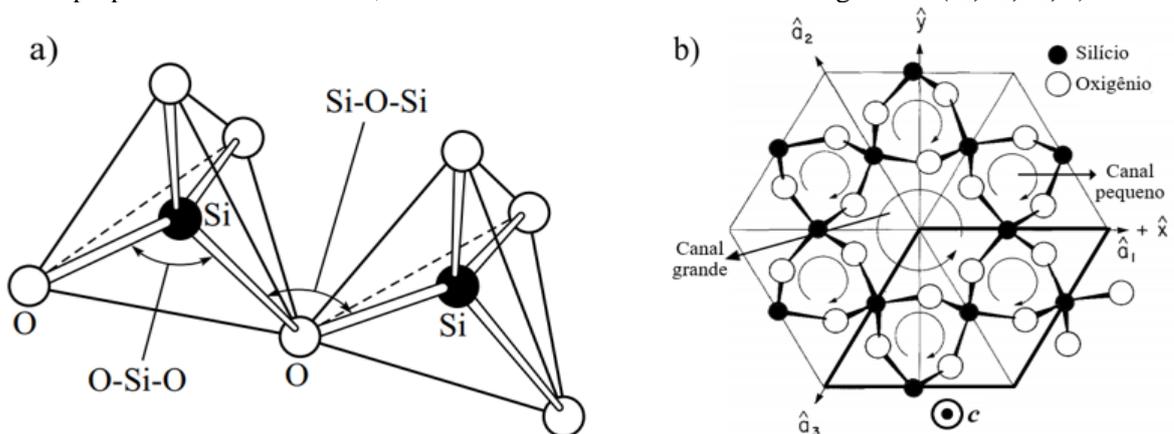
O quartzo é um dos polimorfos da sílica,  $\text{SiO}_2$ , que são as modificações da mesma composição química com diferente estrutura cristalina, diferente simetria e diferentes propriedades físicas. Apresenta fases estáveis de baixa e alta temperatura, designadas pelas letras gregas  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. A fase de alta temperatura tem estrutura mais simétrica, enquanto a de baixa apresenta ligações desiguais e simetria reduzida. À pressão normal, o quartzo  $\alpha$  (trigonal) se transforma em quartzo  $\beta$  (hexagonal) a  $573\text{ }^\circ\text{C}$ . A transição  $\alpha$ - $\beta$  é de natureza displaciva, isto é, os átomos são levemente deslocados, alterando as posições dos átomos, os ângulos e os comprimentos, sem quebrar as ligações químicas. A mudança estrutural ocorre assim que a temperatura é atingida e é reversível após o resfriamento sob a temperatura crítica (CALLISTER; RETHWISCH, 2010; KLEIN; DUTROW, 2012; PUTNIS, 1992).

O quartzo  $\alpha$  (de agora em diante a denominação  $\alpha$  deixará de ser usada) pertence à classe dos tectossilicatos, na qual ligações entre silício (Si) e oxigênio (O) formam poliedros de coordenação tetraédrica. Cada tetraedro  $\text{SiO}_4$  tem seu centro ocupado por um íon  $\text{Si}^{4+}$  e nos vértices se encontram íons  $\text{O}^{2-}$ . Cada tetraedro compartilha seus vértices, de modo que cada um dos quatro átomos de O está ligado a outro Si do tetraedro vizinho, que resulta em uma

estrutura eletricamente neutra e estável na qual a razão Si:O é 1:2. Esse compartilhamento de vértices entre os tetraedros, evita o empacotamento estreito das camadas de ânions resultando em estruturas relativamente abertas (CHIANG, 1997, apud DOREMUS; SHACKELFORD, 2008). Dos quatro O presentes no tetraedro de  $\text{SiO}_4$ , dois formam ligações longas com o Si e os outros dois formam ligações curtas. A ligação longa Si-O possui 1,617 Å e a curta possui 1,597 Å, e o ângulo da ligação Si-O-Si é  $144^\circ$ , enquanto que o ângulo das ligações O-Si-O centrais é de  $109,5^\circ$  (Figura 1(a)) (LIEBAU, 1985). A coesão no interior do tetraedro é garantida por forças interatômicas de natureza eletrostática. Entre os tetraedros, a coesão se dá pela ação de ligações covalentes. Devido à diferença de eletronegatividade e a coordenação tetraédrica, as ligações Si-O são de caráter misto com aproximadamente 40% iônica e 60% covalente.

Na estrutura do quartzo pode ser distinguido o eixo cristalográfico  $c$  de ordem 3 (trigonal), ou eixo óptico<sup>1</sup>, que corresponde à direção de maior simetria da célula unitária. Perpendicular a ele, encontram-se três eixos polares de ordem 2 ( $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ ), com mesmo comprimento, separados por  $120^\circ$ , definindo o plano basal. Todos eles podem ser denotados com o símbolo  $a_0$ , ou simplesmente  $a$ . Ao longo do eixo  $c$ , a densidade de átomos é menor e os tetraedros  $\text{SiO}_4$  organizam-se em forma de hélices (PARTHE, 1964, apud DOREMUS; SHACKELFORD, 2008).

Figura 1- a) Poliedros  $\text{SiO}_4$  de coordenação tetraédrica. b) Projeções das posições atômicas perpendiculares ao eixo  $c$ , destacando o sistema de eixos cristalográficos ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $c$ ).



Fonte: a) Baseado em Abyzov et al. (2014). b) Baseado em Weil (1984).

A Figura 1(b) mostra as projeções das posições atômicas da rede cristalina no plano basal (0001), onde é ressaltada a projeção da célula unitária. A célula unitária do quartzo é

<sup>1</sup> O eixo óptico de um cristal é a direção na qual um feixe de luz paralelo a este eixo não sofre birrefringência (refração dupla). O feixe de luz passa nessa direção com uma velocidade que não depende da polarização.

composta por 3 átomos de Si e por 6 átomos de O, e a temperatura ambiente os parâmetros são:  $a = 4,913 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,405 \text{ \AA}$ . O quartzo tem hábito prismático piramidal e pertence ao sistema trigonal. Sua classe de simetria é 32, logo o eixo  $c$  apresenta simetria rotacional de terceira ordem, enquanto o eixo  $a$  tem simetria rotacional de segunda ordem. Os cristais de quartzo são enantiomorfos<sup>2</sup> portanto não possuem centro e planos de simetria, e podem ser encontrados cristais chamados de esquerdo e direito com grupo espacial  $P3_121$  e  $P3_221$ , respectivamente. O enantiomorfismo se manifesta na morfologia externa, tendo um papel nas propriedades ópticas do quartzo pois é um cristal opticamente ativo, onde a direção da rotação da luz que atravessa um cristal reflete o sentido de rotação das cadeias helicoidais das moléculas  $\text{SiO}_4$  ao longo do eixo  $c$  (RAFFERTY, 2012).

O arranjo dos tetraedros gera uma estrutura aberta, com espaços vazios que formam canais de aproximadamente  $1 \text{ \AA}$  de diâmetro. Ao longo dos eixos  $a$  ocorrem canais de menor diâmetro. Por conseguinte, a estrutura do quartzo permite a incorporação de íons intersticiais, como por exemplo  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$ , sem provocar grandes distorções nos átomos vizinhos (PREUSSER et al., 2009; PUTNIS, 1992). Todas estas características estruturais são de vital importância para o estudo das propriedades luminescentes.

### 2.1.2 Defeitos pontuais: conceituação e classificação

Na estrutura de um cristal perfeito e ideal cada célula unitária é idêntica, tem forma e tamanho bem definidos, resultando na repetição infinita do grupo de átomos. Na estrutura cristalina dos minerais existem algumas quebras de simetria ou defeitos locais (PUTNIS, 1992). O defeito cristalino refere-se a uma imperfeição no arranjo periódico e regular dos átomos em um cristal. Ocorre principalmente devido a dois processos: (i) processos de cristalização (taxa de resfriamento); (ii) processos de pós-cristalização (dopagem, aplicação de uma ação termomecânica e exposição à radiação ionizante). Podem ser produzidos defeitos adicionais devido à interação dos defeitos previamente existentes com a radiação ionizante e tratamentos. A importância da presença dos defeitos cristalinos repousa no seu efeito sobre muitas propriedades dos materiais as quais são profundamente sensíveis às modificações na estrutura do cristal. A influência nem sempre é adversa, por exemplo a difusão de átomos através de um mineral sólido é controlada pela concentração de vacâncias (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

---

<sup>2</sup> Consiste na simetria de dois objetos que não podem se sobrepor. Os cristais enantiomorfos são caracterizados por não apresentarem sobreposição de imagens especulares.

A classificação das imperfeições cristalinas é feita de acordo com sua geometria ou dimensionalidade: defeitos pontuais (associados a uma ou duas posições atômicas), lineares (discordâncias), bidimensionais (fronteiras, planos) e defeitos volumétricos (KLEIN; DUTROW, 2012). Dentro dessas quatro categorias serão considerados, no presente trabalho, os defeitos pontuais que geralmente envolvem um número pequeno de átomos. A vacância é um dos tipos mais simples de defeito pontual, causada pela ausência de átomos em algumas posições da rede cristalina e pelo qual desempenham um papel importante na movimentação atômica (difusão) (CALLISTER; RETHWISCH, 2010; PUTNIS, 1992). A concentração de vacâncias é alta se o crescimento do cristal acontece a uma temperatura elevada e logo esfria rapidamente. Átomos estranhos (impurezas no material) também são considerados como defeitos pontuais. Dependendo do tamanho, as impurezas podem ocupar uma posição substitucional, normalmente preenchidas por átomos do cristal, ou ocupar uma posição intersticial entre átomos da rede hospedeira (PUTNIS, 1992).

Além dessa classificação, os defeitos pontuais podem ser divididos em duas classes: diamagnéticos (neutros) e paramagnéticos (elétrons desemparelhados). Defeitos com excesso de elétrons atuam como armadilhas de buracos enquanto que defeitos com deficiência de elétrons atuam como armadilhas de elétrons. Íons deslocados da sua posição de equilíbrio tendem a associar-se com as impurezas, e assim são formadas estruturas complexas ou centros de defeitos. Em geral os defeitos, cujas concentrações podem estar numa faixa muito ampla, são responsáveis pelo armadilhamento de cargas assim como pela recombinação luminescente e não radioativa. Portanto, a maioria das propriedades de luminescência estão relacionadas com as interações entre os defeitos, o que explica a complexidade da luminescência do quartzo, dependente também da natureza e origem dos cristais (IKEYA, 1993; MARTINI; FASOLI, 2019).

A configuração dos defeitos pontuais pode ser modificada mediante tratamentos térmicos e exposição à radiação ionizante, podendo fazer um seguimento com técnicas espectroscópicas e medidas luminescentes, com a finalidade de analisar a natureza desses defeitos (PREUSSER et al., 2009). Os defeitos pontuais podem ser estudados empregando técnicas espectroscópicas adequadas para cada um. Os estudos de luminescência podem oferecer informações adicionais que não podem ser obtidas por outros métodos analíticos (GÖTZE; PLÖTZE; HABERMANN, 2001). As medições de luminescência por si só não podem ser usadas para fazer correlações e identificar os defeitos responsáveis pelas armadilhas e centros de luminescência. Deste modo, para a caracterização dos defeitos pontuais no quartzo as técnicas espectroscópicas mais utilizadas são: a espectroscopia por

ressonância paramagnética eletrônica (RPE), a espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) e espectroscopia no infravermelho (IV). Por exemplo, a estrutura dos defeitos paramagnéticos, que têm um momento magnético permanente, pode ser investigada por espectroscopia RPE, enquanto que os defeitos diamagnéticos, com um momento magnético zero, podem ser investigados por espectroscopias de absorção óptica. A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS), é uma técnica atualmente empregada para determinar a concentração de impurezas na estrutura do quartzo (GÖTZE; MÖCKEL, 2012). No Apêndice A é feita uma revisão da técnica espectroscópica RPE, empregada nesta tese para a análise dos centros de defeitos paramagnéticos no quartzo.

De maneira geral, os defeitos pontuais presentes na rede cristalina do quartzo estão associados a: (i) incorporação de impurezas em posições substitucionais e intersticiais; (ii) vacâncias de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ . Entre as impurezas substitucionais do  $\text{Si}^{4+}$  encontram-se o  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{P}^{5+}$ . Impurezas tais como,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , podem ser incorporadas nas posições intersticiais como compensadores de carga, dando assim origem à formação de centros de defeitos na estrutura. Além disso, átomos de O podem ter posições intersticiais (GÖTZE, 2009; MÜLLER et al., 2003; PREUSSER et al., 2009; WEIL, 1984). Na Tabela 1 encontram-se resumidos alguns centros de defeitos conhecidos presentes na estrutura do quartzo, assim como seu caráter magnético e as técnicas adequadas para sua identificação.

Tabela 1- Centros de defeitos presentes na estrutura cristalina do quartzo.

Grupo	Centro de defeito	Propriedade magnética	Método de análise
Centros Al	$[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$	Diamagnético	Espectroscopia IV
	$[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$	Diamagnético	Medições de perda acústica
	$[\text{AlO}_4]^0$	Paramagnético	Espectroscopias RPE, UV-Vis
	$[\text{AlO}_4]^+$ ; $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^+$	Paramagnético	Espectroscopia RPE
Centros Ge	$[\text{GeO}_4]^-$ , $[\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$	Paramagnético	Espectroscopias RPE, UV-Vis
Grupos OH	$[\text{BO}_4/\text{H}]^0$ , $[\text{Li} - \text{OH}]$	Diamagnético	Espectroscopia IV
Vacância de O	$E'_1, E'_2, E'_i, [E'_1 - \text{GeO}_4]^0$	Paramagnético	Espectroscopias RPE, UV-Vis
Excesso de O	POR, NBOHC	Paramagnético	Espectroscopias RPE, UV-Vis
Vacância de Si	$[\text{O}_2^{3-}/\text{H}]^0$ , $[\text{O}_2^{3-}/\text{M}]^0$ , $[\text{H}_3\text{O}_4]^-$ , $[\text{H}_3\text{O}_4]^0$ , $[\text{H}_4\text{O}_4]^+$ , $\text{O}_3^-$ , $\text{B}(\text{O}_2^-)$	Paramagnético	Espectroscopia RPE
	$[\text{H}_4\text{O}_4]^0$	Diamagnético	Espectroscopia IV
Centros Ti	$[\text{TiO}_4]^-$ , $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ , $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$	Paramagnético	Espectroscopia RPE

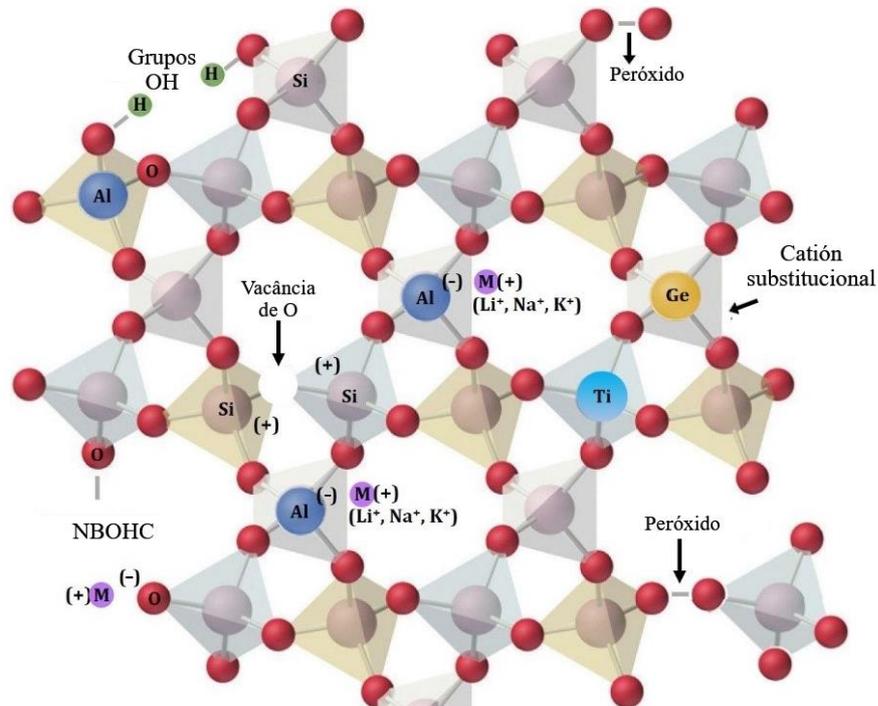
Fonte: Baseado em Alessi et al. (2014) e em Preusser et al. (2009).

Alguns dos centros paramagnéticos citados na Tabela 1 são estudados a baixa temperatura, geralmente para valores menores que 77 K. Entre eles encontram-se os centros  $[AlO_4]^0$ ,  $[AlO_4]^+$ ;  $[AlO_4/Li]^+$  normalmente detectados para 77 e 35 K, enquanto os centros  $[H_3O_4]^-$ ,  $[H_3O_4]^0$ ,  $[H_4O_4]^+$  são identificados mais facilmente a 25 K. Os modelos estruturais e principais características dos centros de defeitos serão tratados a continuação, na Seção 2.2. A correlação com os sinais termoluminescentes será detalhada na Seção 2.4.

## 2.2 Principais defeitos pontuais do quartzo

A Figura 2 apresenta um esquema da estrutura do quartzo e dos defeitos pontuais mais comuns. A seguir será feita uma revisão dos centros de defeitos mais relevantes para o presente trabalho. Será utilizada a notação<sup>3</sup>  $[XO_4]^q$  representando a substituição no tetraedro do íon  $Si^{4+}$  por um íon X, sendo  $q$  a carga total do centro de defeito. A neutralidade total da carga para cátions substitucionais, de menor carga, resulta da proximidade de cátions intersticiais denotados como  $M^+$ , o que gera os centros de defeitos  $[XO_4/M^{qM}]^q$ .

Figura 2- Esquema da estrutura do quartzo mostrando os centros de defeitos mais comuns.



Fonte: Baseado em Ricci et al. (2021).

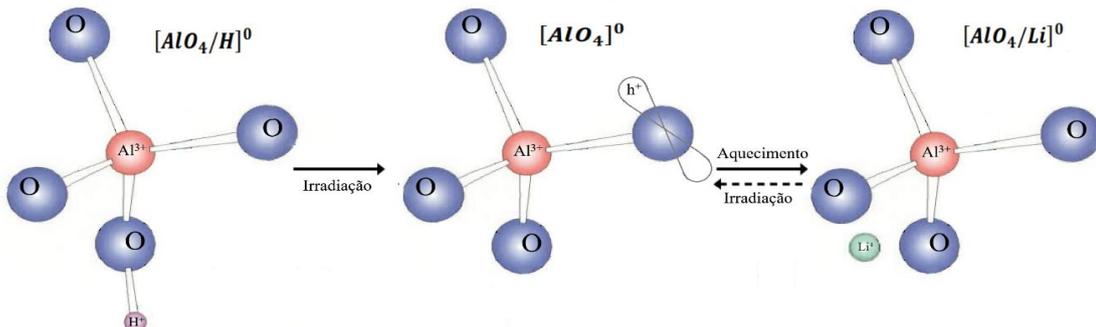
<sup>3</sup> Essa notação, usada comumente na literatura, é chamada de esquema iônico, onde a neutralidade da carga resulta de considerar a carga do Si é 4+ e somente uma das duas cargas negativas do O é incluída.

### 2.2.1 Centros de defeitos associados ao Alumínio

O alumínio (Al) é a principal impureza encontrada na estrutura do quartzo (IWASAKI F; IWASAKI H, 1993; WEIL, 1984). Os estudos iniciais sobre o Al derivaram do interesse de investigar o seu papel nas cores do quartzo (GRIFFITHS; OWEN; WARD, 1954; O'BRIEN, 1955; WEIL, 1975). Vários estudos focaram na possível relação desta impureza com as propriedades de luminescência (GUZZO et al., 2009; GUZZO; IWASAKI F; IWASAKI H, 1997; PERNY, B.; EBERHARDT, P.; RAMSEYER, KARL; MULLIS, J.; PANKRATH, 1992). O  $\text{Al}^{3+}$  está presente como um íon substitucional para o  $\text{Si}^{4+}$ , pelo qual necessita da presença de um íon adicional como compensador de carga. Os compensadores de carga mais comuns são o íon  $\text{H}^+$  e os íons alcalinos ( $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+ \text{ e } \text{K}^+$ ), sendo os de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  os menos prováveis de acontecer. Esta associação gera centros de defeitos associados ao Al, denotados como  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$  e  $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$ , respectivamente. Quando nem o íon alcalino  $\text{M}^+$  nem o  $\text{H}^+$  se encontram perto do  $\text{Al}^{3+}$ , então a compensação de carga acontece por meio da captura de um buraco ( $\text{h}^+$ ), dando origem ao centro  $[\text{AlO}_4]^0$ , chamado comumente como centro alumínio-buraco (HALLIBURTON, 1989; MASHKOVTSSEV; PAN, 2013; PREUSSER et al., 2009).

A Figura 3 apresenta os modelos estruturais desses três centros de defeitos, mostrando a formação do  $[\text{AlO}_4]^0$  desde os outros dois centros precursores. Irradiações a temperatura ambiente ou aquecimentos após irradiação a baixa temperatura, geram a difusão do íon  $\text{M}^+$ , afetando o centro  $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$  e favorecendo a formação dos centros  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$  e  $[\text{AlO}_4]^0$ . A proporção de criação desses centros depende, provavelmente, de alguns fatores como por exemplo a faixa da taxa de dose (MONDRAGON; CHEN; HALLIBURTON, 1988). Aquecimento acima de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  restaura os íons alcalinos como compensadores de carga do  $\text{Al}^{3+}$  (BAHADUR, 1989; FERREIRA DE SOUZA; GUZZO; KHOURY, 2010; KATS, 1962).

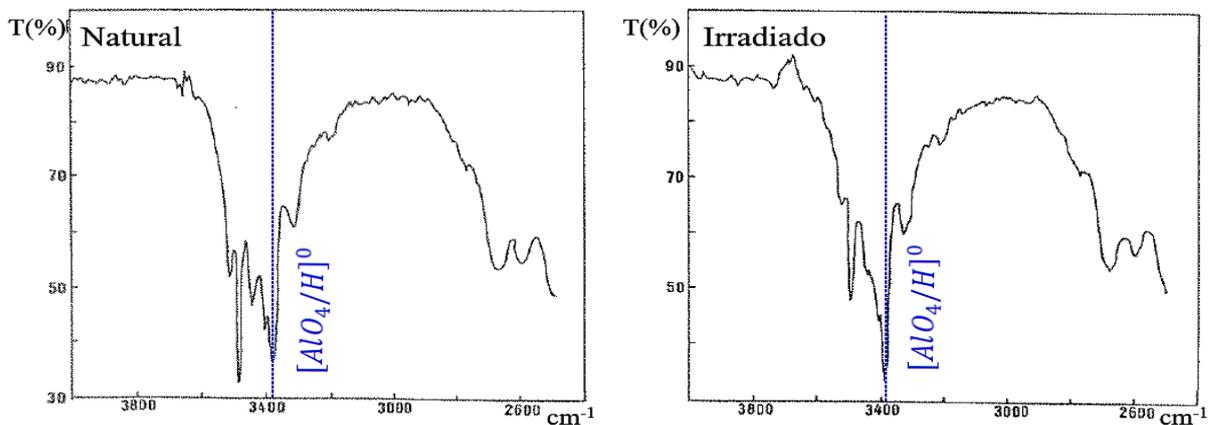
Figura 3- Representação esquemática dos centros de defeitos associados ao íon  $\text{Al}^{3+}$ :  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ ;  $[\text{AlO}_4]^0$ ;  $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ .



Fonte: Baseado em Malik; Kohnke; Sibley (1981) e Preusser et al. (2009).

O modelo estrutural do centro  $[AlO_4/H]^0$ , está bem estabelecido e consiste em um próton intersticial ( $H^+$ ) ligado a um íon de O próximo ao  $Al^{3+}$ , resultando na formação do grupo  $OH$ . A associação  $OH$  tem caráter altamente polar, pelo qual este defeito pode ser estudado por meio da espectroscopia no IV. Kats (1962) observou, em amostras de quartzo natural, um grande número de bandas de absorção na faixa espectral de  $3600$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas com as vibrações de estiramento das ligações  $O - H$ . A baixa temperatura, o autor atribuiu as bandas de absorção em  $3371$  e  $3311\text{ cm}^{-1}$  ao defeito  $[AlO_4/H]^0$ . A temperatura ambiente, as bandas foram observadas a  $3383$  e  $3318\text{ cm}^{-1}$ . Mediante irradiações ( $\beta$ ;  $1,6\text{ MeV}$ ) a temperatura ambiente, Sibley et al. (1979) observaram duas bandas ( $3367$  e  $3306\text{ cm}^{-1}$ ), que desaparecem após uma prolongada irradiação a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  ( $77\text{ K}$ ) e restauradas com um aquecimento a  $467\text{ }^\circ\text{C}$  ( $740\text{ K}$ ). Estas atribuições foram confirmadas por vários autores, dentre os quais destaca-se o trabalho de Halliburton et al. (1981). A Figura 4 apresenta o espectro no IV de lâminas de quartzo, na condição natural e irradiado a temperatura ambiente ( $\gamma$ ;  $175,4\text{ kGy}$ ). Após irradiação, observa-se uma alteração na absorção das bandas a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , por exemplo na banda centrada a  $3380\text{ cm}^{-1}$  (GUZZO, 1992).

Figura 4- Espectros no IV obtidos a temperatura ambiente, de quartzo natural, na condição natural e após irradiação com raios  $\gamma$ . É sinalizada a banda atribuída ao centro  $[AlO_4/H]^0$ .



Fonte: Baseado em Guzzo (1992).

O centro  $[AlO_4/M]^0$  forma-se quando um íon alcalino ocupa uma posição intersticial próximo do  $Al^{3+}$ . Este defeito ocorre principalmente na condição *as-received* do quartzo, e não apresenta bandas de absorção no IV nem sinais de RPE. No entanto, este centro causa uma deformação local da rede, o que gera uma perda acústica ou dielétrica em função da temperatura (HALLIBURTON, 1989; HALLIBURTON et al., 1981). Medições de perda acústica em ressonadores de quartzo sintético mostraram que os centros  $[AlO_4/M]^0$  são formados principalmente por íons de  $Li^+$  (MARTIN, 1984). A predominância do  $Li^+$  como

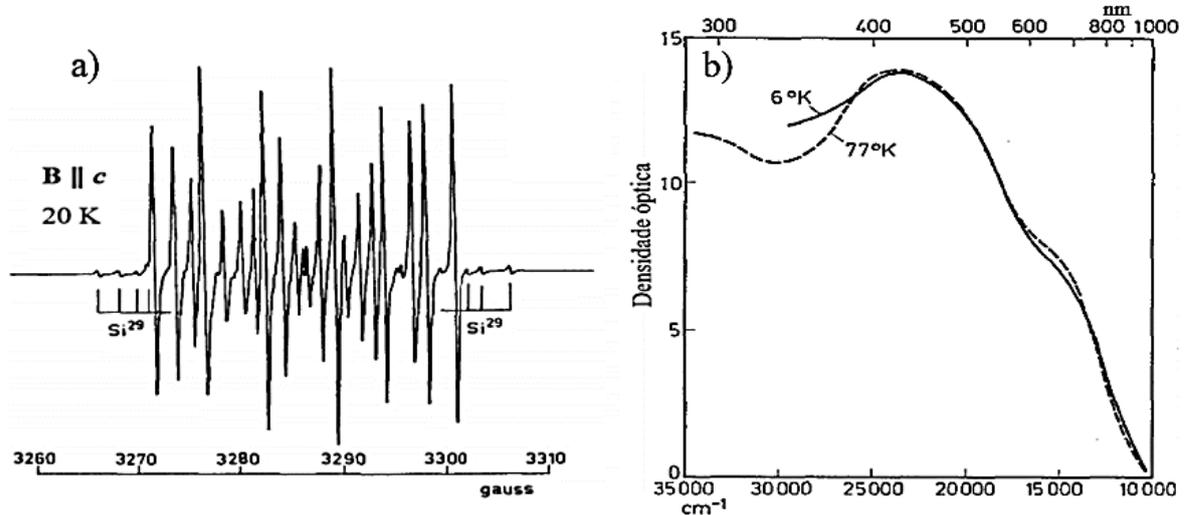
compensador de carga deve-se ao seu menor raio iônico (0,73 Å) comparado ao do Na<sup>+</sup> (1,13 Å) e do K<sup>+</sup> (1,51 Å), o que provoca uma menor deformação na rede cristalina e permite maior mobilidade de íons através da rede. Medições de RPE feitas por Mackey (1963) mostraram que o defeito diamagnético  $[AlO_4/M]^0$  é o centro precursor do centro  $[AlO_4]^0$ . Em vários trabalhos foi sugerido que o íon compensador de carga reflete as condições geológicas e o crescimento do cristal, onde o centro  $[AlO_4/Li]^0$  é mais comum no quartzo de origem pegmatítico enquanto o centro  $[AlO_4/H]^0$  é predominante em quartzo de origem hidrotermal (GUZZO et al., 2009; GUZZO; IWASAKI F; IWASAKI H, 1997).

O centro  $[AlO_4]^0$  é provavelmente o defeito associado ao Al mais bem caracterizado, foi observado pela primeira vez mediante espectroscopia RPE no quartzo esfumado. Este defeito é formado pela radiação ionizante ao remover um elétron do O, resultando na criação do par buraco-elétron desemparelhado. Schnadt e Schneider (1970) mostraram que, a temperatura ambiente, o buraco aprisionado tem movimento de vaivém entre os quatro O, pelo qual suas medições são feitas a temperaturas iguais ou inferiores a 77 K. Sua estrutura está bem estabelecida e consiste de um buraco armadilhado no orbital *p* de um íon O<sup>2-</sup> próximo do Al<sup>3+</sup>, preferencialmente numa das ligações longas do O (NUTTALL; WEIL, 1980b; O'BRIEN, 1955). Foram propostos centros precursores de caráter instável, como são o centro  $[AlO_4/M]^+$  e o  $[AlO_4]^+$  (NUTTALL; WEIL, 1981c). Por outro lado, Weil (1984) sugeriu que o precursor desse centro é o defeito  $[AlO_4/M]^0$ . A produção dos centros de buraco de  $[AlO_4]^0$  foi discutida em Benzid; Timar-Gabor (2020) onde foi mostrado que a formação deste centro em função da dose  $\gamma$  poderia ocorrer através de dois principais mecanismos e uma reação intermediária, tendo como precursores os centros  $[AlO_4/M]^0$  e  $[AlO_4/H]^0$ . Na Figura 5(a), pode ser observado o espectro RPE do centro  $[AlO_4]^0$  medido, na banda X com **B**||**c** a 20 K, em amostras monocristalinas. O espectro é determinado pela alta complexidade, assim como pela interferência de várias linhas hiperfinas devidas à interação quadrupolar com o <sup>29</sup>Si. As amostras foram irradiadas a temperatura ambiente com raios X até 100 kGy. O espectro no UV-Vis, mostrado na Figura 5(b), para quartzo esfumado evidencia várias bandas, uma delas centralizada em 425 nm relacionada à coloração das amostras e o defeito  $[AlO_4]^0$  (SCHNADT; SCHNEIDER, 1970).

O defeito  $[AlO_4]^0$  também pode ser estudado mediante espectroscopia no UV-Vis, pois seu desemparelhamento eletrônico gera uma intensa banda de absorção na região visível, o que tem sido relacionado com a coloração esfumada após exposição à radiação ionizante. A intensidade do escurecimento foi relacionada com a concentração de Al, assim como à

intensidade das linhas do espectro RPE (GRIFFITHS; OWEN; WARD, 1954; MEYER et al., 1984; NASSAU; PRESCOTT, 1975).

Figura 5- a) Espectro RPE do centro  $[AlO_4]^0$ , medido em amostras monocristalinas a 20 K, na banda X, com  $B \parallel c$ . b) Espectro no UV-Vis, medido a 6 e 77 K, para quartzo esfumado.



Fonte: Baseado em Schnadt; Schneider (1971).

Nassau e Prescott (1975) estudaram, através de decomposição do sinal em componentes gaussianas, o espectro no UV-Vis para quartzo sintético de coloração esfumada. A componente em 427 nm e a coloração esfumada adquirida após a irradiação foram atribuídas ao centro  $[AlO_4]^0$ . Bandas centralizadas em 632 e 435 nm foram associadas por Meyer (1984) ao mesmo defeito. Estudos relacionaram os sinais de RPE do centro  $[AlO_4]^0$  com a banda de absorção em 496 nm (HALLIBURTON, 1989; KOUMVAKALIS, 1980). O centro  $[AlO_4]^0$  tem sido proposto como um centro de recombinação junto com um defeito que até agora permanece desconhecido (GUZZO et al., 2009; ITOH; STONEHAM D; STONEHAM A.M., 2002; WILLIAMS et al., 2018). Segundo Benzid; Timar-Gabor (2021), um candidato provável para do centro desconhecido é o centro deficiente de oxigênio (ODC).

### 2.2.2 Centros de defeitos associados ao Germânio

Íons de germânio (Ge) podem ser encontrados na estrutura cristalina do quartzo. Similar ao íon  $Al^{3+}$ , o  $Ge^{4+}$  localiza-se em posições substitucionais do  $Si^{4+}$  criando o centro diamagnético  $[GeO_4]^0$ . Mediante exposição à radiação ionizante e devido à sua afinidade eletrônica (potencial de ionização) ser maior que do Si, este aprisiona um elétron gerando o centro paramagnético  $[GeO_4]^-$ . São conhecidos dois modelos estruturais deste centro, os

quais são denotados como  $[GeO_4]^- (I)$  e  $(II)$ . Os centros  $[GeO_4]^-$  com carga total -1, são instáveis à temperatura ambiente, cuja carga é estabilizada graças à difusão dos cátions compensadores de carga  $M^+$  localizados numa posição intersticial, quando é atraído pelo íon  $Ge^{3+}$  formando o centro estável  $[GeO_4/M]^0$ , o qual captura um elétron que interage fracamente com o compensador  $M^+$ . Esse elétron armadilhado permite estudar o defeito  $[GeO_4/M]^0$  mediante espectroscopia RPE, podendo  $M^+$  ser o  $Li^+$ ,  $Na^+$  e  $H^+$  (MACKEY, 1963). Segundo Weil (1984) tanto o elétron desemparelhado como o cátion compensador de carga vêm provavelmente do centro  $[AlO_4/M]^0$ . A Tabela 2 sumariza os centros de defeitos associados com o Ge e suas principais características. Nesta seção serão discutidos os centros de defeitos  $[GeO_4/M]^0$ .

Tabela 2- Centros de defeitos associados ao Ge presentes no quartzo.

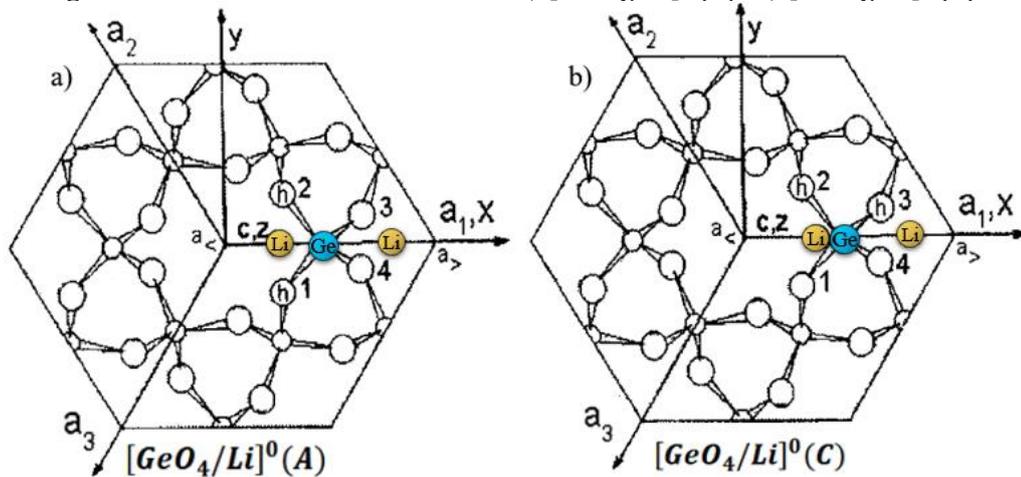
Centro de defeito	Identificação	Características gerais
$[GeO_4]^- (I)$	Detectado, com medidas RPE, pela primeira vez em quartzo dopado com Ge por Mackey (1963).	Diferentes formas de armadilhamento do elétron. Apresentam estruturas hiperfinas do $^{29}Si$ . Configurações energeticamente desiguais do mesmo centro com $[GeO_4]^- (I)$ sendo o estado base.
$[GeO_4]^- (II)$	Identificado em amostras monocristalinas, irradiadas a baixa temperatura com raios X, por Isoya, Weil, Claridge (1978).	
$[GeO_4/Na]^0$	Instável à temperatura ambiente.	Como apontado por Anderson, Feigl e Schlesinger (1974), o centro precursor é o defeito paramagnético $[GeO_4]^-$ .
$[GeO_4/H]^0$	Não tem sido observado até o momento, provavelmente devido à alta afinidade eletrônica dos prótons.	
$[GeO_4/Li]^0$	Foi apontado por Anderson, Feigl e Schlesinger (1974), como estável à temperatura ambiente.	São conhecidos três tipos de centros chamados de A, C, D.
$[GeO_4/Li]^0 (D)$	Claridge (2008) observou que a intensidade aumenta lentamente após irradiação com raios X a temperatura ambiente.	É estruturalmente similar aos centros $[GeO_4/Li]^0 (A, C)$ mas com diferente população de spin.
$[GeO_4/H^-M_1M_2]^0$	Com medidas RPE, Weil (1971) observou este centro com $M_1=M_2=Li$ , sendo instável a temperatura ambiente.	O precursor é o centro diamagnético $[GeO_4/M_1M_2]^0$

Fonte: O autor (2021).

Os centros neutros de Ge mais conhecidos são dois tipos de centros  $[GeO_4/Li]^0$ , chamados de A, C (WEIL, 1971). Esses dois centros foram observados por Anderson e Weil (1959), mediante espectroscopia RPE, em amostras monocristalinas dopadas com Ge, irradiadas a temperatura ambiente com raios X. Os autores identificaram desdobramentos hiperfinos relacionados com posições equivalentes ao longo do eixo  $c$ . A respeito dos precursores, Isoya, Weil e Claridge (1978) sugeriram que correspondem aos centros não

compensados ( $[GeO_4]^-$ ). Conforme mencionado por Weil (1984), a estrutura do quartzo apresenta uma pequena assimetria ao longo do eixo  $a$ . Assim, a diferença entre os centros A e C consiste em que a posição do íon  $Li^+$  em um dos canais ao longo do eixo  $c$  é estruturalmente diferente à posição do mesmo íon em outro canal. A Figura 6 apresenta uma projeção ao longo do eixo  $c$  dos modelos estruturais para o centro  $[GeO_4/Li]^0$  (A, C), mostrando as duas posições que podem ter o íon  $Li^+$ . Claridge (2008) propôs que o elétron desemparelhado reside em um orbital formado pelo orbital híbrido  $sp$  do Ge combinado com orbitais  $p$  de dois O. Alessi et al. (2014) relataram que o elétron se localiza nos orbitais  $2p$  de somente dois O, provocando uma distorção do tetraedro para o centro  $[GeO_4/Li]^0(A)$ .

Figura 6- Modelos estruturais do centro a)  $[GeO_4/Li]^0(A)$ ; b)  $[GeO_4/Li]^0(C)$ .

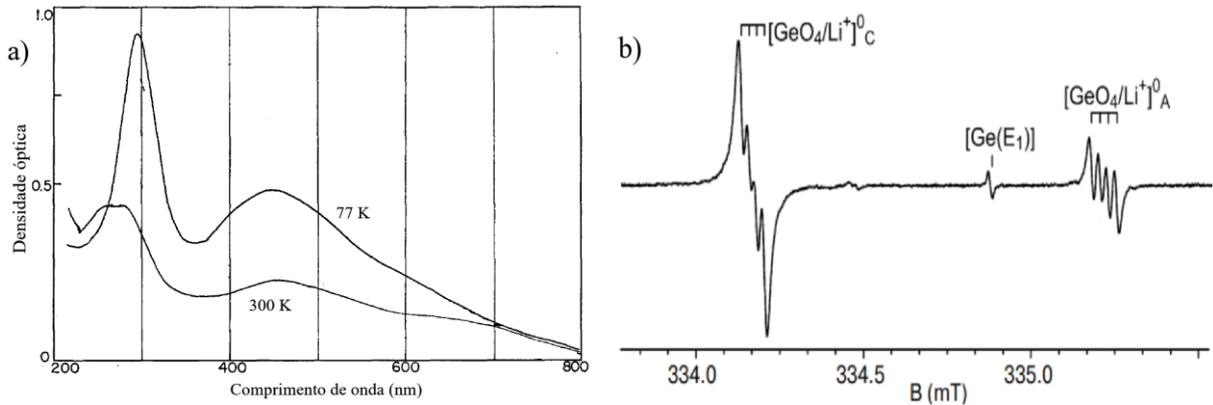


Fonte: Adaptado desde Vikhnin; Leyderman; Lemanov (2001).

Os centros  $[GeO_4/Li]^0$  (A, C) foram denominados como centros de cor pois sua presença foi relacionada com bandas na região do UV-Vis centradas em 280 nm (MACKEY, 1963). Medidas no UV-Vis feitas por Halperin; Ralph (1963) são mostradas na Figura 7(a), para quartzo dopado com Ge após irradiação com raios X. Segundo os autores, a irradiação à baixa temperatura facilita a observação da banda a 296 nm. A posição da banda muda ligeiramente para 250 nm com irradiação à temperatura ambiente. Medidas com luz polarizada e tratamento térmico permitiram aos autores relacionar as bandas em 290 e 272 nm com os centros  $[GeO_4/Li]^0$  (A) e (C), respectivamente. A Figura 7(b) mostra o espectro RPE de amostras de quartzo dopadas com Ge, pulverizadas e irradiadas naturalmente. Como notado por Lutoev (2008), o espectro RPE é uma superposição dos centros  $[GeO_4/Li]^0$  (A) e (C), onde o centro  $[GeO_4/Li]^0(C)$  é mais intenso que o  $[GeO_4/Li]^0(A)$ . Ambos centros

apresentam estruturas hiperfinas. Além disso, pode ser observado o sinal atribuído a outro centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$ , o qual será descrito mais adiante.

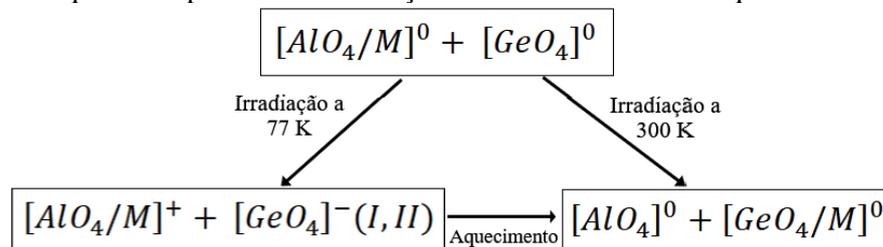
Figura 7- a) Espectro no UV-Vis de amostras monocristalinas de quartzo dopadas com Ge, após irradiação com raios X às temperaturas de 77 e 300 K. b) Espectro RPE de amostras pulverizadas de quartzo natural, obtido a temperatura ambiente na banda X.



Fonte: Adaptado de: a) Halperin; Ralph (1963); b) Lutov (2008).

Relacionando medidas de TL e RPE, Mckeever; Chen; Halliburton (1985) identificaram em amostras irradiadas o aumento da concentração do centro  $[GeO_4]^-$ . Após aquecimento a 100 °C, os autores observaram um incremento do centro  $[GeO_4/Li]^0$  e diminuição do  $[GeO_4]^-$ , sugerindo que a difusão dos íons  $Li^+$  é a responsável por tais variações. A Figura 8 apresenta o processo de formação dos centros de Ge citados até o momento e sua relação com os centros associados ao Al. Estas relações foram propostas graças as medições RPE feitas em amostras monocristalinas de quartzo sintético irradiado com raios X. No esquema são observados três estágios: (i) pré-irradiação; (ii) irradiação a baixa temperatura; e (iii) centros estáveis após aquecimento.

Figura 8- Esquema do processo de formação dos centros de defeitos que envolvem o  $Ge^{4+}$ .



Fonte: Adaptado desde Ikeya (1993), Mackey (1963), Weil (1984).

Vaccaro et al. (2017) observaram que imediatamente após irradiação com raios X, os sinais RPE do centro  $[GeO_4]^-$  e o pico TL a 110 °C decaem exponencialmente da mesma forma. Logo, os autores propuseram o centro  $[GeO_4]^-$  como armadilha de elétrons responsável pelo pico a 110 °C. Vaccaro et al. (2019) observaram que a intensidade do centro

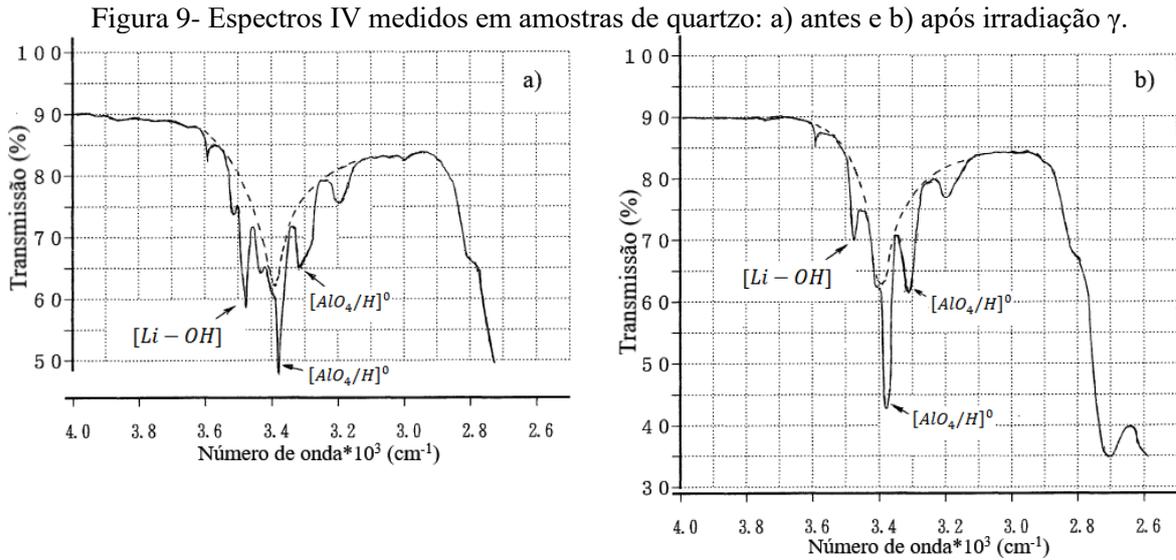
$[GeO_4/Li]^0$  é reduzida pela luz UV, enquanto nenhum efeito é visto após a exposição à luz azul. Os autores sugeriram o centro  $[GeO_4/Li]^0$  como uma armadilha de elétrons para um pico TL em 375 °C.

### 2.2.3 Centros de defeitos relacionados aos grupos OH e H<sub>2</sub>O

Os íons H<sup>+</sup> podem ocorrer em um grande número de defeitos presentes na estrutura do quartzo. De acordo com Martini et al. (1995) esses íons podem estar presentes desde a formação do cristal e podem ser incorporados ou eliminados por meio de tratamentos a altas temperaturas. Algumas das várias formas de incorporação dos grupos OH e H<sub>2</sub>O na estrutura cristalina do quartzo, são: (i) centros formados pela substituição do Si por quatro íons H<sup>+</sup>; (ii) íons OH ligados ao Si, formando o centro  $[Si - OH]$ ; (iii) grupos OH associados a impurezas, atuando como compensadores de carga; (iv) moléculas de H<sub>2</sub>O. Para a análise desses defeitos é empregada a técnica de espectroscopia no IV. Alguns dos seus centros precursores podem ser estudados por meio de medidas RPE. A seguir, serão discutidos os centros de defeitos: (i)  $[Li - OH]$ ; (ii)  $[H_4O_4]^0$ .

(i) **Centro  $[Li - OH]$** : Kats (1962) sugeriu que diversas bandas de absorção no espectro IV podem ser atribuídas à associação entre íons alcalinos e radicais OH<sup>-</sup>. Esta associação resulta na formação de centros  $[M - OH]$ . O autor sugere que a banda de absorção observada a temperatura ambiente em 3485 cm<sup>-1</sup> (para 77 K é detectada em 3473 cm<sup>-1</sup>) é atribuída à vibração OH influenciada pelos íons Li<sup>+</sup>, representando o centro  $[Li - OH]$ . O autor relatou que a eletrodifusão com íons de Cu<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, a 500 °C faz que essa banda desapareça enquanto a intensidade de outras bandas aumenta. Brown e Kahan (1975) constataram que a irradiação do quartzo natural desloca os íons de H<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup> das suas respectivas posições, gerando uma diminuição da intensidade das bandas com o incremento da dose. Chakraborty e Lehmann (1976), baseados na orientação das ligações OH, concluíram que é pouco provável ter defeitos do tipo  $[Li - OH]$  existindo nos canais ao longo do eixo *c*. Bahadur (1989, 1993) corroborou o encontrado por Kats (1962), atribuindo três bandas ao centro  $[Li - OH]$ , observadas a baixa temperatura em quartzo natural e centralizadas em 3420, 3460, 3484 cm<sup>-1</sup>, as quais são afetadas pela irradiação. Guzzo; F. Iwasaki; H. Iwasaki (1997) também associaram a banda a 3484 cm<sup>-1</sup> com a presença de Li<sup>+</sup>, observando uma diminuição após irradiação a uma temperatura de 77 K, a qual reaparece com tratamentos térmicos a 300 K. A Figura 9 apresenta os espectros IV de quartzo procedente de um depósito

brasileiro, antes e após a irradiação com uma dose de 175 kGy ( $\gamma$ ;  $^{60}\text{Co}$ ) (IWASAKI F; IWASAKI H, 1993). As bandas a 3378 e 3310  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas ao centro  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ ; a banda em 3482  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao centro  $[\text{Li} - \text{OH}]$ . Após irradiação as bandas do centro  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$  aumentam enquanto que a banda do  $[\text{Li} - \text{OH}]$  diminui, o que segundo os autores indica que os íons  $\text{H}^+$  deslocam-se para sítios intersticiais próximos do  $\text{Al}^{3+}$ .



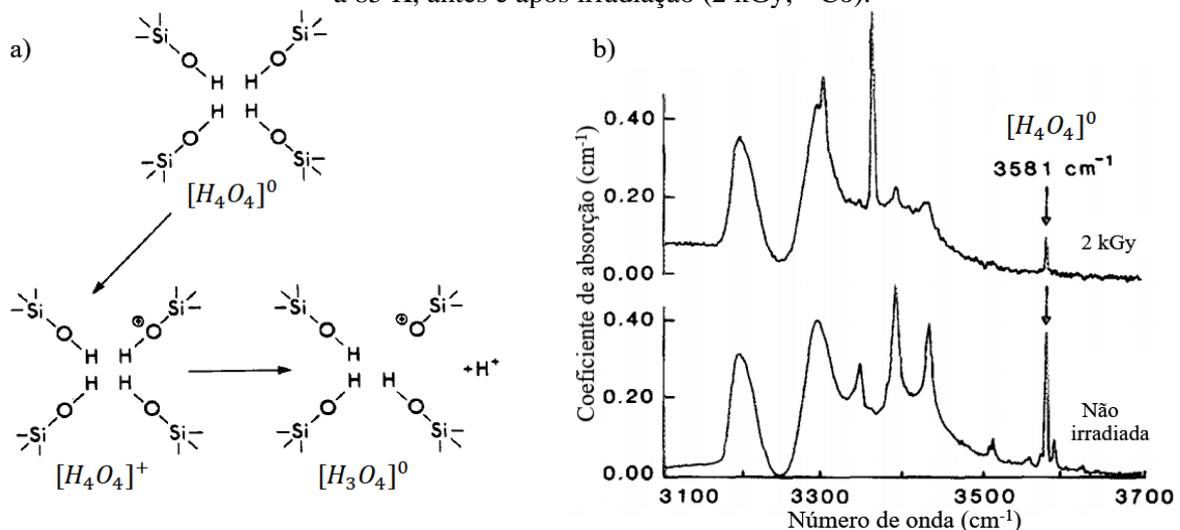
Fonte: Adaptado de F. Iwasaki; H. Iwasaki (1993).

O modelo estrutural do centro de defeito  $[\text{Li} - \text{OH}]$  ainda não está bem definido. A respeito, Guzzo et al. (2017b) sugeriram que os íons que atuam como compensadores de carga do centro  $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$  são os mesmos daqueles responsáveis pelas bandas no IV associadas ao centro  $[\text{Li} - \text{OH}]$ , sugerindo que o  $[\text{Li} - \text{OH}]$  dá indícios da presença do  $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ . Jollands; Blanchard; Balan (2020) propuseram, por meio de cálculos de primeiros princípios, que o íon  $\text{Li}^+$  está localizado ao longo do eixo  $c$ , balanceando o excesso de carga negativa devido à incorporação do grupo  $\text{OH}$ .

(ii) Centros  $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ : Nuttall; Weil (1980a) estudaram uma família de defeitos que envolvem prótons  $\text{H}^+$ . Antes da irradiação preserva-se a neutralidade local da carga com a ocupação da vacância de Si pelos quatro prótons, gerando o centro diamagnético  $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ . Após irradiação a baixa temperatura, um buraco é armadilhado no orbital  $p$  do O de ligação curta, resultando no centro paramagnético  $[\text{H}_4\text{O}_4]^+$ . Se a amostra é mantida à temperatura ambiente, ocorre uma difusão dos íons  $\text{H}^+$ , formando o centro paramagnético  $[\text{H}_3\text{O}_4]^0$ . Rosa et al. (2005) confirmaram que os quatro  $\text{H}^+$  correspondem à estrutura de energia mais baixa e sugerem que a incorporação desses defeitos pode causar uma grande distorção na estrutura. Foram propostos os modelos estruturais e os mecanismos de formação desses defeitos,

mostrados na Figura 10(a). Pelas suas propriedades magnéticas, tem-se que os centros  $[H_4O_4]^+$ ,  $[H_3O_4]^0$  podem ser estudados por espectroscopia RPE, enquanto o centro diamagnético  $[H_4O_4]^0$  é investigado por espectroscopia IV. Através da espectroscopia IV a baixa temperatura, Lipson; Kahan (1985) sugeriram a presença de um centro chamado *as-grown OH*, cujo modelo estrutural corresponde ao defeito  $[H_4O_4]^0$ . Como pode ser observado na Figura 10(b) para amostras não irradiadas, os autores relacionaram a banda que ocorre a  $3581\text{ cm}^{-1}$  com o centro  $[H_4O_4]^0$ . Doses de radiação  $\gamma$  da ordem de 2 kGy, afetam fortemente a intensidade dessa banda até eliminá-la por completo. Vários estudos têm mostrado que essa banda é dependente da taxa de crescimento do cristal, e que a exposição à radiação diminui sua intensidade, a qual pode ser restaurada após um tratamento de  $487\text{ }^\circ\text{C}$  (MARTIN; ARMINGTON, 1983; SUBRAMANIAM; HALLIBURTON; MARTIN, 1984). A temperatura ambiente, a banda atribuída a esse centro foi observada a  $3585\text{ cm}^{-1}$  (FRIGO; STALDER; HAUZENBERGER, 2016).

Figura 10- a) Modelos estruturais dos centros  $[H_4O_4]^0$ ,  $[H_4O_4]^+$ ,  $[H_3O_4]^0$ . b) Espectros IV medidos a 85 K, antes e após irradiação (2 kGy;  $^{60}\text{Co}$ ).



Fonte: Adaptado de a) Nuttall; Weil (1980a). b) Lipson; Kahan (1985).

Os centros  $[H_4O_4]^+$  e  $[H_3O_4]^0$ , foram identificados em amostras monocristalinas de quartzo irradiadas com raios X, em medidas na banda X a 25 K para a orientação  $\mathbf{B}||\mathbf{c}$ . Segundo os autores, os espectros desses centros apresentam vários desdobramentos devido à interação hiperfina com um spin nuclear  $I$  de  $1/2$  (NUTTALL; WEIL, 1980a). Além dos centros aqui descritos, existe outro centro relacionado à presença de impurezas ligada com o grupo  $\text{OH}$ , como é o caso do centro  $[\text{BO}_4/\text{H}]^0$ , o qual será descrito em detalhe nos resultados.

## 2.2.4 Centros de defeitos associados às vacâncias de O

Íons  $O^{2-}$  podem ser deslocados de sua posição na rede, dando origem tanto às chamadas vacâncias de O, assim como centros com excesso de O. A família das vacâncias de O é dividida em  $E'_i$  e  $E''_i$ , onde o número de linhas denota a presença de um ou dos elétrons armadilhados, respectivamente; enquanto o número subscrito ( $i=1$  até 10) indica diferentes formas de armadilhamento eletrônico. Na Tabela 3 são descritos alguns dos centros associados com as vacâncias de O.

Tabela 3- Centros de defeitos associados às vacâncias de O presentes no quartzo.

Centro de defeito	Modelo estrutural	Características gerais e bandas ópticas.	
<b>Centro deficiente de O (ODC I)</b>	Vacância neutra de O. Os Si deslocam-se em direção um ao outro para formar uma ligação forte Si-Si.	Alta densidade eletrônica entre os dois Si garantindo o caráter neutro do centro (SULIMOV et al., 2002).	Banda de absorção a 163 nm.
<b>Centro <math>E'_2</math></b>	Vacância de O com um H intersticial. Espectroscopia RPE pulsada após irradiação (FENG et al., 2012).	Perlson e Weil (2008) determinaram a matriz de acoplamento hiperfino do Si e do H.	Mckeever; Chen; Halliburton (1985): Banda de absorção a 233 nm.
<b>Centro <math>E'_4</math></b>	Elétron aprisionado entre dois átomos de Si, próximos à vacância de O, com um H ligado a um Si.	Variante do centro $E'_2$ com uma diferente configuração da ligação não compensada (ALESSI et al., 2014).	Apresenta quatro linhas RPE de intensidades similares e dois devidas ao $^{29}\text{Si}$ .
<b>Centros <math>E''</math></b>	Mashkovtsev; Pan (2012): conjunto $E''_{1-7}$ observado a temperatura ambiente após irradiação $\beta$ .	Produzidos por irradiação a 77 K (BOSSOLI; JANI; HALLIBURTON, 1982)	Centros $E''_{6,7}$ : desaparecem após 100 °C, centro $E''_8$ após 200 °C, enquanto surge o centro $E''_9$ .
<b>NBOHC</b>	<i>Non-Bridging Oxygen Hole Center</i> . Buraco aprisionado no orbital $2p$ do O, da ligação Si-OH.	Stapelbroek et al. (1979): Centro com excesso de O. Amostras de quartzo com alto conteúdo de OH.	Bandas de absorção em 620, 258, 182 nm (IKEYA, 1993; SKUJA et al., 2012).
<b>Peróxido (POR)</b>	Íon $O^-$ intersticial ligado a um $O^{2-}$ , com um elétron armadilhado no orbital da ligação O-O (FRIEBELE et al., 1979).	Salh (2011): Centro com excesso de O. Modelos estruturais segundo o precursor: ligação O-O, centro $E'_1$ associado a um O.	Associado com a banda de absorção a 161 nm (STAPELBROEK et al., 1979).

Fonte: O autor (2021).

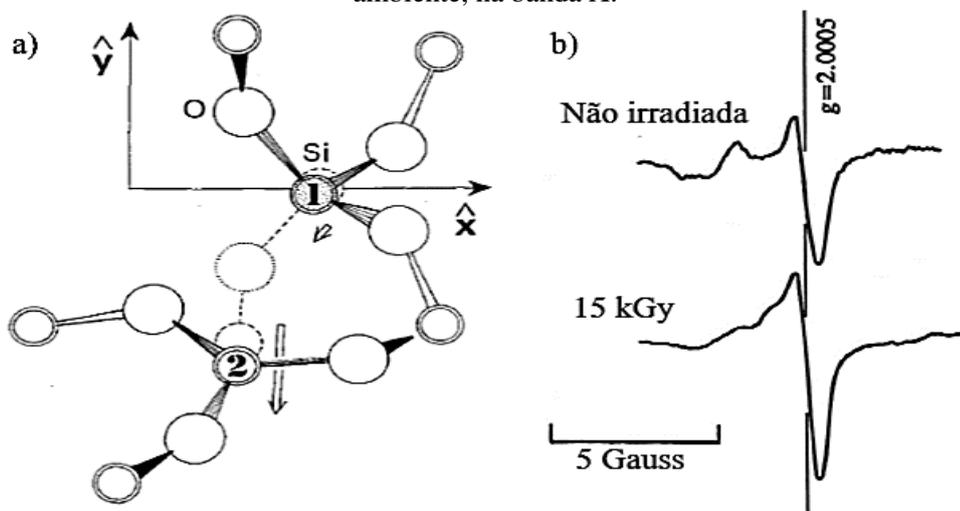
A seguir são descritos com mais detalhes os centros de defeitos chamados  $E'_1$  e  $[E'_1\text{-GeO}_4]^0$ .

(i) Centro  $E'_1$ : corresponde à vacância de O mais estudada, cujo provável centro precursor é a vacância neutra de O. Foi descrito por Feigl; Fowler; Yip (1974) como uma

vacância de O com um elétron desemparelhado aprisionado no orbital  $sp^3$  do Si adjacente à vacância. O elétron desemparelhado localiza-se predominantemente no Si(1) (HALLIBURTON, 1989; ISOYA; WEIL; HALLIBURTON, 1981). Como mostra a Figura 11(a), este centro caracteriza-se pelo deslocamento assimétrico, onde o Si e o elétron desemparelhado se deslocam na direção da vacância enquanto o outro Si afasta-se. Li e Pan (2012), através de cálculos *ab-initio*, apresentaram o modelo já conhecido da vacância de O, assim como um novo modelo com duas vacâncias de O. As constantes de acoplamento hiperfino e as direções dos eixos principais, calculadas com o novo modelo estão de acordo com resultados experimentais. Segundo os autores, esse modelo permite explicar a correlação do  $E'_1$  com o centro  $[AlO_4]^0$ . Mashkovtsev e Pan (2013) observaram que a densidade de spin no orbital  $sp^3$  do Si parece não estar de acordo com a presença de uma única vacância de O.

Toyoda e Schwarcz (1997) observaram que com o aumento da dose  $\gamma$ , a forma do sinal RPE muda gradualmente. De acordo com os autores, e como é mostrado na Figura 11(b), antes da irradiação é possível identificar os fatores  $g_1$  e  $g_2$ , enquanto que em amostras irradiadas o fator  $g_1$  é reduzido, indicando que outro defeito está se sobrepondo. Toyoda (2005) argumentou que esse defeito é formado por irradiação com raios  $\gamma$  e partículas  $\beta$ .

Figura 11- a) Modelo do centro  $E'_1$  mostrando a posição original dos átomos de Si (linha pontilhada). As setas indicam a direção de deslocamento de ambos Si. b) Espectros RPE do centro  $E'_1$  para amostras pulverizadas de quartzo natural antes e após irradiação ( $\gamma$ ; 15 kGy); lidos a temperatura ambiente, na banda X.



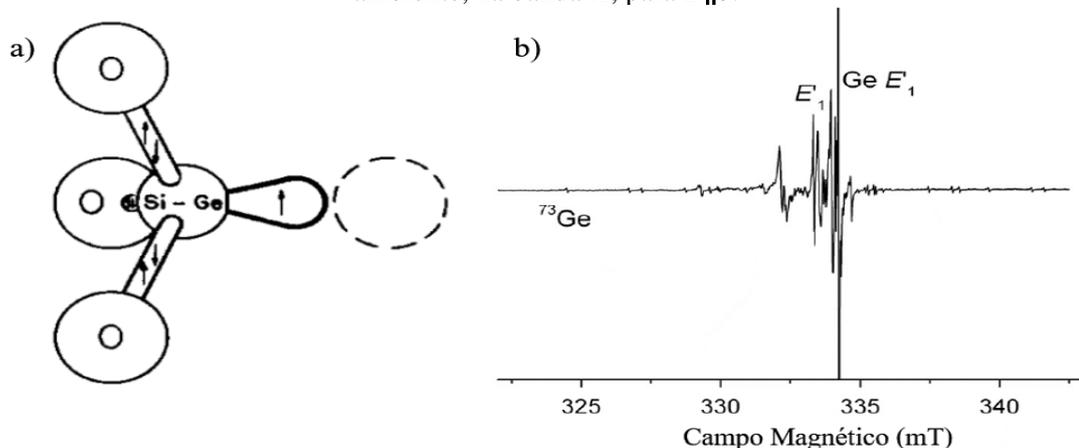
Fonte: Adaptado de a) Weil (1984); b) Toyoda; Schwarcz (1997).

A pequena concentração de íons alcalinos no quartzo foi relacionada com uma menor produção dos centros  $E'_1$ , o que se deve à correlação entre os centros  $E'_1$  e  $[AlO_4]^0$  (JANI; BOSSOLI; HALLIBURTON, 1983). Os autores sugeriram que o aumento do centro  $E'_1$  e o

decaimento do centro  $[AlO_4]^0$  indica que o primeiro é formado a partir do aprisionamento de um elétron liberado pelo segundo centro. A banda de absorção a 212 nm foi atribuída aos centros  $E'_1$  (MCKEEVER; CHEN; HALLIBURTON, 1985). Foi observada a saturação do centro  $E'_1$  numa dose  $\gamma$  de 200 kGy, enquanto o centro  $[AlO_4]^0$  continua crescendo (TOYODA; HATTORI, 2000). Benzid; Timar-Gabor (2021) investigaram o comportamento desses dois centros em quartzo sedimentar, após irradiação  $\gamma$  e exposição à luz. Os autores observaram que o centro  $E'_1$  diminui exponencialmente até 1000 Gy, seguido por um aumento para doses maiores, explicando esse comportamento por dois mecanismos: aniquilação induzida por irradiação devido ao aprisionamento de elétrons pelo próprio centro  $E'_1$  e formação induzida por irradiação devido ao aprisionamento de buracos por seu precursor, o centro de deficiência de O.

(ii) Centro  $[E'_1-GeO_4]^0$ : Os centros denominados originalmente como  $[Ge(III)e^-]$  e  $[Ge(IV)e^-]$  foram explicados pela primeira vez por Feigl e Anderson (1970) como um elétron desemparelhado localizado ao longo da ligação não compensada entre Ge e a vacância de O (Figura 12(a)). Segundo os autores, esses centros são produzidos por irradiação à temperatura ambiente, mas cada um apresenta estabilidade térmica diferente. O centro  $[Ge(III)e^-]$  é estável acima de 327 °C e desaparece completamente após 427 °C, enquanto que o  $[Ge(IV)e^-]$  não é estável à temperatura ambiente. Mashkovtsev e Pan (2013) sugeriram uma nova nomenclatura para o centro  $[Ge(III)e^-]$ , que começou a ser citado na literatura como  $[E'_1-GeO_4]^0$ . A respeito do centro  $[Ge(IV)e^-]$ , Alessi et al. (2014) mostrou que é muito similar ao centro  $E'_{10}$  e que possivelmente corresponde ao estado menos estável.

Figura 12- a) Modelo estrutural do centro  $[E'_1-GeO_4]^0$ , onde a seta representa o elétron desemparelhado. b) Espectro RPE do quartzo após irradiação com elétrons, obtido à temperatura ambiente, na banda X, para  $B\parallel c$ .



Fonte: Adaptado de a) Feigl e Anderson (1970); b) Mashkovtsev et al. (2013).

Crivelli et al. (1996) observaram que o centro  $[E'_1-GeO_4]^0$  pode ser gerado após irradiação UV na faixa de 250-260 nm com uma potência de 2 W. Os autores sugerem que a absorção óptica desse centro pode ser atribuída à banda em 212 nm. Mashkovtsev et al. (2013) apresentaram evidências que um modelo de tri-vacâncias de O e dois átomos vizinhos de Si, na presença do Al, permite explicar a relação do centro  $[E'_1-GeO_4]^0$  com defeitos associados ao Al. Os autores observaram que tratamentos térmicos após irradiação de até 300 °C levam a uma diminuição da intensidade do centro  $E'_1$ , enquanto aumenta o sinal correspondente ao centro  $[E'_1-GeO_4]^0$  que desaparece completamente em 427 °C. O espectro RPE do centro  $[E'_1-GeO_4]^0$  é mostrado na Figura 12(b), obtido na banda X, a temperatura ambiente, na orientação  $\mathbf{B}||\mathbf{c}$ . As amostras monocristalinas correspondem a quartzo sintético dopadas com Ge, Al e Li e irradiadas a temperatura ambiente com elétrons (3 MeV). É possível observar um espectro complexo e rico em sinais onde os mais intensos são atribuídos aos centros  $E'_1$  e  $[E'_1-GeO_4]^0$ , assim como às estruturas hiperfinas devidas ao  $^{73}\text{Ge}$  ( $I = 9/2$ ; 7,8% abundância).

### 2.2.5 Centros de defeitos associados às vacâncias de Si

Ao contrário de outros centros de defeitos as vacâncias de Si presentes no quartzo não têm sido muito estudadas; as quais são caracterizadas por apresentar quatro ligações pendentes, o que deriva no armadilhamento de buracos por dois ou três íons de O, resultando na formação de centros  $O_2^{3-}$ , radicais superóxido  $O_2^-$ , ozônio  $O_3^-$ , entre outros (MARTINI; FASOLI, 2019). Todas as vacâncias de Si propostas até agora na literatura encontram-se sumarizadas na abordagem feita por Botis et al. (2008) e Alessi et al. (2014).

A baixa relação sinal RPE-ruído, interferências de centros similares e estruturas superhiperfinas não resolvidas completamente têm limitado a compreensão das vacâncias de Si. Além disso, as estruturas superhiperfinas resultantes da interação com os núcleos vizinhos,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , geram grandes larguras de linha e sinais complexos. Medidas na banda W e de RPE pulsada em amostras monocristalinas de quartzo natural irradiado, junto com cálculos *ab-initio*, determinaram um conjunto de informações incluindo o fator  $g$  e as constantes de acoplamento hiperfino para os centros  $O_2^{3-}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$  (ALESSI et al., 2014; NILGES; PAN; MASHKOVITSEV, 2008; PREUSSER et al., 2009). A incerteza na localização do elétron desemparelhado e a identificação incompleta das estruturas associadas às vacâncias de Si tem levado a uma compreensão incompleta da estrutura destes centros. Um

exemplo são as discrepâncias na literatura para um grupo de defeitos com valor  $g \sim 2,050$ . Mashkovtsev et al. (1978, apud ALESSI et al., 2014) relataram, em amostras de quartzo natural irradiado por nêutrons, um centro denotado como centro #4. Maschmeyer e Lehmann (1983) distinguiram dois centros, chamados  $D$  e  $E$ . Espectros de quartzo sintético irradiado com nêutrons mostraram a presença de um centro  $I$  com valores do fator  $g$  comparáveis aos dos centros  $D$ ,  $E$  mas com diferentes direções (AZZONI; MEINARDI; PALEARI, 1994). No entanto, Pan; Nilges; Mashkovtsev (2009), usando medidas RPE na banda W a 115 K, relataram que o centro #4 corresponde a dois conjuntos de sinais relacionados com o centro  $E$ , o qual tem uma intensidade 10 vezes maior que o centro  $D$ . Segundo Alessi et al. (2014), o centro #4 é uma combinação de dois defeitos com fator  $g$  similares, assim como o centro  $I$  pode ser uma combinação dos centros  $D$ ,  $E$ .

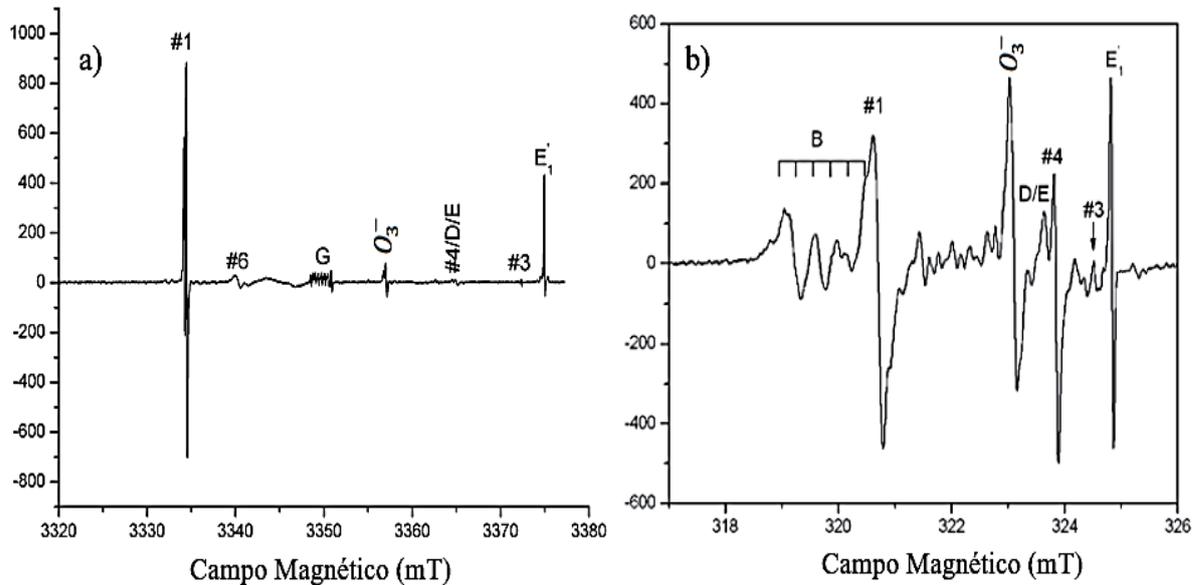
Tabela 4- Centros de defeitos associados às vacâncias de Si, presentes na estrutura do quartzo.

Nomenclatura		Modelo estrutural	Identificação
Antiga	Proposta		
#1	$H'_1$	O centro $[AlO_4]^0$ é o possível precursor. Radicais superóxido, na configuração Si-O-O-Si, com elétron desemparelhado entre $O_3$ e $O_4$ , ligados a um $Al^{3+}$ (NILGES; PAN; MASHKOVITSEV, 2009).	Pan; Nilges; Mashkovtsev (2009): Amostras monocristalinas de quartzo natural, na banda X a temperatura ambiente. Sua intensidade cresce até 280 °C, e é apagado a 380 °C.
$B$	$H'_2(I)$	Radical superóxido ( $O_2^-$ ) com um elétron desemparelhado entre o par de O e ligado a um íon $Al^{3+}$ . Sete linhas superpostas das estruturas hiperfinas do $^{27}Al$ difíceis de serem resolvidas na banda X.	Amostras monocristalinas de citrino sem irradiação artificial, medidas a temperatura ambiente nas bandas X e W, para $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (PAN; NILGES; MASHKOVITSEV, 2008)
$II$	-	As orientações dos eixos do fator $g$ sugere que representa radicais superóxidos ( $O_2^-$ ).	Amostras monocristalinas de quartzo irradiadas com raios $\gamma$ e medidas a temperatura ambiente (SAMOILOVICH, 1970, apud BOTIS et al., 2008).
$I$	-	Similitude com outras vacâncias de Si, como o valor $g_1$ calculado do centro #1 (BOTIS et al., 2008).	Amostras de quartzo sintético após irradiação com nêutrons e raios $\gamma$ , na banda X. Estrutura hiperfina devido ao $^{27}Al$ .
$G$	$H'_4(I)$	Os centros $G$ e $G'$ são radicais superóxido com elétron desemparelhado em $O_1$ e $O_4$ , ligados a um $Al^{3+}$ íon, respectivamente (NILGES; PAN; MASHKOVITSEV, 2009).	Pan; Nilges; Mashkovtsev (2008): Amostras monocristalinas de quartzo irradiadas com elétrons e medidas a temperatura ambiente e 110 K, nas bandas X, W.
$G'$	$H'_4(II)$		
$X, O_3^-$	$H'_7(III)$	Caso geral do radical ozônio ( $O_3^-$ ) ligado a um Si situado no tetraedro vizinho (BOTIS et al., 2008).	Amostras monocristalinas de quartzo com radiação natural e irradiado com elétrons, medidas na banda X a temperatura ambiente e 110 K.

Fonte: O autor (2021).

Alessi et al. (2014) recomendaram uma nova nomenclatura para o conjunto de vacâncias de Si, seguindo uma analogia com a nomenclatura estabelecida para as vacâncias de O, com a finalidade de evitar o uso de nomes aleatórios e confusos. A nova nomenclatura tem a denominação geral como  $H'_i$ , onde  $H'$  denota as vacâncias com um único elétron desemparelhado e o subscrito ( $i = 1 a 7$ ) distingue os diferentes modelos estruturais. Por exemplo, nesta nomenclatura os centros  $B$  e  $B'$  são denominados  $H'_2(I)$  e  $H'_2(II)$ , respectivamente. A Tabela 4 apresenta algumas das principais vacâncias de Si e sua denominação em ambas nomenclaturas.

Figura 13- a) Espectros RPE obtidos para  $\mathbf{B}||\mathbf{c}$ . a) Amostras irradiadas ( $\beta$ ) e aquecidas a 360 °C. Espectro obtido na banda W a 110 K. b) Amostras com radiação natural e sem tratamento térmico. Espectro obtido na banda X, a temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de a) Nilges; Pan; Mashkovtsev (2008); b) Botis et al. (2008).

O espectro RPE do centro  $O_3^-$ , mostra sinais similares tanto para temperatura ambiente como para 110 K. Apresenta baixa intensidade e interferência de outros centros paramagnéticos, pelo qual a estrutura hiperfina da interação com o núcleo  $^{29}\text{Si}$  não é detectável na banda X. Este centro apresenta linhas largas atribuídas a estruturas hiperfinas não resolvidas decorrentes da interação com vários núcleos vizinhos desconhecidos. Na Figura 13(a) pode ser observado o espectro RPE identificando a presença de várias vacâncias de Si, entre elas o centro  $O_3^-$ . O espectro foi obtido na banda W a 110 K, para a orientação  $\mathbf{B}||\mathbf{c}$ , em amostras monocristalinas de quartzo de origem hidrotermal ( $\beta$ ; 3,5 MeV, seguido de tratamentos até 360 °C). De acordo com os autores, na banda X somente são observáveis os centros #1,  $O_3^-$  e  $E_1'$ . Os tratamentos térmicos aprimoraram os sinais dos centros  $O_3^-$  e  $E_1'$ ,

enquanto o centro #1 é reduzido quase pela metade. O centro G consiste em 6 linhas de intensidade e espaçamento similares, devido à interação do elétron desemparelhado com o  $^{27}\text{Al}$  (NILGES; PAN; MASHKOVTSSEV, 2008). A Figura 13(b) permite observar as diferentes características de alguns desses centros em amostras monocristalinas com radiação natural. As medidas foram feitas na orientação  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , à temperatura ambiente, na banda X. Podem ser observadas várias linhas de ressonância com intensidade baixa que não foram atribuídas a defeitos paramagnéticos específicos (BOTIS et al., 2008).

Têm sido identificadas outras vacâncias de Si, na banda X e à temperatura ambiente, para amostras pulverizadas de quartzo natural junto com simulações espectrais no software EPR-NMR. Algumas dessas vacâncias foram denotadas por Botis et al. (2005, 2006, 2008) como  $[\text{O}_2^{3-}/\text{M}]^0$ ,  $[\text{O}_2^{3-}/\text{H}]^0(I)$ ,  $[\text{O}_2^{3-}/\text{H}]^0(II)$ . Tratamentos térmicos entre 550 e 600 °C são suficientes para o desaparecimento desses centros. Altas potências de micro-ondas, permitem resolver melhor os sinais das três vacâncias. Os autores descreveram o modelo estrutural do centro  $[\text{O}_2^{3-}/\text{M}]^0$  ( $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ), o qual envolve uma vacância de Si com um buraco armadilhado entre um par de O, formando  $\text{O}_2^{3-}$  compensado pelo íon  $M^+$ .

## 2.3 Princípios básicos da termoluminescência

A teoria básica da termoluminescência (TL) pode ser entendida na base da teoria de bandas, considerando transições eletrônicas e defeitos na estrutura cristalina. Os processos estimulados termicamente são úteis para investigar da dinâmica de transferência de carga durante os estágios da irradiação e aquecimento.

### 2.3.1 Bandas de energia e transições eletrônicas

Considerando o princípio de Pauli, na rede cristalina formam-se bandas compostas por uma distribuição de níveis de energia discretos, separadas em bandas de energias permitidas e proibida. Essas bandas se estendem por todo o cristal e são chamadas de bandas de energia deslocalizadas. No estado fundamental, os elétrons preenchem os níveis de energia disponíveis, desde os mais baixos e continuando até os níveis de energia em ordem crescente. Em um isolante, os elétrons preenchem a banda de valência (BV), enquanto que a banda de condução (BC) encontra-se vazia, separadas por uma banda proibida (BP) (CHEN; PAGONIS, 2011).

A presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina introduz níveis de energia na BP, os quais existem apenas em torno do defeito, ou seja, são níveis de energia localizados. Assim, um elétron livre que se desloca pelo cristal pode ser atraído, por exemplo, pelo campo coulombiano de uma vacância aniônica e ser armadilhado nesse local. A posição dos níveis localizados no gap de energia é determinada pela diminuição da energia necessária para liberar o elétron armadilhado, sendo a energia necessária para liberar o elétron aprisionado menor do que a energia para liberar um elétron da BV. Assim, é bastante convencional dizer que defeitos com excesso local de carga negativa introduzem um nível de energia logo acima da BV, atuando como um centro de buracos<sup>4</sup>, enquanto que defeitos com deficiência de carga negativa introduzem um nível abaixo da BC, atuando como uma armadilha de elétrons. Segundo a probabilidade de estimulação e a transferência de cargas, os centros de elétrons e buracos podem ser classificados como armadilhas ou como centros de recombinação. Se o elétron, aprisionado em um defeito específico, tem maior probabilidade de ser estimulado para a BC, o centro é chamado armadilha de elétrons; se ao contrário, é mais provável que um buraco seja capturado pelo defeito causando a recombinação, antes do elétron escapar, o defeito pode ser classificado como um centro de recombinação (MCKEEVER, 1985).

A termoluminescência (TL) é a emissão termicamente estimulada por alguns cristais previamente expostos à radiação ionizante. Uma vez aquecidos, não há sinal termoluminescente até uma nova irradiação. A TL é uma técnica sensível a baixas concentrações de defeitos, permitindo estudar o processo de recombinação que envolve transições eletrônicas, durante o aquecimento do cristal. A excitação do cristal, produzida pela radiação ionizante, com energia suficiente para promover um elétron da BV para a BC, é a responsável pela criação de pares elétron-buraco. Logo, o processo TL requer a criação prévia do par elétron-buraco e do seu armadilhamento em níveis metaestáveis até que o equilíbrio seja restabelecido pelo aquecimento.

O processo luminescente consiste em: (1) a concentração de elétrons (e de buracos) nas armadilhas (e centros de recombinação) num estado de equilíbrio estável; (2) a irradiação produz ionizações que criam pares elétron-buraco, onde os elétrons são excitados para energias correspondentes à BC e eventualmente podem ser capturados pelas armadilhas, ao mesmo tempo que na BV criam-se os buracos que podem ser capturados pelos centros de recombinação; (3) o estado de equilíbrio metaestável é atingido quando cessa a irradiação,

---

<sup>4</sup> Entidades associadas à ausência de um elétron, que se comportam como partículas positivamente carregadas, pelo qual também é concebido como um portador de carga. São produzidos, em par com um elétron, pela radiação ionizante.

onde certa quantidade de portadores de carga permanece armadilhada nos defeitos, sempre e quando a probabilidade de escape ( $p$ ) seja pequena; (4) a relaxação do sistema acontece durante a medida experimental, no qual energia térmica controlada é fornecida e elétrons são promovidos para a BC, os quais podem ser rearmadilhados ou recombinarem com buracos. Durante o processo de recombinação, o elétron é armadilhado no orbital de um estado excitado de defeito o qual retorna ao estado base pela emissão de fótons mediante uma transição radiativa. Após a recombinação de todas as cargas, o sistema volta idealmente ao estado de equilíbrio. Na ausência de estímulos térmicos e ópticos, a concentração de elétrons e buracos armadilhados pode ser estável por longos períodos de tempo (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

O aprisionamento dos elétrons e buracos pelos defeitos na estrutura é regido pela probabilidade de captura de cada tipo de defeito. Enquanto que a probabilidade dos elétrons escaparem das armadilhas com a estimulação térmica, é dada por:

$$p = s e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (1)$$

sendo  $s$  o fator de frequência, o qual é da ordem da frequência de vibração da rede ( $10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ),  $E$  a energia de ativação (relacionada à energia do defeito dentro da BP),  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , em unidades do SI) e  $T$  a temperatura absoluta.

O comportamento da curva TL (intensidade em função da temperatura), caracteriza-se por apresentar um crescimento, devido ao aumento da probabilidade de escape dos elétrons, o qual vai até um certo ponto onde a concentração de elétrons nas armadilhas começa a diminuir, e com ela o sinal TL, resultando em um pico TL. Dessa maneira, cada pico de uma curva TL está relacionado a uma armadilha com diferente estabilidade térmica. As características do processo luminescente, como número e posição dos picos TL assim como das bandas de emissão, são determinadas pelo tipo de defeito, sua localização na estrutura cristalina e interação com a vizinhança (CHEN; MCKEEVER, 1997; CHEN; PAGONIS, 2019).

### 2.3.2 Modelo generalizado para Termoluminescência

O modelo mais geral e simples que pode ser empregado para descrever o processo TL é composto por dois tipos de níveis localizados: uma armadilha e um centro de recombinação

(em inglês, OTOR: *one trap and one recombination center*). As variáveis para descrever esse modelo são definidas na Tabela 5.

Usando as variáveis da Tabela 5, a equação do fluxo de elétrons sendo armadilhados ( $dn/dt$ ) e das transições dos elétrons da BC para os centros de recombinação ( $dm/dt$ ), e considerando que somente elétrons aprisionados são liberados durante a excitação térmica, tem-se que o fluxo de carga na BC é dado pelo sistema de equações (2):

Tabela 5- Variáveis usadas no modelo OTOR para descrever o processo TL.

Variável	Significado
$N$	Concentração total de armadilhas
$M$	Concentração total do centro de recombinação
$n(t)$	Concentração de elétrons nas armadilhas
$n_c(t)$	Concentração de elétrons na banda de condução
$m(t)$	Concentração de buracos nos centros de recombinação
$N - n$	Número de armadilhas disponíveis
$\sigma_n$	Seção de choque de captura pelas armadilhas
$v_e = \sqrt{2k_B T/m_e}$	Velocidade dos elétrons na banda de condução
$\sigma_m$	Seção de choque de captura pelos centros de recombinação
$m\sigma_m v_e$	Probabilidade de captura pelos centros de recombinação
$(N - n)\sigma_n v_e$	Probabilidade de captura dos elétrons pelas armadilhas
$n + n_c = m$	Conservação de carga

Fonte: Mckeever (1984).

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{dt} &= n_c(N - n)\sigma_n v_e - np \\
 \frac{dm}{dt} &= -n_c m \sigma_m v_e \\
 \frac{dn_c}{dt} &= \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt} = -n_c m \sigma_m v_e - n_c(N - n)\sigma_n v_e + np
 \end{aligned} \tag{2}$$

Para resolver o sistema de equações (2) usa-se a aproximação onde a concentração de elétrons na BC inicialmente é zero, e não varia significativamente durante a leitura TL. Esta aproximação, denominada de *quase-equilibrium* (*QE*), implica que os elétrons que são liberados das armadilhas são rapidamente aprisionados pelos centros de recombinação ou recapturados, não havendo um acúmulo de carga na BC. O *quase-equilibrium* é representado pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dm}{dt} \right|; \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \\ n_c(t) \ll m(t); n_c(t) \ll n(t) \end{aligned} \quad (3)$$

Aplicando a equação (3) à equação (2), tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} \cong \frac{dn}{dt} \\ m(t) \cong n(t) \end{aligned} \quad (4)$$

Como a intensidade TL é devida à recombinação dos elétrons com os buracos nos centros de recombinação, deve ser proporcional à recombinação e pode ser escrita em função da eficiência de luminescência  $\eta = 1$ :

$$I(t) = \eta \left( -\frac{dm}{dt} \right) \approx -\frac{dm}{dt} \quad (5)$$

substituindo as respectivas expressões:

$$n_c = \frac{np}{(N - n)\sigma_n v_e + m\sigma_m v_e} \quad (6)$$

substituindo a última equação na expressão para  $(dn/dt)$ , obtém-se:

$$\frac{dn}{dt} = np \frac{m\sigma_m}{(N - n)\sigma_n + m\sigma_m} \quad (7)$$

Aplicando a aproximação da equação (4), com  $R = \sigma_n/\sigma_m$ , as expressões (6 e 7) podem ser escritas como:

$$I = \frac{n^2 p}{n(1 - R) + NR} \quad (8)$$

Dessa maneira, obtém-se a intensidade TL, e com isto a solução geral para um tipo de armadilha e um centro de recombinação, na condição de *quase-equilibrium*, conhecido como modelo Generalizado (GOT: *General One Trap*) (CHEN; PAGONIS, 2011; PAGONIS; KITIS; FURETTA, 2006).

Segundo Bos (2006) quando uma armadilha e um centro de recombinação estão próximos um do outro, a recombinação ocorre desde um estado excitado para o centro de recombinação. Segundo o autor sobre certas condições, este tipo de transição chamada transição localizada pode ser descrita pela cinética de primeira ordem, o qual é bastante comum em materiais TL, entre os quais encontra-se o quartzo. Segundo isto no presente trabalho, será assumida a cinética de primeira ordem para a análise das curvas TL.

### 2.3.3 Cinética de primeira ordem

No modelo de primeira ordem, proposto por Randall e Wilkins (1945) a probabilidade que os elétrons sejam rearmadilhados durante o aquecimento é considerada muito pequena em comparação com a probabilidade de recombinação, isto é:

$$m\sigma_m \gg (N - n)\sigma_n \quad (9)$$

Aplicando esta condição na equação (7) e considerando  $p$  independente de  $t$ , a solução é:

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \quad (10)$$

sendo  $n_0$  a concentração de elétrons nas armadilhas para  $t = 0$ . Substituindo a expressão (10) em (9) e depois em (5):

$$I_{TL}(t) = n_0 p e^{-pt} = I_0 e^{-pt} \quad (11)$$

A expressão (11) mostra que para o modelo de primeira ordem o decaimento da intensidade TL à temperatura constante tem comportamento exponencial decrescente. Considerando um aquecimento linear a uma taxa  $\beta$ , da forma  $T(t) = T_0 + \beta t$ , temos que  $dT = \beta dt$ . Substituindo a equação (1) em  $dn/dt = np$ , se tem  $dn/dt = -nse^{-E/k_B T}$ , e colocando em função de  $dT$  com uma mudança de variável de  $\theta = T$ :

$$n(T) = n_0 \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{k_B \theta}} d\theta \right] \quad (12)$$

A intensidade TL no modelo de Randall e Wilkins é dada por:

$$I(T) = \left| -\frac{dm}{dt} \right| = \left| -\frac{dn}{dt} \right| = np = n_0 s e^{-\frac{E}{k_B T}} \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{k_B \theta}} d\theta \right] \quad (13)$$

Esta expressão reflete o fato que a intensidade TL é maior com o aumento da taxa de aquecimento  $\beta$ . A equação (13) mostra que a concentração de elétrons nas armadilhas ( $n_0$ ) é apenas uma constante multiplicativa, pelo qual afeta somente a escala da intensidade da curva TL, mas não muda sua posição ou forma, o qual é uma característica do modelo de primeira ordem. Por conseguinte, a posição do pico é independente da dose-teste e da aplicação de pré-aquecimentos para esvaziar parcialmente as armadilhas.

Em geral, as características do sinal TL do quartzo são complexas e podem diferir ainda dentro do mesmo lote de amostras. Ainda assim tem sido verificado por vários estudos a ocorrência da cinética de primeira ordem para o pico TL a 110 °C, como para os picos de alta temperatura (BAILEY, 2001; KAYA-KELEŞ; POLYMERIS; MERİÇ, 2019; PETROV; BAILIFF, 1995). Sunta; Yoshimura; Okuno (1994) sugeriram que a prevalência da primeira ordem na emissão TL do quartzo, está relacionada com a presença de armadilhas profundas interativas. Sunta et al. (2001) sugeriu que baixas doses de irradiação geralmente produzem uma baixa ocupação das armadilhas e, portanto, os picos TL mostram um comportamento da cinética de primeira ordem. Sunta et al. (2005) argumentou que a cinética de primeira ordem é mais comum devido à condição de *quase-equilibrium* (QE) ser satisfeita no processo TL. Além disso, nos materiais luminescentes existe uma abundância de armadilhas profundas termicamente desconectadas, as quais são consideradas como estáveis durante a medida TL.

Comumente, os materiais luminescentes apresentam vários níveis de armadilhamento, o que gera uma forte competição durante o processo TL. Segundo Pagonis e Kitis (2012) ordens de cinética superior são raramente encontradas em materiais dosimétricos, enquanto que a primeira ordem é uma ocorrência comum nas medidas experimentais. Através de simulação do comportamento geral de materiais dosimétricos, variando aleatoriamente os parâmetros cinéticos em várias ordens de magnitude, os autores mostraram que, a competição entre armadilhas durante a fase de aquecimento da medida TL pode estar relacionada com a notável estabilidade das curvas TL e explica a razão pela qual a cinética de primeira ordem prevalece nos processos TL. O comportamento das curvas TL tende progressivamente para essa ordem da cinética à medida que o número de armadilhas competidoras aumenta.

### 2.3.4 Deconvolução das curvas TL

Para a maioria dos materiais, as curvas TL são complexas pois consistem em muitos picos sobrepostos. A deconvolução numérica (em inglês CGCD: *Computerised glow curve deconvolution*) é utilizada para estudar os parâmetros característicos das curvas TL. É considerada uma ferramenta eficaz para resolver curvas complexas, determinando simultaneamente o número, a posição e os parâmetros cinéticos das armadilhas. Vários modelos e aproximações têm sido investigados e um grande número de programas têm sido desenvolvidos para análise da deconvolução (DELGADO; M. G MEZ ROS, 2001; EL-KINAWY; EL-NASHAR; EL-FARAMAWY, 2019; PENG; DONG; HAN, 2016). O projeto GLOCANIN (*Glow Curve Analysis Intercomparison*), desenvolvido por Bos et al. (1994; 1993), permitiu estabelecer a deconvolução como uma ferramenta confiável para análise das curvas TL. Por sua vez, Chen e Mckeever (1997) concluíram que a deconvolução produz resultados satisfatórios quando se cumpre o princípio de superposição, no qual as curvas TL são assumidas como uma superposição de picos que seguem determinado modelo. Dessa maneira a deconvolução é adequada no caso de uma cinética de primeira ordem, pois, a taxa de recaptura é insignificante e pode-se considerar que as armadilhas não interagem entre elas.

A deconvolução é feita sobre toda a curva TL e, portanto, proporciona uma forma independente de verificar os parâmetros obtidos com os outros métodos. Mohan; Chen (1970) desenvolveram um método de ajuste das curvas TL para picos de primeira e segunda ordem e o método foi estendido a picos de ordem geral por Shenker e Chen (1971). Além disso, têm sido desenvolvidos métodos de ordem mista (CHEN et al., 1981; KITIS; GOMEZ-ROS, 2000; SINGH; SINGH; MAZUMDAR, 1998; SUNTA et al., 2002). A deconvolução começa fazendo previsões inteligentes do número de picos, usando uma função matemática apropriada segundo a ordem da cinética. Por meio da deconvolução é obtida a área de cada pico TL sobreposto, a temperatura máxima  $T_m$ , a intensidade máxima, energia de ativação  $E$  e, o fator de frequência  $s$ , além da qualidade do ajuste entre a curva experimental e a curva total ajustada. Geralmente, a maneira para minimizar a diferença entre os dados experimentais e os simulados é por meio do método Levenberg-Marquardt para minimização de uma função não linear (PUCHALSKA; BILSKI, 2006). Ao usar o algoritmo de Levenberg-Marquardt um bom ajuste dá um alto valor percentual de  $R^2$ . Além do  $R^2$ , a qualidade do ajuste e confiabilidade dos valores dos parâmetros encontrados, pode ser determinada usando o FOM (em inglês *Figure-of-merit*), sugerido por Balian e Eddy (1977), o qual é dado pela seguinte expressão:

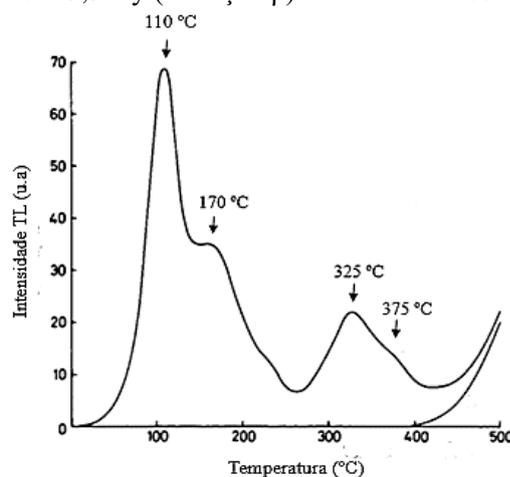
$$FOM(\%) = \frac{\sum_i |y_i - y(x_i)|}{\sum_i y_i} \times 100\% \quad (14)$$

onde  $y_i$  e  $y(x_i)$  correspondem aos dados experimentais e os dados deconvoluídos no canal  $i$ , respectivamente. De acordo com os autores, um valor do FOM inferior a 3,5% indica um bom ajuste, independente das condições do *background* e variações nas intensidades e formas dos picos.

## 2.4 Sinal Luminescente do Quartzo e sua Sensibilização

A emissão luminescente do quartzo é altamente dependente da natureza dos defeitos pontuais. Tal configuração de defeitos está associada à condição de cristalização (pressão, temperatura, solução mineralizante etc.) assim como a exposição a ciclos de aquecimento-resfriamento, variação de pressão e radiação ionizante ocorridos após cristalização. Além disso, as condições de leitura (taxa de aquecimento, geometria da amostra, eficiência da fotomultiplicadora etc.) afetam o sinal TL registrado o que dificulta a comparação entre curvas de intensidade TL de diferentes cristais (MARTINI; FASOLI, 2019; PREUSSER et al., 2009). A Figura 14 apresenta uma curva de intensidade TL característica de grãos de quartzo. Observam-se quatro picos TL na região entre 100 e 400 °C.

Figura 14- Curva de intensidade TL característica de grãos de quartzo extraídos de um fragmento de cerâmica irradiada com 5,5 Gy (radiação  $\beta$ ). À direita é mostrado o *background*.



Fonte: Adaptado de Fleming (1973).

Alguns picos têm sido detectados na maioria de amostras de quartzo, os quais são observados por volta de 110, 325 e 375 °C (taxa de 5 °C/s), sendo os mais estudados visando

aplicações na datação e na dosimetria retrospectiva. O pico a 110 °C tem um fading curto à temperatura ambiente (~50 minutos). Os picos TL a 325 e 375 °C são estáveis à temperatura ambiente e adequados para fins de dosimetria. O pico a 325 °C é afetado pela luz solar, enquanto o pico a 375 °C é mais estável à exposição a luz (ITOH; STONEHAM D; STONEHAM A.M., 2002; MCKEEVER; CHEN; HALLIBURTON, 1985). Nos itens seguintes será feita uma descrição dos principais picos.

#### 2.4.1 O pico TL a 110 °C

O pico TL a 110 °C é uma das características comuns em praticamente todas as variedades de quartzo e tem sido objeto de vários estudos em datação e dosimetria retrospectiva devido à sua propriedade de sensibilização (efeito pré-dose). O comportamento desse pico é de natureza bastante diversificada e depende fortemente da amostra. Sua posição geralmente está dentro do intervalo entre 90 a 120 °C (taxa de 5 °C/s), mas convencionalmente é referido como pico TL de 110 °C (KOUL, 2008). Seu amplo uso em datação está relacionado ao efeito da pré-dose, observado por Fleming (1973), que relatou o aumento da intensidade TL deste pico após uma irradiação prévia seguida de um tratamento térmico, caracterizando a sensibilização da resposta TL. Esse aumento é proporcional à pré-dose. Segundo Chen e Leung (1998), o sinal TL de um material pode ser alterado por meio de uma alta dose de irradiação seguida de tratamentos térmicos. Muitos trabalhos têm-se dedicado a entender a natureza desse pico no quartzo e em especial o efeito da pré-dose (KOUL, 2008; PAGONIS; KITIS; CHEN, 2003).

Zimmerman (1971) propôs um modelo para descrever a sensibilização do pico TL a 110 °C, o qual consiste em duas armadilhas de elétrons (T, Z) e duas armadilhas de buracos (L, R). Este modelo baseia-se no fato de que durante a irradiação (pré-dose), as armadilhas são completamente preenchidas, sendo T uma armadilha de baixa energia de ativação pelo qual a carga aprisionada não é estável por muito tempo. Considera-se que a probabilidade de armadilhamento de buracos em R é maior que em L. Assim, R encontra-se preenchido e uma irradiação com dose-teste baixa coloca alguns elétrons em T e alguns buracos em L. Um aquecimento até 110 °C libera os elétrons em T, permitindo que se recombinem no centro L. O aumento da temperatura acima de 400 °C, provoca uma transferência de buracos de R para L, provavelmente com transições deslocalizadas. A população de elétrons em Z permanece inalterada e um número significativo de buracos permanecem em L. Logo, com uma outra dose-teste os elétrons desarmadilhados de T se recombinam em L, observando uma maior

intensidade do pico a 110 °C. O autor sugere que a sensibilização se deve ao aumento dos centros de luminescência ativos, e não a um aumento do número de elétrons aprisionados.

A respeito da natureza dos centros de defeitos envolvidos, Yang e Mckeever (1990) sugeriram que a emissão TL do pico a 110 °C está associada com a liberação de elétrons armadilhados no centro de defeito  $[GeO_4]^-$ , os quais se recombinaem nos centros  $[AlO_4]^0$  e  $[H_3O_4]^0$ , emitindo aproximadamente em 380 nm e 470 nm, respectivamente. Foi sugerida uma dependência com a atmosfera usada no tratamento térmico, o qual é uma indicação de que os defeitos relacionados com o oxigênio desempenham um papel importante na luminescência do quartzo (PETROV; BAILIFF, 1995). Vários estudos mostraram que o pico a 110 °C não está relacionado com os centros  $[GeO_4]^-$  e sim com a presença das vacâncias de oxigênio  $E'_1$  (BENNY; BHATT, 2002; FARIAS; WATANABE; GUNDU RAO, 2009). Vaccaro et al. (2017) estudando o quartzo hialino, sugeriram uma relação direta entre o centro  $[GeO_4]^-$  e a luminescência à 110 °C.

#### 2.4.2 Os picos TL a 325 e 375 °C

Acima de 200 °C, os picos TL do quartzo ocorrem aproximadamente a 230, 270, 325 e 375 °C (taxa de de 5 °C/s). No entanto, já foram relatados picos a 202, 210, 280, 320 e 350 °C, dependendo do tipo de quartzo e da taxa de aquecimento (PREUSSER et al., 2009). A correlação entre os picos TL e os defeitos que atuam como armadilhas eletrônicas e centros de recombinação não é simples. Vários estudos sugeriram o centro  $[AlO_4]^0$  como centro de recombinação dos picos TL acima de 200 °C. No entanto, o espectro de emissão apresenta duas emissões distintas o que indica a existência de um outro centro de recombinação ainda não definido (JANI; HALLIBURTON; KOHNKE, 1983; MCKEEVER, 1985; WILLIAMS; SPOONER, 2018).

Tem sido observado que a estimulação das amostras com luz azul e verde resulta em fototransferência de carga desde a armadilha do pico a 325 °C para a armadilha de 110 °C (SPOONER, 1994; WINTLE; MURRAY, 1997). Spooner (1994) mostrou que o sinal LOE está relacionado com armadilhas de elétrons do pico a 325 °C. Esta relação foi levada em conta no modelo cinético proposto por Bailey (2001). Kaylor et al. (1995) mostraram que em grãos de quartzo sedimentar os picos a 110 e 325 °C compartilham a mesma carga armadilhada, assim como o mesmo centro de luminescência. Por sua vez, Itoh, D. Stoneham e A.M. Stoneham (2002) sugeriram um modelo de par de defeitos envolvendo processos iônicos e eletrônicos responsáveis pelos picos a 110 e 325 °C. O modelo supõe que esses

picos estão relacionados aos mesmos pares de defeitos, controlados pela difusão do íon  $M^+$  na rede cristalina, associados aos centros  $[AlO_4/M]^0$  e  $[XO_4/M]^0$ , sendo X um íon desconhecido (possivelmente  $Ti^{4+}$  ou  $Ge^{4+}$ ) e  $M^+=Li, Na$ . O íon  $M^+$  liberado termicamente se recombina no centro  $[AlO_4]^-$ , resultando na banda de luminescência a 425 nm; como foi sugerido anteriormente por Scholefield et al. (1994). Outros autores sugerem que as componentes rápidas e média do sinal LOE surgem da mesma carga relacionada à armadilha TL a 325 °C (JAIN; MURRAY; BØTTER-JENSEN, 2003; KITIS et al., 2010).

O comportamento do pico TL a 375 °C, foi estudado por meio de simulação computacional e medidas experimentais por Hornyak, Chen e Franklin (1992). Os autores sugerem a existência de dois centros de recombinação, uma armadilha eletrônica ativa e uma armadilha profunda inativa. A armadilha ativa tem uma distribuição de energias de ativação, permitindo uma probabilidade de rearmadilhamento. O pico a 375 °C apresenta um *bleaching* com luz UV a uma taxa de esvaziamento lenta (FRANKLIN; HORNYAK; DICKERSON, 1992). Segundo Spooner e Questiaux (2000) a armadilha do pico TL a 375 °C é esvaziado com comprimentos de onda menores que 400 nm. Woda et al. (2002) mostraram que esse pico apresenta uma mudança de sensibilidade após uma dose-teste de 50 Gy em amostras previamente irradiadas com vários kGy e subsequentemente aquecidas até 450 °C. Os autores associaram esse pico com a emissão a 470 nm e o  $[AlO_4]^0$  como centro de recombinação. Vaccaro et al. (2019) observou uma diminuição do pico a 375 °C induzida pela exposição a raios UV, enquanto nenhuma mudança foi detectada para luz azul. Os autores sugerem o centro  $[GeO_4/Li]^0$  como armadilha eletrônica.

#### 2.4.3 Sensibilização dos picos TL acima de 200 °C: antecedentes

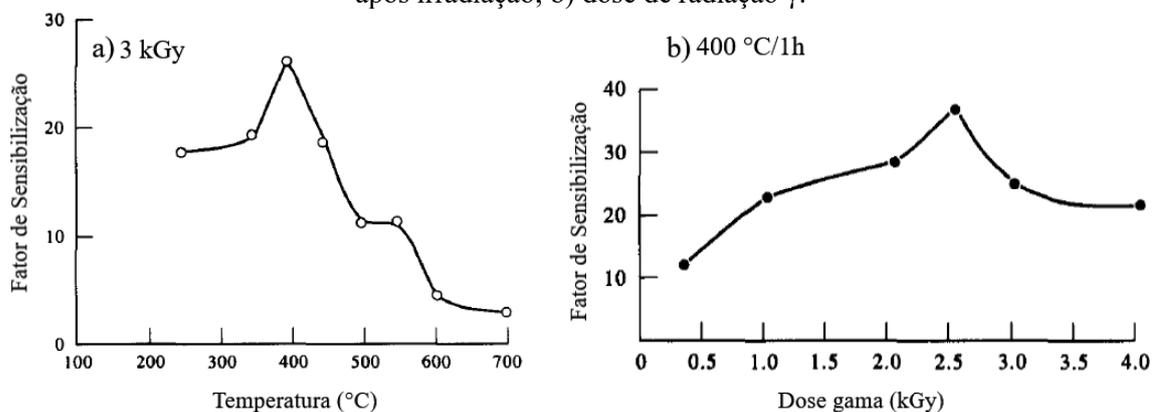
A sensibilização do sinal TL é a capacidade de aumentar a sensibilidade de um material termoluminescente. Este fenômeno é causado pela combinação da exposição a uma alta dose de radiação ionizante seguida por ativação térmica quando aquecida a uma temperatura específica (CHEN; PAGONIS, 2011).

Comparado ao pico a 110 °C, a sensibilização dos picos TL acima de 200 °C tem sido menos mencionada na literatura. Em geral, para observar a sensibilização nessas temperaturas, a dose usada é de uma ordem de grandeza maior à comumente usada para o pico a 110 °C. Ichikawa (1968) foi um dos primeiros autores que relatou a presença de um pico próximo a 280 °C, em amostras irradiadas com raios  $\gamma$  e X. Um abrangente estudo sobre a sensibilização de amostras de quartzo foi feito por David et al. (1978), que observou a

sensibilização do pico TL a 250 °C após irradiação (877 kGy) e aquecimento (400 °C). Mckeever (1984) relatou que mediante tratamentos térmicos a sensibilidade do sinal TL aumenta na região próxima aos 300 °C. Huntley et al. (1988) observaram em grãos de quartzo sensibilizados com 2,4 kGy um pico a 330 °C, com uma ampla faixa de emissões centrada em 470 nm. Os autores propõem que o centro de recombinação para os picos de alta temperatura é o centro  $[AlO_4]^0$ .

Petrov e Bailiff (1995, 1997) sugeriram que a sensibilidade dos picos a 100 e 210 °C depende de tratamentos térmicos a alta temperatura e que processos iônicos lentos e controlados por mecanismos de difusão, são responsáveis pela formação de armadilhas e centros de luminescência. De acordo com os autores, a sensibilização pode estar associada à formação de defeitos complexos originados pelos defeitos existentes na estrutura do quartzo. A sensibilização de picos a 220 e 325 °C, assim como do pico a 110 °C, foi observada para pré-doses de até 4 kGy seguidas de tratamentos térmicos na faixa de 200 a 1200 °C (KRISTIANPOLLER et al., 1997; YANG; MCKEEVER, 1990). Foi observado que uma sequência de irradiações de 20 Gy combinada com medições TL até 500 °C geraram a sensibilização de um conjunto de picos TL na faixa de 200-400 °C, em amostras pulverizadas de quartzo natural (MARTINI et al., 2012). Por sua vez, Benny e Bhatt (1997) investigaram a sensibilização do pico a 220 °C, observado em grãos de quartzo separados de areia após uma irradiação  $\gamma$  e subsequente tratamento térmico (400 °C). Na Figura 15(a) pode ser observado um aumento no fator de sensibilização para um tratamento térmico de 400 °C/1 hora numa amostra irradiada com 3 kGy seguida por uma dose-teste de 50 Gy. Na Figura 15(b) é constatado um fator de sensibilização máximo de 35 para irradiação de 2,5 kGy, seguida de um tratamento térmico de 400 °C/1 hora.

Figura 15- Variação do fator de sensibilização do pico TL a 220 °C como função da a) temperatura após irradiação; b) dose de radiação  $\gamma$ .



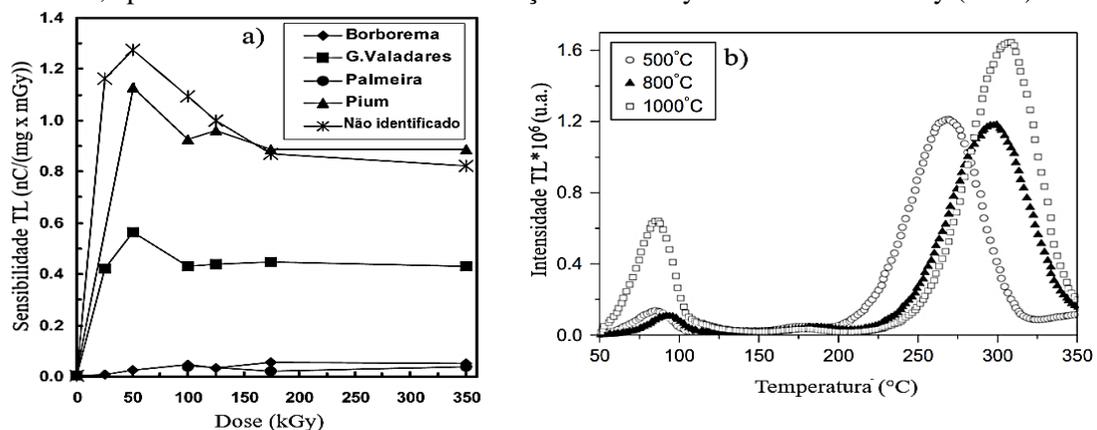
Fonte: Adaptado de Benny e Bhatt (1997).

#### 2.4.4 Sensibilização por alta dose e ciclos de tratamentos térmicos

Os resultados dos estudos realizados por pesquisadores do Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) da UFPE, sobre a sensibilização TL e os defeitos pontuais do quartzo foram sumarizados em quatro partes, quais sejam:

**a) Otimização da condição de sensibilização:** A sensibilização do pico TL ocorrendo a 300 °C em amostras monocristalinas de diferentes depósitos foi inicialmente observado por Khoury et al. (2007). As amostras foram submetidas a doses na faixa de 25 até 350 kGy (radiação  $\gamma$ ). Após cada dose, as amostras foram submetidas a tratamentos (400 °C), seguido de irradiação  $\gamma$  variando de 2 a 20 mGy. Para três lotes de amostras, a sensibilidade do pico TL a 300 °C apresentou um valor máximo com uma dose de 50 kGy (Figura 16(a)). Os autores sugeriram que o máximo de sensibilização, depende da origem das amostras e que a magnitude da sensibilização diminui com o aumento da concentração de defeitos relacionados aos grupos *OH*.

Figura 16- a) Sensibilidade TL em função de dose de irradiação acumulada; b) Curvas TL, do lote MT, após tratamentos térmicos e irradiação de 25 kGy. Dose-teste: 50 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).



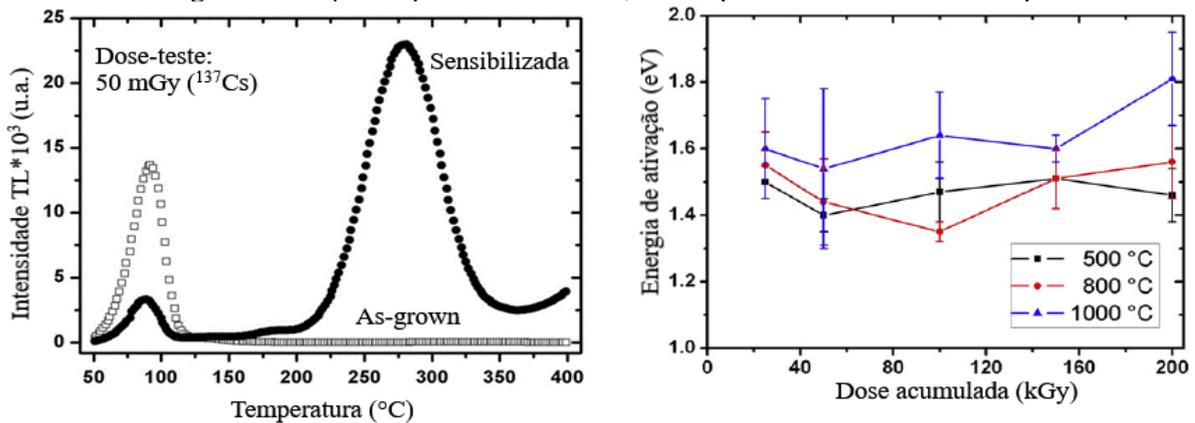
Fonte: Adaptado de: a) Khoury et al. (2007); b) Khoury et al. (2008).

Posteriormente, um lote de amostras monocristalinas provenientes da Mina dos Tonhos (MT), foi usado por Khoury et al. (2008) para estudar o efeito de tratamentos térmicos prévios (500, 800 e 1000 °C) à exposição com alta dose  $\gamma$  ( $^{60}\text{Co}$  - 25 kGy). O resultado é mostrado na Figura 16(b). Os autores observaram que somente os tratamentos térmicos não produzem o pico a 270 °C. Este pico foi associado com a banda de absorção óptica a 470 nm, devida à formação de  $[\text{AlO}_4]^0$ . Os autores concluíram que o procedimento de sensibilização adequado consiste em tratamento térmico próximo a 500 °C seguido de irradiação com 25

kGy e aquecimento a 400 °C, sugerindo um plausível uso de amostras sensibilizadas do cristal MT na dosimetria para doses na faixa de 0,1 a 50 mGy.

Em outro estudo, amostras monocristalinas do bloco MT foram sensibilizadas com doses  $\gamma$  de 2 a 50 kGy (FERREIRA DE SOUZA; GUZZO; KHOURY, 2010). O pico próximo a 270 °C aumentou até 15 kGy, e apresenta valores similares no intervalo de 15 até 50 kGy. Ao mesmo tempo, a intensidade do pico a 90 °C diminuiu com a dose acumulada. Os autores observaram que com o aumento da dose  $\gamma$  a absorção a 470 nm também aumenta, sugerindo uma relação com o centro de recombinação do pico sensibilizado. Como observado na Figura 17(a) ocorre uma diminuição do pico a 90 °C, a qual junto com a saturação do pico a 270 °C estão relacionadas com a aniquilação de armadilhas rasas devido aos sucessivos tratamentos térmicos a 400 °C após irradiação com altas doses  $\gamma$ .

Figura 17- a) Curvas TL antes e após sensibilização (25 kGy; 400 °C), taxa de aquecimento: 2 °C/s. b) Energia de ativação do pico sensibilizado, obtida pelo método da forma do pico.



Fonte: a) Adaptado Ferreira de Souza; Guzzo; Khoury (2010). b) Guzzo; Souza; Khoury (2011).

Foram comparados cinco lotes de amostras monocristalinas do bloco MT com diversas condições de sensibilização. Em todos os casos as amostras foram irradiadas ( $\gamma$ ; <sup>60</sup>Co), e posteriormente submetidas a três ciclos de tratamento térmico a 400 °C: Lote (1) tratamento a 400 °C, irradiação de 5 até 200 kGy; Lotes (2, 3, 4) tratamento a 500, 800, 1000 °C, respectivamente, e irradiados até 200 kGy com incrementos de 25 e 50 kGy; Lote (5) irradiação a 25 e 50 kGy, sem tratamento térmico inicial (GUZZO; SOUZA; KHOURY, 2011). O efeito da dose acumulada, nos lotes (2, 3, 4), sobre a energia de ativação é mostrado na Figura 17(b). Análise cinética mediante o método da forma do pico e subida inicial, mostrou a presença de uma única armadilha eletrônica na região entre 280 e 320 °C, sugerindo que a armadilha do pico a 280 °C não é a mesma dos picos a 325 e 375 °C. De acordo com os autores, o aumento na energia de ativação e no fator de frequência observado

com o tratamento térmico a 1000 °C, deve-se principalmente a rearranjos das armadilhas e centros de recombinação existentes do que com o efeito da transição de fase de quartzo para tridimita.

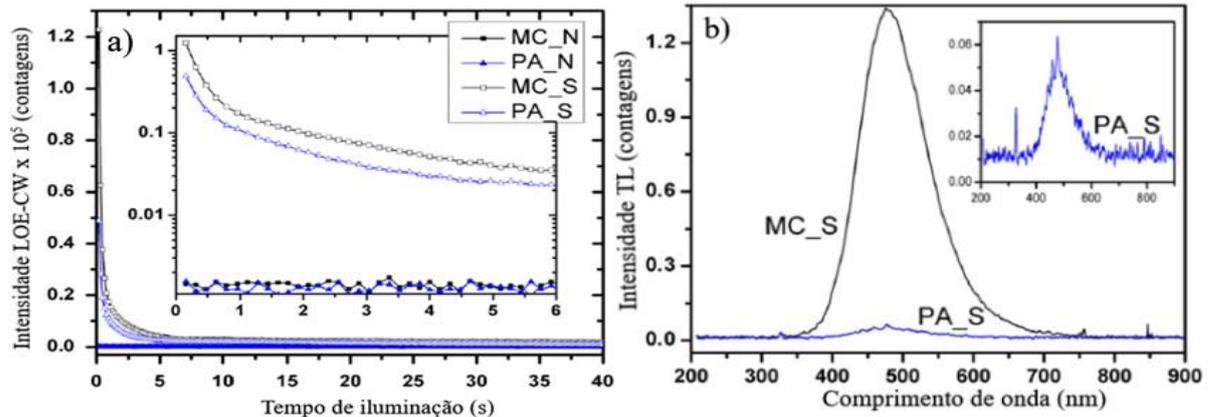
**b) Dosimetria TL:** As propriedades dosimétricas do pico a 270 °C observadas em amostras monocristalinas do bloco MT, foram estudadas por Nascimento et al. (2009). A resposta TL em função da dose mostrou um comportamento linear no intervalo de 0,01 a 20 mGy. As amostras mostraram uma dependência energética superior que o TLD-100 (LiF: Mg; Ti) na faixa de 16-118 keV para raios X, além de não apresentar *fading* à temperatura ambiente até 75 dias. Os autores sugeriram o possível uso como dosímetro TL em radiologia de diagnóstico. O efeito do tamanho de grão na resposta TL foi estudado por Carvalho et al. (2010), usando amostras sensibilizadas do bloco MT ( $\gamma$ ; 25 kGy, 400 °C). Amostras não sensibilizadas mostraram o aumento do pico a 325 °C com a diminuição do tamanho de grão, relacionando-o com a área superficial. O pico a 270 °C, aumenta com o incremento do tamanho de partícula até um valor de 304  $\mu\text{m}$ , a partir do qual tem uma redução abrupta.

O processo de fabricação de pastilhas de quartzo (75×150  $\mu\text{m}$ ) e seu potencial uso como dosímetros termoluminescentes para aplicações em baixos níveis de radiação ionizante foi descrito por Carvalho Junior et al. (2012). As propriedades dosimétricas do pico sensibilizado (25 kGy; 400 °C) foram caracterizadas usando raios X com energias diferentes. O estudo de reprodutibilidade mostrou que a incerteza na avaliação da dose (6%) é maior do que o aceitável para aplicações clínicas (3,5%), mas muito melhor do que a incerteza exigida na indústria (15%). A sensibilidade e linearidade da resposta TL foram melhores do que as obtidas com o TLD-100, para doses de 0,5 a 200 mGy. A análise da curva TL evidenciou que o pico sensibilizado tem uma estabilidade térmica satisfatória até 400 °C, indicando que pode ser reutilizado.

**c) PTTL, LOE e emissão TL:** Os sinais de fototransferência (PTTL) e LOE foram estudadas pela primeira vez por Ferreira de Souza; Guzzo; Khoury (2014) empregando amostras monocristalinas sensibilizadas (25 kGy; 400 °C) dos blocos de Minas dos Cavalos (MC) e Pouso Alegre (PA). Foram identificadas duas componentes para o modo contínuo (CW) e quatro componentes para o modo linearmente modulado (LM). A Figura 18(a) mostra a sensibilização do sinal LOE-CW. As medidas LM permitiram esclarecer que a sensibilização ocorre principalmente na componente ultrarrápida, cuja armadilha eletrônica foi relacionada com o pico sensibilizado. Foi relatado um sinal de PTTL induzido por luz azul

para o pico sensibilizado. Para o estudo do espectro de emissão TL (Figura 18(b)) foram empregadas amostras particuladas na condição sensibilizada, altos valores da taxa de aquecimento (20 °C/s) e da dose-teste de irradiação ( $\gamma$ ; 5 kGy). Foi observada uma ampla emissão na região de 400-700 nm com uma intensidade máxima para 480 nm (2,53 eV).

Figura 18- a) Curva LOE-CW para MC e PA, na condição natural (N) e sensibilizada (S), obtida a 125 °C e estimulada por luz azul. b) Espectro de emissão TL obtido na condição S.



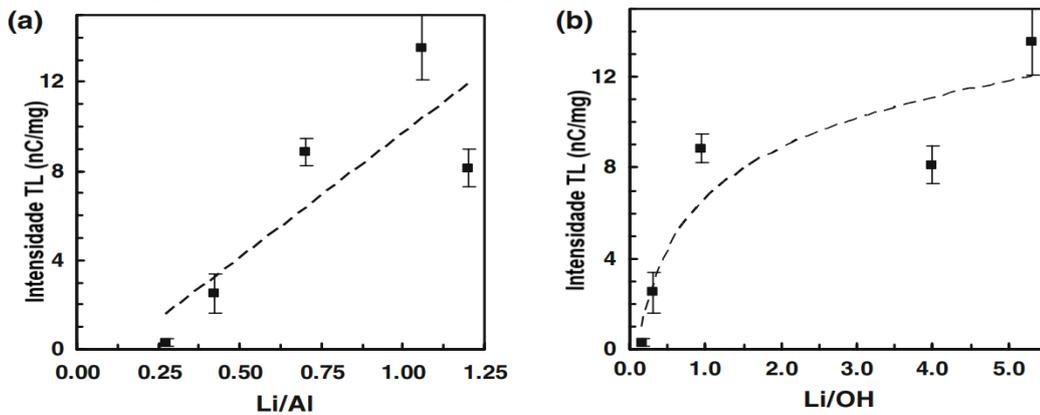
Fonte: Adaptado de: a), b) Ferreira de Souza; Guzzo; Khoury (2014).

A caracterização do sinal LOE em pastilhas de quartzo-teflon procedentes do cristal MC, nas condições sensibilizada e natural, foi investigado por Soares (2020). O autor avaliou os principais parâmetros de leitura (tempo de contagem por canal, temperatura de preaquecimento, potência de estimulação e filtros) para o modo CW. Observou-se que o sinal LOE da amostra sensibilizada é composto por três componentes (rápida, média e lenta), e que o surgimento das componentes rápida e média está relacionado com o processo de sensibilização. Medidas exploratórias do sinal TL residual sugeriram que o sinal LOE e TL do pico sensibilizado são oriundos do mesmo centro de recombinação.

**d) Correlação com impurezas e centros de defeitos:** Guzzo et al. (2006) observaram a sensibilização de um pico em torno dos 230 °C, para amostras monocristalinas de quartzo de duas procedências diferentes, uma delas proveniente de Solonópole. A resposta TL mostra um comportamento linear para doses na faixa de 1 a 20 mGy. Os autores buscaram explicar a resposta luminescente em termos da razão entre  $Li/Al$  e  $Li/OH$ . Em seguida, Guzzo et al. (2009) ampliaram a discussão sobre a relação entre o pico sensibilizado e a razão da concentração de impurezas para amostras monocristalinas de quartzo de 5 localidades. Para isso, amostras foram sensibilizadas ( $\gamma$ ; 175 kGy, 400 °C). Foi observado que a absorção a 475 nm e as respostas TL diminuem com o aumento da concentração de defeitos associados

aos grupos  $OH$ , concluindo que tanto o grau de escurecimento quanto os sinais TL são melhor explicados em termos das altas razões  $Li/Al$  e  $Li/OH$  do que com os valores absolutos das concentrações (Figura 19). Amostras com uma intensa banda  $OH$  não sofrem forte escurecimento e sensibilização, mesmo com altas concentrações de Al; sugerindo que tanto a coloração esfumada quanto a sensibilização são governadas pelos mesmos defeitos pontuais. Foi proposto que a sensibilização do pico a  $270\text{ }^\circ\text{C}$  está associada à mobilidade de íons  $Li^+$  desde centros  $[AlO_4/Li]^0$  e  $Li-OH$ , os quais localizam-se em centros desconhecidos que atuam como armadilhas de elétrons durante a irradiação com dose-teste, enquanto o centro  $[AlO_4]^0$  atua como centro de recombinação.

Figura 19- Relação entre a intensidade TL do pico a  $270\text{ }^\circ\text{C}$  e as razões de: a)  $Li/Al$ , b)  $Li/OH$ .

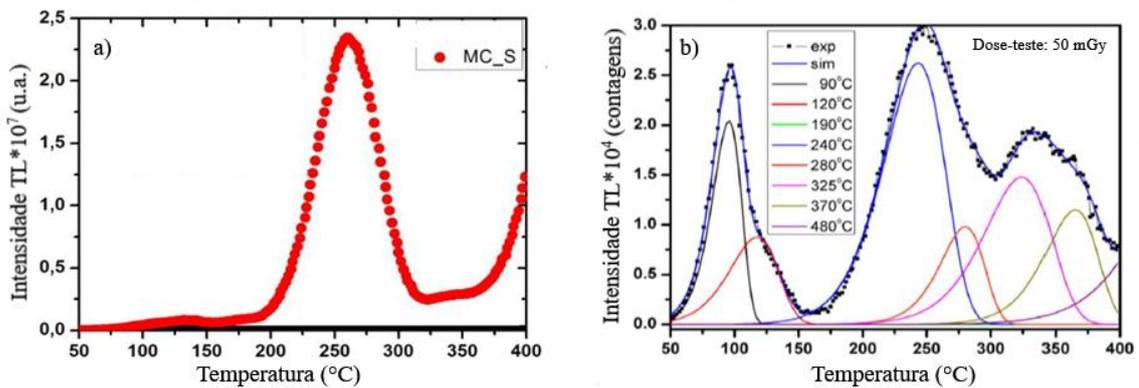


Fonte: Adaptado de: a), b) Guzzo et al. (2009).

Os defeitos pontuais envolvidos na sensibilização da resposta TL na faixa dos  $220$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  em amostras dos lotes MC e PA, foi estudada por Guzzo et al. (2017a). Os autores realizaram medidas de espectroscopia IV e UV-Vis usando amostras monocristalinas, enquanto que medidas de espectroscopia RPE e de emissão TL foram feitas em amostras particuladas com granulometria entre  $75$  e  $150\text{ }\mu\text{m}$ . Por meio da deconvolução das curvas TL (Figura 20(b)), os autores observaram dois picos em  $240$  e  $325\text{ }^\circ\text{C}$ . Foi sugerido que a sensibilização ocorre pela aniquilação da competição entre as armadilhas profundas e o centro de recombinação, seguida pela criação de armadilhas eletrônicas. As armadilhas eletrônicas responsáveis pelos picos observados acima dos  $220\text{ }^\circ\text{C}$  foram relacionadas com os centros  $[GeO_4/Li]^0$  e  $E'_1$ , enquanto os centros de recombinação foram atribuídos ao  $[AlO_4]^0$ . A sensibilização cria os centros  $[E'_1-GeO_4]^0$ , enquanto os centros  $E'_1$  são criados durante a irradiação com dose-teste, e os precursores dos centros  $[E'_1-GeO_4]^0$  e  $[O_2^{3-}/Li]^0$  competem com as armadilhas ativas responsáveis pelos picos TL.

Para efeito de comparação, as figuras 20(a, b) apresentam as curvas TL de amostras monocristalinas e pulverizadas do cristal MC, na condição sensibilizada. Observa-se uma diferença na temperatura dos picos, o qual segundo os autores deve-se ao gradiente de temperatura nas amostras monocristalinas, deslocando o pico TL para temperaturas mais elevadas. A amostra particulada apresenta um terceiro pico a 325 °C. O aparecimento desse pico pode estar associado a um apagamento térmico insuficiente (GUZZO et al., 2017a; SOUZA, 2013).

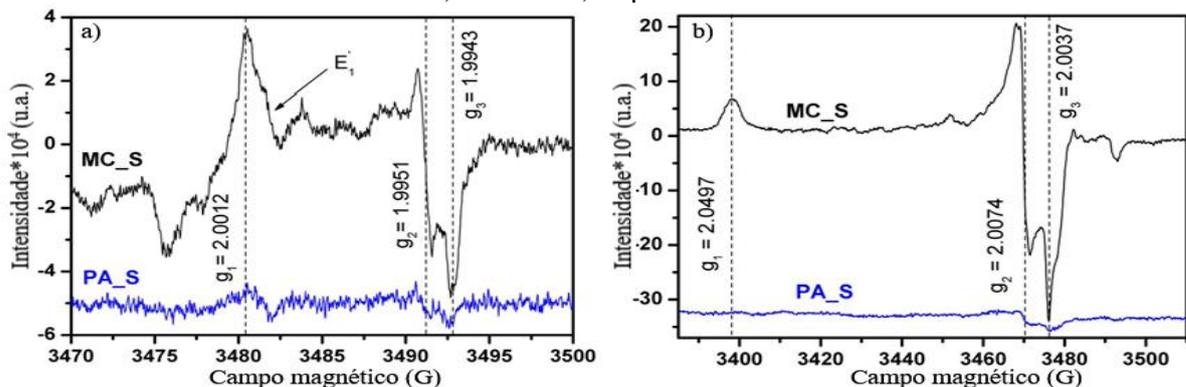
Figura 20- Curvas TL do cristal MC na condição sensibilizada, para amostras (a) monocristalinas; b) pulverizadas. Dose-teste: 50 mGy. Taxa de aquecimento: 2 °C/s.



Fonte: Adaptado de a) Souza (2013). b) Guzzo et al. (2017a).

A Figura 21 apresenta os espectros RPE de amostras particuladas de MC e PA. Os autores constataram que a configuração de defeitos pontuais muda quando o processo de sensibilização é concluído. Os defeitos pontuais criados pela sensibilização são identificados na figura. O espectro da Figura 21(a) identifica o centro  $[E'_1-GeO_4]^0$ , enquanto a Figura 21(b) apresenta os sinais atribuídos ao centro  $[O_2^{3-}/Li]^0$ .

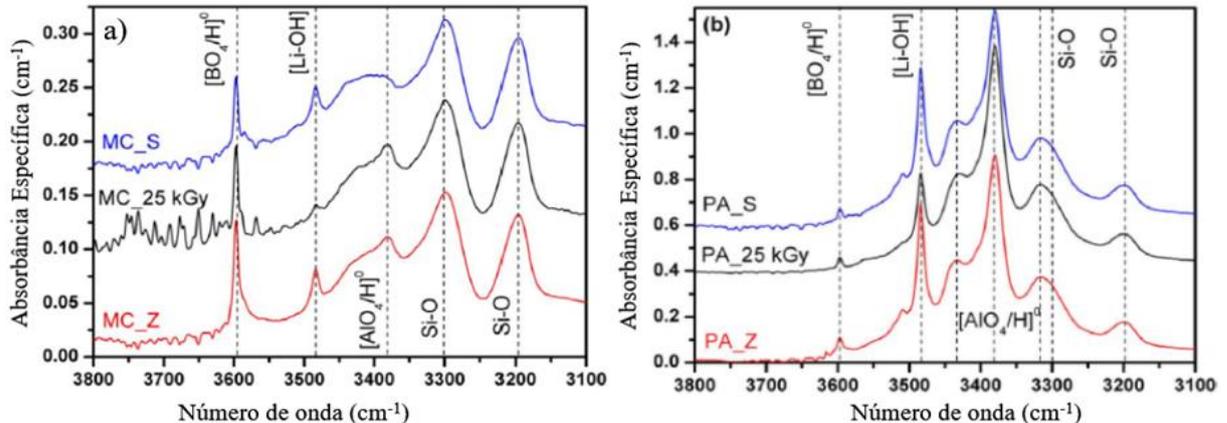
Figura 21- Espectro RPE de amostras MC e PA, particuladas e sensibilizadas, identificando os centros a)  $[E'_1-GeO_4]^0$ , b)  $[O_2^{3-}/Li]^0$ . Espectros obtidos com  $\nu = 9,8$  GHz, a temperatura ambiente e potência de 0,2 e 20 mW, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Guzzo et al. (2017a).

As figuras 22(a, b) apresentam os espectros IV, obtidos a temperatura ambiente, para amostras monocristalinas do lote MC e PA, respectivamente. Os autores atribuíram várias bandas de absorção a centros de defeitos, as quais são afetadas pela exposição à radiação  $\gamma$ , assim como pelos tratamentos térmicos.

Figura 22- a) Espectros no IV na condição zerada (Z), irradiada (25 kGy) e sensibilizada (S), dos lotes: a) MC, b) PA.



Fonte: Adaptado de: a) Guzzo et al. (2017a). b) Ferreira de Souza; Guzzo; Khoury (2014).

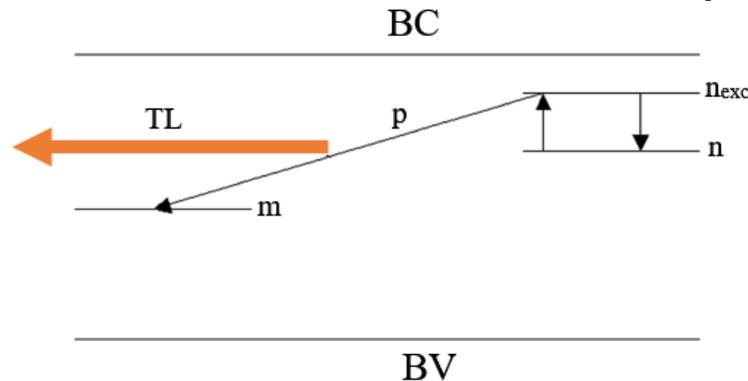
Observa-se que um conjunto de medidas foi realizado em amostras particuladas, enquanto outro grupo de medidas usou amostras monocristalinas. Acredita-se que realizar a caracterização espectroscópica como luminescente no mesmo grupo de amostras permitiria uma correlação conjunta dos resultados obtidos de forma mais ampla e confiável. Medidas RPE em amostras monocristalinas não foram realizadas até agora pelo grupo de pesquisa. Como descrito na Seção 2.2, amostras monocristalinas fornecem grande riqueza espectral para as medidas RPE, sendo comumente usadas para o estudo de defeitos do quartzo nos trabalhos encontrados na literatura. Com relação à emissão luminescente, a maioria dos trabalhos realizados até agora pelo grupo registraram a curva TL sem o uso de vários filtros ópticos de interferência. Além disso nota-se a necessidade de estudar a emissão TL com uma taxa de aquecimento similar às medidas comumente realizadas (2 °C/s) assim como doses-teste na faixa de mGy, a fim de evitar a possível sensibilização das amostras no momento do aquecimento durante a leitura TL.

#### 2.4.5 Transições localizadas e pares de defeitos

A descrição do processo TL feita na Seção 2.3 levou em consideração somente transições dos portadores de carga, durante a etapa de aquecimento, os quais são

desarmadilhados do nível localizado e são conduzidos até BC, para depois recombinar nos centros de recombinação. Estas transições são denominadas transições deslocalizadas. Mas são conhecidas outras transições durante o processo luminescente. Como sugerido por Halperin e Braner (1960), podem ocorrer transições localizadas, onde a armadilha e o centro de buracos são próximos um do outro. O modelo mostrado na Figura 23 se baseia na suposição que o elétron liberado termicamente é conduzido até um estado excitado dentro da armadilha, a partir do qual é permitida a transição radiativa no centro de recombinação (CHEN; PAGONIS, 2011).

Figura 23- Diagrama de níveis de energia representando transições localizadas, com numa armadilha de elétrons, seu estado excitado e um centro de recombinação.



Fonte: Adaptado de Chen, Pagonis (2011).

No modelo de transições localizadas, uma vez que o elétron passa para o estado excitado, somente percebe a existência do centro de recombinação mais próximo e não distingue entre todos os centros de recombinação possíveis. Uma vez que o elétron no estado excitado não pode mover-se através da rede cristalina, pode recombinar com o buraco no centro de recombinação adjacente ou ser rearmadilhado no estado base, isto somente com a condição da armadilha e o centro de recombinação serem espacialmente correlacionados como um par de vizinhos próximos. Dessa maneira, a probabilidade de transição depende fortemente da distância entre os dois centros. Neste caso, o fator de frequência ( $s$ ) consiste na probabilidade por segundo de rearmadilhamento (BOS, 2006; CHEN; MCKEEVER, 1997). O conjunto de equações que regem o modelo são (CHEN; PAGONIS, 2011):

$$I = -\frac{dm}{dt} = pn_{exc} \quad (15)$$

$$-\frac{dn}{dt} = sn e^{-E_e/k_B T} - sn_{exc} \quad (16)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_{exc}}{dt} \quad (17)$$

Na aproximação de *quase-equilibrium* (QE), a intensidade TL pode ser dada pela seguinte expressão:

$$I = -\frac{dm}{dt} = \left( \frac{ps}{p+s} \right) m e^{-E_e/k_B T} \quad (18)$$

Dessa maneira, as transições localizadas são governadas pela cinética de primeira ordem com uma energia de ativação  $E_e$ , definida como a diferença de energia entre o estado base e o estado excitado, e um fator de frequência efetivo  $s_{ef} = ps/(p+s)$  (MCKEEVER; CHEN, 1997). Nas transições de recombinação centro a centro, é preciso considerar a sobreposição das funções de onda entre os vizinhos mais próximos, o qual resulta no aparecimento de picos TL a altas temperaturas atribuídas à correlação entre a mesma armadilha e diferentes centros de recombinação vizinhos a ela (CHEN; MCKEEVER, 1997).

A cinética de primeira ordem predomina na maioria dos materiais TL. Segundo Pagonis e Kitis (2012), isto está relacionado com a ocorrência de transições localizadas. Anteriormente, Pagonis et al. (2010) apresentaram um modelo cinético para as medições LOE em função do tempo (LOE-TR, *time-resolved*) incluindo o *quenching* térmico<sup>5</sup>, baseado em transições localizadas dentro do mesmo centro de recombinação. Jain; Guralnik; Andersen (2012) descreveram o processo de recombinação por meio de transições localizadas, envolvendo um centro doador e outro receptor distribuídos aleatoriamente. Segundo os autores, essa distribuição aleatória pode ocorrer no volume de todo o cristal ou somente dentro de um complexo de defeitos (cluster), a depender da distância entre o par de defeitos.

O modelo de Itoh, D. Stoneham e A.M. Stoneham (2002) compreende uma sequência de reações e o movimento dos transportadores de carga (elétron-buraco) entre pares de defeitos, durante a etapa de irradiação. Segundo os autores a estrutura dos defeitos é afetada pela difusão dos íons alcalinos  $M^+$ . As reações que descrevem as modificações nos defeitos e, conseqüentemente, a emissão luminescente são apresentadas na Tabela 6.

---

<sup>5</sup> *Thermal quenching*: diminuição da intensidade TL com o incremento da temperatura, que pode ser observada ao aumentar a taxa de aquecimento. O efeito de *quenching* térmico tem sido observado experimentalmente por Pagonis et al. (2014). Segundo Pagonis et al. (2010) esse efeito é gerado pela competição entre transições eletrônicas radioativas e não-radioativas, que podem acontecer no mesmo centro de recombinação.

Tabela 6- Reações sugeridas para explicar os picos TL 110 e 325 °C e o sinal LOE do quartzo.

Característica luminescente	Reações
Pico a 110 °C	$[XO_4/M]^0 \rightarrow [XO_4/M]^+ + e$
	$[AlO_4]^0 + e \rightarrow [AlO_4]^- + \text{fóton (380 nm)}$
Pico a 325 °C	$[XO_4/M]^+ \rightarrow M + [XO_4]^0$
	$[AlO_4]^- + M \rightarrow [AlO_4/M]^0 + \text{fóton (420 nm)}$
LOE a temperatura ambiente	$[XO_4/M]^+ \rightarrow [XO_4/M]^0 + h$
	$[AlO_4]^- + h \rightarrow [AlO_4]^0 + \text{fóton (365 nm)}$

Fonte: Adaptado de Itoh; D. Stoneham; A.M. Stoneham (2002).  
h: buraco; e: elétron; X: íon substitucional; M: íon alcalino intersticial.

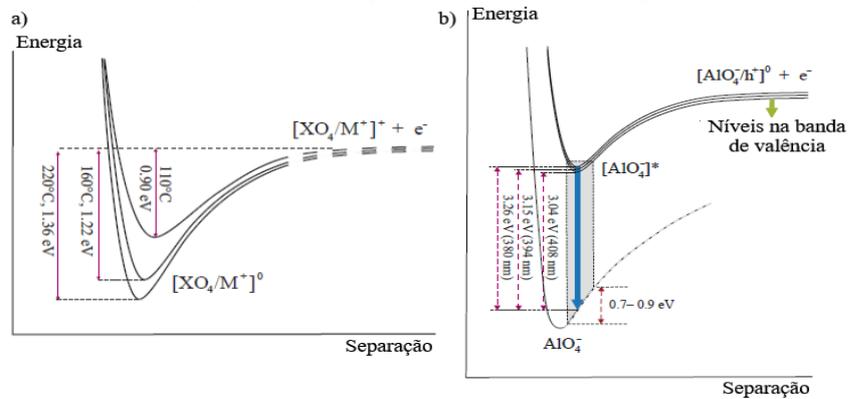
Segundo os autores, o pico TL surge à temperatura em que ocorre a difusão do íon  $M^+$ , sugerindo que os mesmos pares de defeitos, são os responsáveis pelos picos a 100 e 325 °C e pelo sinal LOE, embora devem emitir em diferentes comprimentos de onda. A diferença na emissão está na natureza das cargas transferidas, que corresponde a buracos para LOE e migração dos íons  $M^+$  para o pico 325 °C. Um modelo cinético envolvendo transições localizadas entre estados de energia dentro de dois centros de recombinação, foi descrito por Pagonis et al. (2014) para quartzo (origem sedimentar) aquecido até 900 °C. Os autores sugeriram a recombinação por meio de pares de defeitos e ds transições localizadas.

Os mesmos conceitos de pares de defeitos, foram usados por Guzzo et al. (2017a) para explicar a sensibilização de um pico TL a 270 °C. O processo de sensibilização é explicado com base na hipótese de transições localizadas, assim como na difusão dos compensadores de carga ( $M^+ = Li^+$ ). De acordo com os autores, o par de centros  $[GeO_4/Li]^0$  e  $[AlO_4]^0$  atuam, respectivamente, como armadilhas e centros de recombinação responsáveis pelo pico TL. Além disso, medições RPE permitiram estabelecer que a criação do par de centros,  $[O_2^{3-}/Li]^0$  e  $[E'_1-GeO_4]^0$ , está ligada entre si. O processo luminescente em amostras sensibilizadas foi explicado por meio de uma sequência de reações dentro dos seguintes pares de defeitos:  $[GeO_4/Li]^0$  e  $[AlO_4]^0$ ;  $E'_1$  e  $[AlO_4/Li]^-$ ;  $[O_2^{3-}/Li]^0$  e  $[E'_1-GeO_4]^0$ .

No trabalho de Itoh, D. Stoneham e A.M. Stoneham (2002) não foi dada uma explicação para outras bandas do espectro TL, especialmente as relacionadas com os picos a 160 e 220 °C. Neste sentido, Williams e Spooner (2018) mostraram que a emissão dos picos a 110, 160 e 220 °C envolvem as mesmas reações e o mesmo par de defeitos. Os autores propuseram que, após a exposição à radiação ionizante existem vários níveis de energia espacialmente relacionados, atribuídos ao par de centros  $[XO_4/M]^0$  e  $[AlO_4]^0$ . Cada nível de energia é responsável pela emissão dos três picos TL, 380 nm para o pico a 110 °C, 394 nm

para 160 °C e 408 nm para o pico a 220 °C. Na Figura 24(a) encontra-se o diagrama de configuração associado às três bandas e as profundidades de cada armadilha, onde cada banda é caracterizada pela liberação de elétrons do centro  $[XO_4/M]^0$ . Após a liberação, o elétron pode ser absorvido pelo centro  $[AlO_4]^0$ , emitindo em 380 nm. A Figura 24(b) mostra o diagrama representando a recombinação elétron-buraco, assumindo que quando o elétron é absorvido forma-se um estado excitado  $[AlO_4]^*$ . Cada banda de emissão foi atribuída à liberação térmica dos elétrons desde um estado específico de  $[XO_4/M]^0$  seguido pela recombinação radiativa com buracos armadilhados em vários níveis energéticos do centro próximo,  $[AlO_4]^0$ .

Figura 24- a) Diagrama de configuração para o centro  $[XO_4/M]^0$ ; b) Diagrama de configuração representando o processo de recombinação.



Fonte: Adaptado de Williams e Spooner (2018)

Curvas LOE, no modo contínuo CW, plotadas na escala log-log apresentaram uma série de características as quais foram melhor explicadas usando o modelo de pares de defeitos vizinhos mais próximos do que o modelo geral de bandas de energia (WILLIAMS et al., 2018). Sobre a identificação do defeito  $X$ , Itoh, D. Stoneham, A.M. Stoneham (2002) e Williams e Spooner (2018) sugerem que pode ser atribuído ao Ge ou ao Ti, mas que ainda parece ser uma questão a ser resolvida. A respeito, Vaccaro et al. (2017) sugeriu que o defeito  $X$  se tratava do Ge, o que está de acordo com o relatado por Guzzo et al. (2017a). Para explicar várias características exibidas das medidas de PTTL e LOE, Williams e Spooner (2020) empregaram o modelo de pares de defeitos. Os estudos aqui citados mostram que o modelo de transições localizadas é consistente e está relacionado com o modelo alternativo de pares de defeitos. O modelo de pares de defeitos mostra-se promissor no entendimento de centros de defeitos relacionados espacialmente e na explicação de características luminescentes, embora ainda seja necessário esclarecer quais são esses defeitos envolvidos no processo luminescente do quartzo.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo descreve-se a preparação das amostras e as técnicas espectroscópicas e luminescentes utilizadas para a caracterização dos defeitos pontuais dos cristais de quartzo empregados. A concentração de impurezas, a caracterização de alguns centros de defeitos usando as espectroscopias IV e UV-Vis, assim como as medidas TL foram realizadas em amostras de três procedências. Em dois desses cristais foi feita a caracterização dos defeitos paramagnéticos por espectroscopia RPE. Foram avaliadas as curvas TL dos três cristais, obtidas com cinco conjuntos de filtros ópticos. Os parâmetros cinéticos das componentes TL foram obtidos a partir da deconvolução das curvas. Foi feita uma comparação desses parâmetros nos lotes de amostras antes e após o processo de sensibilização. É descrito o procedimento para remover e restaurar o efeito da sensibilização por meio de tratamentos térmicos e exposição à radiação ionizante.

#### 3.1 Amostras: Procedência, Sensibilização e Caracterização Preliminar

Nesta seção é detalhada a procedência das amostras, assim como o procedimento de sensibilização e técnicas de estudo empregadas para a caracterização preliminar.

##### 3.1.1 Origem das amostras

Para esse estudo foram utilizados três cristais de quartzo natural provenientes de três depósitos de pegmatitos. As características principais de cada um dos cristais encontram-se sumarizadas na Tabela 7.

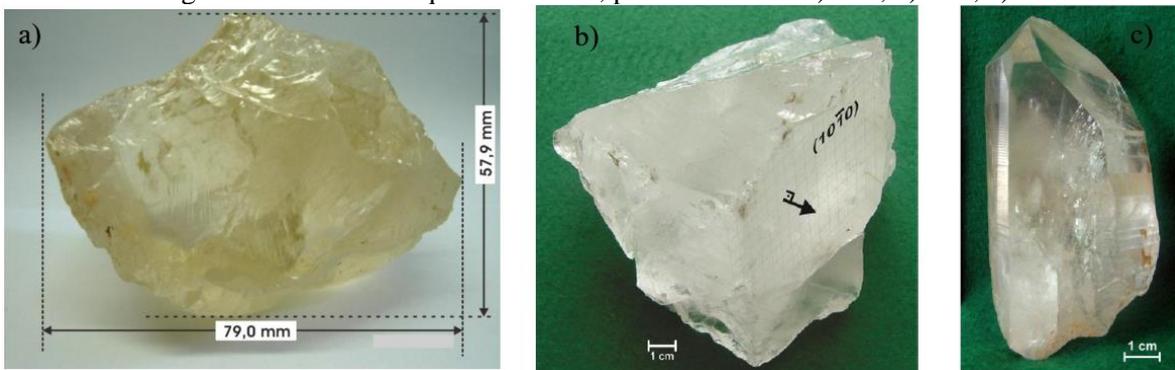
Tabela 7- Características dos três cristais de quartzo.

Depósito	Procedência	Acrônimo	Morfologia externa	Aparência
Mina dos Tonhos	Solonópole Ceará (CE)	MT	Semi-euédrico	Coloração ligeiramente esfumada
Mina dos Cavalos	Solonópole Ceará (CE)	MC	Semi-euédrico	Regiões opacas e hialinas
Desconhecido	Pouso Alegre Minas Gerais (MG)	PA	Euédrico	Aparência hialina no ápice, base translúcida

Fonte: O autor (2021).

Como pode ser visto na Figura 25, a morfologia dos blocos MT e MC apresenta várias fraturas conchoidais devidas ao processo de extração. No cristal MT (Figura 25(a)) ocorre apenas parte das faces romboédricas. Na Figura 25(b) podem ser observadas as duas prováveis faces prismáticas naturais (*m*) do cristal MC, e finalmente o cristal PA com as faces prismáticas (*m*) e romboédricas (*r*, *z*) bem definidas é apresentado na Figura 25(c). Esses cristais foram empregados em trabalhos anteriores para o estudo das propriedades luminescentes e os defeitos pontuais (CARVALHO JÚNIOR, 2010; SOUZA, 2013).

Figura 25- Cristais de quartzo natural, procedentes de: a) MT; b) MC; c) PA.

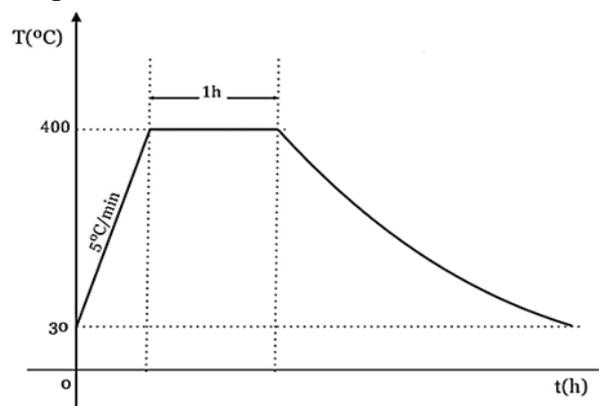


Fonte: Carvalho Júnior (2010); Souza (2013).

### 3.1.2 Tratamento térmico, Irradiação, Sensibilização

Todos os tratamentos térmicos foram realizados utilizando um forno tipo mufla *EDG-3000*. O tratamento consiste no aquecimento até 400 °C (taxa de 5 °C/min), permanência de 1 h, seguido por um resfriamento contínuo no interior do forno até a temperatura ambiente (Figura 26). Todos os tratamentos térmicos foram feitos a pressão ambiente.

Figura 26- Ciclo de tratamento térmico utilizado.



Fonte: O autor (2021).

O ciclo térmico da Figura 26 foi realizado com várias finalidades, quais sejam:

- (i) Zeramento da radiação natural: as amostras *as-received* foram submetidas a um ciclo térmico, com o objetivo de eliminar qualquer efeito da dose acumulada devida à radiação natural.
- (ii) Zeramento da dose-teste: um ciclo térmico foi realizado antes de cada medida TL, com a finalidade de esvaziar os níveis energéticos, das armadilhas, preenchidos pela dose-teste e evitar a interferência em medições futuras.
- (iii) Sensibilização: após passarem pelo tratamento térmico de zeramento, as amostras foram irradiadas com 30 kGy de radiação  $\gamma$ . Para isso, foi empregado um irradiador *Nordion GammaCell 220*, que possui uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , pertencente ao Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (DEN-UFPE). A taxa de dose da fonte  $\gamma$  em junho de 2017 era de 2,279 kGy/h e para agosto de 2021 era de 1,402 kGy/h. Para garantir o equilíbrio eletrônico durante a irradiação, as amostras foram encapsuladas em filmes plásticos e fixadas entre placas de acrílico de aproximadamente 5 mm de espessura. O procedimento de sensibilização foi concluído submetendo algumas das amostras irradiadas com 30 kGy a três ciclos do tratamento térmico. Esse procedimento de sensibilização foi baseado em trabalhos anteriores utilizando cristais de várias procedências, dentre os quais encontram-se amostras dos cristais em estudo (GUZZO et al., 2009, 2017a; KHOURY et al., 2007; SOUZA, 2008).

A Tabela 8 sumariza as condições das amostras que serão usadas na caracterização espectroscópica e nas medidas TL.

Tabela 8- Condições das amostras usadas para as medidas espectroscópicas e luminescentes

Condição	Acrônimo	Descrição
Zerada	Z	Após um ciclo do tratamento térmico
Zerada e dose-teste	Z/Dt	Zerada e irradiada com dose-teste
Irradiada com 30 kGy	Irrad	Zerada e irradiada com 30 kGy ( $\gamma$ - $^{60}\text{Co}$ )
Sensibilizada	S	Irradiada com 30 kGy e três ciclos do tratamento térmico
Dose-teste	S/Dt	Sensibilizada mais dose-teste

Fonte: O autor (2021).

### 3.1.3 Concentração de impurezas

A determinação das concentrações de impurezas (Li, Be, B, Al, P, Ti, Ge, Mn, Fe, K) foi realizada, no primeiro semestre de 2017, no Laboratório de Geocronologia da

Universidade do País Vasco (Espanha), mediante prestação de serviços, sobre a responsabilidade do Professor Jose Ignacio Gil Ibarguchi.

As análises envolveram a ablação de uma amostra polida de cada procedência, empregando a técnica de ablação a laser combinada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS). Foi utilizada uma fonte de laser NewWaveUP213 Nd:YAG (comprimento de onda: 213 nm), acoplado a um instrumento ICP-MS quadrupolo, iCAP Qc da Thermo Fisher Scientific. As análises foram realizadas aplicando um movimento tipo *raster* ao longo de 120  $\mu\text{m}$  com taxa de varredura do laser de 2  $\mu\text{m/s}$  e diâmetro de 100  $\mu\text{m}$ . A taxa de repetição do laser foi de 10 Hz e a fluência no alvo de 10,5  $\text{J/cm}^2$ . A área estudada estava livre do efeito de fraturas e inclusões. O ajuste e processamento dos dados foram realizados segundo o procedimento mencionado em Guzzo et al. (2017b).

A concentração de cada elemento foi determinada como a média dos 10 valores obtidos ao longo da varredura em cada amostra. O limite de detecção (LD) de cada elemento foi calculado como a média de todos os valores obtidos durante a sequência analítica.

#### 3.1.4 Espectroscopias no UV-Vis e IV

Os espectros UV-Vis foram obtidos utilizando um espectrômetro de duplo feixe Perkin-Elmer Lambda 35, do Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) da UFPE. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, com uma velocidade de varredura de 120  $\text{nm/min}$ , na faixa de comprimento de onda de 190  $\text{nm}$  a 1100  $\text{nm}$ , utilizando uma abertura de fenda de 4  $\text{nm}$ . A amostra foi posicionada de forma tal que estivesse livre de inclusões ou riscos, utilizando uma janela com 3  $\text{mm}$  de diâmetro, procurando obter os espectros sempre na mesma região. A medida do branco foi feita a cada nova leitura. As absorvâncias dos espectros foram normalizadas dividindo pela espessura das amostras, obtendo a absorvância específica ( $\text{cm}^{-1}$ ).

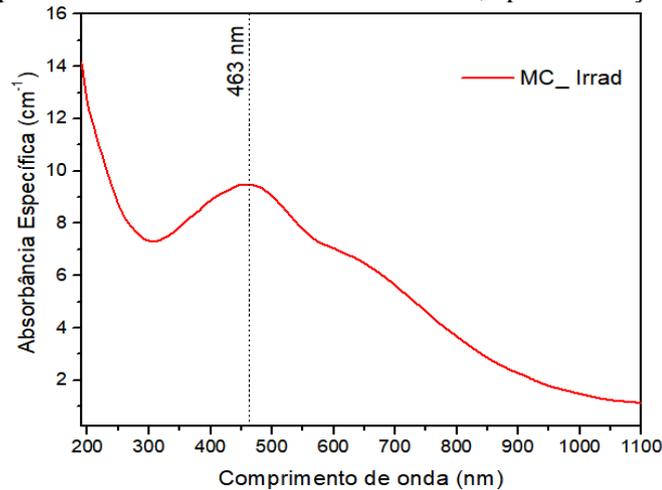
A intensidade das bandas de absorção nos espectros UV-Vis foi determinada pela equação de Beer-Lambert, calculando o coeficiente de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) com a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{1}{x} (A - A_0) \quad (19)$$

onde  $x$  (cm) é a espessura de cada amostra,  $A$  é a absorvância na condição Irrad e  $A_0$  na condição zerada.

A espectroscopia no UV-Vis permite avaliar o grau de coloração esfumada do quartzo após altas doses de radiação gama, medindo de forma indireta a concentração do defeito  $[AlO_4]^0$ . Na Figura 27 é apresentado um espectro no UV-Vis para o lote MC irradiado com 30 kGy, identificando a banda mais intensa centrada em 463 nm relacionada com a coloração esfumada.

Figura 27- Espectro UV-Vis característico do lote MC, após irradiação com 30 kGy.



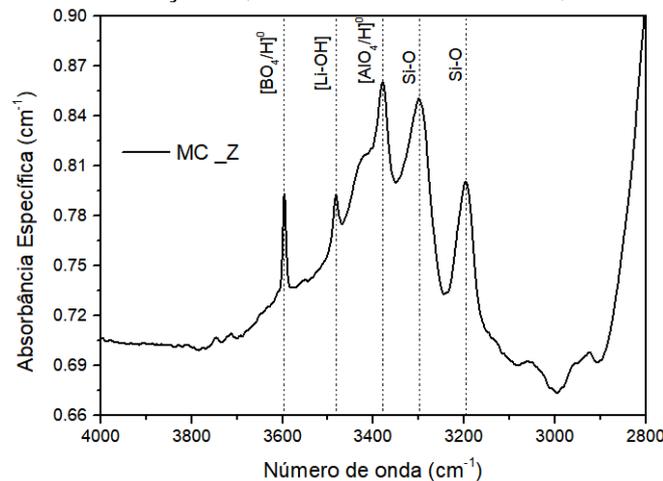
Fonte: O autor (2021).

Os espectros no IV foram obtidos no modo de transmitância, utilizando um espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR) Bruker Vertex 70, do Laboratório LTM-UFPE. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com feixe de luz incidente não-polarizado. O intervalo para obtenção dos espectros corresponde à faixa do IV médio entre 4000 e 2800  $cm^{-1}$ . Cada espectro é resultante de 64 varreduras, com uma resolução de 4  $cm^{-1}$ . Foi priorizada a obtenção de espectros em regiões livres de inclusões, utilizando uma janela com 3 mm de diâmetro, procurando posicioná-la sempre na mesma região da amostra. O ruído de fundo (*background*) foi tomado a cada nova leitura. As absorbâncias foram normalizadas dividindo pelas espessuras, obtendo a absorbância específica ( $cm^{-1}$ ).

A intensidade das bandas de absorção foi avaliada pela diferença entre os valores máximo e mínimo das absorbâncias. O valor mínimo foi determinado pela técnica da linha de base. Esta técnica consiste em traçar uma linha que tangencia dois pontos de absorbância mínima, em seguida traça-se uma linha perpendicular que coincida com a absorbância máxima da banda estudada ( $A$ ). A intersecção das duas linhas traçadas define a absorbância na linha de base ( $A_0$ ). A partir disso, utilizou-se a equação (19) para calcular o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ).

Para o quartzo, a espectroscopia no IV permite avaliar os defeitos relacionados com os grupos  $OH$  e  $H_2O$ . Neste trabalho a análise é feita por meio das bandas de absorção dos centros  $[BO_4/H]^0$ ,  $[Li-OH]$ ,  $[AlO_4/H]^0$ , como observado na Figura 28. As bandas de absorção foram analisadas em função da posição ( $cm^{-1}$ ) e sua estabilidade foi avaliada comparando a intensidade entre cada espectro, após tratamentos térmicos e exposição a alta dose.

Figura 28- Espectro de absorção IV, característico do lote MC, na condição zerada (Z).



Fonte: O autor (2021).

Foi feita a montagem e adequação necessária para realizar medidas a baixa temperatura. Para isso foi empregado um criostato tipo *dewar* modelo Specac P/N GS21525 e um controlador de temperatura Specac série 4000. O vácuo no criostato foi realizado com uma bomba modelo *Duo 5M* da Pfeiffer Vacuum. Foram realizadas medidas preliminares em amostras zeradas dos cristais MC e PA. Foram obtidos espectros a temperatura ambiente e a várias outras temperaturas até atingir o valor de 93 K.

### 3.2 Medidas monocromáticas de TL

Nesta seção é detalhada a metodologia usada na caracterização do sinal TL, para isso inicialmente são descritas as amostras, os tratamentos térmicos e irradiações empregadas. Em seguida, é detalhado o método escolhido para analisar as curvas TL.

### 3.2.1 Amostras utilizadas

As amostras utilizadas para as medidas TL foram extraídas dos lotes preparados por Souza (2008) do cristal MT e Souza (2013) dos cristais MC e PA. A Tabela 9 sintetiza as principais informações sobre cada lote, assim como o emprego das mesmas nos estudos anteriores.

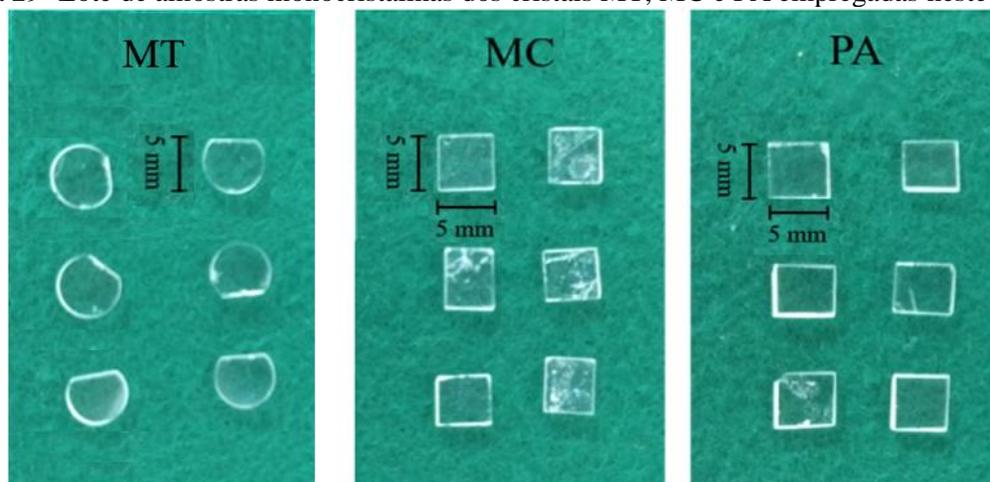
Tabela 9- Informações gerais das amostras usadas para as medidas luminescentes.

MT	MC	PA
Souza (2008).	Souza (2013).	
Lâminas paralelas ao plano cristalográfico (10 $\bar{1}$ 1).	Lâminas paralelas à face <i>m</i> (10 $\bar{1}$ 0).	Lâminas paralelas ao plano basal (0001).
Foram preparadas 55 amostras circulares, com dimensões de 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.	Foram preparadas 60 amostras retangulares, com dimensões aprox. de 5,5×5,5×1,0 mm <sup>3</sup> após lapidação e polimento.	
As amostras passaram por ciclos de irradiação até 50 kGy ( <sup>60</sup> Co), e tratamentos térmicos até de 1000 °C.	Amostras sensibilizadas (25 kGy; 400 °C) e zeradas (400 °C/1h) foram submetidas a medidas TL (50 mGy; <sup>137</sup> Cs), e medidas LOE com LEDs azuis (12 Gy; <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y). Segundo Ferreira De Souza; Guzzo; Khoury (2014) a exposição à luz LED do azul causou uma redução parcial da intensidade TL, o que consiste numa dessensibilização parcial das amostras.	

Fonte: O autor (2021).

Do conjunto total de amostras preparadas de cada cristal MT, MC e PA, foram escolhidas 6 para serem usadas na caracterização luminescente do presente estudo, mostrado na Figura 29.

Figura 29- Lote de amostras monocristalinas dos cristais MT, MC e PA empregadas neste estudo.



Fonte: O autor (2021).

Devido ao uso constante, algumas amostras apresentavam riscos e opacidade na superfície pelo qual foi realizada a adequação mediante polimento óptico. Para isso utilizou-se a suspensão de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 1  $\mu\text{m}$  sobre um disco coberto com veludo flocado, em uma politriz Arotec, Aropol-E, com rotação do disco a 110 rpm. O tempo de polimento variou entre 6 e 20 minutos/face. Ao final do processo de polimento, foi avaliada a espessura das amostras resultando em um valor de espessura média de  $1,001 \pm 0,003$  mm.

### 3.2.2 Zeramento e Ressensibilização

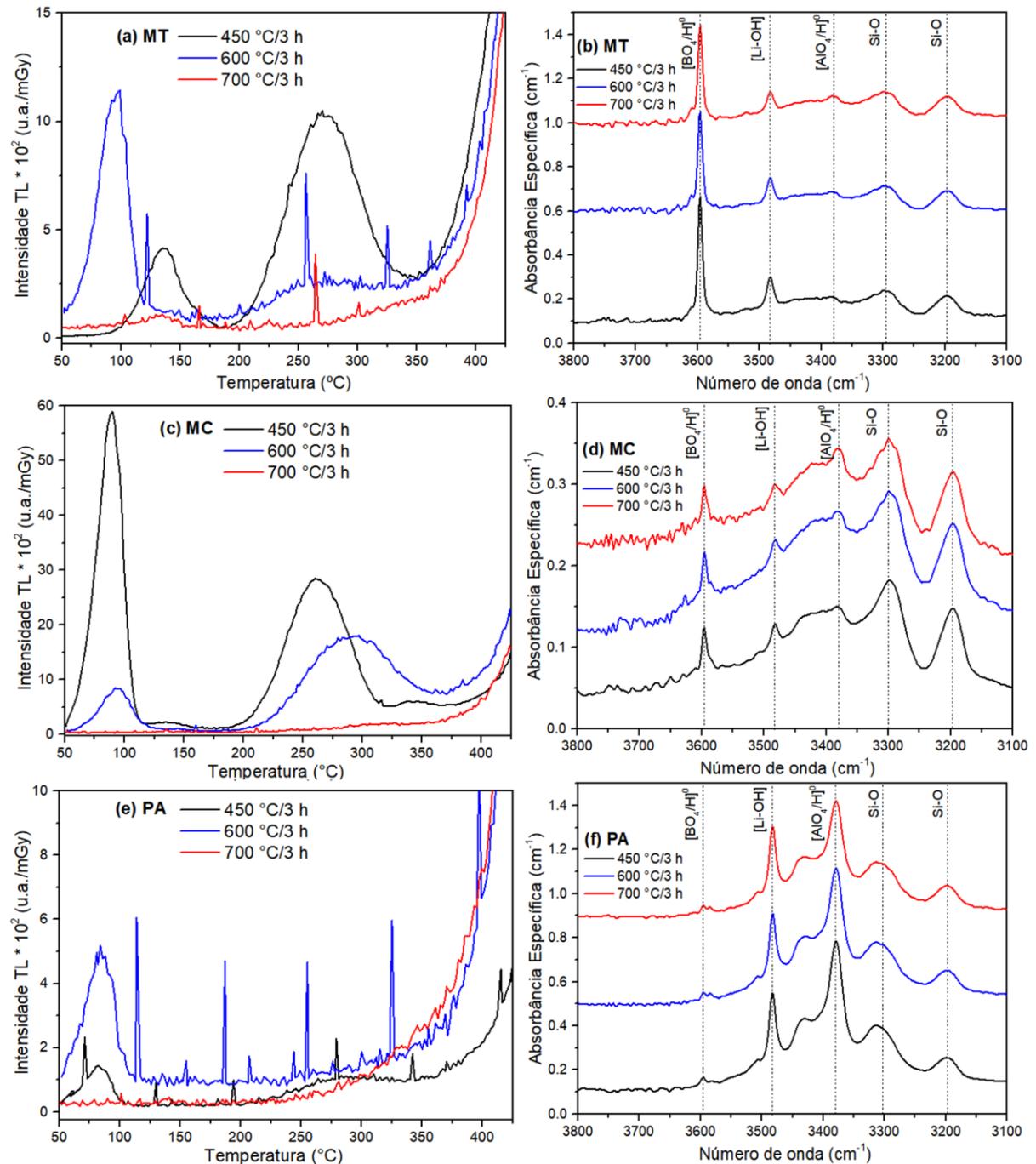
Como as amostras escolhidas dos lotes MT, MC e PA foram anteriormente submetidas a diferentes tratamentos térmicos, irradiações e exposição à luz, foi necessário definir um novo ponto de partida para todas elas. Para isso, vários tratamentos térmicos em diferentes temperaturas foram testados até que não fosse mais observado o efeito da sensibilização realizada por Souza (2008; 2013). Entre um tratamento térmico e outro, as amostras foram submetidas a uma dose-teste e os sinais TL foram coletados para verificar a condição de sensibilização das amostras. As medidas TL foram registradas usando a leitora *Harshaw-Bicron 3500*, que possui tubo fotomultiplicador modelo *9125-B*, do GDOIN-UFPE. A leitora foi utilizada operando no modo rampa com taxa de aquecimento igual a  $2$   $^\circ\text{C}/\text{s}$ , sem uso de filtro ou atenuador. O intervalo de medida foi de  $50$  até  $425$   $^\circ\text{C}$ . Medidas de espectroscopia IV foram realizadas entre uma etapa e outra para acompanhar alguma possível modificação dos defeitos associados aos grupamentos *OH*. Todos os tratamentos térmicos foram realizados com taxa de  $5$   $^\circ\text{C}/\text{min}$ , e resfriamento dentro do forno até a temperatura ambiente. A Figura 30 mostra uma síntese das medidas TL e IV feitas entre os tratamentos térmicos. A sequência dos tratamentos térmicos é sumarizada a seguir:

- (i) Três ciclos de  $450$   $^\circ\text{C}$  (1 h). Foram registradas medidas TL, com dose-teste de  $50$  mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ). Como pode ser visto na Figura 30(a), as amostras MT apresentavam picos TL em várias temperaturas, enquanto que as amostras MC (Figura 30(c)) apresentavam alta intensidade TL na região de  $270$   $^\circ\text{C}$ .
- (ii) Tratamento térmico de  $600$   $^\circ\text{C}$  (3 h). Foi feito o ciclo de medidas TL, com dose-teste de  $10$  mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ). As curvas TL da Figura 30(a, c) permitem observar que as amostras ainda estavam sensibilizadas.

(iii) Tratamento térmico a 600 °C (3 h). Foram feitas leituras TL, com dose-teste de 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ). Constatou-se uma diminuição da intensidade, mas ainda se observam picos TL acima de 200 °C, especialmente no lote de amostras MC.

(iv) Tratamento térmico de 700 °C (3 h). Foram registrados os sinais TL, com dose-teste de 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ), observados na Figura 30.

Figura 30- Curvas de intensidade TL e espectros IV, após tratamento térmico de 450 °C, 600 °C, 700 °C, para os lotes de amostras: (a, b) MT; (c, d) MC; (e, f) PA.



Fonte: O autor (2021).

Nota-se que esse tratamento térmico foi o adequado para o zeramento e homogeneização das amostras o que permitiu utilizá-las nas etapas seguintes deste trabalho. Como pode ser observado nas figuras 30(b, d, f) os espectros IV obtidos após cada tratamento térmico não apresentam mudanças consideráveis. São observadas as mesmas bandas de absorção, somente com pequenas variações na intensidade, assim como um maior ruído da linha de base com o aumento da temperatura.

Nas curvas TL apresentadas na Figura 30(a, e) podem ser observados vários sinais espúrios, os quais ocorrem por instabilidades no controlador de temperatura do equipamento e cuja intensidade se faz significativa somente quando se tem uma baixa intensidade TL das amostras lidas, como é nesse caso para os cristais MT e PA.

Após as 18 amostras dos cristais MT, MC e PA estarem na condição zerada, três amostras de cada lote foram ressensibilizadas, usando o procedimento descrito na Seção 3.1.2, com dose de 30 kGy ( $^{60}\text{Co}$ , taxa de dose: 1,752 kGy/h; maio/2019). Após o processo de ressensibilização (ReS), foram feitas medidas TL, com dose-teste de 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ). O restante de amostras permaneceu na condição zerada (Z) após o tratamento de 700 °C.

### 3.2.3 Medidas TL

Para as medidas TL foram usadas três amostras na condição ressensibilizada (ReS) e três na condição zerada (Z), dos três lotes (MT, MC e PA). Foi empregado um equipamento automático da *Freiberg Instruments* modelo *Lexsyg Smart*, equipado com um tubo fotomultiplicador tipo bialcalino modelo *Hamamatsu H7360-02*, pertencente ao GDOIN-UFPE. A leitora *Lexsyg Smart* conta com cinco combinações de filtros ópticos de interferência. As combinações e as janelas espectrais resultantes de cada pacote de filtros são apresentadas na Tabela 10.

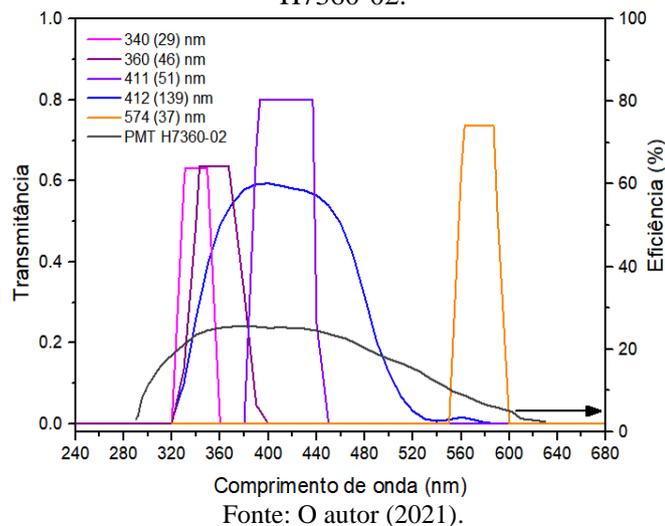
Tabela 10- Conjunto de filtros ópticos usados para medir as curvas TL, na leitora Lexsyg Smart.

Filtro 1	Filtro 2	Filtro 3	Banda passante (nm)	Janela espectral
Hoya U340	-	AHF HC 340/26	340 (29)	UV
Schott-KG 3	-	Delta BP 365/50 EX	360 (46)	UV próximo
Schott-BG 39	-	AHF-HC 414/46	411 (51)	Violeta
Schott-BG 39	Schott-BG 25	Schott-KG 3	412 (139)	Azul de banda larga
Schott-BG 39	-	AHF-HC 575/25	574 (37)	Amarelo-laranja

Fonte: O autor (2021).

Usando as fichas técnicas e especificações disponíveis pelos fornecedores dos filtros foi gerada a curva de transmitância, como pode ser visto na Figura 31. Cada pacote de filtros é identificado pelo comprimento de onda central e pela largura de banda a meia altura, que é dada entre parêntesis. Junto às transmitâncias dos filtros, é apresentada a eficiência da fotomultiplicadora H7360-02.

Figura 31- Curvas de transmissão do conjunto de filtros ópticos, e a eficiência da fotomultiplicadora H7360-02.



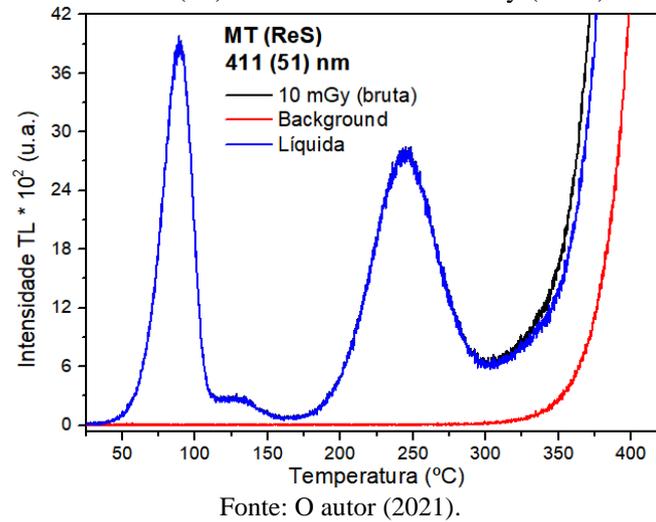
O valor da transmitância para algumas combinações de filtros, apresentada na Figura 31, pode não corresponder exatamente aos valores reais das transmitâncias. Isto porque as fichas técnicas disponibilizam a transmitância para uma certa espessura, que em alguns casos não coincide com a espessura de cada filtro da leitora.

O procedimento de leitura TL consistiu nas seguintes etapas: (i) irradiação com dose-teste; (ii) leitura do sinal TL bruto e *background*; (iii) tratamento térmico para remoção do sinal residual. As doses-teste foram de 1 e 10 mGy ( $\gamma$ ;  $^{137}\text{Cs}$ ). Com a finalidade de eliminar sinais residuais, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico padrão (Figura 26). Foi medido o sinal de fundo (*background*), o qual consiste numa segunda leitura TL sem nenhuma irradiação e com as mesmas condições de leitura que a curva TL. Para cada leitura TL foi subtraído o respectivo *background*, obtendo a intensidade líquida. Para exemplificar, a Figura 32 mostra a curva TL líquida, junto com o *background* e a leitura bruta para uma amostra MT ressensibilizada.

Já que era de nosso interesse estudar o primeiro pico TL, imediatamente após a irradiação as amostras foram armazenadas dentro de um recipiente térmico com gelo, até o momento da leitura TL. Com o objetivo de obter dados suficientes para fazer uma análise

estatística, foi repetido por três vezes o procedimento de leitura TL para cada amostra e cada conjunto de filtros.

Figura 32- Curvas TL do lote MT (ReS), antes e depois da remoção do *background*, registradas com o filtro 411(51) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).



### 3.2.4 Deconvolução da curva TL

Para a análise das curvas de intensidade TL, foi implementado o método de deconvolução o qual permitiu investigar os parâmetros cinéticos das componentes dos picos TL. O ajuste das curvas foi feito usando o software *Glowfit* (PUCHALSKA; BILSKI, 2006), desenvolvido para o sistema operacional Microsoft Windows, oferecendo uma interface gráfica fácil de manipular. O software faz a deconvolução das curvas a partir dos dados experimentais, considerando os parâmetros de taxa de aquecimento e possível número de picos presentes. A deconvolução é baseada no modelo de Randall-Wilkins (1945), que descreve curvas TL que seguem a cinética de primeira ordem. O método numérico do *Glowfit* usa a aproximação de Bos et al. (1993), para resolver a integral exponencial da expressão da intensidade TL. A expressão usada pelo *Glowfit* para descrever um único pico TL é:

$$I(T) = I_m \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \exp\left(\frac{E}{kT_m} \left( \alpha \left( \frac{E}{kT} \right) - \frac{T}{T_m} \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \alpha \left( \frac{E}{kT} \right) \right)\right) \quad (20)$$

Os parâmetros de melhor ajuste são determinados mediante um procedimento iterativo e de minimização. O processo de minimização da função não linear, usa o método Levenberg-

Marquardt de mínimos quadrados. O programa usa um algoritmo automático procurando as posições de máximo dez picos que podem gerar o melhor ajuste; embora os valores inicialmente sugeridos podem ser ajustados manualmente. Clicando sobre a intensidade máxima de cada pico é atribuído, para cada um deles, 1,7 eV como valor inicial da energia de ativação, o qual pode ser ajustado manualmente. A principal vantagem do *Glowfit* é a possibilidade de definir restrições e fixar os valores da energia de ativação, intensidade e temperatura máxima, além de permitir a manipulação intuitiva e o ajuste manual desses parâmetros. Isso viabiliza que o usuário avalie simultaneamente o ajuste por meio do FOM, em função de qualquer mudança feita nos parâmetros.

As curvas de intensidade TL apresentaram a sobreposição de vários picos, pelo qual foram feitos testes iniciais mediante estimativas coerentes do número de picos sem aplicar qualquer restrição sobre a temperatura máxima que o programa sugeria. As leituras TL feitas com dose-teste de 1 mGy permitiram distinguir a presença de um pico a 335 °C, o que facilitou a definição do número de componentes. Baseado nessas leituras de 1 mGy e no conjunto de ajustes iniciais, foram estabelecidas seis componentes assim como a temperaturas dos picos que melhor se ajustava para todas as curvas TL.

O procedimento de deconvolução consistiu nas seguintes etapas: (i) incluir a taxa de aquecimento; (ii) estipular os valores iniciais do ajuste (quantidade de picos, temperatura associada à intensidade máxima de cada pico); (iii) fixar a temperatura dos picos exceto do primeiro pico TL, a qual poderá ser ajustada livremente pelo *Glowfit*; (iv) restringir a variação da energia de ativação com o aumento da temperatura, isto é, a energia de ativação somente pode ter valores crescentes aumentando de forma dependente com  $T_m$  de cada pico. Segundo Bull et al. (1986) o aumento crescente da energia é justificado com base na suposição de que a emissão TL é produzida apenas por transições envolvendo armadilhas de elétrons; (v) corrigir pequenos deslocamentos na posição dos picos que podem ocorrer de uma curva para outra, devido à defasagem térmica entre a amostra e a bandeja. A Figura 33 apresenta uma curva TL experimental e os picos resultantes da deconvolução utilizando o programa *Glowfit*. Foram feitas algumas deconvoluções usando o pacote *tgcd* (inglês: *TL glow curve deconvolution*) do software R, obtendo resultados similares.

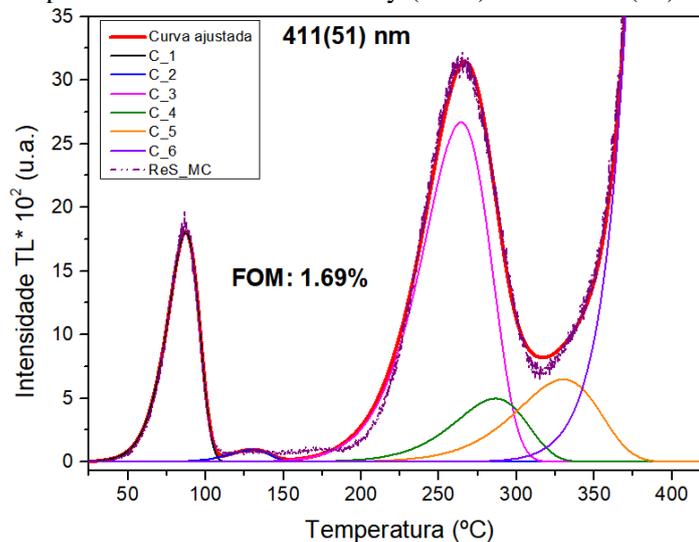
A qualidade dos ajustes foi verificada pelo parâmetro FOM, informado pelo *Glowfit*. De acordo com a literatura, geralmente se considera um bom ajuste quando o FOM é menor do que 3,5% (BOS et al., 1994; BALIAN; EDDY, 1977). Para avaliar os parâmetros da deconvolução foi utilizado o coeficiente  $C_b$ , proposto por Kitis (2001; 2002) para várias ordens da cinética. Para a cinética de primeira ordem, quando  $b = 1$ , o valor do  $C_b$  pode

variar entre 0,38 e 0,40. O coeficiente  $C_b$  pode ser usado como critério para rejeitar ou reconsiderar os resultados da análise da deconvolução. Sua expressão é dada por:

$$C_b = \exp\left(\frac{2kT_m}{E} - 1\right) \quad (21)$$

sendo  $T_m$  a temperatura máxima do pico (K).

Figura 33- Deconvolução, usando o *Glowfit*, da curva TL líquida de uma amostra MC (ReS), com seis componentes. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ). Filtro: 411(51) nm.



Fonte: O autor (2021).

A deconvolução das curvas TL foi feita para todas as leituras das amostras Z e ReS obtidas com os filtros 360(46), 411(51) e 412(139) nm, registradas com dose-teste de 10 mGy. As curvas TL medidas com o filtro 340(29) nm apresentavam uma baixa intensidade o que dificultou obter bons resultados do ajuste. A incandescência observada com o filtro de 574(37) nm não permite separar corretamente os picos sobrepostos. Foi feita a deconvolução das leituras lidas com o filtro 411(51) nm para a dose-teste de 1 mGy, mas os resultados ficaram comprometidos pela baixa relação sinal-ruído o que gerava um alto valor do FOM.

### 3.3 Espectroscopia RPE

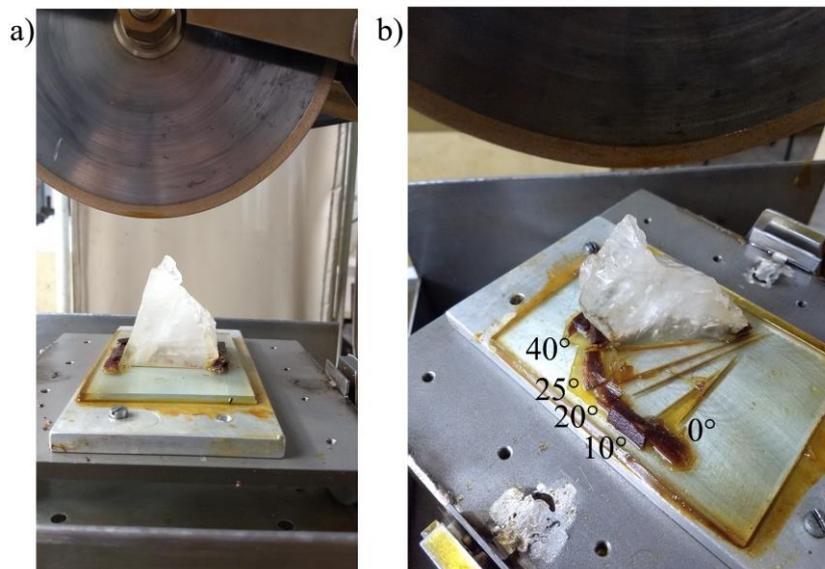
A caracterização por espectroscopia RPE foi feita usando amostras dos cristais MC e PA. Foi utilizado o lote testemunho de 10 amostras do cristal PA perpendiculares ao eixo cristalográfico  $c$ , preparado por Souza (2013). Do cristal MC, Souza (2013) preparou

amostras paralelas à face *m*. A partir da intensidade TL dos cristais, optou-se por trabalhar com amostras perpendiculares a *c*, logo foi necessário preparar novas amostras do lote MC. Para isso foi preciso identificar a direção do eixo *c* na parte remanescente do bloco MC.

### 3.3.1 Orientação e preparação das amostras

Tomando como referência a face *m* e com a colaboração da professora Sandra de Brito Barreto (Departamento de Geologia, da UFPE), foi levado a cabo uma análise detalhada para predizer a possível orientação do eixo *c* do bloco MC. Definido o sentido do giro no qual seria feito o primeiro corte, o bloco foi fixado sobre uma placa de alumínio tendo como base a face *m*. Utilizando uma serra de disco diamantado refrigerada a óleo, foi feito um primeiro corte em um ângulo de 90° com respeito à face *m*. Tomando esse corte como referência, foi feito um giro de 10° em sentido anti-horário, seguido por 3 giros a 20, 25 e 40°. A Figura 34 apresenta a montagem do cristal sobre a base da serra e os ângulos de corte efetuados.

Figura 34- a) Posição inicial do bloco MC; b) cortes com ângulos de 0, 10, 20, 25 e 40°.



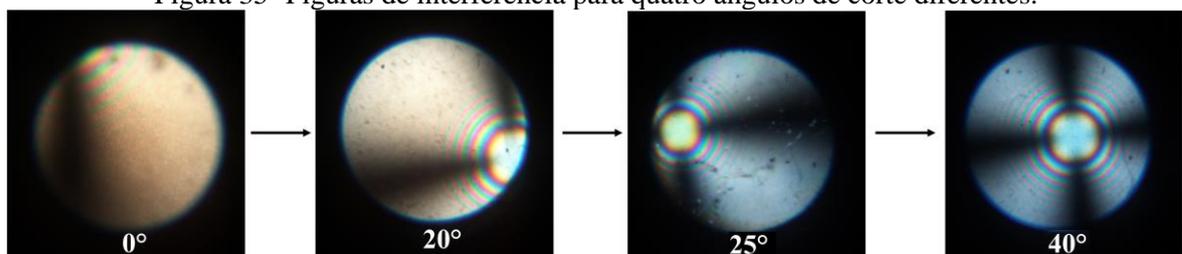
Fonte: O autor (2021).

As lâminas cortadas em cada giro foram lapidadas manualmente usando uma politriz metalográfica com duas velocidades para desbaste, com abrasivos de carbeto de silício (SiC) em duas faixas granulométricas de 177 e 66  $\mu\text{m}$ . Na sequência, foram lapidadas em placas de vidro com abrasivos de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com granulometrias decrescentes de 75 até 6  $\mu\text{m}$ . A espessura final de cada lâmina foi aproximadamente de 1,5 mm. Em seguida, as faces das placas foram polidas em suspensão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1  $\mu\text{m}$ , sobre tecido sintético até obter o

mínimo de transparência que permitisse observar as figuras de interferência e, portanto, a determinação do eixo *c*. Após cada corte e entre cada faixa granulométrica, as lâminas foram submetidas a um processo de limpeza mediante agitação ultrassonora em acetona.

Para avaliar as figuras de interferência características dos minerais uniaxiais, como é o caso do quartzo, foi utilizado o conjunto polariscópio-conoscópio, da marca Fable, usando filtros de polarização cruzada, do Laboratório de Gemologia da UFPE. Para melhor visualização das figuras de interferência, foi utilizado um microscópio petrográfico de luz polarizada Olympus modelo BX51 com câmera acoplada Olympus DP26. Foi necessário o uso da lâmina auxiliar de 1/4 lambda para melhor contraste de feições texturais. A Figura 35 mostra as imagens obtidas nas lâminas cortadas a 0°, 20°, 25° e 40°, obtidas usando o microscópio petrográfico. Para 0° observa-se a figura característica de eixo óptico não centrado onde somente parte de uma isógira<sup>6</sup> e de algumas linhas isocromáticas aparecem na fotomicrografia. Um avanço na centralização do eixo óptico é observado para os cortes a 20 e 25°, onde aparecem mais isógiras e linhas isocromáticas. A figura de interferência mais próxima do eixo óptico centrado foi obtida com o último corte (40°), onde consegue-se ver na sua totalidade o melatopo<sup>7</sup> (centro da cruz), assim como a cruz formada pelas quatro isógiras. Nesse ângulo obtém-se uma maior centralização, mas ainda apresenta uma leve inclinação em relação à seção de corte.

Figura 35- Figuras de interferência para quatro ângulos de corte diferentes.



Fonte: O autor (2021).

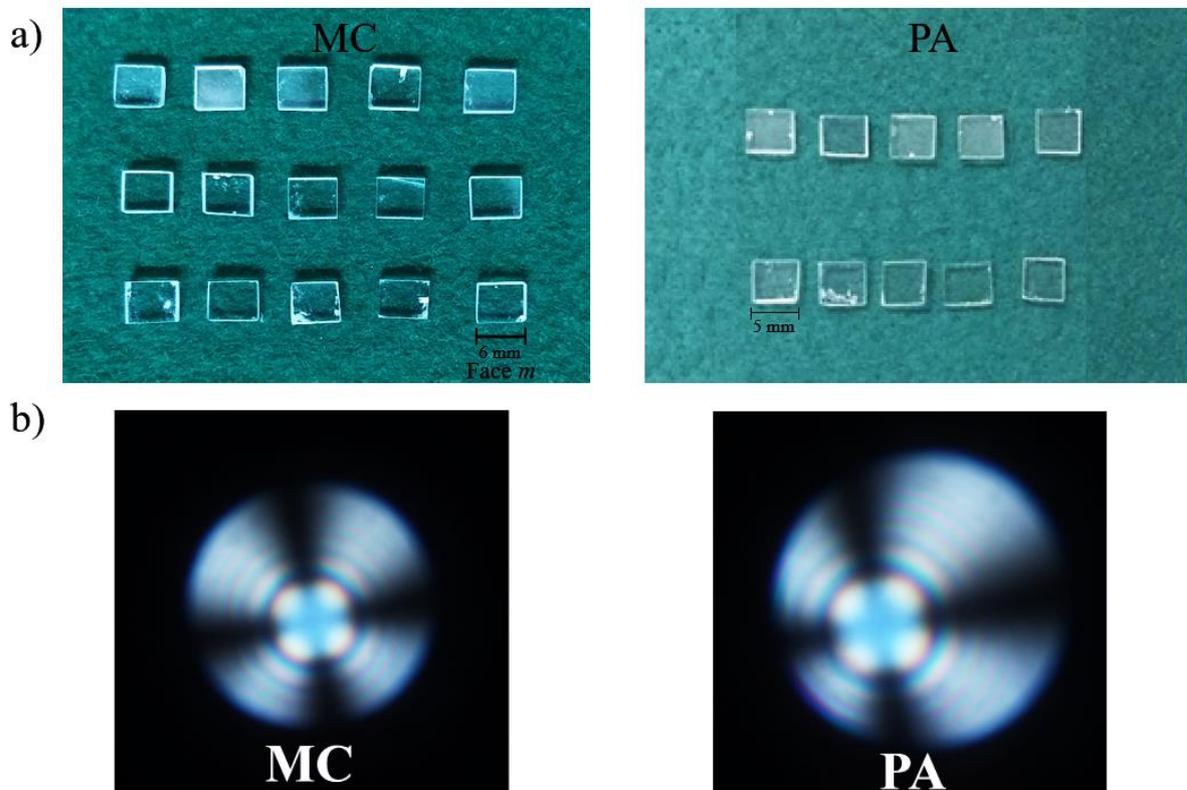
Uma vez identificada a orientação aproximada do eixo *c*, foram cortadas 7 lâminas adicionais. A maioria das lâminas foram cortadas com aproximadamente 2,5 mm de espessura, as quais passaram por vários cortes em placas retangulares sem perder a face de referência, face *m*. Esses cortes foram realizados de tal forma que evitassem setores com muitas inclusões e fraturas. No total foram obtidas 28 amostras retangulares do bloco MC

<sup>6</sup> Isógiras: são os braços escuros da cruz formada pela figura de interferência, que determina os quatro quadrantes.

<sup>7</sup> O melatopo corresponde ao ponto de emergência do eixo óptico.

orientadas segundo a direção *c*. Foi separado um lote de 15 amostras que passaram por um processo de lapidação manual em placas de vidro, utilizando abrasivos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em seis faixas granulométricas, na seguinte ordem: 66, 37, 23, 18, 13 e 7  $\mu\text{m}$ . As placas foram bipolidas opticamente utilizando suspensão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1  $\mu\text{m}$ . O processo de polimento óptico foi similar ao descrito anteriormente na Seção 3.2.1, com a diferença que o tempo de polimento foi de 3 minutos/face. Ao final da lapidação e polimento, a espessura das amostras teve um valor médio de  $1,45 \pm 0,52$  mm, com dimensões de  $6 \times 5$  mm<sup>2</sup>. A base do retângulo (6 mm) corresponde à face *m*. A Figura 36(a) apresenta as 15 amostras preparadas do bloco MC, junto com o lote testemunho de 10 amostras do bloco PA, produzidas por Souza (2013). Cabe ressaltar que não se tem certeza da face *m* nas amostras do bloco PA. Toda a etapa de preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE (LTM-UFPE). As novas amostras foram submetidas ao mesmo procedimento de zeramento, irradiação e sensibilização descrito na Seção 3.1.2. Foi feito um acompanhamento por espectroscopia IV entre cada uma destas etapas (Z, Irrad, S).

Figura 36- a) Lote de amostras MC e PA utilizadas para as medidas de espectroscopia RPE. b) Figuras de interferência das amostras MC e PA, após o processo de polimento.



Fonte: O autor (2021).

Após concluído o processo de polimento, foi verificada a orientação do eixo óptico das 15 amostras MC. A Figura 36(b) compara a orientação do eixo óptico das amostras MC e PA. Observa-se que a posição do melatopo dentro do campo de visão conoscópico é muito similar nos dois cristais. Foi cortado e preparado um lote de amostras do bloco PA paralelas à face *m*, e outro lote de amostras perpendiculares ao eixo cristalográfico *c*. Esses dois lotes de amostras serão utilizados em trabalhos futuros.

Além das figuras de interferência óptica, foram feitas medidas de difração de raios X. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) no equipamento Bruker D2 Phaser operando com 300 W (30 kV e 10 mA), radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) e utilizando o detector Bruker-Lynxeye. O tempo de contagem por passo foi de 0,5 s. Durante a análise, foi adotado 10 rpm como a rotação da amostra. A abertura da fenda primária foi fixada em 0,6 mm. A faixa de varredura foi de  $16^\circ$  a  $28^\circ$  e de  $52^\circ$  a  $47^\circ$ , com passo do goniômetro de  $0,02019^\circ$ . Foram observados os picos de difração a  $2\theta = 52,58^\circ$  e  $46,78^\circ$ , associados ao plano (0003), confirmando a orientação segundo o eixo *c*.

### 3.3.2 Equipamentos e parâmetros

As medidas de espectroscopia RPE foram realizadas em três etapas, as quais são descritas na Tabela 11. Para verificar a calibração do espectrômetro Bruker EMX 10+ foi utilizada uma amostra padrão de BDPA ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -bisdiphenylene- $\beta$ -phenylallyl), para checar a sensibilidade foi utilizada uma amostra padrão de rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  2%). As medidas dos padrões foram realizadas de forma sistemática no início e final de cada série de medidas. Para as medidas foi utilizado um porta-amostra confeccionado em rexolite, onde a amostra era fixada com silicone.

Tabela 11- Informações sobre as medidas RPE levadas a cabo em três etapas.

<b>Primeira etapa: medidas exploratórias</b>	
<b>Espectrômetro</b>	Bruker EMX 10+. Opera na banda X, com uma cavidade cilíndrica de alta sensibilidade e campo de modulação externo operando a 100 kHz.
<b>Laboratório</b>	Laboratório do Grupo DOIN-UFPE.
<b>Objetivo</b>	Medidas iniciais (1000 até 5500 G), centralizando em 3200 até 3600 G.
<b>Amostras</b>	Amostras testemunho do bloco MC, paralelas ao plano cristalográfico ( $10\bar{1}0$ ), e do bloco PA, paralelas ao plano basal (0001). Preparadas por Souza (2013).
<b>Informação adicional</b>	Parâmetros que se ajustassem para todas as leituras. Amplitude de modulação: 0,25 G. Constante de tempo: 5,12 ms. Tempo de conversão: 25 ms.

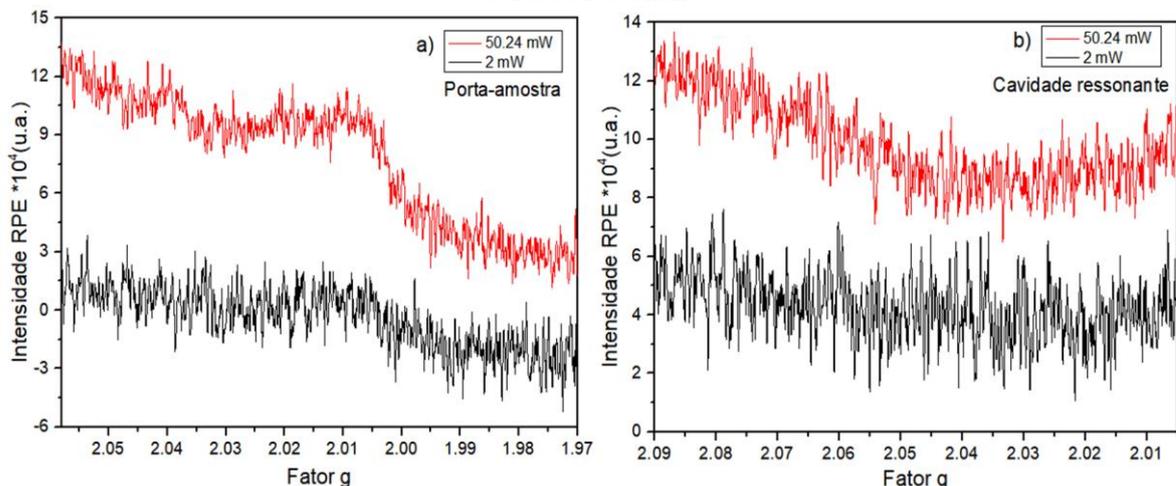
Fonte: O autor (2021).

<b>Segunda etapa:</b> medidas em amostras orientadas segundo o eixo <i>c</i>	
<b>Espectrômetro</b>	Espectrômetro de banda X MiniScope MS 400 da Magnettech. Pode ser acoplado a um sistema criogênico Oxford ESR-910 de fluxo de hélio líquido para leituras a baixas temperaturas.
<b>Laboratório</b>	Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Física da UFMG, com a colaboração do professor Klaus Krambrock.
<b>Objetivo</b>	Avançar no domínio das medidas em monocristais. Foram realizadas medidas a baixa temperatura (35 K) e temperatura ambiente.
<b>Amostras</b>	Amostras orientadas segundo o eixo <i>c</i> : dos blocos MC e PA.
<b>Informação adicional</b>	Foi realizada uma análise detalhada das medidas, identificando a presença de vários defeitos, principalmente vacâncias de Si. Permitiu otimizar os parâmetros de medição e otimizar a relação sinal-ruído.
<b>Terceira etapa:</b> medidas com parâmetros aprimorados	
<b>Espectrômetro</b>	Bruker EMX 10+. Opera na banda X, com uma cavidade cilíndrica de alta sensibilidade e campo de modulação externo operando a 100 kHz.
<b>Laboratório</b>	Laboratório do Grupo DOIN-UFPE.
<b>Amostras</b>	Amostras orientadas segundo o eixo <i>c</i> : dos blocos MC e PA.

Fonte: O autor (2021).

A Figura 37(a) apresenta os espectros obtidos para o porta-amostra junto com o silicone utilizado, para dois valores da potência de micro-ondas, de igual maneira na Figura 37(b) mostram-se os espectros obtidos para a cavidade ressonante sem nenhuma amostra. Em ambos os casos não são observados sinais de algum centro paramagnético ou de algum sinal de ressonância que possa interferir nas medidas. Os parâmetros de medida correspondem aos mesmos valores usados para obter todos os espectros das amostras a serem estudadas, os quais encontram-se na Tabela 12.

Figura 37- Espectros RPE obtidos para o a) porta amostra de rexolite junto com silicone; b) somente a cavidade ressonante.



Fonte: O autor (2021).

Os parâmetros otimizados com os quais foram feitas as medidas na terceira etapa encontram-se sumarizados na Tabela 12. O intervalo de varredura do campo magnético variou de 30 até 300 G, com o campo centralizado geralmente em 3440 G. O número de varreduras foi de 3 até 20, segundo a complexidade das linhas espectrais. Cada um dos parâmetros foi ajustado avaliando a otimização da relação sinal-ruído. Foram escolhidas duas condições de medida, de alta e baixa potência de micro-ondas permitindo a identificação de defeitos saturados em altas potências, como por exemplo o centro  $E'_1$ . Destaca-se que esses parâmetros permitem a observação simultânea de todos os sinais observados de forma satisfatória, porém não correspondem às condições ideais para um centro de defeito específico.

Tabela 12- Condições de medida dos sinais RPE para o espectrômetro Bruker EMX 10+.

Condição de medida	Potência (mW)	Freq. de Modulação (kHz)	Amplitude Modulação (G)	Constante de tempo (ms)	Tempo de conversão (ms)	Ganho (u.a.)
Cond 1. Alta potência	50,24	100	0,25	81,92	25	$5 \times 10^3$
Cond 2. Baixa potência	2					

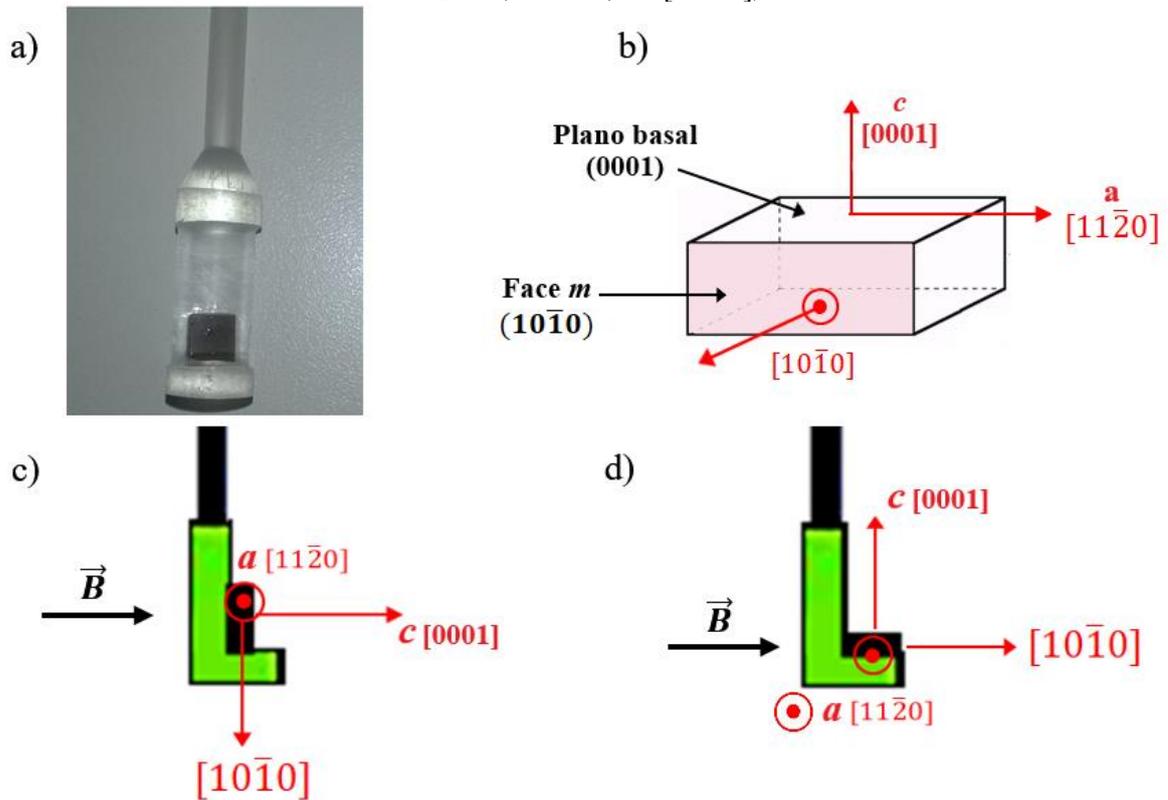
Fonte: O autor (2021).

Com os parâmetros otimizados foi estudado o comportamento dos sinais em função dos seguintes critérios: (i) variação da potência de micro-ondas, que permite analisar a intensidade dos sinais RPE; (ii) orientação da amostra segundo a direção do campo magnético externo e o eixo  $c$ . O intervalo de valores usados para o estudo da potência corresponde a  $\sim 0,09$  mW (34 dB) até  $\sim 50,24$  mW (6 dB), com incremento de 4 dB e dois varreduras para cada espectro. Além disso, amostras na condição zerada e sensibilizada foram irradiadas com uma dose-teste de 100 Gy ( $\gamma$ ;  $^{60}\text{Co}$ ).

A Figura 38(a) mostra o porta-amostra usado e exemplifica uma das posições das amostras adotadas durante as medidas. Foram obtidos espectros RPE com diferente posicionamento das amostras em relação à direção do campo magnético. A Figura 38(b) identifica os planos cristalográficos e eixos em torno dos quais serão analisados os espectros. A Figura 38(c) corresponde à situação onde o eixo cristalográfico  $c$  é paralelo à direção do campo magnético ( $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ). Nesta orientação,  $\mathbf{B}$  é perpendicular à direção  $[10\bar{1}0]$  ( $\mathbf{B} \perp [10\bar{1}0]$ ). Por sua vez, a Figura 38(d) corresponde à direção do eixo cristalográfico  $c$  perpendicular à direção do campo magnético, com  $\mathbf{B}$  paralelo à direção  $[10\bar{1}0]$  ( $\mathbf{B} \parallel [10\bar{1}0]$ ).

Teve-se o cuidado de fazer as leituras sempre com a mesma face da amostra, assim como de manter a mesma superfície aderida no porta-amostra ao variar sua posição.

Figura 38- a) Porta-amostra de rexolite; b) planos e eixos cristalográficos empregados como referência nas medidas RPE. Representação da posição das amostras segundo a direção do campo magnético: c)  $B \parallel c$ ; d)  $B \perp c$  ( $B \parallel [10\bar{1}0]$ ).



Fonte: O autor (2021).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, são apresentadas as concentrações de impurezas, seguido dos espectros no ultravioleta-visível (UV-Vis) que permite estudar o centro  $[AlO_4]^0$ . O acompanhamento dos defeitos relacionados aos grupos  $OH$  é feito mediante espectroscopia no IV. Em seguida são apresentadas as curvas TL, para os três lotes investigados, junto com as curvas deconvoluídas. Os centros de defeitos paramagnéticos são identificados nos lotes MC e PA. Finalmente, é feita uma análise em conjunto das curvas TL e dos centros de defeitos.

### 4.1 Concentração das impurezas

Encontram-se sumarizadas na Tabela 13 as concentrações de impurezas medidas em amostras de MT, MC e PA. Cada concentração é dada pelo valor médio e o desvio padrão. As análises mostram que as impurezas com as maiores concentrações são o Li e Al. As concentrações desses dois elementos são muito próximas para MT e MC, quando comparadas com PA. O terceiro elemento com maior concentração é o B, sendo MC quem apresenta o maior valor. O quarto e quinto elemento são K e P, com uma menor quantidade de K no PA. O Ge aparece como o sexto elemento, com maior concentração em MT e menor para PA. Seguido encontram-se os elementos Fe, Ti, Mn e Be; com diferentes valores para cada cristal. Em todos os casos, PA é quem apresenta a menor concentração de impurezas, enquanto que as concentrações de todos os elementos são maiores para MT, exceto no caso do B que é maior para MC. Somente a determinação da concentração do Be para PA esteve abaixo do limite de detecção. Não foi detectada a presença de Fe e Mn na amostra do cristal PA.

Tabela 13- Concentração de impurezas dos cristais MT, MC e PA medidas por LA-ICP-MS.

		Concentrações em ppma (N/10 <sup>6</sup> Si)									
		Li	Al	B	K	P	Ge	Fe	Ti	Mn	Be
<b>LD</b>		<b>0,40</b>	<b>0,69</b>	<b>0,88</b>	<b>0,32</b>	<b>0,98</b>	<b>0,03</b>	<b>0,14</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,09</b>
<b>MT</b>		269,04 ± 3,47	270,67 ± 8,48	31,62 ± 0,43	25,49 ± 4,75	14,59 ± 6,07	14,12 ± 0,19	7,89 ± 0,89	0,70 ± 0,10	0,32 ± 0,13	0,37 ± 0,04
<b>MC</b>		179,04 ± 10,97	175,91 ± 17,08	40,96 ± 6,52	18,31 ± 5,59	12,56 ± 1,70	9,61 ± 0,15	1,86 ± 0,45	0,40 ± 0,10	0,10 ± 0,03	0,09 ± 0,02
<b>PA</b>		45,65 ± 4,62	90,87 ± 9,84	22,63 ± 0,88	1,43 ± 0,56	7,89 ± 0,34	0,97 ± 0,03	n.d.	0,22 ± 0,01	n.d.	0,04 ± 0,00

Fonte: O autor (2021)

n.d.: não detectado; LD: Limite de detecção; ppma: partes por milhão (em número de átomos)

As concentrações de Li, Al, B, P, Ge, Ti e Be estão na mesma faixa de valores que os medidos por Beurlen et al. (2011), que estudaram amostras procedentes de cinco zonas da Província Pegmatítica da Borborema no Nordeste do Brasil. Em contraste, o autor apresenta concentrações menores para K e Fe das mostradas na Tabela 13, enquanto que uma concentração maior para Mn. Os valores de Li e K do cristal PA, diferem da média de valores encontrada por Beurlen et al. (2011).

Em trabalhos anteriores publicados por Guzzo et al. (2009) e Guzzo; F. Iwasaki; H. Iwasaki (1997) foram estudadas, por meio de espectrometria de absorção atômica, as concentrações de impurezas em lascas de quartzo procedentes de um depósito localizado em Solonópole. As concentrações encontradas para Li, Al e Fe estão de acordo com as apresentadas na Tabela 13 para o cristal MC, enquanto a concentração de K é superior no presente trabalho. MT apresenta concentrações superiores para esses quatro elementos (Li, Al, Fe, K), mostrando a heterogeneidade do conteúdo de impurezas ainda na mesma localidade. A diversidade nas concentrações de impurezas da Tabela 13, está em concordância com H. Iwasaki et al. (1991) e F. Iwasaki; H. Iwasaki (1993), que concluíram que a presença e concentração de impurezas dependem da localidade do depósito e das condições de crescimento do cristal.

Observa-se que MT e MC apresentam uma razão de  $Li/Al$  próxima de 1, enquanto para PA é  $\sim 1/2$ . Essa proporção sugere que para MT e MC, o  $Li^+$  é o compensador de carga mais provável para o íon substitucional  $Al^{3+}$ . Para PA, nem todos os centros  $Al^{3+}$  são compensados pelo  $Li^+$ , uma vez que podem existir outros compensadores de carga monovalentes como são os íons  $H^+$ , como será visto na espectroscopia IV. Essas possíveis compensações de carga do  $Al^{3+}$  já foram propostas em vários trabalhos, para quartzo natural proveniente de depósitos pegmatitos e hidrotermais, onde foi mostrado que a concentração de Li é frequentemente maior que a de outros íons monovalentes como  $K^+$  e  $Na^+$  (BEURLEN et al., 2011; GUZZO; IWASAKI F; IWASAKI H, 1997; IWASAKI H et al., 1991). Logo, considerando os trabalhos anteriores e os resultados da Tabela 13, se tem argumentos suficientes para considerar que o compensador de carga dos centros  $[AlO_4/M]^0$  é o  $Li^+$ . Sabe-se também que, quanto mais próxima de 1 for a razão  $Li/Al$  mais sensível é o material à radiação ionizante (GUZZO et al., 2009; GUZZO; IWASAKI F; IWASAKI H, 1997).

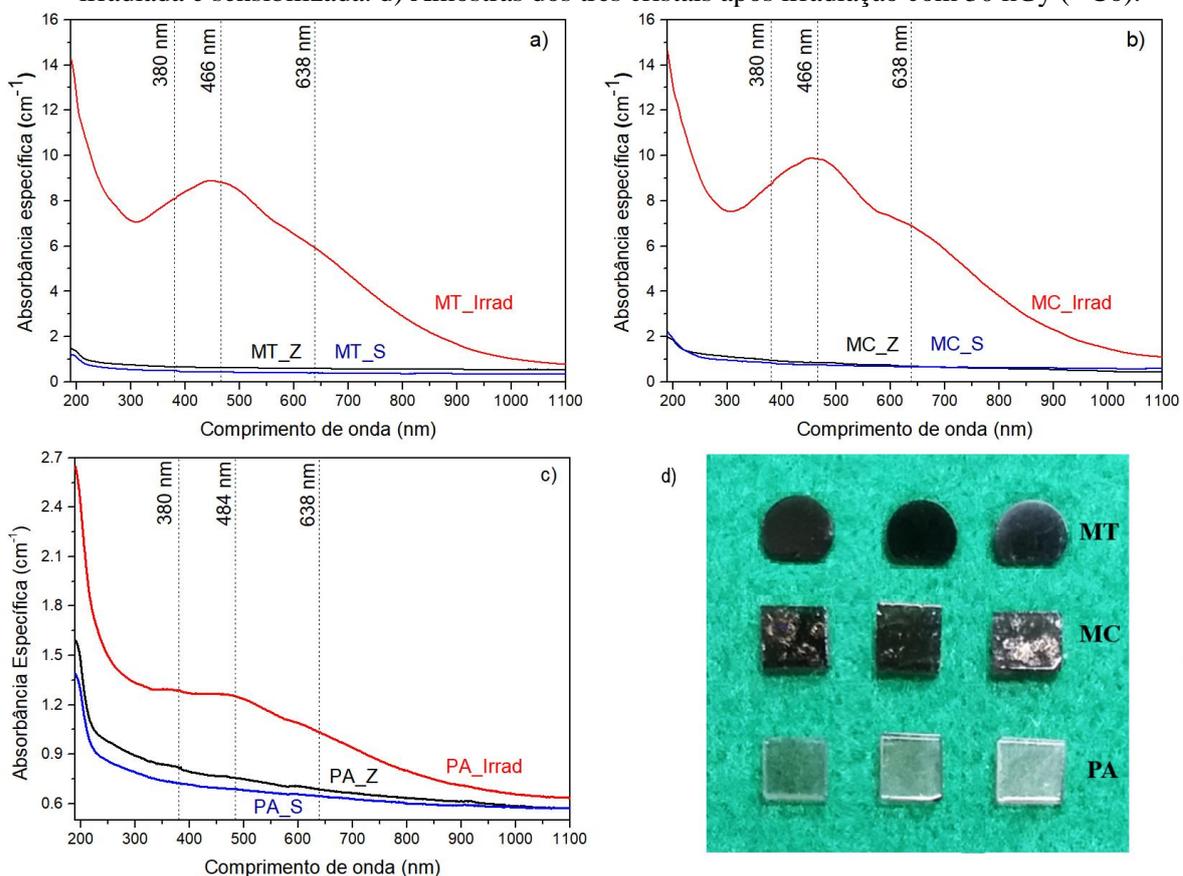
## 4.2 Centros de defeitos associados ao Al, Li e B

A continuação, são mostrados espectros no ultravioleta-visível (UV-Vis) e no infravermelho (IV).

### 4.2.1 Escurecimento e centro $[AlO_4]^0$

A Figura 39 apresenta os espectros UV-Vis característicos dos três lotes de amostras, após zeramento (Z), irradiação com 30 kGy (Irrad) e sensibilização (S). Junto aos espectros encontram-se imagens de amostras irradiadas. A intensidade da coloração esfumada é mais acentuada nas amostras do lote MT e MC. As amostras PA adquirem uma tonalidade menos intensa e não homogênea. Os diferentes graus de escurecimento estão relacionados com a concentração de Al e, portanto, com a formação do centro  $[AlO_4]^0$ , como sugerido nos estudos de O'Brien (1955), Weil (1984) e Rossman (1994), e confirmado em quartzo brasileiro de várias procedências por Guzzo; F. Iwasaki; H. Iwasaki (1997).

Figura 39- Espectros UV-Vis dos cristais: a) MT, b) MC, c) PA; obtidos nas condições zerada, irradiada e sensibilizada. d) Amostras dos três cristais após irradiação com 30 kGy ( $^{60}Co$ ).



Fonte: O autor (2021).

Os espectros apresentam um aumento na absorvância para comprimentos de onda menores a 250 nm (4,96 eV). Este comportamento é visto comumente nos espectros de absorção na região UV do quartzo. Transições eletrônicas dentro dos níveis de energia da banda de valência da estrutura da sílica são as responsáveis pela absorção nesses comprimentos de onda. Essa associação foi corroborada por Nunes e Lameiras (2005) em quartzo brasileiro irradiado com 80 kGy de  $^{60}\text{Co}$ . Os autores observaram uma banda a 110 nm (11,27 eV) a qual foi relacionada com a ligação Si-O.

Os espectros das amostras Irrad, apresentam um aumento na absorção tanto na região UV como em toda a região do visível. Então percebe-se que o efeito da radiação  $\gamma$  é a criação de bandas de absorção centradas aproximadamente em 638, 466, 380 nm (1,94; 2,66; 3,26 eV). A atribuição dessas bandas ao centro  $[\text{AlO}_4]^0$  foi proposta em vários trabalhos, assim como sua relação com a cor esfumada induzida pelo centro  $[\text{AlO}_4]^0$ , criados pela radiação ionizante em quartzo natural (MEYER et al., 1984; NASSAU; PRESCOTT, 1975). Na Figura 39 observa-se que a banda na região visível ocorre em menor comprimento de onda para as amostras irradiadas dos lotes MT e MC, sugerindo uma possível dependência com a origem das amostras.

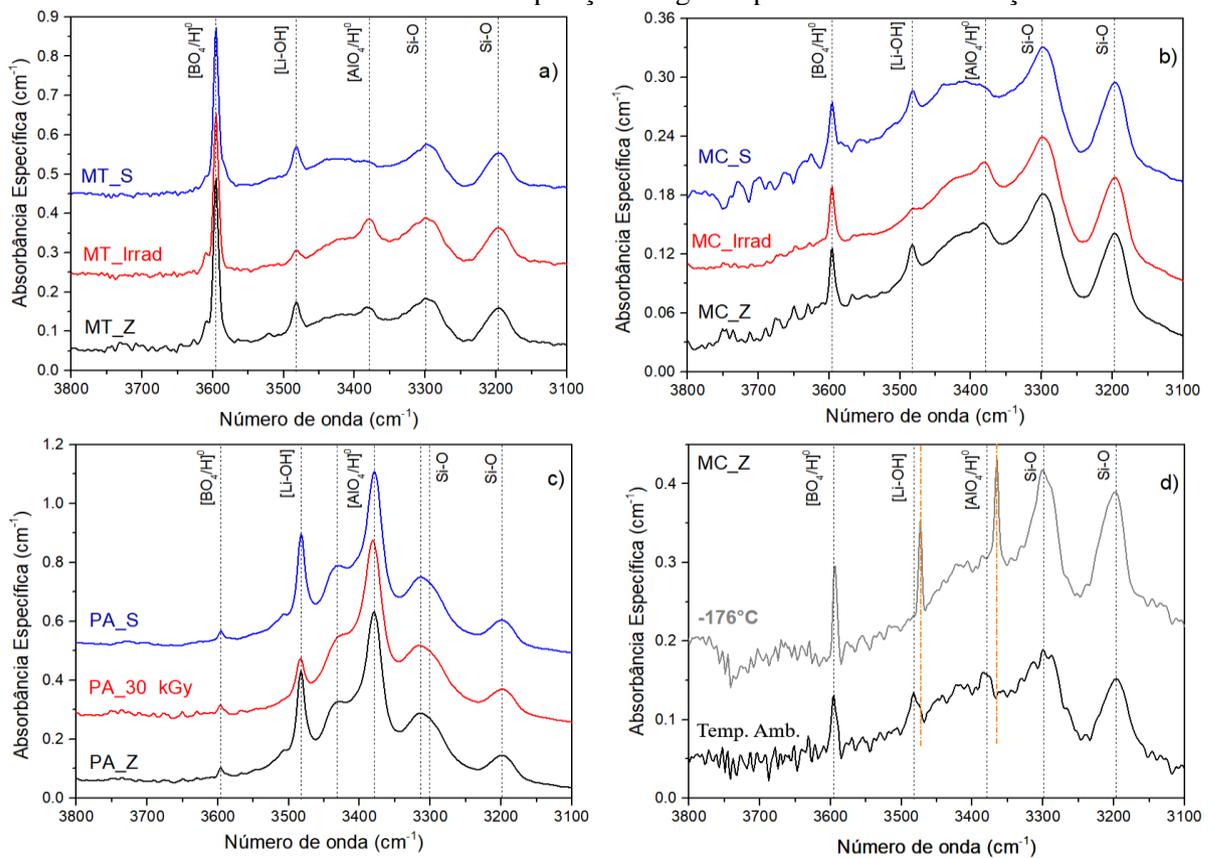
#### 4.2.2 Centros $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ , $[\text{Li} - \text{OH}]$ e $[\text{BO}_4/\text{H}]^0$

A Figura 40 apresenta os espectros IV característicos das amostras MT, MC e PA, obtidos a temperatura ambiente. As bandas de absorção definidas aproximadamente em 3596, 3482, 3380, 3296 e 3195  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas comparando com espectros obtidos por diferentes autores. Essas bandas são superpostas em uma larga banda de absorção, que se estende desde 3700 até 3100  $\text{cm}^{-1}$ , e que corresponde às vibrações fundamentais de estiramento de OH dos grupos Si-OH e dos agregados de água (KATS, 1962; KRONENBERG, 1994).

As bandas de absorção a 3296 e 3195  $\text{cm}^{-1}$  são características das combinações e harmônicos das vibrações fundamentais das ligações Si-O da sílica. A banda que aparece em 3380  $\text{cm}^{-1}$  é associada com o centro  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ . Nos espectros das amostras PA são observadas bandas de absorção em 3432 e 3313  $\text{cm}^{-1}$ , as quais estão também relacionadas com o centro  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ . Estas bandas foram explicadas como uma vibração diferente daquela relacionada à banda 3380  $\text{cm}^{-1}$ , mas com uma frequência de ressonância similar

(KATS, 1962). Jollands; Blanchard; Balan (2020) sugerem que as bandas a 3313, 3379 e 3431  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a um único modo vibracional, decorrente de um fenômeno conhecido como ressonância de Fermi, que corresponde a um acoplamento entre uma vibração fundamental e um harmônico das vibrações Si-O. Esse acoplamento gera as duas bandas adicionais, neste caso relacionadas com o Al. Este fenômeno ocorre quando níveis vibracionais não são bem separados e podem interagir entre si.

Figura 40- Espectros IV dos cristais: a) MT, b) MC, c) PA; obtidos nas condições Z, Irrad e S. d) Espectros obtidos à temperatura ambiente e  $-176^\circ\text{C}$  (97 K), para MC (condição Z). Os espectros foram deslocados no eixo Y das posições originais para melhor visualização.



Fonte: O autor (2021).

Estudos realizados por eletrodifusão, com íons de  $\text{Li}^+$  em quartzo natural e sintético, têm sugerido que a banda definida em  $3484\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de  $\text{OH}$  influenciada pelo Li, formando o centro  $[\text{Li} - \text{OH}]$  (BAHADUR, 1989; KATS, 1962). Por sua vez, Staats e Kopp (1974) relacionaram pela primeira vez a banda a  $3596\text{ cm}^{-1}$  com os íons substitucionais  $\text{B}^{3+}$ , sendo  $\text{H}^+$  o compensador de carga ligado à associação  $\text{OH}$ , formando o centro  $[\text{BO}_4/\text{H}]^0$ . Os autores sugerem que os íons  $\text{B}^{3+}$  se localizam nos canais de maior tamanho ao longo do eixo  $c$ . Relacionando medidas IV com espectrometria de massa, Müller;

Koch-Müller (2009) atribuíram a banda observada em  $3595\text{ cm}^{-1}$  à substituição do  $\text{Si}^{4+} = \text{B}^{3+} + \text{H}^+$  no quartzo de origem pegmatítico. Guzzo et al. (2017b) sugeriram a incorporação de íons substitucionais  $\text{B}^{3+}$  compensados pelo  $\text{H}^+$ . Esta suposição, é baseada no potencial iônico do  $\text{B}^{3+}$  ser próximo ao do  $\text{Al}^{3+}$ , além da presença de íons  $\text{B}^{3+}$  ter sido verificada em vários silicatos na forma do tetraedro  $[\text{BO}_4]$  ou grupos  $[\text{BO}_3\text{OH}]$ , substituindo o  $[\text{SiO}_4]$ . Jollands; Blanchard; Balan (2020) confirmaram, mediante cálculos de primeiros princípios, a designação dessa banda a defeitos  $\text{OH}$  associados com  $\text{B}^{3+}$ . Os autores propõem um modelo estrutural onde o  $\text{B}^{3+}$  desloca-se para algumas das faces do tetraedro enquanto o grupo  $\text{OH}$  posiciona-se no vértice oposto.

A Figura 40(d) apresenta os espectros IV medidos a  $-176\text{ }^\circ\text{C}$  (97 K) e temperatura ambiente (Temp. Amb.), para o lote de amostras MC na condição zerada. Quando comparado com o espectro a temperatura ambiente da Figura 40(b) nota-se um maior ruído na linha base, o qual está associado ao arranjo experimental no qual a amostra encontra-se dentro do criostato. O espectro medido a baixa temperatura apresenta um deslocamento das posições das bandas, especialmente as atribuídas aos centros  $[\text{Li} - \text{OH}]$  e  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ , as quais são detectadas em menores valores de número de onda. Isso se deve à diminuição das vibrações atômicas da estrutura cristalina da matriz Si-O, as bandas de absorção ocorrem em energias menores, isto é, frequências menores. A banda de  $[\text{BO}_4/\text{H}]^0$  apresenta um leve deslocamento, corroborando a estabilidade térmica desse centro. É evidente como os espectros obtidos a menores temperaturas exibem bandas menos amplas e muito mais intensas, facilitando a identificação e análise das bandas de absorção. Cabe ressaltar que a baixa temperatura não é observada nenhuma outra banda. O observado nesses espectros, está de acordo com o apresentado por vários trabalhos encontrados na literatura para quartzo natural e sintético (AINES; ROSSMAN, 1984; BROWN; KAHAN, 1975; KATS, 1962; SIBLEY et al., 1979).

#### 4.2.3 Compensação dos centros de Alumínio

A razão entre as concentrações de Li e Al e os coeficientes de absorção dos defeitos  $[\text{AlO}_4]^0$ ,  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$  e  $[\text{Li} - \text{OH}]$   $[\text{BO}_4/\text{H}]^0$  são apresentadas na Tabela 14.

Através do coeficiente de absorção da banda em 470 nm ( $\alpha_{470}$ ), associada ao centro  $[\text{AlO}_4]^0$ , pode-se constatar o efeito da radiação nos três lotes de amostras. Embora trata-se de uma relação aproximada, o coeficiente  $\alpha_{470}$  mostra que as bandas de absorção do PA são aproximadamente 8 vezes menores quando comparadas às do MC e 7 vezes menores que MT.

Nota-se que os lotes de amostras MT e MC apresentam valores comparáveis, considerando a precisão do método e as mudanças no posicionamento da banda. Guzzo et al. (1997; 2009) concluíram que em quartzo natural, o  $\text{Al}^{3+}$  é compensado por  $\text{Li}^+$  e  $\text{H}^+$ , dando origem aos centros  $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$  e  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ . Além disso, mostraram que o escurecimento das amostras após serem irradiadas e, portanto, o coeficiente  $\alpha_{470}$  é melhor explicado em termos da razão Li/Al. Observando na Tabela 14 a razão Li/Al para MT e MC é próxima de 1, enquanto que para PA é de 1/2. Com base nisto, nossos resultados corroboram que amostras de quartzo com razão Li/Al próxima de 1 geram um maior coeficiente de absorção  $\alpha_{470}$ . Dessa maneira, os lotes MT e MC apresentam uma maior quantidade de centros  $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$  que são convertidos em centros  $[\text{AlO}_4]^0$ , do que o lote PA. O tratamento térmico da sensibilização remove completamente a cor esfumada das amostras, e como mostrado na Figura 39, os espectros UV-Vis das amostras sensibilizadas são similares aos obtidos na condição zerada, isto é, não apresentam nenhuma banda de absorção. Logo a sensibilização restaura os centros  $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ , o que está de acordo com a estabilidade térmica do sinal RPE do centro  $[\text{AlO}_4]^0$ , observada por McKeever; Chen; Halliburton (1985) em quartzo natural irradiado (300 Gy;  $^{60}\text{Co}$ ). Os autores observaram que aquecimentos após irradiação afetam a concentração desse centro, o qual desaparece aproximadamente após tratamento térmico a 300 °C.

Tabela 14- Razão entre as concentrações Li e Al. Coeficientes de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos defeitos identificados nos espectros UV-Vis e IV; calculados a partir de três medidas.

Amostra	Cond.	Li/Al	$[\text{AlO}_4]^0$ ( $\alpha_{470}$ )	$[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ ( $\alpha_{3380}$ )	$[\text{Li} - \text{OH}]$ ( $\alpha_{3482}$ )	$[\text{BO}_4/\text{H}]^0$ ( $\alpha_{3596}$ )
MT	Z	0,994	-	0,02	0,07	0,44
	Irrad		7,93	0,05	0,03	0,42
	S		-	0,01	0,07	0,42
MC	Z	1,018	-	0,02	0,03	0,06
	Irrad		8,58	0,02	0,01	0,06
	S		-	0,01	0,03	0,05
PA	Z	0,502	-	0,24	0,14	0,02
	Irrad		0,65	0,24	0,06	0,02
	S		-	0,26	0,15	0,02

Fonte: O autor (2021).

A análise dos coeficientes de absorção das bandas IV é feita tomando como referência as amostras na condição zerada. A intensidade das bandas depende da procedência das amostras, principalmente ao comparar com o lote PA. Levando em conta as incertezas inerentes às medições experimentais e variações locais em amostras do mesmo lote, pode ser observado que a irradiação (30 kGy) reduz o coeficiente da banda  $[Li - OH]$ , pelo qual sugere-se que quando a amostra é irradiada os íons  $Li^+$  migram da proximidade do radical  $OH^-$  e dos centros  $[AlO_4/Li]^0$ . Com os tratamentos térmicos da sensibilização, a difusão dos íons  $Li^+$  restaura o centro  $[Li - OH]$ . A redução da banda IV do defeito  $[Li - OH]$  foi observada por Miranda et al. (2012) após uma dose  $\gamma$  de 0,5 kGy, indicando a fácil mobilidade dos íons  $Li^+$  no quartzo. Como apontado anteriormente, a razão Li/Al do lote PA sugere que nem todos os íons  $Al^{3+}$  são compensados pelo  $Li^+$ . O coeficiente de absorção em  $3380\text{ cm}^{-1}$  ( $[AlO_4/H]^0$ ) mostra altos valores para o lote PA, o que corrobora que o outro compensador de carga relevante para quartzo corresponde ao  $H^+$ , estando em acordo com o relatado por vários trabalhos (BAHADUR, 1989; GUZZO; IWASAKI F; IWASAKI H, 1997; KATS, 1962). Somente o coeficiente de absorção  $\alpha_{3380}$  do lote MT, mostra um aumento para as amostras irradiadas, o que indica que há pouca conversão dos centros  $[AlO_4/Li]^0$  para  $[AlO_4/H]^0$ .

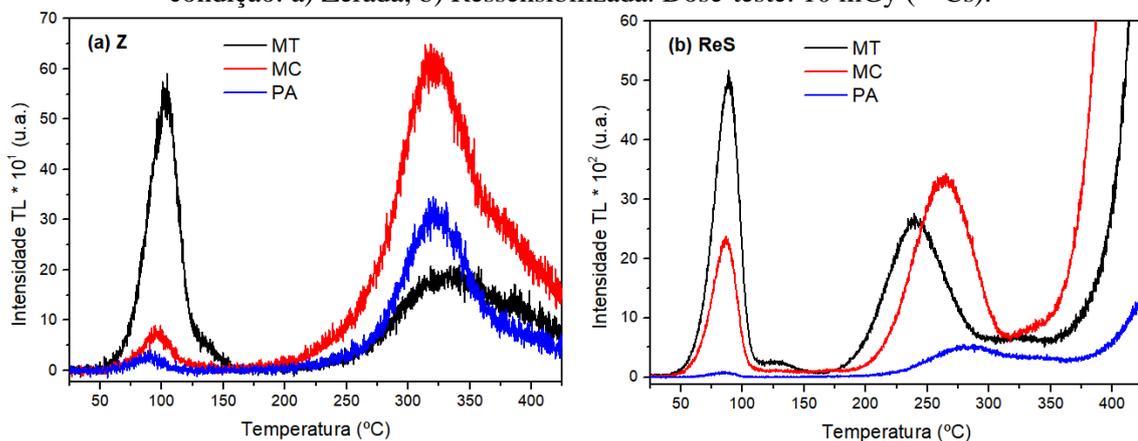
Comparando em conjunto os três lotes, pode-se sugerir que a formação do centro  $[AlO_4]^0$  devido à irradiação aumenta com o aumento do número dos centros  $[AlO_4/Li]^0$  em relação ao  $[AlO_4/H]^0$ . O deslocamento dos íons  $Li^+$  desde os centros  $[Li - OH]$  e  $[AlO_4/Li]^0$  é verificado em amostras irradiadas pela redução da banda IV em  $3484\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao centro ( $[Li - OH]$ ), assim como pelo surgimento da banda no espectro UV-Vis em 470 nm. Essa correlação permite sugerir que os íons  $Li^+$  localizados nos centros  $[Li - OH]$ , são os mesmos que os dos centros  $[AlO_4/Li]^0$ . Dessa maneira, nossos resultados estão de acordo com o proposto por Guzzo et al. (2017b), que sugeriu que os íons  $Li^+$  localizados nos centros  $[AlO_4/Li]^0$  são os mesmos responsáveis pela banda IV a  $3484\text{ cm}^{-1}$ .

A banda a  $3596\text{ cm}^{-1}$ , associada ao centro  $[BO_4/H]^0$ , é mais intensa nas amostras de MT, do que nos lotes MC e PA. A intensidade dessa banda apresenta pequenas mudanças em função da radiação e tratamentos térmicos da sensibilização. A estabilidade dessa banda foi verificada após tratamento térmico ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3h) e irradiação com raios  $\gamma$  (50 kGy) em amostras de quartzo róseo e róseo leitoso (GUZZO et al., 2017b). Logo, pode-se concluir que este defeito se mostrou ainda mais estável que o centro  $[AlO_4/H]^0$  e, provavelmente, não apresenta papel relevante no processo de troca de cargas durante a estimulação com doses-teste e nas leituras TL.

### 4.3 Zeramento e Ressensibilização do sinal TL

A Figura 41 mostra as curvas TL dos lotes de amostras MT, MC e PA, na condição zerada (Z) e ressensibilizada (ReS), obtidas na janela espectral do azul de banda larga (412(139) nm). A Figura 41(a), permite observar que as curvas TL após o zeramento a 700 °C são caracterizadas pela presença de um pico a baixa temperatura a 100 °C, e dois picos de alta temperatura centrados a 330 e 380 °C. Esses picos, comuns nas curvas TL do quartzo, têm sido observados em grãos separados de areia, rochas graníticas, amostras de depósitos de origem pegmatítico, veios hidrotermais, assim como quartzo sintético (CHAWLA; GUNDU RAO; SINGHVI, 1998; RINK; RHODES; GRÜN, 1994; YAZICI; TOPAKSU, 2003).

Figura 41- Curvas TL registradas com o filtro WBB (412(139) nm) para os lotes MT, MC e PA, na condição: a) Zerada; b) Ressensibilizada. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).



Fonte: O autor (2021).

Comparando qualitativamente as curvas TL na condição zerada, é identificado para as amostras MT um pico sobreposto ao pico a 100 °C, centrado em torno de 140 °C. A presença desse pico foi anteriormente relatada por Ogundare e Chitambo (2007) para grãos de quartzo aquecidos a 900 °C (taxa de aquecimento de 1 °C/s). Asfora et al. (2014) mencionaram que um pico a 140 °C (taxa de aquecimento de 4 °C/s) aparece nas curvas de grãos de quartzo extraídos de seixos tratados termicamente. Perante estas constatações, aponta-se que os picos TL frequentemente encontrados nas curvas do quartzo foram satisfatoriamente restabelecidos com o zeramento.

A restauração dos picos TL característicos do quartzo não mostra uma dependência com a procedência do quartzo. Dessa maneira, tratamentos térmicos a altas temperaturas consolidam-se como o procedimento que garante o apagamento do histórico de tratamentos

térmicos, irradiação e exposição à luz das amostras de quartzo. Guzzo et al. (2017a) mostrou que amostras MC e PA sofrem uma diminuição de aproximadamente 50% da intensidade TL do pico sensibilizado após aquecimentos de 475 °C, sendo reduzido quase completamente em 600 °C. Esse processo de zeramento, que também pode ser chamado como desensibilização, tem sido constatado por vários trabalhos empregando tratamentos térmicos prolongados (DAVID et al., 1978; HUNTER; SPOONER; SMITH, 2018).

As curvas das amostras ReS são mostradas na Fig. 40(b). Para as amostras MT e MC, além do primeiro pico (~100 °C), é observado o pico gerado pela sensibilização que ocorre em torno de 250 °C. A posição deste pico é diferente para os três lotes de amostras: para MT encontra-se a 240 °C; enquanto para o lote MC localiza-se em 260 °C. A menor intensidade desse pico ocorre no lote PA, o qual aparece em torno de 280 °C. Amostras sensibilizadas pela primeira vez tinham apresentado a mesma diferença acentuada nas intensidades dos sinais TL entre MC e PA (FERREIRA DE SOUZA; GUZZO; KHOURY, 2014; GUZZO et al., 2017a).

Estes resultados indicam que o pico sensibilizado pode ser restaurado em amostras de quartzo de diferentes origens. A possibilidade de restaurar o efeito da sensibilização é explicado, neste trabalho, pela existência de armadilhas profundas e pela destruição da competição entre armadilhas ativas e profundas. Na literatura não são relatados trabalhos investigando explicitamente esse fenômeno de ressensibilização, mas sim o fenômeno chamado de “*regenerated thermoluminescence*” explicado também pela existência de armadilhas profundas (CHARALAMBOUS; HASAN, 1983). A análise das curvas TL da Figura 41 indicam que o tratamento de zeramento consegue afetar as estruturas dos centros de defeitos responsáveis pelas armadilhas e centros de recombinação que dão origem ao pico sensibilizado.

A comparação das figuras 41(a, b) propicia uma análise global das principais características, para detalhar os efeitos devidos ao processo de sensibilização tomam-se como referência as curvas na condição zerada. As mudanças observadas são sumarizadas a seguir: (i) O primeiro pico exhibe uma mudança na posição, aparecendo a temperaturas menores, desde aproximadamente 100 para 90 °C. (ii) Um aumento considerável na intensidade TL do primeiro pico das amostras MT e MC. Esse aumento não pode ser negligenciado pois o decaimento térmico desse pico foi atenuado pela permanência das amostras no gelo até o momento da leitura. Estudos anteriores de Khoury et al. (2008) e Ferreira De Souza; Guzzo; Khoury (2014) não tinham observado esse incremento, devido a que as amostras eram mantidas à temperatura ambiente entre a irradiação com dose-teste e a leitura TL. (iii) O

surgimento do aumento da intensidade TL na região de alta temperatura, o qual tende a incrementar a partir dos 350 °C.

#### 4.4 Caracterização TL: componentes, intensidades e parâmetros cinéticos

A caracterização do sinal TL do quartzo afronta desafios experimentais devido à baixa sensibilidade dos picos de alta temperatura (>220 °C), gerando baixa relação sinal-ruído e, portanto, maior incerteza na determinação das propriedades TL. Sabe-se da complexidade na obtenção de espectros TL especialmente quando se deseja usar uma dose-teste de alguns Gy. Outros dos inconvenientes está relacionado com possíveis interferências entre as emissões para altas doses-teste. No entanto, informações de emissão espectral podem ser obtidas mediante a leitura de curvas TL monocromáticas empregando filtros ópticos, o que permite analisar individualmente emissões de diferentes faixas espectrais e, eventualmente, relacioná-las com centros de luminescência distintos.

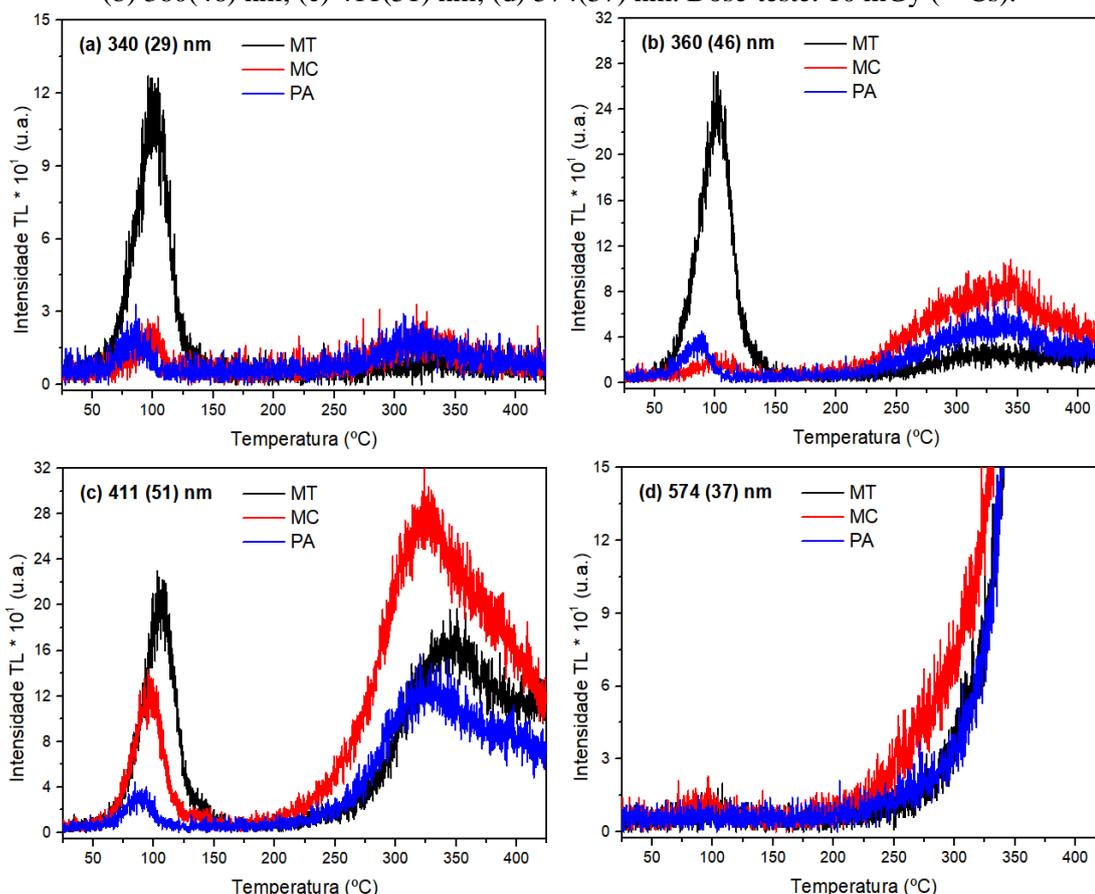
Segundo isso, nesta seção são apresentadas curvas TL monocromáticas dos lotes de amostras MT, MC e PA, para doses-teste de 1 e 10 mGy, obtidas na condição zerada (Z) e ressensibilizada (ReS). Para isso foram empregadas cinco configurações de filtros ópticos de interferência, com faixas de transmissão que vão desde o UV até a faixa amarela-laranja. Comparações entre amostras Z e ReS permitem observar possíveis diferenças nos parâmetros cinéticos das armadilhas.

##### 4.4.1 Curvas TL características para amostras zeradas e sensibilizadas

A Figura 42 apresenta as curvas TL dos três lotes de amostras na condição zerada (Z), obtidas para quatro conjuntos de filtros; com as seguintes bandas passantes: 340(29) nm; 360(46) nm; 411(51) nm; 574(37) nm. As curvas obtidas com o filtro WBB podem ser observadas na Figura 41.

Fazendo uma comparação da intensidade e da forma dos picos, pode ser observado que o conjunto de filtros 411(51) nm é o mais adequado para detectar os sinais TL em todo o intervalo de temperatura. Isso indica que o primeiro pico e o largo pico de alta temperatura, observado acima dos 250 °C, estão relacionados principalmente com emissões provenientes do violeta. Nota-se que o primeiro pico do lote MT apresenta uma intensidade muito maior especialmente no UV (340(29) nm) e UV próximo (360(46) nm) quando comparado aos lotes MC e PA.

Figura 42- Curvas TL dos lotes MT, MC e PA, na condição Z, obtidas com os filtros: (a) 340(29) nm; (b) 360(46) nm; (c) 411(51) nm; (d) 574(37) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).



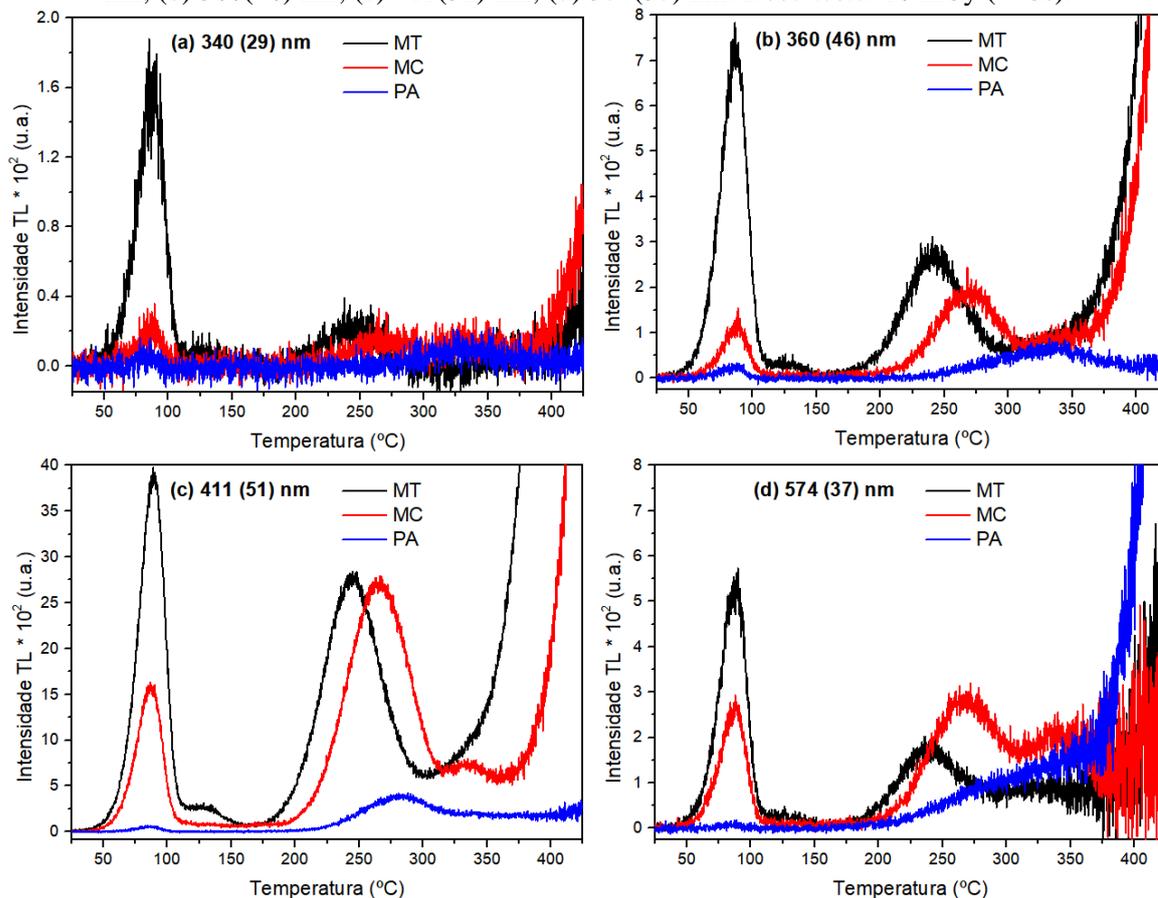
Fonte: O autor (2021).

No violeta (411(51) nm) esse pico também é maior para MT, mas não de maneira tão considerável quanto com os filtros da região espectral do UV. Por sua vez, as figuras 42(b, c) mostram que o sinal formado pelos picos de alta temperatura são mais intensos para MC do que para MT e PA, principalmente no UV próximo e no violeta. As curvas obtidas com o conjunto 574(37) nm, correspondente à faixa amarelo-laranja, não mostram nenhuma intensidade significativa até os 350 °C, pois o primeiro pico apresenta uma intensidade muito pequena. A Figura 43 mostra as curvas TL na condição ressensibilizada (Res) para os três lotes de amostras, obtidas usando os mesmos conjuntos de filtros que a Figura 42.

Semelhante à condição Z, observa-se na Figura 43 que o conjunto de filtros 411(51) nm permite examinar melhor os picos TL que ocorrem na condição ReS para todo o intervalo de temperatura. Observa-se que a emissão do primeiro pico do lote MT sempre é mais intensa do que os outros dois lotes, essa emissão mais forte ocorre para todas as faixas espectrais analisadas, inclusive na faixa amarelo-laranja. Por outro lado, os sinais TL coletados na janela espectral do azul (Figura 41(b)) e no amarelo-laranja mostram que o pico sensibilizado tem

maior intensidade para o cristal MC do que para MT. As curvas TL do lote PA apresentam, para todos os filtros, uma baixa intensidade TL e exibem um pico em torno dos 335 °C para o UV próximo, enquanto que no violeta a maior intensidade do pico localiza-se em 280 °C.

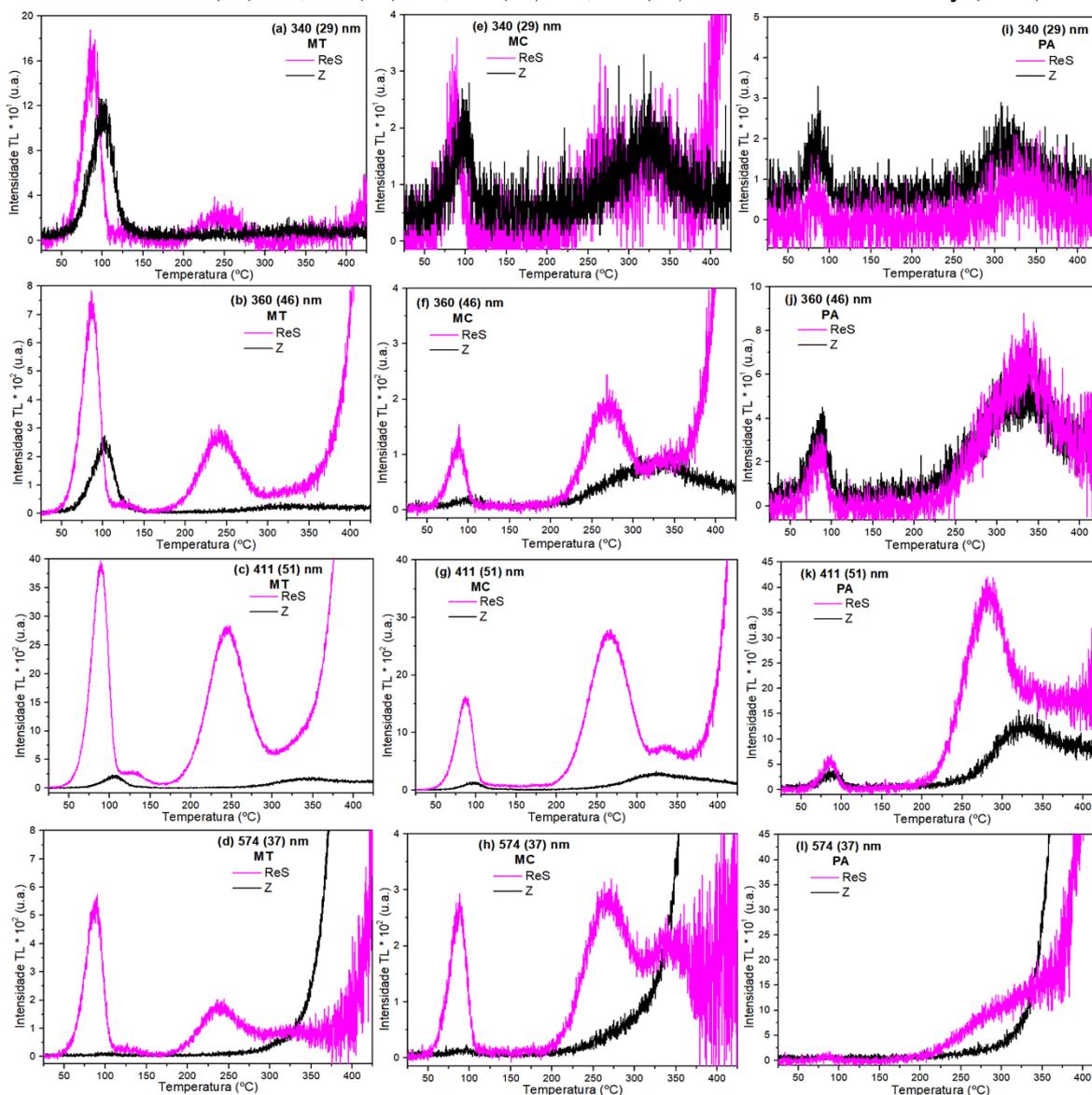
Figura 43- Curvas TL dos lotes MT, MC e PA, na condição ReS, obtidas com os filtros: (a) 340(29) nm; (b) 360(46) nm; (c) 411(51) nm; (d) 574(37) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).



Fonte: O autor (2021).

A Figura 44 mostra a comparação das curvas TL entre a condição Z e ReS onde é possível constatar que o processo de sensibilização muda consideravelmente a intensidade das emissões. Observa-se que as intensidades no UV próximo (360(46) nm), no violeta (411(51) nm) e no amarelo-laranja (574(37) nm) aumentaram significativamente após a sensibilização. As amostras na condição ReS são caracterizadas pela presença do pico sensibilizado, cuja forma é completamente diferente que o sinal amplo constatado das amostras Z. Essa diferença se torna mais notória para as amostras com maior sensibilidade, MT e MC. Ainda com a baixa eficiência da fotomultiplicadora na região espectral do conjunto de filtros 574(37) nm (Figura 31), percebe-se uma maior contribuição para os picos TL das amostras MT e MC, na condição ReS.

Figura 44- Comparação das curvas TL na condição Z e ReS dos lotes MT, MC, PA, registradas com os filtros: 340(29) nm; 360(46) nm; 411(51) nm; 574(37) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).



Fonte: O autor (2021).

#### 4.4.2 Intensidade dos picos TL

Observando as curvas TL das amostras ReS, se faz evidente o surgimento de um considerável aumento da intensidade TL acima de 350 °C. Inicialmente esse incremento poderia se relacionar com o sinal de fundo (*background*), mas as curvas TL correspondem às leituras após a remoção da contribuição do *background*, pelo qual foi necessário aprofundar mais para esclarecer esse efeito. Com base nisso, foram coletados os valores do sinal *background* obtidos para o máximo valor de temperatura (~425 °C) em cada um dos cinco conjuntos de filtros. A Tabela 15 apresenta a média dos valores dessas intensidades TL

analisadas para todas as amostras na condição Z e ReS, tanto os valores médios como o desvio padrão correspondem às três medidas nas três amostras de cada lote.

Observa-se que na faixa espectral desde o UV até o azul, o valor do *background* das amostras ReS é sistematicamente maior que das amostras Z. Caso diferente acontece para o conjunto 574(37) nm no qual tanto as amostras ReS como as amostras Z apresentam similitude nos valores do *background*. Esse efeito pode ser melhor observado com a razão entre os valores de intensidade TL nas condições ReS e Z. A intensidade do *background* mostra grandes diferenças entre cada conjunto de filtros, cujo valor vai aumentando até atingir um máximo na faixa do violeta e azul. A intensidade do *background* das amostras ReS mostra o mesmo comportamento que a sensibilização dos cristais, isto é, os valores para os lotes MT e MC são para todas as faixas espectrais mais altos do que para o lote PA. Por outro lado, nenhuma diferença significativa é observada de um lote para o outro na condição zerada.

Com base na análise da Tabela 15, pode-se sugerir que o aumento da intensidade TL observada nas amostras ReS para temperaturas acima de 350 °C (Figura 44), e que se faz principalmente notável na faixa espectral onde as amostras emitem mais intensamente, está relacionada com o processo de sensibilização.

Tabela 15- Média das intensidades do *background* (em unidades arbitrárias) para amostras Z e ReS. Os valores correspondem à intensidade na temperatura final.

Banda passante (nm)	Condição	Lote de amostras		
		MT	MC	PA
340 (29)	Z	2 ± 1	10 ± 1	9 ± 3
	ReS	85 ± 19	113 ± 15	14 ± 4
	Razão*	42,5	11,3	1,6
360 (46)	Z	40 ± 11	12 ± 3	17 ± 4
	ReS	2273 ± 372	3289 ± 654	139 ± 10
	Razão	56,8	274,1	8,2
411 (51)	Z	39 ± 5	57 ± 16	34 ± 2
	ReS	22312 ± 4066	31971 ± 7149	1225 ± 102
	Razão	572,1	561,0	36,0
412 (139)	Z	67 ± 4	57 ± 5	50 ± 6
	ReS	21716 ± 3986	28878 ± 6345	1191 ± 73
	Razão	324,1	506,6	23,8
574 (37)	Z	14728 ± 178	13225 ± 538	13873 ± 668
	ReS	14822 ± 695	14894 ± 1219	14000 ± 160
	Razão	1,0	1,1	1,0

Fonte: O autor (2021).

\*Razão: quociente entre as respectivas intensidades nas condições ReS e Z.

Para a faixa espectral amarelo-laranja, não é observada nenhuma distinção apreciável entre as condições Z e ReS. Isso sugere que provavelmente o incremento da intensidade TL acima de 350 °C detectado com o conjunto de filtros 574(37) nm, se deve a uma contribuição vinda da incandescência do sistema de aquecimento e das próprias amostras. Cabe esclarecer, que o pico sensibilizado não é afetado pela radiação de corpo negro mesmo para as curvas TL medidas na região amarelo-laranja.

Foram determinadas as intensidades máximas do primeiro pico, do pico a 330 °C para as amostras Z e do pico sensibilizado para as amostras ReS. Essa estimativa foi realizada para todas as medidas feitas com a dose-teste de 10 mGy. A Tabela 16 sumariza os valores de intensidade máxima para os picos TL nos três lotes de amostras. Tomando o lote de amostras Z como referência, pode-se analisar o efeito do processo de sensibilização.

Tabela 16- Valores máximos da intensidade TL, obtidos nos três lotes de amostras na condição Z e ReS, para os cinco conjuntos de filtros. Dose de teste: 10 mGy de (<sup>137</sup>Cs).

Pico TL (Condição)	Banda passante (nm)	Lote de amostras		
		MT	MC	PA
Primeiro pico (Z)	340 (29)	104 ± 11	34 ± 15	20 ± 4
	360 (46)	227 ± 21	19 ± 2	38 ± 4
	411 (51)	614 ± 395	214 ± 76	27 ± 5
	412 (139)	737 ± 174	139 ± 50	37 ± 3
	574 (37)	n.o.	n.o.	n.o.
Primeiro pico (ReS)	340 (29)	122 ± 38	35 ± 3	10 ± 2
	360 (46)	572 ± 140	151 ± 12	28 ± 4
	411 (51)	4187 ± 166	1695 ± 205	67 ± 2
	412 (139)	4634 ± 405	2453 ± 58	86 ± 4
	574 (37)	514 ± 25	286 ± 22	n.o.
Pico a 330 °C (Z)	340 (29)	18 ± 3	23 ± 1	21 ± 2
	360 (46)	33 ± 3	92 ± 10	125 ± 58
	411 (51)	223 ± 50	246 ± 51	173 ± 34
	412 (139)	161 ± 46	463 ± 186	543 ± 202
	574 (37)	n.o.	n.o.	n.o.
Pico sensibilizado (ReS)	340 (29)	34 ± 2	24 ± 2	18 ± 1
	360 (46)	311 ± 17	212 ± 11	66 ± 17
	411 (51)	2803 ± 47	3022 ± 178	383 ± 25
	412 (139)	2856 ± 69	3619 ± 142	496 ± 71
	574 (37)	196 ± 7	310 ± 9	n.o.

Fonte: O autor (2021).  
n.o.: Não observado

As intensidades no conjunto de filtros 360(46), 411(51), 412(139) e 574(37) nm mostram a sensibilização do primeiro pico TL, para os lotes MT e MC. A similitude dos valores médios no conjunto 340(29) nm não permite sugerir o mesmo efeito. Verifica-se que após a sensibilização tornou-se mais expressiva a contribuição da intensidade do primeiro pico no violeta (411(51) nm) e azul (412(139) nm). Comparando entre cada lote de amostras, nota-se que o primeiro pico do lote MT apresenta valores mais intensos do que MC. Não é observada a sensibilização do primeiro pico nas amostras de PA, devido à baixa intensidade TL.

Nos picos de alta temperatura (330 °C e pico sensibilizado) não pode ser feita uma comparação direta entre eles, pois correspondem a armadilhas eletrônicas diferentes. Logo, cada um deles deve ser estudado por separado somente examinando entre lotes de amostras. Para o pico a 330 °C, constata-se que as intensidades TL na faixa do azul (412(139) nm) são dominantes para os lotes MC e PA. Por outro lado, a intensidade TL no violeta (411(51) nm) é maior para o lote MT. Em conjunto, pode ser observado que as emissões não mostram uma grande diferença entre os lotes de amostras, sendo maioritariamente comparáveis, isto é, não seguem a tendência da sensibilidade dos cristais.

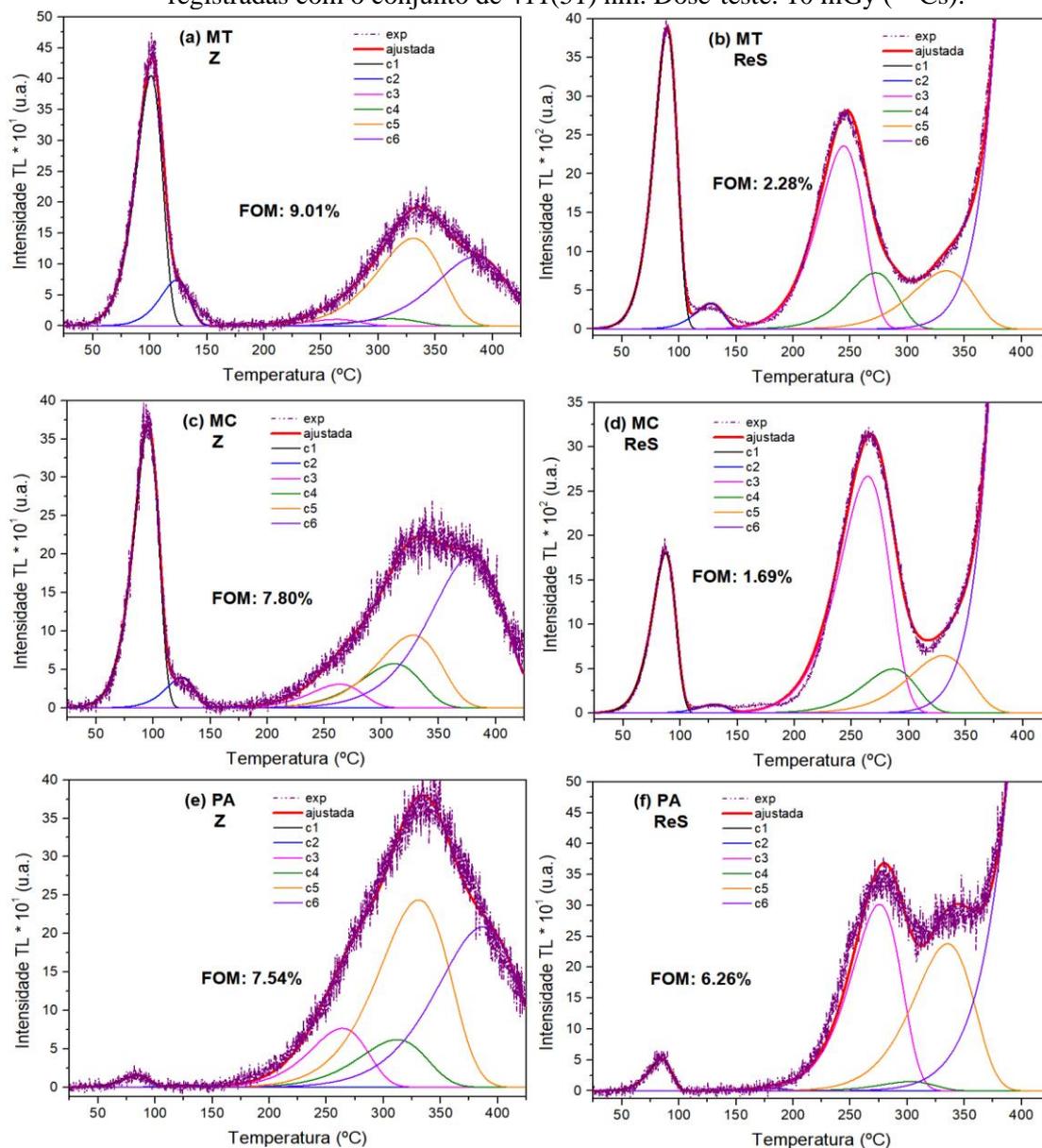
As intensidades do pico sensibilizado, nos filtros de 340(29) e 360(46) nm são mais significativas para o lote MT do que para MC e PA. Os valores obtidos com os conjuntos de filtros 411(51) e 412(139) nm, permitem observar que o pico sensibilizado do lote MC é mais intenso do que MT. Comparando as intensidades do primeiro pico e do pico sensibilizado, nota-se um comportamento oposto entre as amostras MT e MC: o lote MT apresenta o primeiro pico mais intenso e uma intensidade ligeiramente menor do pico sensibilizado do que o lote MC. A inversão nas intensidades máximas desses dois picos ocorre para as três faixas espectrais: violeta, azul e amarelo-laranja. Esses resultados sugerem diferenças sutis na estrutura dos centros de recombinação mesmo entre os lotes MT e MC.

Cabe ressaltar que como cada filtro tem transmitância e dimensões diferentes, portanto cada um tem um caminho óptico diferente, só podem ser feitas comparações entre as intensidades das componentes obtidas com o mesmo conjunto de filtros de interferência. E é por isso, que em alguns casos se tem valores de intensidade maiores para o filtro 411(51) nm do que para o filtro de 412(139) nm.

#### 4.4.3 Parâmetros cinéticos das componentes TL

As curvas TL dos três lotes de amostras na condição Z e ReS, lidas com dose-teste de 10 mGy e com o conjunto de filtros de 360(46), 411(51) e 412(139) nm apresentam a melhor relação sinal-ruído, exibindo uma boa intensidade permitindo uma análise mais aprofundada. Essa análise consistiu em determinar os parâmetros cinéticos das componentes obtidas mediante o método de deconvolução. Para exemplificar, a Figura 45 mostra curvas de ajuste para cada lote de amostra, registradas na faixa espectral do violeta.

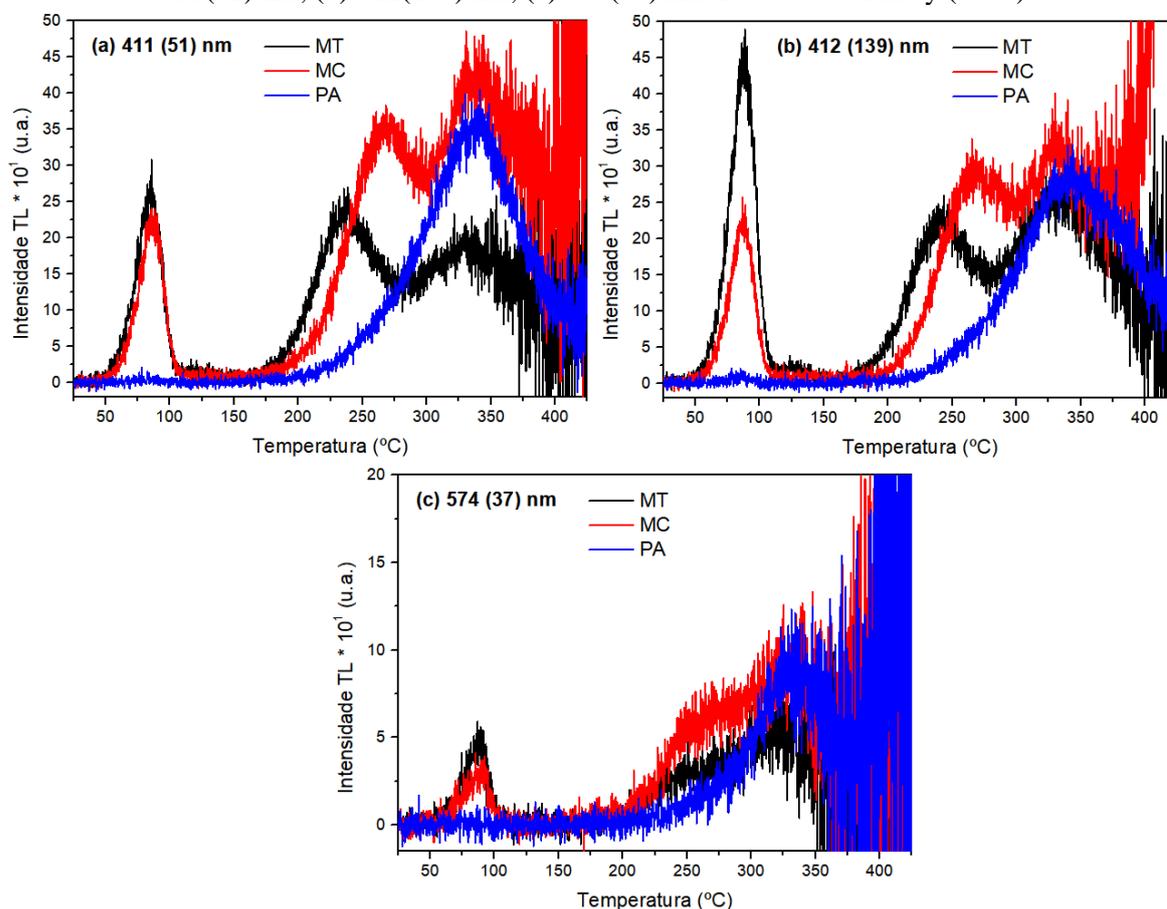
Figura 45- Deconvolução das curvas TL para amostras Z e ReS, dos lotes (a) MT, (b) MC, (c) PA, registradas com o conjunto de 411(51) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).



Fonte: O autor (2021).

Em geral, os valores do FOM para todas as amostras ReS dos lotes MT e MC foram sempre melhores que 5%, o que indica um ajuste satisfatório. Para as amostras ReS do lote PA, assim como para todas as amostras Z, os valores de FOM variaram em torno de 10%, provavelmente devido à dispersão significativa das intensidades TL observadas à medida que a temperatura vai aumentando. Esse valor de FOM (~10%) pode também estar relacionado com uma baixa intensidade ou maior ruído, o que gera uma linha tortuosa da curva TL principalmente acima de 150 °C. Porém, visualmente as curvas experimentais e numéricas mostram um bom ajuste, sendo até comparável com aquelas que apresentam menor FOM.

Figura 46- Curvas TL dos lotes de amostras MT, MC, PA na condição ReS, lidas com os filtros: (a) 411(51) nm; (b) 412(139) nm; (c) 574(37) nm. Dose-teste: 1 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).



Fonte: O autor (2021).

Conforme observado nas figuras 45(a, c, e) o procedimento de deconvolução das amostras Z revelou que o primeiro pico possui duas componentes. Por outro lado, o largo sinal que ocorre acima de 200 °C é ajustado satisfatoriamente com quatro componentes, cujas intensidades mais altas são observadas em torno de 330 e 380 °C. Para as amostras ReS (figuras 45 b, d, f), percebe-se que o primeiro pico pode ser definido por uma única

componente, enquanto o pico sensibilizado é composto por duas componentes. A inserção de uma quinta componente observada próxima a 335 °C foi necessária para melhorar o ajuste final de todas as curvas TL. Com o objetivo de avaliar a existência dessa componente e esperando obter uma menor interferência das componentes de alta temperatura, amostras dos três lotes foram irradiadas com dose-teste de 1 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).

A Figura 46 apresenta as curvas TL na condição ReS, registradas com dose-teste de 1 mGy, empregando os conjuntos de filtros 411(51), 412(139) e 574(37) nm. Observa-se que ainda com uma muito baixa dose-teste é possível observar o aumento da intensidade acima de 350 °C, assim como maior intensidade do pico sensibilizado no lote MC.

Tabela 17- Temperatura da intensidade máxima e energia de ativação na condição Z e ReS, dos lotes MT, MC e PA, registradas com o conjunto de filtros 411(51) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).

c		Temperatura do pico (°C)		E (eV)	
		Z	ReS	Z	ReS
c1	MT	99,5 ± 3,3	89,4 ± 0,4	1,03 ± 0,03	1,10 ± 0,01
	MC	97,0 ± 2,0	87,3 ± 0,3	1,00 ± 0,05	1,10 ± 0,02
	PA	86,0 ± 1,6	85,3 ± 0,9	0,95 ± 0,06	1,11 ± 0,17
c2	MT	123,5 ± 0,0	128,1 ± 0,0	1,04 ± 0,03	1,12 ± 0,01
	MC	125,1 ± 0,0	130,0 ± 0,0	1,01 ± 0,05	1,11 ± 0,02
	PA	125,5 ± 0,0	182,9 ± 0,0	0,97 ± 0,06	1,12 ± 0,17
c3	MT	263,9 ± 0,0	243,3 ± 1,7	1,05 ± 0,03	1,13 ± 0,01
	MC	263,4 ± 0,0	264,1 ± 0,1	1,02 ± 0,05	1,12 ± 0,02
	PA	263,9 ± 0,0	275,6 ± 0,0	0,98 ± 0,06	1,16 ± 0,10
c4	MT	311,8 ± 0,0	272,4 ± 0,1	1,06 ± 0,03	1,14 ± 0,01
	MC	311,3 ± 0,0	286,2 ± 0,1	1,03 ± 0,05	1,18 ± 0,07
	PA	311,8 ± 0,0	302,6 ± 0,0	0,99 ± 0,06	1,18 ± 0,09
c5	MT	330,9 ± 0,0	334,2 ± 0,0	1,07 ± 0,03	1,15 ± 0,01
	MC	327,8 ± 0,0	330,1 ± 0,0	1,04 ± 0,05	1,19 ± 0,07
	PA	330,9 ± 0,0	335,1 ± 0,0	1,00 ± 0,05	1,20 ± 0,08
c6	MT	385,5 ± 0,0	582,4 ± 13,0	1,12 ± 0,05	2,15 ± 0,01
	MC	379,6 ± 1,4	525,1 ± 25,2	1,08 ± 0,04	2,17 ± 0,03
	PA	388,2 ± 3,9	536,0 ± 99,8	1,21 ± 0,20	1,42 ± 0,20

Fonte: O autor (2021).  
c: componente TL

Os parâmetros cinéticos das componentes TL encontradas a partir das curvas TL medidas com o filtro óptico de 411(51) nm são mostrados na Tabela 17. As deconvoluções feitas com os conjuntos de filtros 360(46) e 412(139) nm, mostraram resultados semelhantes

que o conjunto 411(51)<sup>8</sup> nm. Somente para o conjunto 360(46) nm as energias de ativação, das amostras Z e ReS, são sistematicamente menores, mas os valores seguem o mesmo comportamento que os outros filtros. Com relação aos fatores de frequência<sup>9</sup>, tem-se que para a condição Z seu valor varia entre  $10^{13}$  a  $10^7$  s<sup>-1</sup>, enquanto que para a condição ReS esteve entre  $10^{14}$  a  $10^8$  s<sup>-1</sup>, cujo maior valor corresponde à componente c1 e o menor à c6.

Observando a temperatura dos picos e a energia de ativação das componentes relacionadas às amostras Z, na Tabela 17, percebe-se que os valores são semelhantes entre os três lotes. As diferenças são observadas principalmente na temperatura e na energia de ativação da primeira componente, que é maior para os lotes MT e MC do que para o lote PA. A energia de ativação das componentes intermediárias (c2 a c5) mostra pequenas diferenças de um lote para outro, mas as variações estão dentro da incerteza da medição. Além disso, nota-se que a temperatura das componentes c5 e c6 são menores para MC do que para MT e PA. Portanto, é possível sugerir que na condição zerada, os três lotes são caracterizados possivelmente pelas mesmas armadilhas eletrônicas.

Para os três lotes de amostras, na condição ReS, as temperaturas do pico e as energias de ativação são comparáveis. A diferença significativa está relacionada às temperaturas das componentes, pois em relação ao lote PA a temperatura da componente c1 é maior para MT e MC, enquanto as temperaturas das componentes c2, c3 e c4 são menores para MT e MC. Como observado na condição Z, o lote MC exibe valores de temperatura das componentes c5 e c6 menores que MT e PA. A energia de ativação é estatisticamente igual para os três lotes, indicando que são as mesmas armadilhas eletrônicas, exceto unicamente a última componente do lote PA.

As amostras Z e ReS foram deconvoluídas com o mesmo número de componentes, com a finalidade de comparar os parâmetros cinéticos. As similitudes observadas nesses parâmetros para os lotes MT e MC sugerem que cristais com sensibilidade TL semelhante apresentam os mesmos níveis de armadilhas eletrônicas. Fazendo uma comparação entre os parâmetros obtidos para Z e ReS (Tabela 17), podem ser citadas as seguintes observações após a sensibilização: (i) a temperatura das componentes c1, c3 e c4 diminuem para os lotes MT e MC; (ii) a temperatura da componente c5 não muda significativamente; (iii) a energia de ativação de todas as componentes das amostras ReS são ligeiramente maiores do que as

---

<sup>8</sup> Parâmetros cinéticos obtidos para os conjuntos de filtros 360(46) e 412(139) nm, dos três lotes de amostras, na condição Z e ReS são apresentados no apêndice B.

<sup>9</sup> Os valores do fator de frequência, obtidos para os conjuntos 360(46), 411(51), 412(139) nm são sumarizados no apêndice B.

energias calculadas para Z; (iv) a temperatura do pico e a energia de ativação relacionadas à componente c6 aumentam significativamente.

Para o nosso caso, onde foi empregado só o método estatístico de deconvolução da curva TL e segundo a metodologia implementada para determinar os parâmetros cinéticos, pode ser indicado que ocorre variação das temperaturas dos picos nas amostras ReS, ao comparar com as amostras Z, assim como a mudança na energia de ativação do primeiro pico TL. Cabe ressaltar que os parâmetros cinéticos das componentes TL são geralmente determinados usando vários métodos, como por exemplo o método de  $T_m-T_{stop}$ , subida inicial, forma do pico, entre outros. Isso permite comparar e avaliar quais parâmetros e com qual método são obtidos os valores mais pertinentes ao material de estudo.

#### 4.4.4 Análise comparativa dos parâmetros cinéticos

A comparação dos parâmetros cinéticos não é direta nem simples de fazer, ainda mais se são usados diferentes métodos de análise. Além das variações dentro dos lotes de amostras, os parâmetros cinéticos dos picos TL do quartzo dependem das condições experimentais. A Tabela 18 sumariza as informações dos parâmetros cinéticos encontrados na literatura, incluindo as amostras e doses-teste empregadas para registrar as curvas TL.

Tabela 18- Parâmetros cinéticos encontrados na literatura para o primeiro pico TL.

E (eV)	s ( $s^{-1}$ )	Informação das amostras	Dose-teste	Método	Referência
$0,99 \pm 0,03$	$4,65 \times 10^{13}$	Quartzo sintético; aquecido 1200 °C. Monocristalinas	15 mGy ( $\beta$ )	Subida inicial	Petrov, Bailiff (1995)
0,89	$3,80 \times 10^{11}$	Quartzo natural Sedimentos	6 Gy ( $\beta$ )	Várias taxas de aquecimento	Spooner, Questiaux (2000)
$0,86 \pm 0,12$	$2,50 \times 10^{11}$	Quartzo natural; aquecido a 900 °C. Sedimentos	- ( $\beta$ )	Deconvolução	Pagonis et al. (2002)
$1,11 \pm 0,07$	$1,39 \times 10^{08}$	Quartzo sintético. Amostra pulverizada.	50 Gy ( $\beta$ )	Deconvolução	Yazici, Topaksu (2003)
$0,73 \pm 0,06$	-	Quartzo sintético. Amostra pulverizada.	266 Gy ( $\beta$ )	Deconvolução	Kaya; Meriç; Polymeris (2016)
$0,76 \pm 0,07$	$4,00 \pm 10^{10}$	Quartzo sintético. Amostra pulverizada.	2,5 Gy ( $\beta$ )	Deconvolução	Vaccaro et al. (2017)

Fonte: O autor (2021).

-: não informado

Observa-se que a energia de ativação e o fator de frequência do primeiro pico TL, têm sido relatados usando vários métodos de análise, em um amplo intervalo de valores. As informações da tabela exemplificam a variabilidade dos parâmetros cinéticos segundo vários fatores experimentais, sendo difícil interpretar e comparar os resultados.

Com o objetivo de analisar resultados com parâmetros padronizados, um amplo estudo comparou entre vários laboratórios os parâmetros cinéticos (energia de ativação térmica e o fator de frequência) do primeiro pico ( $\sim 110$  °C) de uma amostra de referência de quartzo usada para dosimetria e datação (SCHMIDT et al., 2018). Os autores relataram que a energia de ativação varia em uma ampla faixa de 0,5 a 1,2 eV, enquanto o fator de frequência varia entre  $2 \times 10^6$  a  $8 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ . Conforme relatado pelos autores, a diferença de temperatura entre a bandeja e a amostra, assim como a calibração do sistema de aquecimento são as principais fontes de erros sistemáticos que levam às diferenças significativas nos parâmetros cinéticos obtidos com diferentes leitoras. Entre as leitoras empregadas no estudo de Schmidt et al. (2018) encontram-se três leitoras Lexsyg, semelhantes ao equipamento utilizado no presente estudo. Mediante o método de decaimento isotérmico foi encontrado um intervalo de valores para a energia de ativação e fator de frequência, entre 0,982 – 1,022 eV e  $2,2 \times 10^{13}$  -  $9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Segundo isso e observando os valores da energia de ativação do primeiro pico da Tabela 17, assim como os valores do fator de frequência, conclui-se que os resultados encontrados para os três lotes de amostras estão dentro do intervalo de valores citados por Schmidt et al. (2018), especificamente nossos valores se encontram mais próximos ao limite superior. Pode-se sugerir também, que uma tendência semelhante deve ocorrer para os picos de alta temperatura.

Entre os poucos trabalhos na literatura que investigam os parâmetros cinéticos dos picos de alta temperatura de amostras de quartzo irradiadas com alta dose, encontram-se os estudos de Guzzo et al. (2011) e Singh; Kaur; Singh (2012). Em amostras monocristalinas tratadas termicamente a 500 °C/2h e sensibilizadas (25 kGy; 400 °C/1h) e analisadas pelo método de subida inicial, Guzzo et al. (2011) encontraram valores da energia de ativação e fator de frequência para o pico TL a 300 °C de  $1,49 \pm 0,05$  eV e  $1,2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Singh et al. (2012) observaram em amostras pulverizadas irradiadas com 30 kGy e tratadas a 400 °C, dois picos TL a 238 e 277 °C. Mediante deconvolução os autores encontraram energias de ativação de 1,16 e 0,74 eV e fator de frequência de  $7,2 \times 10^{10}$  e  $9,8 \times 10^5$ , respectivamente. Ao comparar esses valores com os da Tabela 17, temos que os resultados das componentes c3 e c4 na condição ReS são satisfatórios, levando em conta que os parâmetros cinéticos podem ocorrer em um amplo intervalo de valores e que dependem das condições experimentais (amostras,

irradiação, equipamento etc.). Portanto, é possível concluir que os valores dos parâmetros de aprisionamento obtidos no presente estudo são consistentes com a literatura.

#### 4.4.5 Efeito da sensibilização na emissão TL

As leituras TL mostradas anteriormente para amostras nas condições Z e ReS, indicam que o processo de sensibilização empregado neste trabalho ( $\gamma$ ; 30 kGy, 400 °C/3 h) produz significativas mudanças nas curvas TL nos três lotes de amostras de quartzo, caracterizadas por apresentar diferentes sensibilidades. Tais modificações podem ajudar a explicar o mecanismo de produção TL em monocristais de quartzo sensibilizados. As principais mudanças após a sensibilização são sumarizadas como: (i) surgimento do pico sensibilizado (~ 260 °C); (ii) forte sensibilização do primeiro pico; (iii) diminuição para uma única componente que se ajusta ao primeiro pico; (iv) aumento da emissão na faixa espectral do violeta e do azul, para todo o intervalo de temperatura; (v) níveis possivelmente relacionados com armadilhas profundas foram preenchidos pela alta dose de radiação.

Em todo o intervalo de temperatura o aumento da emissão no violeta (411(51) nm) e azul de banda larga (412(139) nm), causada pela sensibilização, pode ser visto por meio das intensidades máximas dos picos TL (Tabela 16), mas pode ser melhor quantificado usando as áreas das componentes<sup>10</sup> obtidas na deconvolução. A Tabela 19 apresenta as razões entre os valores das áreas para a condição ReS e Z.

Tabela 19- Razões entre as áreas das componentes nas condições ReS e Z, para três conjuntos de filtros.

Banda passante	360 (46) nm			411 (51) nm			412 (139) nm		
	UV próximo			Violeta			Azul da banda larga		
Lote de amostras	MT	MC	PA	MT	MC	PA	MT	MC	PA
Primeiro pico (c1)	3,3	6,2	0,7	6,3	7,7	0,6	6,3	11,1	1,0
Pico sensibilizado (c3+c4)	38,6	5,7	1,3	104,5	27,6	6,3	64,8	21,6	5,4
Pico ~ 330 °C (c5)	6,3	2,3	0,7	5,0	6,2	1,0	5,5	4,5	1,1

Fonte: O autor (2021).

<sup>10</sup> As áreas das componentes nas condições ReS e Z, dos três lotes de amostras, para os conjuntos 360(46), 411(51), 412(139) nm encontram-se sumarizadas no apêndice B.

Em geral, observa-se que as razões na faixa do violeta e do azul de banda larga são maiores quando comparadas ao UV próximo. A razão no violeta e azul para o pico sensibilizado é maior em comparação com o primeiro pico e o pico a  $\sim 330$  °C. O aumento da emissão do azul causado por tratamentos térmicos e irradiações têm sido relatado em amostras de quartzo que apresentam diferentes níveis de sensibilidade (HUNTER; SPOONER; SMITH, 2018; HUNTLEY et al., 1988; KRISTIANPOLLER et al., 1997; SCHMIDT; WODA, 2019; WODA et al., 2002). Com respeito ao primeiro pico, Kristianpoller et al. (1997) observaram o crescimento da emissão azul quando amostras não tratadas termicamente foram expostas a uma pré-dose de 300 Gy (radiação  $\beta$ ) seguida por um tratamento a 450 °C.

Com relação aos picos de alta temperatura, Huntley et al. (1988) e Woda et al. (2002) analisaram o aumento da emissão azul, entre 300 e 380 °C, em amostras irradiadas com doses-teste superiores a 2,4 e 1 kGy, respectivamente. Hunter; Spooner; Smith (2018) mostraram que a emissão espectral dos picos TL a 210 e 350 °C tornou-se dominante em torno dos 480 nm após irradiação com dose  $\gamma$  maior que 4 kGy. Por sua vez, Schmidt e Woda (2019), por médio de leituras TL monocromáticas na faixa do azul (465 nm) e vermelho (630 nm), observaram que o crescimento da emissão azul é muito maior do que a emissão vermelha, quando amostras de quartzo ígneo foram irradiadas com doses  $\gamma$  superiores a 12 kGy. Tanto Hunter; Spooner; Smith (2018) como Schmidt e Woda (2019) evidenciaram sensibilização pelo efeito acumulado de irradiação e aquecimentos durante a medida TL, no intervalo de temperatura entre 200 a 400 °C, quando as amostras foram irradiadas repetidamente com doses-teste de 50-100 Gy (radiação  $\beta$ ) após a primeira leitura TL.

Baseado no citado na literatura e no observado em nossas medidas, é possível concluir que o deslocamento das emissões TL para as regiões violeta e azul ocorre simultaneamente com o aumento da intensidade dos picos TL. Ambos efeitos são uma consequência do processo de sensibilização. Essa mudança nas emissões espectrais sugere que estão ocorrendo algumas alterações na estrutura dos defeitos que atuam como armadilhas e centros de recombinação.

Como visto na Tabela 17, as amostras ReS apresentam diferentes parâmetros cinéticos das armadilhas correspondentes às amostras Z, principalmente nas temperaturas das componentes. Ao comparar entre as amostras Z e ReS as componentes c3 e c4, que definem o pico sensibilizado, pode-se concluir que diferentes níveis energéticos estão envolvidos no surgimento desse pico, e que esses níveis criados pelo processo de sensibilização são preenchidos pela dose-teste. Este resultado mostra que os níveis energéticos que originaram o pico sensibilizado não são os mesmos responsáveis pelos chamados picos característicos do

quartzo que ocorrem a 325 e 375 °C, como relatado anteriormente por Guzzo; Souza; Khoury (2011).

Por fim, a representação do primeiro pico usando uma única componente nas amostras ReS, separada da segunda componente ( $c_2$ ) relacionada ao pico em torno dos 130 °C em amostras MT e MC (180 °C em PA), e a possibilidade de distinguir a componente relacionada ao pico a 335 °C do pico sensibilizado são evidências que indicam que nas amostras ReS as armadilhas eletrônicas são separadas em níveis energéticos mais definidos do que nas amostras Z.

#### 4.5 Centros de defeitos paramagnéticos em monocristais

Nesta seção são apresentadas as análises realizadas através da técnica de RPE. Os espectros correspondem aos lotes MC e PA, obtidos na condição zerada (Z), zerada e irradiada com dose-teste (Z/Dt), irradiada com 30 kGy (Irrad), sensibilizada (S) e sensibilizada com subsequente dose-teste (S/Dt). A dose-teste em ambos os casos foi de 100 Gy ( $\gamma$ ;  $^{60}\text{Co}$ ).

A identificação experimental dos defeitos pontuais no quartzo, por meio de técnicas como a espectroscopia RPE, depende da posição das linhas de ressonância que por sua vez são influenciadas pelas orientações entre o campo magnético externo aplicado e as direções cristalográficas das amostras monocristalinas. Tipicamente, é definido um alinhamento ideal dos eixos do monocristal dentro do campo magnético, dessa maneira pode ser feito um estudo considerando as duas orientações das amostras dentro do campo magnético aplicado ( $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ ), contribuindo para a identificação dos centros de defeitos presentes.

A identificação das linhas de ressonância foi feita com base na vasta literatura disponível para o quartzo. Mediante comparação dos fatores  $g$  entre os encontrados nos nossos espectros e os relatados nos trabalhos, foram indexados vários centros de defeitos. Os principais critérios empregados na comparação foram os tratamentos térmicos, irradiações e a orientação segundo o eixo  $\mathbf{c}$ , sendo também usados dados obtidos desde amostras particuladas. Por conseguinte, nesta seção são apresentados alguns centros de defeitos, junto com tabelas que sumarizam os valores principais do fator  $g$  e seus respectivos valores citados na literatura. Em cada um dos espectros são sinalizadas linhas tracejadas que identificam quando possível os valores  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$ . Para alguns casos, somente foi possível observar dois desses valores. Para facilitar a visualização nos espectros RPE, as linhas verticais apresentam diferentes cores associadas a cada defeito; por exemplo: a cor preta corresponde às linhas que

identificam o centro  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( ${}^7Li$ ); a cor laranja ao centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$  etc. Para facilitar a comparação qualitativa, sempre que necessário, a intensidade dos sinais de todo o espectro foi multiplicada por um fator o qual é especificado entre parênteses.

No Apêndice C encontram-se sumarizados, para todos os defeitos que serão identificados nesta seção, os valores principais dos fatores  $g$  junto com suas direções principais  $\theta$  e  $\varphi$ , as quais são relatadas na literatura. Os fatores  $g$  identificados nos espectros e com os quais se sugere a possível presença deles, correspondem só aos valores principais do fator  $g$ , sem a determinação das direções principais, para o qual é necessário o tratamento dos dados com simulação ou *fitting* dos espectros.

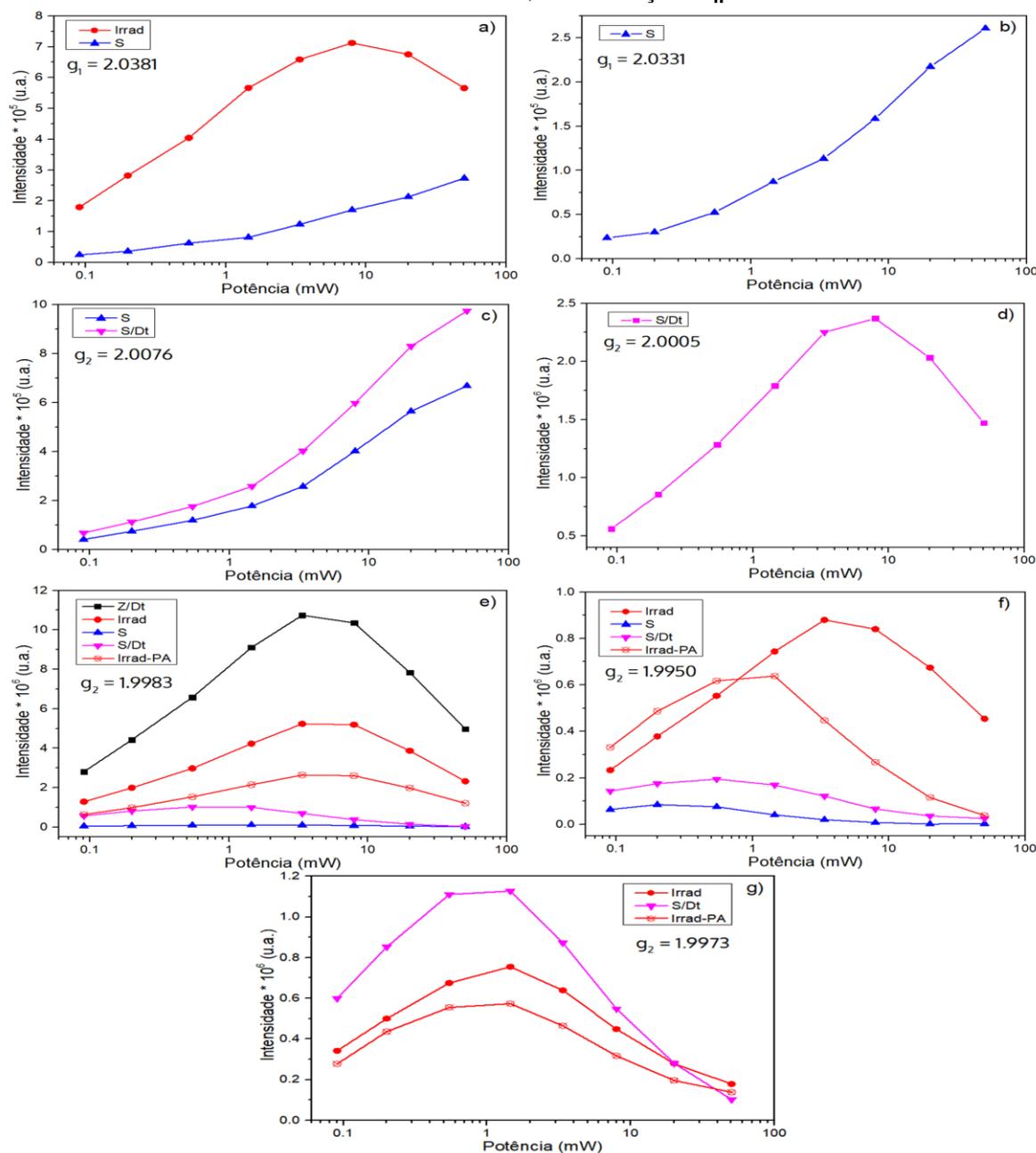
#### 4.5.1 Dependência dos sinais em função da potência

Para realizar as medidas foi necessário, definir os parâmetros de leitura e para isso foi examinada a variação da intensidade dos sinais RPE em função da potência de micro-ondas, o qual contribui na caracterização dos centros de defeitos. O estudo da potência foi realizado nas condições Z/Dt, Irrad, S, S/Dt para o lote de amostras MC. Para o lote PA foi feito somente na condição Irrad, devido à menor intensidade dos sinais. A variação na intensidade das linhas foi medida nas duas orientações do eixo  $c$  ( $\mathbf{B} \parallel c$ ,  $\mathbf{B} \perp c$ ).

O estudo da potência foi realizado nas condições Z/Dt, Irrad, S, S/Dt para o lote de amostras MC. Para o lote PA foi feito somente na condição Irrad, devido à menor intensidade dos sinais. A variação na intensidade das linhas foi medida nas duas orientações do eixo  $c$  ( $\mathbf{B} \parallel c$ ,  $\mathbf{B} \perp c$ ).

A Figura 47 apresenta a variação da intensidade das linhas de ressonância, para a orientação quando  $\mathbf{B} \parallel c$ , que são identificadas pelos valores dos fatores  $g_1$  e  $g_2$ . Como sugerido por Timar-Gabor (2018) e Timar-Gabor et al. (2020), a intensidade de cada sinal pode ser medida tomando a amplitude pico-base e pico-pico sobre as linhas correspondentes aos valores de  $g_1$  e  $g_2$ , respectivamente. Os valores de potência foram calculados mediante interpolação, usando valores definidos para o espectrômetro. As figuras 47(a-c) apresentam a variação da intensidade de sinais relacionados com vacâncias de Si detectadas para diferentes condições das amostras MC.

Figura 47- Variação da intensidade da componente  $g_1$  e  $g_2$  de sete grupos de sinais RPE para amostras MC e PA, na orientação  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ .



Fonte: O autor (2021).

Os sinais das figuras 47(d-g) estão relacionados com defeitos associados ao Ge substitucional, identificados nas amostras MC e PA. Observa-se o mesmo comportamento para a intensidade das vacâncias de Si, as quais aumentam continuamente até 50,24 mW, sem evidenciar saturação no intervalo de potência estudado. Por sua vez, o sinal com fator  $g_2=2,0005$  (Figura 47(d)) aumenta até 3,4 mW e depois diminui com o aumento da potência. As figuras 47(e-g) mostram um comportamento similar na saturação da intensidade entre 1,5 e 3,4 mW para as condições Z/Dt e Irrad. As condições S e S/Dt apresentam um máximo de intensidade em menores valores de potência (entre 0,2 e 1 mW).

Na Tabela 20 são apresentadas as potências associadas às intensidades máximas das componentes  $g_1$  e  $g_2$  nos espectros do lote MC, para as orientações  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  e  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . Observam-se dois conjuntos de defeitos, um grupo de vacâncias de Si que na maioria das condições não saturam até 50,24 mW. O outro grupo com menor fator  $g$ , associado ao Ge substitucional, que apresenta diferentes valores de saturação para cada condição, saturando em geral em torno de 3,4 mW. Para a orientação  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , na condição S e S/Dt, os centros de defeitos com fator  $g_2 = 1,9983$  e  $1,9950$  apresentam máxima intensidade em um menor valor de potência do que o observado nas condições anteriores. Para a orientação  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , foi feito o mesmo estudo de variação da potência nos dois lotes de amostras e nas mesmas condições apresentadas na Figura 47. Foram constatadas algumas diferenças nos valores das potências correspondentes à máxima intensidade dos defeitos.

A partir dos resultados da Figura 47 e Tabela 20 foram definidos dois valores de potência que incluíssem os dois grupos de defeitos, que correspondem a 2 e 50,24 mW. O valor de 2 mW corresponde a um ponto intermediário que atende a maioria dos valores máximos dos centros. Por outro lado, o valor de 50,24 mW foi ideal para as vacâncias de Si. Esses dois valores de potência permitem realizar uma boa caracterização geral de todo o conjunto de centros de defeitos presentes na faixa de campo analisada, fora dos defeitos que são somente observados a baixas temperaturas. Logo, os espectros que serão apresentados correspondem ao valor da potência de 2 mW e medidos a temperatura ambiente, caso não seja indicado outro valor.

Tabela 20- Valor de potência (mW) para as intensidades máximas dos sinais  $g_1$  e  $g_2$  dos centros de defeitos no lote MC, nas orientações:  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  e  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ .

Fator $g$ Sinal	Irrad		Z/Dt		S/Dt		S	
	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$						
$g_1 = 2,0381$	<b>8,0</b>	<b>20,0</b>	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	<b>n.s.</b>	n.o.
$g_1 = 2,0331$	n.o.	<b>n.s.</b>	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	<b>n.s.</b>	<b>n.s.</b>
$g_2 = 2,0076$	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	<b>n.s.</b>	<b>n.s.</b>	<b>n.s.</b>	<b>n.s.</b>
$g_2 = 2,0005$	n.o.	n.o.	n.o.	<b>1,5</b>	<b>8,0</b>	<b>3,4</b>	n.o.	<b>3,4</b>
$g_2 = 1,9983$	<b>3,4</b>	<b>8,0</b>	<b>3,4</b>	<b>3,4</b>	<b>1,0</b>	<b>3,4</b>	<b>1,5</b>	<b>1,0</b>
$g_2 = 1,9950$	<b>3,4</b>	<b>1,5</b>	n.o.	n.o.	<b>1,0</b>	<b>1,5</b>	<b>0,2</b>	<b>1,5</b>
$g_2 = 1,9973$	<b>1,5</b>	n.o.	n.o.	n.o.	<b>1,5</b>	n.o.	n.o.	n.o.

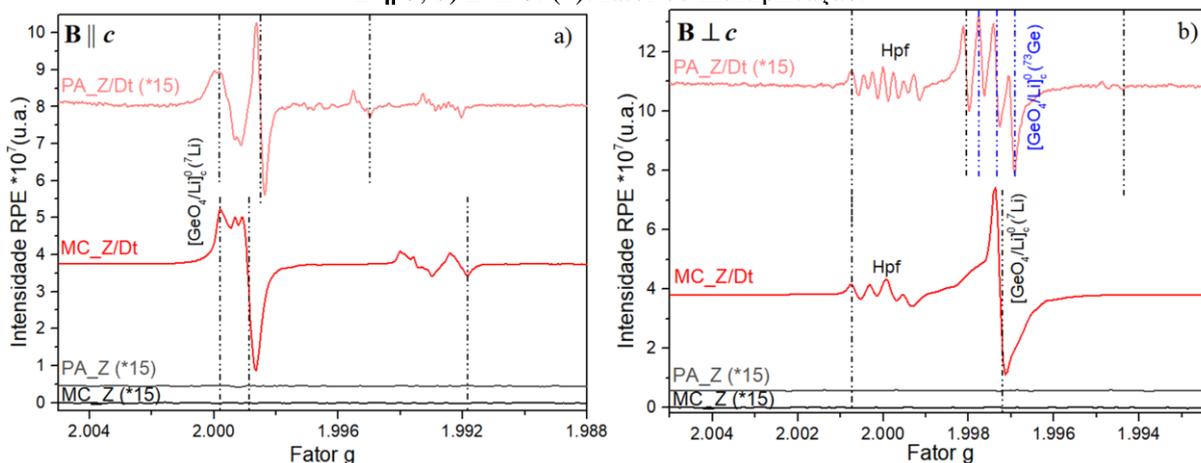
Fonte: O autor (2021).

n.o.: sinal não observado. n.s.: sinal não saturado

#### 4.5.2 Condição zerada e irradiada com dose teste (Dt) e 30 kGy

A Figura 48 apresenta o conjunto de espectros obtidos para os lotes de amostras MC e PA, na condição Z, Z/Dt, com  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  e  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . Em todos os casos a condição Z não apresenta sinais perceptíveis. Logo, o tratamento térmico de 400 °C/1h é suficiente para garantir o desaparecimento de qualquer sinal devido à radiação natural. Os espectros obtidos após uma dose-teste de 100 Gy mostram a formação de centro de defeitos com valores do fator  $g < 2,0023$ . Para  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  (Figura 48(a)), o sinal mais intenso foi atribuído ao centro  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_c^0$  ( $^7\text{Li}$ ), cujos fatores  $g$  são similares aos encontrados por Mackey (1963) em amostras monocristalinas de quartzo sintético irradiadas com raios X a baixa temperatura e aquecidas a 27 °C por um curto período de tempo. Os espectros das amostras Z/Dt, nesta orientação, também indicam a presença do pacote de hiperfinas associadas ao íon  $^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ ; 99,41% abundância), coincidindo com as observações de Mackey (1963) que detectou quatro linhas. Cabe ressaltar que as linhas tracejadas (cor preta) que identificam os fatores  $g$  do centro  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_c^0$  ( $^7\text{Li}$ ), têm posições diferentes para o espectro da amostra MC quando comparado ao espectro PA.

Figura 48- Espectros RPE para os lotes MC e PA, nas condições Z e Z/Dt, obtidos nas orientações a)  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ; b)  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . (\*): fator de multiplicação.



Fonte: O autor (2021).

Quando  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  (Figura 48(b)) nota-se o surgimento de várias linhas de ressonância após irradiação com dose-teste. Confirma-se a presença do centro  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_c^0$  ( $^7\text{Li}$ ). Para o lote PA, o sinal que aparece próximo da componente mais intensa do  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_c^0$  ( $^7\text{Li}$ ), corresponde ao centro de defeito influenciado pela interação hiperfina do  $^{73}\text{Ge}$ , denotado como  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_c^0$  ( $^{73}\text{Ge}$ ). A possibilidade da existência simultânea desses dois centros foi

relatada por Mackey (1963) que sugeriu que todos os defeitos relacionados ao  $\text{Ge}^{4+}$  apresentam linhas hiperfinas atribuídas ao  $^{73}\text{Ge}$ . Essa coexistência dos centros também foi detectada por Weil (1971). A intensidade do defeito  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_c^0$  ( $^7\text{Li}$ ) é maior para o lote MC nas duas orientações.

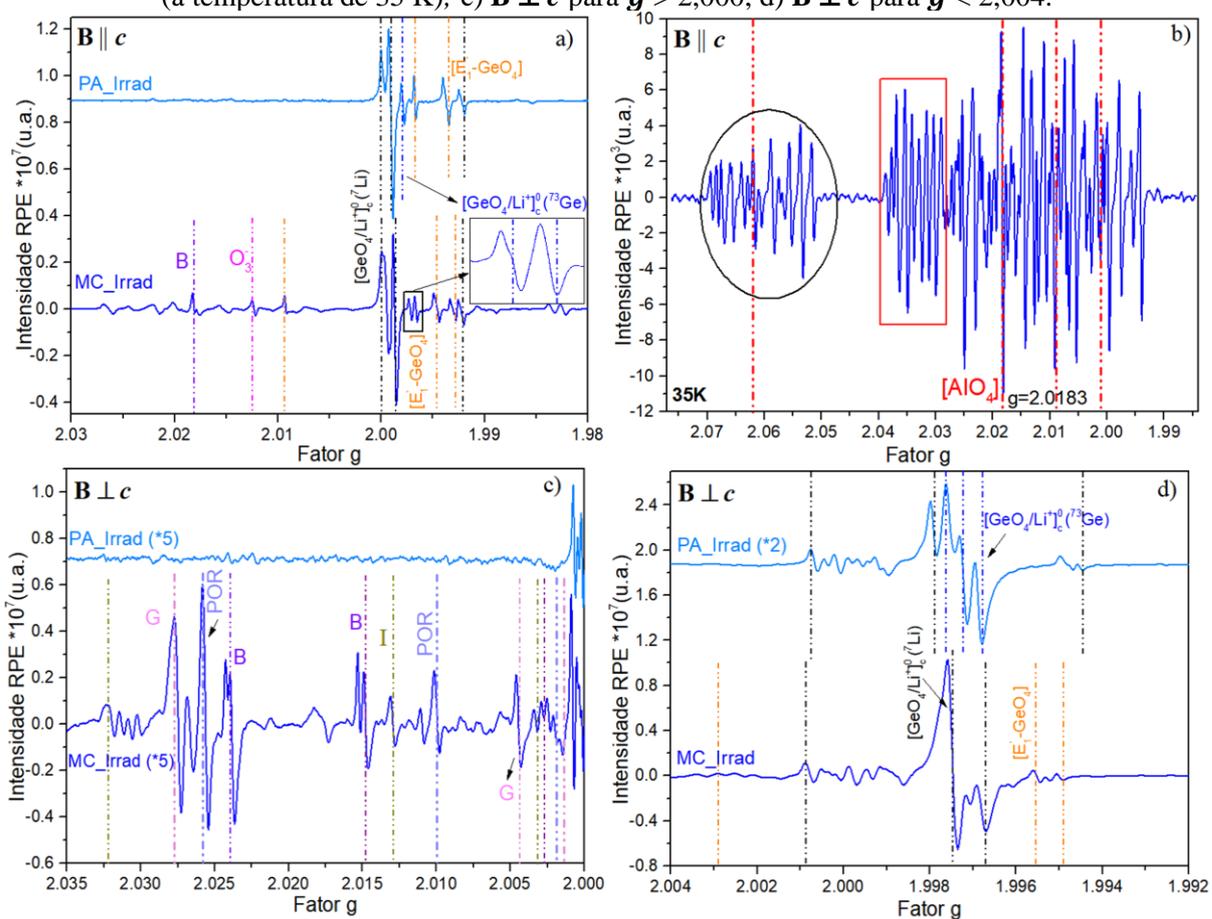
A Figura 49 apresenta os espectros obtidos na condição Irrad, para os lotes MC e PA. A condição Irrad pode ser compreendida como uma amostra Z exposta a uma alta dose de radiação  $\gamma$  (30 kGy), contrastando com a condição Z/Dt (100 Gy). A Figura 49(a) apresenta os espectros obtidos à temperatura ambiente para MC e PA, onde o sinal mais intenso foi atribuído ao centro  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_c^0$  ( $^7\text{Li}$ ). Em ambos lotes de amostras, constata-se a presença de linhas de ressonância próximas a esse centro as quais, como visto na condição Z/Dt, correspondem ao defeito  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_c^0$  ( $^{73}\text{Ge}$ ). No *inset* são ampliados os sinais do centro  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_c^0$  ( $^{73}\text{Ge}$ ) destacando o  $g_2$  e  $g_3$ . A presença desse defeito no espectro do lote PA não é tão nítida, devido à interferência com os novos sinais que aparecem nesta condição, como por exemplo o centro  $[E'_1 - \text{GeO}_4]^0$ . Foram identificadas linhas de ressonância atribuídas ao centro  $[E'_1 - \text{GeO}_4]^0$ , com maior intensidade para o lote PA. Trabalhos anteriores detectaram o centro  $[E'_1 - \text{GeO}_4]^0$  em amostras de quartzo irradiadas com feixe de elétrons e medidas a temperatura ambiente (FEIGL, ANDERSON, 1970; MASHKOVTSSEV et al. 2013).

Embora não muito bem definidas, linhas atribuídas às vacâncias de Si foram observadas somente no espectro Irrad do cristal MC, sendo possível identificar alguns componentes principais do tensor  $g$ . Comparando os valores da literatura, sugere-se que as vacâncias de Si correspondem aos centros denominados B e  $O_3^-$ , também denotados como  $(H'_2(\text{I}))$  e  $(H'_7(\text{III}))$ . O centro B corresponde à formação de radicais  $O_2^-$  influenciado por desdobramentos hiperfinos devido ao  $^{27}\text{Al}$  (ALESSI et al., 2014). Pan e Hu (2009) detectaram o centro B em quartzo esfumado, medido a temperatura ambiente na banda X e na orientação  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . Os autores sugerem medições na banda Q, W para resolver as linhas espectrais desse centro devidas às interações hiperfinas com o  $^{27}\text{Al}$ .

Na Figura 49(b) é apresentado um dos espectros obtidos a baixa temperatura, empregando o espectrômetro da banda X MiniScope MS 400 da Magnettech, com parâmetros otimizados de atenuação de 0 dB, amplitude de modulação de 0,05 G, ganho de  $5 \times 10^1$ , a temperatura de 35 K. São sinalizados com linhas tracejadas vermelhas os três valores do fator  $g$  do centro  $[\text{AlO}_4]^0$  (2,0619, 2,0093, 2,0011) os quais são similares aos valores de (2,0602, 2,0085, 2,0019) determinados por Nuttall e Weil (1981a). É identificado o fator  $g = 2,0183$  que corresponde ao  $g_{\text{Al}}$  do defeito  $[\text{AlO}_4]^0$ , o qual foi informado pelos autores como  $g =$

2,0181 em um espectro medido a 35 K para  $\mathbf{B} \parallel c$ , em amostras monocristalinas irradiadas com raios X. No espectro da Figura 49(b) são observadas muitas linhas espectrais, o que está de acordo com Nuttall e Weil (1981a) os quais observaram que fora do multipletto principal, o espectro do centro  $[AlO_4]^0$  geralmente mostra várias linhas tão intensas quanto as linhas principais, decorrentes da interação hiperfina com núcleos de  $^{29}Si$  ( $I = 1/2$ ; 4,7% abundância) e  $^{27}Al$  ( $I = 5/2$ ; 99,9% abundância). Halliburton (1989) sugere que as linhas do espectro do  $[AlO_4]^0$ , quando  $\mathbf{B} \parallel c$ , cobrem uma região de pelo menos 30 G. Por sua vez, Schnadt e Schneider (1970) relataram um complexo espectro medido a 20 K e 9,3 GHz, em amostras irradiadas com raios X de quartzo esfumado, o qual consiste no mínimo em 21 linhas de ressonância.

Figura 49- Espectros RPE para os lotes MC e PA, na condição Irrad e na orientação: a)  $\mathbf{B} \parallel c$ ; b)  $\mathbf{B} \parallel c$  (à temperatura de 35 K); c)  $\mathbf{B} \perp c$  para  $g > 2,000$ ; d)  $\mathbf{B} \perp c$  para  $g < 2,004$ .



Fonte: O autor (2021).

Ainda na Figura 49(b) observam-se várias linhas de ressonância lado a lado da região central do sinal do  $[AlO_4]^0$ . Empregando o valor de  $g = 2,0183$  como referência, é sugerido que o sinal destacado pelo círculo preto pode corresponder ao centro  $[AlO_4/H]^+$  (2,0581,

2,0093, 2,0034), enquanto que o sinal do quadro vermelho pode ser o centro  $[AlO_4/Li]^+$  (2,0618, 2,0083, 2,0033). Esses defeitos foram estudados por Nuttall e Weil (1981b) em espectros obtidos a 77 K, usando amostras monocristalinas de quartzo sintético, irradiadas com raios X. Segundo os autores, várias das linhas observadas no espectro correspondem a pequenos desdobramentos hiperfinos com o  $^{29}Si$  ( $I = 1/2$ ; 4,7% abundância). Adicionalmente, várias linhas de ressonância são resultantes da interação quadrupolar com o  $^{27}Al$  assim como de transições proibidas. Segundo Nuttall e Weil (1981a), a maioria das amostras irradiadas (raios X) e estudadas a 77 K, exibem a presença de sinais associados a vários centros de Al compensados,  $[AlO_4/M]^+$  sendo  $M = Li^+, Na^+, K^+$ . Guzzo et al. (2017a) detectou a presença desse centro em amostras pulverizadas dos cristais MC e PA, após irradiação com 25 kGy ( $\gamma$ ;  $^{60}Co$ ). Como descrito pelos autores, as intensidades dos sinais atribuídos ao centro  $[AlO_4]^0$  são consideravelmente maiores no lote MC. Essa constatação está de acordo com o observado na espectroscopia UV-Vis, sobre as intensidades das bandas de absorção do MC serem maiores às do PA.

As figuras 49(c, d) apresentam as duas faixas de campo usadas para analisar os sinais na orientação  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . Como pode ser visto na Figura 49(c), a dose de 30 kGy não foi suficiente para observar algum sinal atribuído às vacâncias de Si no lote PA. Somente o lote MC exibe a presença de linhas de ressonância com fator  $g > 2,0023$ ; sendo identificados quatro centros de defeitos: dois deles citados como B, I. Esses centros estão relacionados a radicais superóxidos ( $O_2^-$ ), cuja principal diferença reside nas estruturas hiperfinas. O centro B apresenta interação com o  $^{27}Al$ , gerando pelo menos 7 linhas superpostas que podem ser observadas na banda W, enquanto o centro I exibe interações hiperfinas com o  $^1H$  (MASHKOVITSEV; PAN, 2013). O centro I foi medido por Azzoni; Meinardi; Paleari (1994) na banda X, a temperatura ambiente, em amostras monocristalinas de quartzo sintético irradiado com nêutrons. O autor evidenciou a ocorrência de pequenas estruturas hiperfinas associadas ao núcleo  $^{27}Al$  ( $I = 5/2$ ; 99,9% abundância).

Comparando os valores na literatura, sugere-se que os outros dois centros identificados correspondam ao defeito G e POR. O centro G, também denotado como ( $H'_4(I)$ ) deve-se à formação do radical  $O_2^-$  influenciado por desdobramentos hiperfinos devidos ao  $^{27}Al$ , cujo modelo estrutural foi sugerido por Nilges, Pan e Mashkovtsev (2008) e consiste no armadilhamento de um buraco por dois  $O^{2-}$  na ausência do  $Si^{4+}$  e na vizinhança de um íon  $Al^{3+}$ . De acordo com os autores, em torno dos sinais principais deste centro são observados alguns desdobramentos hiperfinos relacionados à interação com o  $^{27}Al$ . Espectros na banda X

a temperatura ambiente, permitiram a Maschmeyer e Lehmann (1983) detectar o centro G em amostras de citrino. O defeito POR, um dos dois defeitos peróxidos citados por Botis et al. (2005), consiste em um buraco aprisionado por um íon  $O^{2-}$  formando a estrutura Si-O-O. Os autores constataram a presença deste centro em sedimentos extraídos de depósitos de urânio, o qual é apagado após tratamentos térmicos de 600 °C.

A Figura 49(d) compreende a faixa de campo característica por apresentar defeitos associados ao Ge substitucional. O espectro do lote MC exhibe a presença do defeito  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^7Li$ ), com maior largura de linha quando comparado com a orientação  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . A maior largura de linha pode estar relacionada à presença do centro  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^{73}Ge$ ), assim como estruturas hiperfinas presentes. Nota-se a presença do centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$ , com baixa intensidade, acompanhado de várias outras linhas distorcidas que são resultantes das interações hiperfinas não resolvidas. No espectro do lote PA, verifica-se a existência do centro  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^7Li$ ), junto com os acentuados sinais atribuídos ao centro  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^{73}Ge$ ). No lote PA não foi identificado o centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$ . Como relatado por Feigl (1970), a grande dificuldade para a aquisição dos espectros e identificação dos sinais relacionados aos centros  $[E'_1 - GeO_4]^0$  é que suas linhas de ressonância estão na mesma região espectral que outros centros como o  $[GeO_4/Li]_c^0$  e  $E'_1$ .

A Tabela 21 sumariza os fatores  $g$  dos defeitos identificados nas condições Z/Dt e Irrad. Para facilitar a comparação, encontram-se como referência os fatores  $g$  relatados na literatura. As cores das linhas tracejadas e dos nomes dos defeitos nas figuras estão em correspondência com as cores na tabela. Em alguns casos não são especificados os fatores  $g$  para o lote PA, isto porque não foi possível verificar a presença desse centro no espectro.

Observando a Tabela 21, notam-se os seguintes aspectos: (i) os fatores  $g$  dos centros de defeitos apresentam pequenas diferenças em relação aos valores da literatura. Isto está relacionado com as amostras não estar completamente orientadas com o eixo  $\mathbf{c}$ ; (ii) ao comparar entre MC e PA, percebe-se que o fator  $g$  do mesmo centro de defeito apresenta algumas diferenças, o que é esperado pois entre as amostras existe um grau de orientação diferente com o eixo  $\mathbf{c}$ , além dos fatores experimentais como por exemplo a posição da amostra no momento da medida; (iii) a determinação dos três valores  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$  de alguns defeitos é comprometida pela presença de outros centros de defeitos, especialmente quando a intensidade de um deles é significativa. Além disso, diferentes centros de defeitos compartilham o mesmo valor de alguma componente do fator  $g$ .

Tabela 21- Fatores  $g$  dos defeitos nas condições Z/Dt e Irrad para as orientações  $\mathbf{B} \parallel c$ ,  $\mathbf{B} \perp c$ , para os lotes MC e PA.

Defeito	Cond	Lote	$g_1, g_2, g_3$ identificados			$g_1, g_2, g_3$ citados na literatura				
B	Irrad	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	n.o.	2,0181	n.o.	2,0381	2,0111	2,0022	Pan; Hu (2009)
		$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0239	2,0148	2,0027				
I	Irrad	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0323	2,0129	2,0031	2,0331	2,0111	2,0057	Botis et al. (2008)
G	Irrad	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0277	2,0044	2,0014	2,0310	2,0080	2,0023	Nilges;Pan Mashkovtsev (2008)
POR	Z/Dt	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0258	2,0099	2,0018	2,0270	2,0085	2,0018	Botis et al. (2008)
$O_3^- ; X$	Irrad	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0123	2,0092	n.o.	2,0177	2,0076	2,0029	
$[AlO_4]^0$	Irrad	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0619	2,0093	2,0011	2,0602	2,0085	2,0019	Nuttall; Weil (1981a)
$[GeO_4/Li]_c^0$ ( $^7Li$ )	Z/Dt	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	1,9998	1,9989	1,9918	2,0014	1,9983	1,9947	Mackey (1963)
			PA	1,9999	1,9985	1,9949				
		$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0007	1,9972	n.o.				
			PA	2,0007	1,9980	1,9943				
	Irrad	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	1,9999	1,9987	1,9920				
			PA	2,0004	1,9990	1,9919				
		$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0008	1,9974	1,9966				
			PA	2,0007	1,9979	1,9944				
$[E'_1 - GeO_4]^0$	Irrad	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	n.o.	1,9946	1,9927	2,0011	1,9950	1,9939	Feigl, Anderson (1970)
			PA	n.o.	1,9967	1,9934				
		$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0029	1,9955	1,9949				
$[GeO_4/Li]_c^0$ ( $^{73}Ge$ )	Z/Dt	$\mathbf{B} \perp c$	PA	1,9977	1,9973	1,9969	2,0000	1,9973	1,9962	Anderson; Weil (1959)
	Irrad	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	n.o.	1,9971	1,9964				
			PA	n.o.	1,9979	1,9966				
		$\mathbf{B} \perp c$	PA	1,9976	1,9972	1,9967				

Fonte: O autor (2021).  
n.o.: não observado

#### 4.5.3 Condição sensibilizada

Na Figura 50 encontram-se os espectros na condição S, para os lotes MC e PA obtidos nas orientações  $\mathbf{B} \parallel c$  e  $\mathbf{B} \perp c$ . Na Figura 50(a) ( $g > 2,0000$ ) o espectro do lote MC exibe 8 linhas intensas, algumas das quais foram atribuídas aos centros identificados como B e I. O sinal que aparece com maior intensidade corresponde à vacância de Si, centro  $O_3^-$ . Esse defeito, anteriormente chamado X, foi medido por Botis et al. (2008) a temperatura ambiente, na banda X em amostras monocristalinas de quartzo natural sem tratamento térmico e tratadas a 400 °C. Segundo os autores, os sinais característicos deste centro são similares para a

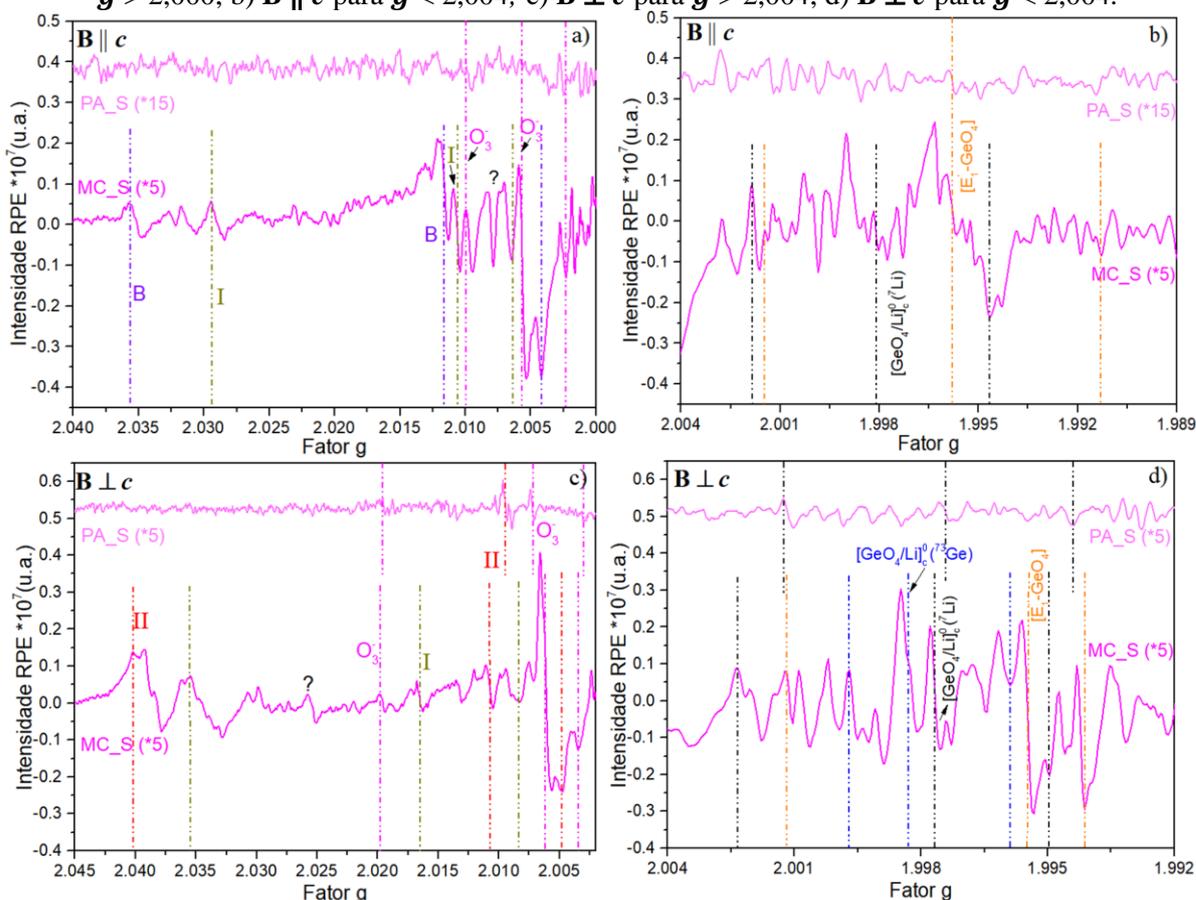
temperatura ambiente como para 100 K. O modelo estrutural deste centro foi sugerido como um caso geral do radical ozónido  $O_3^-$ . Ainda nesta figura, nota-se a presença de outras linhas, as quais podem estar relacionadas a outras vacâncias de Si, mas que precisam de um estudo mais detalhado.

Na Figura 50(b) são apresentados os espectros obtidos na orientação  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  para a faixa de fatores  $g < 2,004$ . Constata-se uma sinuosa linha base do espectro MC, assim como linhas de ressonância pouco resolvidas. Apesar da baixa relação sinal-ruído foram identificados sinais atribuídos aos centros  $[E'_1 - GeO_4]^0$  e  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^7Li$ ). Para o lote PA não foi possível identificar sinais nesta orientação. Todo o intervalo do espectro apresenta baixa intensidade, com características similares a um sinal de fundo (*background*). Ainda assim, a comparação com os espectros do lote MC permitiu observar certa similaridade das linhas de dois centros de defeitos, quais sejam: o centro  $O_3^-$  na Figura 50(a), e o centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$  na Figura 50(b).

As figuras 50(c, d) apresentam os espectros obtidos na orientação  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . A Figura 50(c) apresenta a faixa dos espectros para  $g > 2,004$ , onde o lote de amostras MC, exibe a presença do centro I. Constata-se o aparecimento de um centro de defeito chamado II, relacionado a radicais superóxidos ( $O_2^-$ ) com prováveis interações hiperfinas vindas do  $^{29}Si$  (ALESSI et al., 2014). Azzoni; Meinardi; Paleari (1994) verificaram a presença simultânea dos centros I e II em quartzo sintético após irradiação com nêutrons. Segundo os autores, o centro II apresenta uma intensidade menor e não apresenta linhas devido a alguma interação hiperfina. Nota-se a presença de outras linhas de ressonância, as quais podem estar relacionadas a outras vacâncias de Si. Similar ao observado em  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , o sinal mais intenso está relacionado com o centro  $O_3^-$ . Assim como mencionado anteriormente, a baixa sensibilidade do lote de amostras PA dificulta a identificação de centros de defeitos na condição S. Contudo são observados, sinais que indicam a possível existência das vacâncias II e  $O_3^-$ . Essas três vacâncias de Si (I, II,  $O_3^-$ ) foram observadas em amostras monocristalinas de quartzo irradiadas com raios  $\gamma$ , e lidas a temperatura ambiente (BOTIS et al., 2008).

Na Figura 50(d) verifica-se a presença dos seguintes centros de defeitos:  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^7Li$ ),  $[E'_1 - GeO_4]^0$ ,  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^{73}Ge$ ). Entre eles destaca-se o centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$  como o mais intenso e melhor resolvido, enquanto os centros do  $[GeO_4/Li]_c^0$  exibem uma menor intensidade. Mediante comparação com o espectro do lote MC, pode ser sugerida a presença do centro  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^7Li$ ) no espectro do lote PA.

Figura 50- Espectros RPE para os lotes MC e PA, na condição S, obtidos na orientação: a)  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  para  $g > 2,000$ ; b)  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  para  $g < 2,004$ ; c)  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  para  $g > 2,004$ ; d)  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  para  $g < 2,004$ .



Fonte: O autor (2021).

A Tabela 22 reúne os fatores  $g$  dos centros de defeitos identificados na condição S, para o lote de amostras MC e PA, quando  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , assim como os valores de referência. Cabe ressaltar que, na condição S, a amostra não foi exposta a qualquer dose-teste de irradiação sendo a estrutura de defeitos resultante da combinação entre a alta dose de radiação (30 kGy) e tratamentos térmicos a 400 °C.

Como observado nas condições anteriores, os valores dos fatores  $g$  para um dado centro de defeito varia ligeiramente entre 0,0002 e 0,0030 com a orientação e o lote das amostras. Uma vez que a condição sensibilizada não dispõe de algum tratamento análogo na literatura, a comparação com os valores de referência deve ser feita com maior cautela. A Tabela 22 apresenta dois grupos de fatores que não puderam ser identificados.

Tabela 22- Fatores  $g$  dos defeitos identificados na condição S, para as orientações:  $\mathbf{B} \parallel c$ ,  $\mathbf{B} \perp c$ , para os lotes MC e PA.

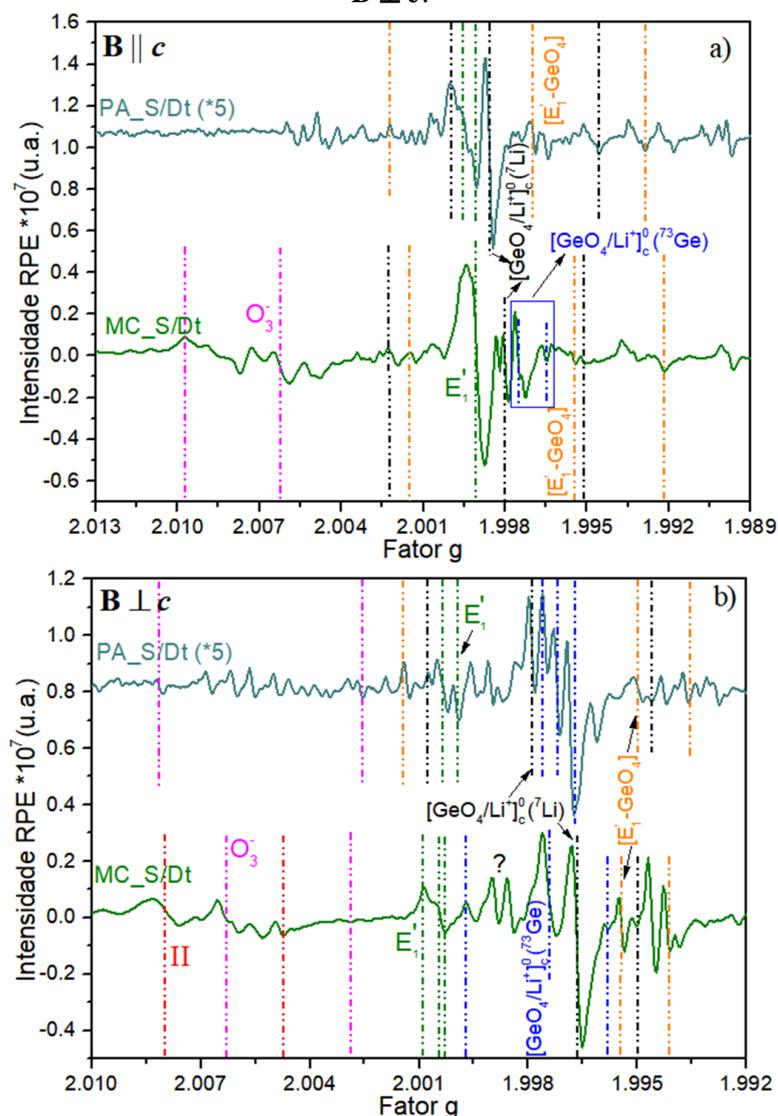
Defeito	Ornt	Lote	$g_1, g_2, g_3$ identificados			$g_1, g_2, g_3$ citados na literatura			
$\mathbf{II}$	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0401	2,0106	2,0047	2,0411	2,0121	2,0031	Botis et al. (2008)
		PA	n.o.	2,0094	2,0043				
$\mathbf{B}$	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0357	2,0114	2,0041	2,0381	2,0111	2,0022	Pan; Hu (2009)
$\mathbf{I}$	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0294	2,0106	2,0064	2,0331	2,0111	2,0057	Botis et al. (2008)
	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0354	2,0164	2,0082				
?	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0298	2,0254	-				
$O_3^-; X$	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0099	2,0057	2,0024	2,0177	2,0076	2,0029	Botis et al. (2008)
	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0198	2,0060	2,0034				
		PA	2,0196	2,0072	2,0030				
?	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0087	2,0072	2,0047				
$[GeO_4/Li]_c^0$ ( ${}^7Li$ )	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0018	1,9981	1,9946	2,0014	1,9983	1,9947	Mackey (1963)
	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0023	1,9976	1,9949				
		PA	2,0012	1,9974	1,9943				
$[E_1' - GeO_4]^0$	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0014	1,9957	1,9912	2,0011	1,9950	1,9939	Feigl; Anderson (1970)
	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0012	1,9955	1,9941				
$[GeO_4/Li]_c^0$ ( ${}^{73}Ge$ )	$\mathbf{B} \perp c$	MC	1,9996	1,9983	1,9958	2,0000	1,9973	1,9962	Anderson; Weil (1959)

Fonte: O autor (2021).  
n.o.: não observado

#### 4.5.4 Condição sensibilizada e irradiada com dose-teste

A Figura 51 apresenta os espectros obtidos para os lotes MC e PA, nas duas orientações, em amostras S/Dt. Nota-se uma grande riqueza espectral, com muitas linhas de ressonância presentes em toda a faixa de campo. Na Figura 51(a), nota-se que o espectro do lote MC exibe o sinal de uma única vacância de Si, o centro  $O_3^-$ , junto com outras linhas atribuídas aos centros  $[E_1' - GeO_4]^0$  e  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( ${}^7Li$ ). Constata-se também a existência do sinal  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( ${}^{73}Ge$ ), cujas linhas não são bem resolvidas. Esses três centros de defeitos são fortemente atenuados tanto na intensidade como na forma das linhas pela presença de uma única linha muito intensa atribuída ao centro  $E_1'$ . Nesse único sinal  $E_1'$  situam-se os três valores do fator  $g$ , o que gera sua ampla largura de linha.

Figura 51- Espectros RPE para os lotes MC e PA, na condição S/Dt, obtidos na orientação: a)  $\mathbf{B} \parallel c$ ; b)  $\mathbf{B} \perp c$ .



Fonte: O autor (2021).

Uma estrutura de linhas semelhantes em torno do fator  $g=2,0000$  foi observada por Jani, Bossoli e Halliburton (1983) na banda X a temperatura ambiente, em monocristais sintéticos irradiados com feixe de elétrons, seguido por aquecimento a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . O espectro do lote PA apresenta linhas associadas ao centro  $[GeO_4/Li]_c^0(^7Li)$  significativamente mais intensas que outros centros como por exemplo o  $E'_1$ . Em ambos lotes, constata-se baixa intensidade do centro  $[E'_1 - GeO_4]_c^0$ . Na orientação  $\mathbf{B} \perp c$  (Figura 51(b)), é corroborada nos dois lotes de amostras a presença dos centros  $O_3^-$ ,  $E'_1$ ,  $[GeO_4/Li]_c^0(^7Li)$ ,  $[E'_1 - GeO_4]_c^0$  e  $[GeO_4/Li]_c^0(^{73}Ge)$ . Tanto para MC como para PA, verifica-se uma baixa intensidade dos sinais atribuídos ao centro  $[E'_1 - GeO_4]_c^0$ . A intensidade do centro  $E'_1$  também é afetada pela

presença das linhas do centro  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^7Li$ ). Além dos pacotes de linhas associados a esses centros, o espectro do lote MC exibe a presença da vacância II.

Tabela 23- Fatores  $g$  dos defeitos identificados na condição S/Dt, para as orientações:  $\mathbf{B} \parallel c$ ,  $\mathbf{B} \perp c$ , para os lotes MC e PA.

Defeito	Ornt	Lote	$g_1, g_2, g_3$ identificados			$g_1, g_2, g_3$ citados na literatura			
II	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0412	2,0078	2,0046	2,0411	2,0121	2,0031	
I	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0327	n.o.	n.o.	2,0331	2,0111	2,0057	
$O_3^-; X$	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0097	2,0063	2,0024	2,0177	2,0076	2,0029	Botis et al. (2008)
	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0198	2,0063	2,0028				
		PA	2,0149	2,0081	2,0025				
?	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0087	2,0072	2,0047				
$E_1'$	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	1,9994	1,9990	1,9981	2,0017	2,0005	2,0003	Jani; Bossoli; Halliburton (1983)
		PA	2,0000	1,9994	1,9990				
	$\mathbf{B} \perp c$	MC	2,0008	2,0004	2,0002				
		PA	n.o.	2,0003	1,9999				
$[GeO_4/Li]_c^0$ ( $^7Li$ )	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0022	1,9980	1,9951	2,0014	1,9983	1,9947	Mackey (1963)
		PA	2,0000	1,9985	1,9945				
	$\mathbf{B} \perp c$	MC	n.o.	1,9966	1,9949				
		PA	2,0007	1,9978	1,9945				
$[E_1' - GeO_4]^0$	$\mathbf{B} \parallel c$	MC	2,0014	1,9955	1,9921	2,0011	1,9950	1,9939	Feigl; Anderson (1970)
		PA	2,0022	1,9969	1,9928				
	$\mathbf{B} \perp c$	MC	1,9985	1,9954	1,9941				
		PA	2,0014	1,9949	1,9936				
$[GeO_4/Li]_c^0$ ( $^{73}Ge$ )	$\mathbf{B} \parallel c$	PA	n.o.	1,9975	1,9964	2,0000	1,9973	1,9962	Anderson; Weil (1959)
	$\mathbf{B} \perp c$	MC	1,9997	1,9973	1,9958				
		PA	1,9976	1,9971	1,9967				
?	$\mathbf{B} \parallel c$	MC PA	1,9901	1,9987	-				

Fonte: O autor (2021).  
n.o.: não observado

No espectro do lote PA (Figura 51), as linhas do defeito  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^{73}Ge$ ) são mais resolvidas, enquanto que no espectro do lote MC existe uma maior quantidade de centros, dificultando ter linhas bem resolvidas para cada defeito. Para ambas orientações,  $\mathbf{B} \parallel c$  e  $\mathbf{B} \perp c$ , o espectro do lote PA apresenta ao longo de toda a faixa de campo, pequenas linhas que podem ser resultantes de estruturas hiperfinas. Os fatores  $g$  dos centros de defeitos identificados na condição S/Dt, para o lote de amostras MC e PA, estão sumarizados na Tabela 23. São especificados os valores de referência encontrados na literatura.

Nota-se que: (i) o valor  $g_1$  atribuído ao defeito  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^{73}Ge$ ) para o lote PA, na orientação  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  apresenta uma divergência com o valor  $g$  da literatura, o que pode estar relacionado com fortes estruturas hiperfinas presentes nessa faixa do fator  $g$ ; (ii) vários sinais observados nos espectros do lote MC, para  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , não foram relacionados com algum possível centro de defeito. Destacando-se o sinal com fator  $g_2=1,9987$ , o qual também é observado para o lote PA; (iii) em geral, com base nos fatores  $g$  foram detectadas linhas atribuídas a várias vacâncias de Si como são os defeitos I, II, embora cabe enfatizar que na literatura pode ser encontrado um amplo conjunto de vacâncias de Si com valores  $g$  similares ou muito próximos, cujos modelos estruturais não estão bem estabelecidos. Logo, existe a possibilidade que outros centros de vacâncias de Si correspondam aos sinais aqui observados.

#### 4.5.5 Comparação geral

A Tabela 24 apresenta um compêndio dos centros de defeitos identificados nos lotes MC e PA, para todas as condições analisadas. A tabela compreende as duas orientações da amostra dentro da cavidade ( $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  e  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ ). É usada a abreviatura MC e PA para sinalizar que o centro de defeito foi identificado nessa condição e orientação no respectivo espectro.

A Tabela 24 permite analisar a presença dos centros de defeitos segundo três pontos: (i) a orientação da amostra com o campo magnético aplicado; (ii) cada uma das condições das amostras, avaliando a influência da irradiação e sensibilização; (iii) as diferenças entre MC e PA.

(i) Percebem-se diferenças nos espectros e nos centros de defeitos identificados para as orientações de  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  e  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , o qual está relacionado com a maior simetria da estrutura do quartzo ao longo do eixo  $\mathbf{c}$ , onde idealmente os tetraedros  $SiO_4$  ocorrem em três orientações simetricamente relacionadas (eixos  $\mathbf{a}$ ), assim as ligações Si-O-Si posicionam-se em seis direções simétricas. Esses seis sítios equivalentes geram um espectro RPE sobreposto, ou com menor quantidade de linhas de ressonância. Quando o espectro é medido na orientação  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , os seis sítios são magneticamente inequivalentes, resultando em maiores desdobramentos.

Tabela 24- Centros de defeitos identificados em todas as condições das amostras, dos lotes MC e PA, nas orientações:  $\mathbf{B} \parallel c$ ,  $\mathbf{B} \perp c$ .

Defeito	Irrad		Z/Dt		S/Dt		S	
	$\mathbf{B} \parallel c$	$\mathbf{B} \perp c$						
II	-	-	-	-	-	MC	-	MC PA
B	MC	MC	-	-	-	-	MC	-
I	-	MC	-	-	-	MC	MC	MC
G	-	MC	-	-	-	-	-	-
POR	-	MC	-	-	-	-	-	-
$O_3^- ; X$	MC	-	-	-	MC	MC PA	MC	MC PA
$E'_1$	-	-	-	-	MC PA	MC PA	-	-
$[GeO_4/Li]_c^0$ ( $^7Li$ )	MC PA	MC PA	MC PA	MC PA	MC PA	MC PA	MC	MC PA
$[E'_1 - GeO_4]^0$	MC PA	MC	-	-	MC PA	MC PA	MC	MC
$[GeO_4/Li]_c^0$ ( $^{73}Ge$ )	MC PA	PA	-	PA	MC	MC PA	-	MC

Fonte: O autor (2021).

(-): centro de defeito não observado.

(ii) Nas duas orientações, a presença do centro  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^7Li$ ) não é alterada com as irradiações e tratamentos térmicos. A irradiação com alta dose, é a responsável pela criação do centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$ , que se mantém estável após a sensibilização, assim como pelo surgimento de um grupo de vacâncias de Si. A dose-teste na amostra S gera o centro  $E'_1$ , o que sugere que esse centro pode estar envolvido no processo termoluminescente. Investigações sobre a formação do  $E'_1$  feitas por Usami et al. (2009) estão de acordo com o observado para esse centro nos nossos espectros. Os autores mostraram que após irradiação ( $\beta$ ) e aquecimento (300 °C, 15 min) são criados centros  $E'_1$ .

(iii) A diferença mais evidente entre os lotes MC e PA ocorre para o conjunto de vacâncias de Si, pois nos espectros de PA foram identificadas somente dois desses centros. Isto pode ter uma possível relação com a maior sensibilidade TL do lote MC em relação ao lote PA. Além disso, devido à presença dos centros  $[E'_1 - GeO_4]^0$  e  $E'_1$ , nas diferentes condições dos espectros MC, é provável que esses defeitos tenham um papel fundamental no processo luminescente do lote de amostras MC.

Os resultados aqui apresentados permitem ver como as linhas de ressonância são afetadas pelas irradiações e tratamentos térmicos, o que gera algumas diferenças do fator  $g$  entre cada uma das condições das amostras, assim como no valor encontrado na literatura. As

irradiações e tratamentos térmicos afetam a distribuição de carga na vizinhança dos defeitos, alterando os comprimentos das ligações em torno dos elétrons e buracos armadilhados resultando por exemplo em diferentes alargamentos das linhas. Toyoda, Kohno e Ikeya (1993) repararam mudanças na forma da linha e nos valores do fator  $g$  do centro  $E'_1$  ao comparar espectros antes e após irradiação de 300 Gy de raios  $\gamma$ . Os autores observaram espectros distorcidos do  $E'_1$  após irradiação, relacionando esse comportamento com interações superhiperfinas anisotrópicas e interações spin-órbita afetadas pelas distorções da rede.

A presença dos centros de defeitos  $E'_1$ ,  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( $^{73}Ge$ ),  $[E'_1 - GeO_4]^0$  foi constatada por Guzzo et al. (2017a) em amostras pulverizadas dos cristais MC e PA. Além disso, os autores identificaram a vacância  $[O_2^{3-}/Li]^0$  nos espectros S e S/Dt. Nos espectros obtidos neste trabalho, com amostras monocristalinas foi sugerida a presença do centro  $O_3^-$ , cujos valores de  $g_2$  e  $g_3$  coincidem com os valores do fator  $g$  atribuídos ao centro  $[O_2^{3-}/Li]^0$ , logo é necessário estudos adicionais para esclarecer a presença desse centro nas amostras estudadas.

#### 4.6 Análise conjunta: sinais TL e RPE

O forte aumento na sensibilidade termoluminescente (TL) em monocristais de quartzo, como resultado do efeito combinado da irradiação de alta dose  $\gamma$  e subsequentes tratamentos térmicos, foi usado para examinar as curvas TL monocromáticas com doses-teste de até 10 mGy. As impurezas presentes na estrutura cristalina são as responsáveis pelas armadilhas eletrônicas e centros de recombinação, base fundamental do processo luminescente. Portanto, com o intuito de relacionar o sinal TL com a presença de impurezas e a formação de centros de defeitos, foi feita uma caracterização da concentração de impurezas e dos defeitos pontuais mediante vários métodos espectroscópicos complementares. Como é apresentado nesta seção, a análise conjunta das medidas TL e das técnicas espectroscópicas, permite discutir a mudança na configuração dos defeitos pontuais induzidos pela radiação ionizante e tratamentos térmicos, avançando no entendimento do mecanismo TL no quartzo de alta sensibilidade.

#### 4.6.1 Condições necessárias para maior sensibilidade TL

A intensidade dos picos TL é agora examinada considerando a concentração de impurezas e a intensidade das principais bandas estudadas por espectroscopia UV-Vis e IV. Em todos os casos a intensidade TL corresponde à registrada com o conjunto de filtros de 411(51) nm com dose-teste de 10 mGy. Na literatura há um consenso de que o centro  $[AlO_4]^0$  atua como centro de recombinação dos picos TL do quartzo, e que, portanto, a sensibilização TL está associada com o  $Al^{3+}$ . Vários autores têm relacionado a luminescência do quartzo com o centro  $[AlO_4]^0$ . Entre eles, Martini et al. (1995) sugeriu que a emissão a 380 nm é resultado da recombinação nesse centro. Por sua vez, outros autores propuseram que o centro  $[AlO_4]^0$  é responsável pela emissão no azul a 470 nm (WODA et al., 2002; YANG; MCKEEVER, 1990). Além disso, sabe-se que o centro  $[AlO_4/Li]^0$  é o que dá origem ao defeito  $[AlO_4]^0$  após irradiação. Logo, é interessante analisar a sensibilidade TL com base nos centros associados ao Al.

A Tabela 25 compara a razão da concentração de impurezas Li/Al, os coeficientes de absorção associados aos centros  $[AlO_4]^0$ ,  $[AlO_4/H]^0$  com a intensidade TL do pico sensibilizado, assim como a concentração do Ge com a intensidade TL do primeiro pico lida nas amostras sensibilizadas.

Tabela 25- Concentração de impurezas (ppma), coeficientes de absorção ( $cm^{-1}$ ) e intensidades TL (u.a.) do primeiro pico e pico sensibilizado para os lotes MT, MC e PA.

Lote	Razão Li/Al	$\alpha_{470}$ $[AlO_4]^0$	$\alpha$ $[AlO_4/H]^0$ Cond. Z	Pico sensibilizado (ReS)	Primeiro pico (ReS)	Concentração Ge
MT	0,99	7,93	0,02	2803	4187	14,12
MC	1,02	8,58	0,02	3022	1695	9,61
PA	0,50	0,65	0,24	383	67	0,97

Fonte: O autor (2021).

Como visto anteriormente, a banda de absorção que ocorre em 470 nm é maior nos lotes MT e MC em comparação com PA, o que sugere que esses dois lotes têm uma maior concentração de centros precursores que dão origem ao centro  $[AlO_4]^0$ . Além disso, os lotes MT e MC apresentam a razão Li/Al próxima de 1, enquanto que a razão para o lote PA é de 1/2. Por outro lado, o lote PA apresenta o coeficiente de maior valor para a banda do centro  $[AlO_4/H]^0$ .

A estabilidade térmica do sinal RPE atribuído ao centro  $[AlO_4]^0$ , na região de 200-300 °C, permite deduzir que os sinais TL lidos nesse mesmo intervalo de temperaturas estão associados com a recombinação eletrônica no  $[AlO_4]^0$  (JANI; HALLIBURTON; KOHNKE, 1983; MCKEEVER; CHEN; HALLIBURTON, 1985). Guzzo et al. (2009) sugeriram uma relação entre a razão Li/Al, o coeficiente  $\alpha_{470}$  e a intensidade TL do pico a 260 °C em amostras sensibilizadas. Essa relação permitiu aos autores propor que somente os íons  $Al^{3+}$  compensados pelo  $Li^+$  são convertidos em centros  $[AlO_4]^0$  após irradiação, e que o pico TL observado após sensibilização está associado com os precursores do centro  $[AlO_4]^0$ , isto é, os centros  $[AlO_4/Li]^0$ , que por sua vez são representados pela razão Li/Al.

A relação entre a razão Li/Al, o coeficiente  $\alpha_{470}$  e a intensidade TL do pico sensibilizado do lote PA (Tabela 25) estão de acordo com o observado por Guzzo et al. (2006; 2009). Os autores concluíram que quando a razão entre as concentrações de Li e Al é inferior a 1, os centros de  $Al^{3+}$  são predominantemente compensados pelo  $H^+$ , gerando o centro  $[AlO_4/H]^0$ . Nesse caso, as amostras exibem menor intensidade do pico sensibilizado. Essa relação também foi relatada por Jani, Bossoli e Halliburton (1983) em quartzo sintético, concluindo que a intensidade de um pico TL a 280 °C era inferior em amostras com alta intensidade das bandas IV associadas a grupos OH. Desta maneira, nota-se que o lote de amostras, MT e MC, com a razão Li/Al mais próxima de 1, têm um maior coeficiente de absorção  $\alpha_{470}$  e maior intensidade do pico sensibilizado, enquanto uma menor intensidade da banda do centro  $[AlO_4/H]^0$ . Amostras como o PA, onde os íons  $Al^{3+}$  são principalmente compensados por  $H^+$ , há poucos centros  $[AlO_4/Li]^0$  e menor formação de  $[AlO_4]^0$  com a exposição à radiação, produzindo uma menor intensidade do pico sensibilizado.

No espectro óptico dos três lotes de amostras, mostrado na Figura 39, não foi observada alguma banda de absorção em torno dos 280 nm, a qual tem sido associada a centros relacionados com o Ge, como o  $[GeO_4/Li]^0$  (ANDERSON; FEIGL; SCHLESINGER, 1974). O que pode estar relacionado com a concentração de impurezas do Ge. É possível que essa banda não esteja sendo observada em amostras irradiadas, pois esses centros do Ge encontram-se saturados após irradiação com 30 kGy, como será visto mais na frente. Observando a concentração do Ge, na Tabela 25, nota-se que não apresenta uma relação direta com o pico sensibilizado, enquanto que mostra um comportamento similar que a intensidade TL do primeiro pico. Mckeever; Chen; Halliburton (1985) detectaram o centro  $[GeO_4]^-$  após irradiação, propondo esse centro como a armadilha responsável pelo pico a 110 °C. O sinal RPE deste centro, instável a temperatura ambiente, mostrou uma dependência

similar com o tempo de decaimento do primeiro pico TL, pelo qual foi associado por Vaccaro et al. (2017) como a armadilha de elétrons responsável por esse pico TL. Com base nisto, é provável que alta intensidade TL do primeiro pico nas amostras sensibilizadas do lote MT esteja relacionada com a concentração de Ge e, portanto, com o centro  $[GeO_4]^-$ .

#### 4.6.2 Ressensibilização e armadilhas profundas

Os resultados da Seção 4.4.3 e 4.4.4 mostraram que a sensibilização gera mudanças significativas no sinal TL de monocristais de quartzo com diferentes sensibilidades. Além da formação do pico sensibilizado, as principais mudanças podem ser resumidas da seguinte forma: (i) o primeiro pico apresenta uma forte sensibilização; (ii) o número de componentes para ajustá-lo é alterado, sendo necessário duas componentes para as amostras Z e diminuindo a uma única componente nas amostras ReS; (iii) ocorrem mudanças nos parâmetros cinéticos das armadilhas principalmente na temperatura dos picos e na energia do primeiro pico; (iv) são observadas modificações nas emissões monocromáticas das curvas TL: a emissão na faixa do violeta e azul aumenta em todo o intervalo de temperatura; (v) constata-se a possibilidade de zerar e restaurar o efeito da sensibilização; (vi) armadilhas eletrônicas profundas (*deep trap*) são preenchidas com portadores de carga.

Foi observado que o tratamento térmico realizado a 700 °C/3 h, remove o pico sensibilizado e restaura os picos TL comumente observados em amostras de quartzo lidas na condição *as-received*. A detecção desses picos nas amostras Z sugere que a exposição a grandes doses  $\gamma$ , na ordem de dezenas de kGy, não produz um dano permanente na estrutura cristalina do quartzo, como tem sido relatado no caso do LiF (OBRYK et al., 2014). Foi verificado nos três lotes, que o pico sensibilizado pode ser totalmente restaurado após a amostra ser novamente irradiada e tratada termicamente. Esse efeito de ressensibilização sugere que a estrutura dos defeitos pontuais, que atuam como armadilhas e centros de recombinação durante o processo TL do quartzo, é preservada após um segundo ciclo de irradiação de alta dose e aquecimento. Observação semelhante foi relatada por Ferreira de Souza et al. (2010) para amostras do lote MT, que foram progressivamente sensibilizadas e dessensibilizadas com doses variando de 15 a 50 kGy.

A constatação da transformação da condição Z para ReS (ou vice-versa, de ReS para Z), está possivelmente ligada com a neutralização (ou ativação) de um mecanismo de competição que envolve a mesma configuração de defeitos pontuais. Essa questão foi examinada anteriormente por Guzzo et al. (2017a). Relacionando as medições de TL e a

espectroscopia RPE, os autores propuseram defeitos pontuais que atuam como armadilhas ativas e centros de recombinação em amostras pulverizadas dos cristais MC e PA. De acordo com os autores, antes da sensibilização os precursores diamagnéticos dos centros  $[E'_1 - GeO_4]^0$  e  $[O_2^{3-}/Li]^0$ , que correspondem a armadilhas profundas não preenchidas, competem com os precursores dos centros  $[GeO_4/Li]^0$  e  $[AlO_4]^0$ . Os centros  $[E'_1 - GeO_4]^0$  e  $[O_2^{3-}/Li]^0$ , termicamente estáveis até 400 °C, são preenchidos com portadores de carga (buracos e elétrons, respectivamente), durante a irradiação com uma dose-teste, garantindo a não competição com os precursores dos centros  $[GeO_4/Li]^0$  e  $[AlO_4]^0$ . Esses dois últimos centros atuam, respectivamente, como armadilhas eletrônicas e centros de recombinação responsáveis pelos picos TL que ocorrem acima de 200 °C. A suposição da existência das armadilhas profundas baseou-se nos resultados preliminares de fototransferência em amostras sensibilizadas pela primeira vez, dos cristais MC e PA (FERREIRA DE SOUZA; GUZZO; KHOURY, 2014).

A respeito da presença de armadilhas profundas, as curvas TL lidas nas amostras ReS evidenciam uma grande população de portadores de carga em estados de aprisionamento profundos, sendo relacionada ao forte crescimento do sinal TL acima de 350 °C. Conforme mostrado na Tabela 15, esse crescimento é observado principalmente nos sinais TL registrados nas emissões violeta e azul. De acordo com a Tabela 17, o valor da temperatura estimada para essa última componente, encontra-se acima de 500 °C. Um aumento considerável da intensidade TL foi observado acima de 450 °C nas curvas TL de quartzo sintético registradas com um filtro óptico de janela espectral entre 320 - 480 nm, após uma irradiação de 266 Gy ( $\beta$ ) (KAYA-KELEŞ et al., 2019). Os autores observaram alta intensidade TL acima de 400 °C, em repetidos ciclos de medições TL sem exposição a uma dose-teste, sendo esse sinal atribuído à existência de uma armadilha profunda. De acordo com Polymeris et al. (2015), armadilhas profundas em materiais com um grande gap de energia são consequência de tratamentos térmicos a altas temperaturas, da ordem de 500-1200 °C, seguidos por uma alta dose de irradiação. Essas constatações reforçam a suposição de que o processo de sensibilização implementado neste trabalho está relacionado com o nível de preenchimento de carga das armadilhas profundas.

Essa possível relação entre a sensibilização da amostra e as armadilhas profundas, pode ser constatada nas tabelas 15 e 16, onde os lotes MT e MC apresentam a maior intensidade TL tanto do sinal acima de 350 °C como do pico sensibilizado quando comparados à baixa intensidade TL do lote de amostras PA. Possivelmente o pico TL que

ocorre acima dos 400 °C, apresenta as mesmas características de emissão que o primeiro pico e o pico sensibilizado. Dessa maneira, é provável que esse pico TL, atribuído a armadilhas profundas, também emita principalmente no violeta e no azul.

Assim como sugerido por Mckeever (1985), nossos resultados permitem sugerir que a sensibilização pode ser entendida mediante um modelo de armadilhas competidoras. Esse modelo propõe que tratamentos de irradiação e/ou aquecimento podem causar uma mudança na concentração e configuração dos centros competidores e centros de luminescência. Tais tratamentos aos quais é exposto o material, fazem com que as armadilhas profundas sejam preenchidas, eliminando sua competição com as armadilhas responsáveis pelos picos TL mais estáveis. Posteriores irradiações com pequenas doses-teste, preenchem as armadilhas do pico de interesse desconsiderando a influência das armadilhas mais profundas. Este mecanismo, faz com que aumente a luminescência, portanto, a sensibilidade do pico TL. Logo, a dessensibilização do material acontece quando as armadilhas competidoras profundas são desarmadilhadas, competindo com as armadilhas responsáveis pela luminescência.

#### 4.6.3 Centros de defeitos envolvidos no processo TL

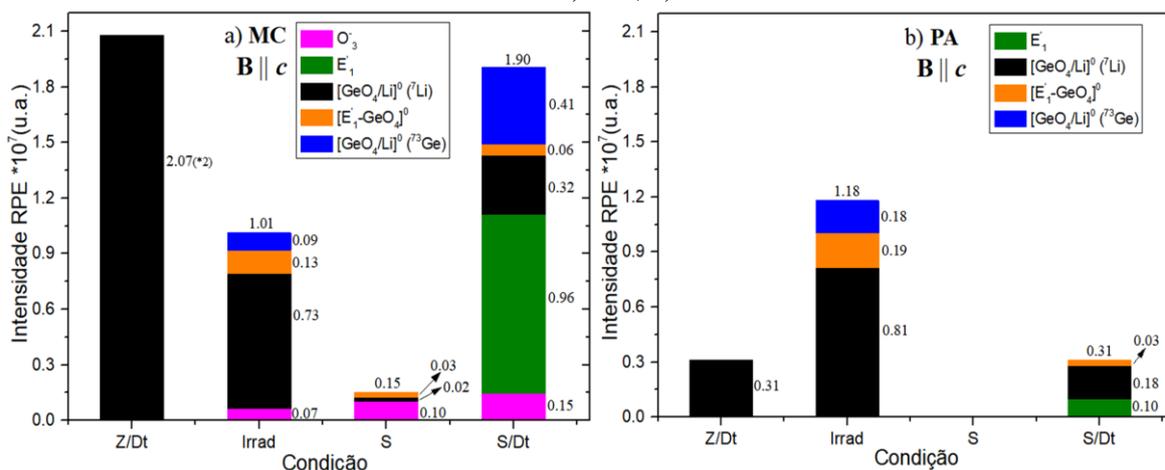
A Figura 52 sumariza mediante um diagrama de barras os valores das intensidades dos centros de defeitos identificados nos lotes de amostras MC e PA, na orientação  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , para as condições Z/Dt, Irrad, S, S/Dt. A altura de cada coluna corresponde à intensidade dos sinais RPE (componente  $g_2$ ) lidos em cada espectro, o que permite analisar a concentração dos defeitos para cada uma das etapas.

Em amostras Z, constata-se a formação dos centros  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( ${}^7Li$ ) com doses a partir de 100 Gy, evidenciando a dissociação dos centros  $[AlO_4/Li]^0$ , e a mobilidade dos íons  $Li^+$  para os centros  $[GeO_4]^0$ . Isso permite corroborar a presença desses centros na condição Z das amostras, junto com o centro  $[AlO_4/H]^0$ , como observado por vários trabalhos anteriores (GUZZO; IWASAKI F; IWASAKI H, 1997; HALLIBURTON et al., 1981; MIRANDA et al., 2012).

Tendo em conta as incertezas experimentais e que os valores correspondem a uma medida, observa-se que a intensidade do centro  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( ${}^7Li$ ), na condição Irrad, é similar para os dois lotes de amostras, sem importar a concentração desse centro na condição anterior (Z/Dt). Essa intensidade similar mostra uma saturação por dose do centro  $[GeO_4/Li]_c^0$  ( ${}^7Li$ ). Além disso, o centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$  aparece após irradiação com alta dose  $\gamma$ , o que está de

acordo com os resultados observados por Miranda et al. (2012) para quartzo leitoso. Os autores observaram que a intensidade do centro  $[GeO_4/Li]^0$  aumenta até 4 kGy ( $^{60}Co$ ), depois da qual diminui rapidamente. Ao mesmo tempo que esse centro vai desaparecendo, surge o centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$ , cuja intensidade satura após uma irradiação de ~20 kGy. Nota-se na Figura 52 que a formação dos centros  $[E'_1 - GeO_4]^0$  não está ligada à presença dos centros  $E'_1$ . Segundo Miranda et al. (2012) isso pode ser uma evidência que  $[E'_1 - GeO_4]^0$  e  $E'_1$  têm os mesmos precursores, os quais provavelmente consistem em defeitos diamagnéticos constituídos por dois elétrons aprisionados em uma vacância de O, representados pelos autores como  $[O_3Si]^0$ .

Figura 52- Intensidades dos defeitos identificados em quatro condições, na orientação  $B \parallel c$ , para os lotes: a) MC, b) PA.



Fonte: O autor (2021).

A intensidade total do centro  $[GeO_4/Li]^0 (^7Li)$  no lote MC (Z/Dt) deve ser multiplicada por um fator 2

Após a sensibilização, no lote de amostras MC, estão presentes os centros  $[E'_1 - GeO_4]^0$  e  $O_3^-$  juntamente com  $[GeO_4/Li]^0$ . Os tratamentos térmicos que completam a sensibilização produzem uma redução considerável na intensidade de todas as linhas de ressonância, pois promove a difusão de íons alcalinos, além disso são as vacâncias de Si as que mostram a maior intensidade e melhor resolução entre todos os sinais do espectro. Dessa maneira, é possível ver que a sensibilização: (i) preserva as vacâncias de Si; (ii) garante a existência dos centros de elétrons (fator  $g < 2,004$ ), presentes ainda sem dose-teste. A estabilidade e presença desses centros sugere que possivelmente atuam como níveis localizados capazes de aprisionar portadores de carga durante a excitação com dose-teste.

Na amostra S/Dt nota-se uma diversidade de defeitos maior comparado com a condição Z/Dt, pelo qual a sensibilização cria diferentes estados de energia, resultando numa

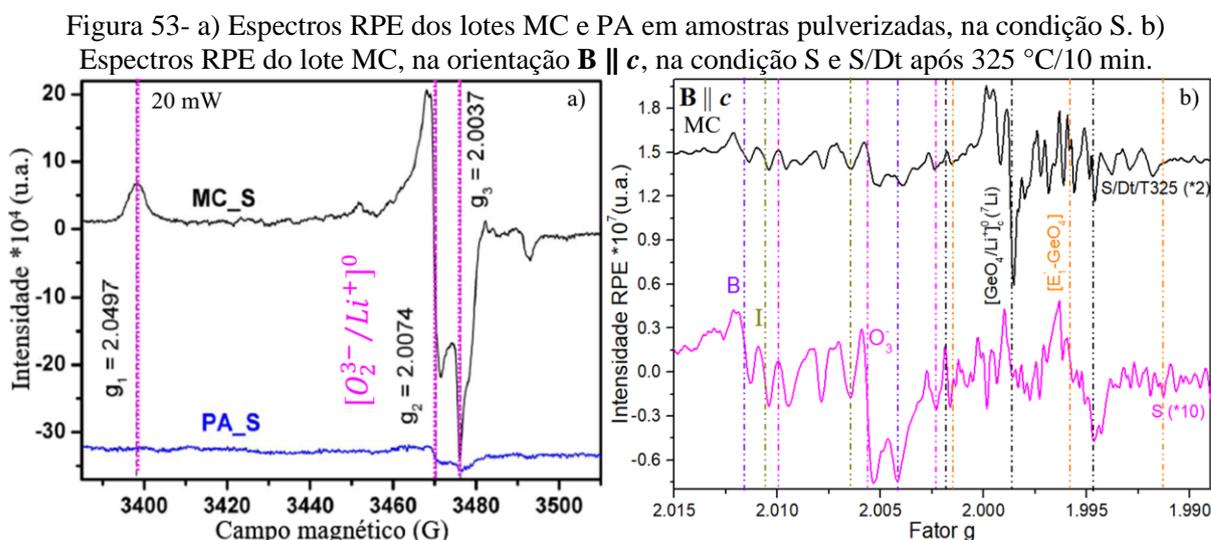
maior possibilidade de aprisionamento e recombinação. Além, observa-se o surgimento do centro  $E'_1$  com maior intensidade no lote MC do que no PA, sugerindo que atua como armadilha do pico sensibilizado. A amostra S/Dt exibe a presença dos três centros  $E'_1$ ,  $[GeO_4/Li]^0$ ,  $[E'_1 - GeO_4]^0$ , devido à proximidade e interferência das linhas destes centros no espectro RPE, isto é, a proximidade nas energias necessárias para produzir as transições de spin, pode ser sugerido que esses três centros são espacialmente correlacionados e, portanto, que os centros  $[GeO_4/Li]^0$  e  $[E'_1 - GeO_4]^0$  compartilham os mesmos íons  $Ge^{4+}$ . Cabe ressaltar, que o centro  $[GeO_4/Li]^0$  ( $^{73}Ge$ ) tem um papel similar que o centro  $[GeO_4/Li]^0$  ( $^7Li$ ), isto é, são armadilhas de elétrons durante o processo termoluminescente.

A Figura 52 permite observar que o centro  $E'_1$  foi originado pela irradiação com dose-teste na amostra sensibilizada. Jani; Bossoli; Halliburton (1983) demonstraram que a presença de íons alcalinos na estrutura do quartzo é fundamental para a produção dos centros  $E'_1$ . Os autores propuseram que o centro  $E'_1$  é formado a partir do aprisionamento de elétrons liberados dos centros  $[AlO_4]^0$ . Usami et al. (2009) observaram o crescimento dos centros  $E'_1$ , gerados mediante aquecimento a 300 °C/15 min, se a amostra for previamente irradiada à temperatura ambiente. Enquanto que na mesma temperatura os centros  $[AlO_4]^0$  são extinguidos. De acordo com os autores, amostras com menor concentração de íons alcalinos têm baixa eficiência de formação do centro  $[AlO_4]^0$  e tendem a gerar uma pequena intensidade do centro  $E'_1$ . Segundo isso e observando os nossos resultados, nota-se que o lote PA, em comparação com o lote de amostras MC, é caracterizado por ter uma menor quantidade de Li, uma menor intensidade da banda de absorção no UV-Vis (470 nm), assim como por uma menor intensidade do centro  $E'_1$ , pelo qual verifica-se nas nossas amostras a relação entre os centros  $[AlO_4]^0$  e  $E'_1$ . Essa estreita associação entre os centros  $E'_1$  e  $[AlO_4]^0$  fundamenta a ideia do defeito  $[AlO_4]^0$  atuar como centro de recombinação. A relação entre a intensidade TL do pico sensibilizado com a razão Li/Al e a banda de absorção a 470 nm, assim como a identificação do centro  $[AlO_4]^0$  no espectro RPE a baixa temperatura na condição Irrad, também confirmam esse papel do  $[AlO_4]^0$ . Desta maneira, o processo de sensibilização implementado no presente estudo, garante a coexistência dos centros  $E'_1$  (armadilhas de elétrons) e dos centros  $[AlO_4]^0$  (centros de recombinação), na estrutura do quartzo após irradiação com uma dose-teste. Pode-se sugerir a coexistência dos centros  $[GeO_4/Li]^0$  com o  $[AlO_4]^0$ , nas amostras Z/Dt.

Observa-se que a intensidade dos sinais relacionados ao centro  $[GeO_4/Li]^0$  é menor, em ambos lotes de amostras, na condição S/Dt em comparação com Z/Dt. Segundo Guzzo et

al. (2017a) esse comportamento se deve a que alguns íons  $\text{Li}^+$  são capturados pelas vacâncias de silício para criar os centros  $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$  durante a sensibilização. A Figura 53(a) mostra os espectros RPE das amostras pulverizadas dos lotes MC e PA, na condição S, nos quais os autores identificam os sinais atribuídos ao centro  $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$ , onde claramente é observado o sinal  $g_1 = 2,0497$ . Os autores sugerem que embora o precursor do centro  $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$  seja desconhecido, pode-se supor que na condição *as-grown* (natural) do quartzo ocorram vacâncias de Si preenchidas com cargas positivas. Portanto, eles propõem que a criação de centros  $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$  é resultante da migração dos íons  $\text{Li}^+$  desde os centros  $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$  e  $[\text{Li} - \text{OH}]$  para as vacâncias de Si.

Nos espectros obtidos não foi observado o centro  $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$ , especificamente o sinal do fator  $g_1$  não é visível em nenhuma das condições das amostras nem com os diferentes valores da potência que foram usados, pelo qual não se tem certeza da presença desse defeito. A vacância de Si que foi identificada nos nossos espectros dos lotes MC e PA corresponde ao centro  $\text{O}_3^-$ . Embora é importante ressaltar que os fatores  $g_2$  e  $g_3$  dos centros  $\text{O}_3^-$  (2,0177, 2,0076, 2,0029) e  $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$  (2,0495, 2,0076, 20024) são muito próximos. Bershov, Marfunin, Speranskii (1978 apud NILGES; PAN; MASHKOVITSEV, 2008) cita o centro de defeito  $[\text{O}_2^{3-}/\text{M}]^0$ , observado por na banda X a 77 K, cujos fatores  $g$  são (2,0294, 2,0079, 2,0027). Por outro lado, em amostras coletadas desde depósitos de urânio, Cerin; Götze; Pan (2017) identificaram na banda X o fator  $g_1=2,049$  atribuindo-o ao centro  $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$ , junto a esse centro os autores observaram o centro  $\text{O}_3^-$  com fator  $g_1=2,017$ . Portanto, não se descarta a possibilidade de observar a presença do centro  $[\text{O}_2^{3-}/\text{Li}]^0$  nos espectros das amostras MC e PA.



Fonte: a) Adaptado de Guzzo et al. (2017a). b) O autor (2021).

Na Figura 53(b) apresenta-se o espectro do lote MC na condição S/Dt, lido na orientação  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , após tratamento térmico de 325 °C/10 minutos. Ao comparar com o espectro na condição S, nota-se que os defeitos mais afetados pelo tratamento térmico são as vacâncias de Si (B, I,  $O_3^-$ ), cujas intensidades diminuem consideravelmente. Relacionando o apagamento dos sinais do centro  $O_3^-$  após uma temperatura de 325 °C com a leitura TL, pode-se sugerir que essa vacância de Si atua como armadilha profunda. Essa relação pode ser explicada com base no mecanismo de competição entre centros precursores de armadilhas ativas e o precursor das armadilhas profundas proposto por Guzzo et al. (2017a), no qual o pico sensibilizado surge quando as armadilhas profundas são preenchidas com a dose-teste. Possivelmente a baixa intensidade do pico sensibilizado no lote PA se deve à baixa intensidade observada do centro  $O_3^-$ .

Relacionando os picos TL com os centros de defeitos, temos que nas amostras S, foi verificado que o pico sensibilizado (260 °C) é composto por duas componentes TL que podem ser associadas a duas armadilhas eletrônicas. Dessa maneira, correlacionando a intensidade TL das componentes (c3 e c4) com os centros de defeitos, é possível sugerir que as armadilhas responsáveis por esse pico TL são  $[GeO_4/Li]^0$  e  $E_1'$ . A deconvolução das curvas TL mostrou que a componente C5, que corresponde ao pico TL a ~330 °C, apresenta algumas diferenças na energia de ativação entre as amostras Z e ReS e, portanto, podem estar associadas a diferentes armadilhas eletrônicas. Olhando para os centros de defeitos e a suas intensidades pode-se sugerir que a armadilha eletrônica responsável pelo pico TL a 335 °C, nas amostras sensibilizadas, está relacionada com o centro  $[E_1' - GeO_4]^0$ . Para as amostras Z, é sugerido que a armadilha responsável pelo largo sinal TL a 330 °C esteja relacionada com o centro  $[GeO_4/Li]^0$ . Este resultado está de acordo com o relatado por Vaccaro et al. (2019) quem após exposição à luz UV observa uma diminuição da intensidade TL do pico a 340 °C (taxa de aquecimento: 5 °C/s), assim como do sinal RPE do centro  $[GeO_4/Li]^0$ .

Itoh, D. Stoneham e A.M. Stoneham (2002) propuseram um modelo, baseado em pares de defeitos, envolvendo processos iônicos entre centros de defeitos relacionados a íons substitucionais  $Al^{3+}$  e íons desconhecidos ( $X^{4+}$ ), compensados por íons monovalentes intersticiais ( $M^+$ ). Esse modelo propõe uma sequência de reações que governam a origem das emissões luminescentes responsáveis pelos picos TL a 110 e 325 °C. Uma extensão para esse mecanismo de par de defeitos foi proposta por Williams e Spooner (2018) para explicar a origem da emissão dos picos a 160 e 220 °C em associação com a emissão do pico a 110 °C.

Os autores sugeriram vários níveis de energia estreitamente espaçados, os pares  $[XO_4/M]^0$  e  $[AlO_4]^0$ , cada um dos quais dá origem a uma banda de emissão TL diferente. Cada banda foi atribuída à liberação térmica de elétrons desde um nível específico do centro  $[XO_4/M]^0$ , seguida pela recombinação radiativa com buracos em um determinado nível dentro do centro  $[AlO_4]^0$ .

O mecanismo de par de defeitos explicado por Itoh, D. Stoneham e A.M. Stoneham (2002) e Williams e Spooner (2018) pode ser assumido como um caso particular dos modelos que se fundamentam em transições localizadas, envolvendo diferentes níveis de armadilhas e centros de recombinação, nos quais as transições eletrônicas não ocorrem por meio das bandas de condução e valência (KITIS; PAGONIS, 2018; PAGONIS et al., 2017). Pagonis et al. (2010) mostraram que o modelo de transições localizadas pode descrever processos de luminescência de quartzo até uma escala de tempo de segundos, na qual comumente acontecem as medições TL. Guzzo et al. (2017a) propuseram a identificação dos íons  $X^{4+}$  e  $M^+$  como  $Ge^{4+}$  e  $Li^+$ , respectivamente. Os autores sugeriram a correlação espacial entre os centros  $[GeO_4/Li]^0$  e  $[AlO_4]^0$ , indicando uma sequência de reações envolvendo recombinação elétron-buraco e mostrando o papel proeminente desempenhado pela migração dos íons intersticiais de  $Li^+$  em diferentes pares de defeitos. Portanto, as transições localizadas envolvendo diferentes níveis de energia nos defeitos como o  $[AlO_4]^0$  se mostra como o mais provável mecanismo para explicar as mudanças observadas nos sinais TL induzidas pelo processo de sensibilização.

## 5 CONCLUSÃO

Medidas conjuntas de termoluminescência (TL) e análises espectroscópicas de UV-Vis, IV e RPE, em monocristais de quartzo natural de três procedências, permitiram identificar vários centros de defeitos, os quais apresentam alta sensibilidade TL com doses até de 1 mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ).

A partir dos resultados obtidos foi confirmado que para amostras com razão Li/Al próxima de 1, os centros de  $\text{Al}^{3+}$  são predominantemente compensados pelo  $\text{Li}^+$  e apresentaram, após irradiação, maior coeficiente de absorção em 470 nm associado ao centro  $[\text{AlO}_4]^0$ , e por conseguinte, maior intensidade TL em toda a faixa de temperatura. Essa relação direta confirmou que o  $[\text{AlO}_4]^0$  atua como principal centro de recombinação dos picos em toda a curva TL. A migração dos íons  $\text{Li}^+$  desde os centros  $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$  foi constatada pela redução da banda atribuída ao centro  $[\text{Li} - \text{OH}]$ , assim como pela formação do  $[\text{AlO}_4]^0$ , em amostras irradiadas. Os resultados da concentração de impurezas, em associação com as técnicas espectroscópicas, mostraram que os principais centros relacionados às impurezas são os de Al, Ge e Li. Ainda quando o B gera uma banda bem definida nos espectros IV ( $[\text{BO}_4/\text{H}]^0$ ) não foi observado nenhum sinal RPE associado a ele, pelo qual não está envolvido no processo TL.

O tratamento térmico de zeramento (700 °C/3 h) eliminou o efeito da sensibilização, assim como restaurou os picos TL característicos do quartzo a 330 e 380 °C. As deconvoluções das curvas TL obtidas na condição Z, constataram que os parâmetros cinéticos das componentes TL são semelhantes entre os três cristais. O surgimento do centro  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$  nas amostras Z após dose-teste, permitiu associá-lo como a armadilha de elétrons responsável pelo largo sinal TL dos picos a 330 e 380 °C.

O zeramento seguido do processo de sensibilização (30 kGy; 400 °C) restaurou o pico a ~260 °C, correspondente ao pico sensibilizado. Após sensibilização as curvas TL também mostraram um aumento significativo na intensidade TL dos picos a 90 e 330 °C, indicando que ocorre sensibilização em todo o sinal TL, isto é, ocorre sensibilização do primeiro pico TL (~ 90 °C). Além do surgimento do pico sensibilizado e do aumento na intensidade TL, o processo de sensibilização causou várias mudanças como são: variação na temperatura dos picos, possíveis mudanças nas energias de ativação das componentes TL, assim como o aumento da intensidade TL do UV para as janelas espectrais do violeta e azul. Os espectros

RPE mostraram que a sensibilização cria um conjunto de centros de defeitos não observados na condição zerada. Provavelmente, esses efeitos estão associados a mudanças nas configurações dos centros de defeitos, devidas à irradiação com alta dose  $\gamma$ .

Os resultados da espectroscopia RPE mostraram que o processo de sensibilização garante a coexistência das armadilhas e dos centros de recombinação após irradiação com dose-teste. A dose-teste nas amostras sensibilizadas aumenta a intensidade dos sinais atribuídos ao centro  $[GeO_4/Li]^0$ , além de criar centros  $E'_1$ , pelo qual esses dois centros participam do processo de emissão TL. As intensidades TL e os centros de defeitos observados em amostras sensibilizadas e irradiadas com dose-teste, sugeriram que as armadilhas responsáveis pelo pico sensibilizado correspondem aos centros  $[GeO_4/Li]^0$  e  $E'_1$ , enquanto que o pico TL a 335 °C é associado ao centro  $[E'_1 - GeO_4]^0$ . A recombinação elétron-buraco de toda a curva TL ocorre em níveis energéticos do centro  $[AlO_4]^0$ , o que dá origem à emissão TL na região espectral principalmente do violeta e azul.

O considerável aumento do sinal TL acima de 350 °C, observado somente após sensibilização, é associado às armadilhas profundas indicando que estas são preenchidas durante a irradiação de alta dose. Essa observação corrobora que ao serem preenchidas, as armadilhas profundas não atuam como centros competidores das armadilhas responsáveis pelos picos TL observados até 400 °C, durante a irradiação com dose-teste. Aquecimentos até 325 °C afetam os centros de vacâncias de Si, chamados  $O_3^-$ , o que sugere que esse centro atua como armadilha profunda.

Diante do exposto, sugere-se que a constatação do zeramento e ressensibilização pode ser explicada por um mecanismo de competição que envolve os mesmos defeitos pontuais. O processo TL e as mudanças observadas nas curvas TL obtidas em diferentes faixas espectrais, podem ser explicados por meio de transições localizadas ao longo de diferentes níveis energéticos envolvendo os pares de defeitos  $[GeO_4/Li]^0$  e  $[AlO_4]^0$ , que atuam como armadilhas e centros recombinação durante a estimulação térmica.

Pode-se sugerir para futuros trabalhos a análise dos parâmetros cinéticos das componentes TL empregando outros métodos de análise, assim como a obtenção das curvas TL com outras fontes de radiação. Estudo conjunto de TL e RPE com diferentes tratamentos térmicos e doses-teste. Caracterização individual por espectroscopia RPE dos centros de defeitos aqui sugeridos, junto com o estudo da dependência angular e simulações dos espectros.

## REFERÊNCIAS

- A.J.J. BOS; PITERS, T. M.; ROS, J. M. G.; DELGADO, A. **An Intercomparison of Glow Curve Analysis Computer Programs: II. Measured Glow Curves.** Radiation Protection Dosimetry, v. 51, n. 4, p. 257–264, 1994.
- ABYZOV, A. S. et al. **Glass.** 1st. ed. Berlin: De Gruyter, 2014. E-book.
- AINES, R. D.; ROSSMAN, G. R. **Water in Minerals? a Peak in the Infrared.** Journal of Geophysical Research, v. 89, n. B6, p. 4059–4071, 1984.
- ALESSI, A.; AGNELLO, S.; BUSCARINO, G.; PAN, Y.; MASHKOVTSSEV, R. I. **EPR on Radiation-Induced Defects in SiO<sub>2</sub>.** In: LUND A., S. M. (org.). Applications of EPR in Radiation Research. New York: Springer International Publishing, 2014. v. 1, p. 255–295. E-book.
- ANDERSON, J. H.; FEIGL, F. J.; SCHLESINGER, M. **The effects of heating on color centers in germanium-doped quartz.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 35, n. 10, p. 1425–1428, 1974.
- ANDERSON, J. H.; WEIL, J. A. **Paramagnetic resonance of color centers in germanium-doped quartz.** The Journal of Chemical Physics, v. 31, n. 2, p. 427–434, 1959.
- ASFORA, V. K.; GUZZO, P. L.; PESSIS, A.-M.; BARROS, V. S. M.; WATANABE, S.; KHOURY, H. J. **Characterization of the burning conditions of archaeological pebbles using the thermal sensitization of the 110 °C TL peak of quartz.** Radiation Measurements, v. 71, p. 485–489, 2014.
- AZZONI, C. B.; MEINARDI, F.; PALEARI, A. **Trapped-hole centers in neutron-irradiated synthetic quartz.** Physical Review B, v. 49, n. 13, p. 9182–9185, 1994.
- BAHADUR, H. **Infrared characterization of natural and cultured quartz: The effect of electrodiffusion and irradiation.** Journal of Applied Physics, v. 66, n. 10, p. 4973–4982, 1989.
- BAHADUR, H. **Hydroxyl defects and electrodiffusion (sweeping) in natural quartz crystals.** Journal of Applied Physics, v. 73, n. 11, p. 7790–7797, 1993.
- BAILEY, R. M. **Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz.** Radiation Measurements, v. 33, n. 1, p. 17–45, 2001.
- BAILIFF, I. K. **The pre-dose technique.** Radiation Measurements, v. 23, n. 2–3, p. 471–479, 1994.
- BAILIFF, I. K.; BØTTER-JENSEN, L.; CORRECHER, V.; DELGADO, A.; GÖKSU, H. Y.; JUNGNER, H.; PETROV, S. A. **Absorbed dose evaluations in retrospective dosimetry: Methodological developments using quartz.** Radiation Measurements, v. 32, n. 5, p. 609–

613, 2000.

BALIAN, H. G.; EDDY, N. W. **Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks.** *Nuclear Instruments and Methods*, v. 145, n. 2, p. 389–395, 1977.

BANERJEE, D.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A. S. **Retrospective Dosimetry: Preliminary Use of the Single Aliquot Regeneration (SAR) Protocol for the Measurement of Quartz Dose in Young House Bricks.** *Radiation Protection Dosimetry*, v. 84, n. 1, p. 421–426, 1999.

BENNY, P. G.; BHATT, B. C. **Sensitization of 220 °C TL peak in quartz separated from sand.** *Radiation Measurements*, v. 27, n. 1, p. 67–69, 1997.

BENNY, P.; BHATT, B. **High-level gamma dosimetry using phototransferred thermoluminescence in quartz.** *Applied Radiation and Isotopes*, v. 56, n. 6, p. 891–894, 2002.

BENZID, K.; TIMAR-GABOR, A. **Phenomenological model of aluminium-hole ( $[AlO_4/h^+]^0$ ) defect formation in sedimentary quartz upon room temperature irradiation: electron spin resonance (ESR) study.** *Radiation Measurements*, v. 130, p. 106187, 2020.

BENZID, K.; TIMAR-GABOR, A. **On the dose dependence prior and after stimulation with visible light of E' and Al-hole centres in sedimentary quartz: Correlation and mechanisms.** *Radiation Measurements*, v. 141, p. 106522, 2021.

BEURLIN, H.; MÜLLER, A.; SILVA, D.; DA SILVA, M. R. R. **Petrogenetic significance of LA-ICP-MS trace-element data on quartz from the Borborema Pegmatite Province, northeast Brazil.** *Mineralogical Magazine*, v. 75, n. 5, p. 2703–2719, 2011.

BOS, A.; PITERS, T.; ROS, J. M. G.; DELGADO, A. **An intercomparison of glow curve analysis computer programs: I. Synthetic glow curves.** *Radiation Protection Dosimetry*, v. 47, n. 1–4, p. 473–477, 1993.

BOS, A. J. J. **Theory of thermoluminescence.** *Radiation Measurements*, v. 41, p. S45–S56, 2006.

BOS, A. **Thermoluminescence as a Research Tool to Investigate Luminescence Mechanisms.** *Materials*, v. 10, n. 12, p. 1357, 2017.

BOSSOLI, R. B.; JANI, M. G.; HALLIBURTON, L. E. **Radiation-induced E'' centers in crystalline SiO<sub>2</sub>.** *Solid State Communications*, v. 44, n. 2, p. 213–217, 1982.

BOTIS, S.; NOKHRIN, S. M.; PAN, Y.; XU, Y.; BONLI, T.; SOPUCK, V. **Natural Radiation-Induced Damage In Quartz. I. Correlations Between Cathodoluminescence Colors And Paramagnetic Defects.** *The Canadian Mineralogist*, v. 43, n. 5, p. 1565–1580, 2005.

BOTIS, S.; PAN, Y.; BONLI, T.; XU, Y.; ZHANG, A.; NOKHRIN, S.; SOPUCK, V. **Natural radiation-induced damage in quartz. II. Distribution and implications for**

**uranium mineralization in the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada.** *Canadian Mineralogist*, v. 44, n. 6, p. 1387–1402, 2006.

BOTIS, S. M.; PAN, Y.; NOKHRIN, S.; NILGES, M. J. **Natural radiation-induced damage in quartz. III. A new ozonide radical in drusy quartz from the Athabasca Basin, Saskatchewan.** *Canadian Mineralogist*, v. 46, n. 1, p. 125–138, 2008.

BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A. S. **Developments in Optically Stimulated Luminescence Techniques for Dating and Retrospective Dosimetry.** *Radiation Protection Dosimetry*, v. 84, n. 1, p. 307–315, 1999.

BROWN, R. N.; KAHAN, A. **Optical absorption of irradiated quartz in the near i.r.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 36, n. 5, p. 467–476, 1975.

BRUSTOLON, M.; GIAMELLO, E. **Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit.** Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. *E-book*.

BULL, R. K.; MCKEEVER, S. W. S.; CHEN, R.; MATHUR, V. K.; RHODES, J. F.; BROWN, M. D. **Thermoluminescence kinetics for multipeak glow curves produced by the release of electrons and holes.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 19, n. 7, p. 1321–1334, 1986.

CALAS, G. **Chapter 12. Electron Paramagnetic Resonance.** *In: HAWTHORNE, F. C. (org.). Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology.* Berlin, Boston: De Gruyter, 1988. v. 18, p. 513–572. *E-book*.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering.** 9. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

CARRINGTON, ALAN; MCLACHLAN, A. D. **Introduction to magnetic resonance: with applications to chemistry and chemical physics.** NY-Evanston, 1967.

CARVALHO JR, Á. B. de; GUZZO, P. L.; SULLASI, H. L.; KHOURY, H. J. **Effect of particle size in the TL response of natural quartz sensitized by high dose of gamma radiation and heat-treatments.** *Materials Research*, v. 13, n. 2, p. 265–271, 2010.

CARVALHO JÚNIOR, Á. B. de. **Preparação e Caracterização de Quartzo Particulado e Discos Quartzo-Teflon para Dosimetria Termoluminescente das Radiações Ionizantes.** 2010. Universidade Federal De Pernambuco, 2010.

CARVALHO JUNIOR, Á. B. de; BARROS, T. F.; GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J. **Manufacturing polycrystalline pellets of natural quartz for applications in thermoluminescence dosimetry.** *Materials Research*, v. 15, n. 4, p. 536–543, 2012.

CERIN, D.; GÖTZE, J.; PAN, Y. **Radiation-Induced Damage In Quartz At the Arrow Uranium Deposit, Southwestern Athabasca Basin, Saskatchewan.** *The Canadian Mineralogist*, v. 55, n. 3, p. 457–472, 2017.

CHAKRABORTY, D.; LEHMANN, G. **Distribution of OH in synthetic and natural quartz crystals.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 17, n. 3, p. 305–311, 1976.

CHARALAMBOUS, S.; HASAN, F. **Regenerated thermoluminescence**. *Physics Letters A*, v. 95, n. 5, p. 259–262, 1983.

CHARLES P. JR. POOLE, H. A. F. **Handbook of Electron Spin Resonance. Data Sources, Computer Technology, Relaxation, and ENDOR**. 1. ed. New York: American Institute of Physics, 1994.

CHAWLA, S.; GUNDU RAO, T. K.; SINGHVI, A. K. **Quartz thermoluminescence: dose and dose-rate effects and their implications**. *Radiation Measurements*, v. 29, n. 1, p. 53–63, 1998.

CHEN, R.; KRISTIANPOLLER, N.; DAVIDSON, Z.; VISOCEKAS, R. **Mixed first and second order kinetics in thermally stimulated processes**. *Journal of Luminescence*, v. 23, n. 3–4, p. 293–303, 1981.

CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. **Theory of thermoluminescence and related phenomena**. 1. ed. New Jersey: World Scientific, 1997.

CHEN, R.; LEUNG, P. L. **Processes of sensitization of thermoluminescence in insulators**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 31, n. 19, p. 2628–2635, 1998.

CHEN, R.; PAGONIS, V. **Thermally and Optically Stimulated Luminescence**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. *E-book*.

CHEN, R.; PAGONIS, V. **Advances in Physics and Applications of Optically and Thermally Stimulated Luminescence**. 1. ed. London: World Scientific, 2019. *E-book*.

CHIESA, M.; GIAMELLO, E. **Electron Paramagnetic Resonance of Charge Carriers in Solids**. In: WILEY (org.). *Electron Paramagnetic Resonance. A practitioner's toolkit*. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., p. 489–517, 2009.

CLARIDGE, R. F. C.; KRYLIOUK, O. M.; WEIL, J. A.; WILLIAMS, J. A. S. **Paramagnetic Ge–Li centres in alpha quartz revisited: The  $[(\text{GeO}_4/\text{Li})^0]_{\text{D}}$  centre**. *Canadian Journal of Physics*, v. 86, n. 11, p. 1303–1311, 2008.

CRIVELLI, B.; MARTINI, M.; MEINARDI, F.; PALEARI, A.; SPINOLO, G. **Photoinduced conversion of optically active defects in germanium-doped silica**. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 54, n. 23, p. 16637–16640, 1996.

DAVID, M.; SUNTA, C. M.; BAPAT, V. N.; GANGULY, A. K. **Thermoluminescence of quartz - Part III : sensitization by pre-gamma exposure**. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, v. 16, n. 2, p. 423–427, 1978.

DELGADO, A.; M. G MEZ ROS, J. **Computerised Glow Curve Analysis: A Tool for Routine Thermoluminescence Dosimetry**. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 96, n. 1, p. 127–132, 2001.

DOREMUS, R. H.; SHACKELFORD, J. F. **Ceramic and Glass Materials**. Boston, MA: Springer US, 2008. *E-book*.

EATON, G. R.; EATON, S. S.; BARR, D. P.; WEBER, R. T. **Quantitative EPR**. Denver:

Springer-Verlag/Wien, 2010.

EL-KINAWY, M.; EL-NASHAR, H. F.; EL-FARAMAWY, N. **New handling of thermoluminescence glow curve deconvolution expressions for different kinetic orders based on OTOR model.** Journal of Physics: Conference Series, v. 1253, p. 012012, 2019.

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

FEIGL, F. J.; ANDERSON, J. H. **Defects in crystalline quartz: Electron paramagnetic resonance of E' vacancy centers associated with germanium impurities.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 31, n. 4, p. 575–596, 1970.

FEIGL, F. J.; FOWLER, W. B.; YIP, K. L. **Oxygen vacancy model for the E<sub>1</sub>' center in SiO<sub>2</sub>.** Solid State Communications, v. 14, n. 3, p. 225–229, 1974.

FENG, P.; WANG, Y.; RONG, X.; SU, J.-H.; JU, C.; DU, J. **Characterization of the electronic structure of defect in quartz by pulsed EPR spectroscopy.** Physics Letters A, v. 376, n. 32, p. 2195–2199, 2012.

FERREIRA DE SOUZA, L. B.; GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J. **Correlating the TL response of  $\gamma$ -irradiated natural quartz to aluminum and hydroxyl point defects.** Journal of Luminescence, v. 130, n. 8, p. 1551–1556, 2010.

FERREIRA DE SOUZA, L. B.; GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J. **OSL and photo-transferred TL of quartz single crystals sensitized by high-dose of gamma-radiation and moderate heat-treatments.** Applied Radiation and Isotopes, v. 94, p. 93–100, 2014.

FLEMING, S. J. **The pre-dose technique: a new thermoluminescent dating method.** Archaeometry, v. 15, n. 1, p. 13–30, 1973.

FRANKLIN, A. D.; HORNYAK, W. F.; DICKERSON, W. **TL estimation of paleodose of dune-sand quartz.** Quaternary Science Reviews, v. 11, n. 1–2, p. 75–78, 1992.

FRIEBELE, E. J.; GRISCOM, D. L.; STAPELBROEK, M.; WEEKS, R. A. **Fundamental defect centers in glass: The peroxy radical in irradiated, high-purity, fused silica.** Physical Review Letters, v. 42, n. 20, p. 1346–1349, 1979.

FRIGO, C.; STALDER, R.; HAUZENBERGER, C. A. **OH defects in quartz in granitic systems doped with spodumene, tourmaline and/or apatite: experimental investigations at 5–20 kbar.** Physics and Chemistry of Minerals, v. 43, n. 10, p. 717–729, 2016.

GOLDFARB, D.; STOLL, S. **EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods.** Newark, DE: Wiley-VCH, 2018. *E-book*.

GÖTZE, J. **Chemistry, textures and physical properties of quartz – geological interpretation and technical application.** Mineralogical Magazine, v. 73, n. 4, p. 645–671, 2009.

- GÖTZE, J.; MÖCKEL, R. **Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. (Springer Geology). *E-book*.
- GÖTZE, J.; PLÖTZE, M.; HABERMANN, D. **Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz-A review**. *Mineralogy and Petrology*, v. 71, n. 3–4, p. 225–250, 2001.
- GRIFFITHS, J. H. E.; OWEN, J.; WARD, I. M. **Paramagnetic Resonance in Neutron-Irradiated Diamond and Smoky Quartz**. *Nature*, v. 173, n. 4401, p. 439–440, 1954.
- GUZZO, P. L. **Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados ao Al e OH no quartzo natural**. 1992. Universidade Estadual de Campinas, *Dissertação*, 1992.
- GUZZO, P. L.; IWASAKI, F.; IWASAKI, H. **Al-related centers in relation to  $\gamma$ -irradiation**. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 24, n. 4, p. 254–263, 1997.
- GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J.; SOUZA, C. P.; SOUZA, A. M.; SCHWARTZ, M. O. E.; AZEVEDO, W. M. **Defect analysis in natural quartz from Brazilian sites for ionising radiation dosimetry**. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 119, n. 1–4, p. 168–171, 2006.
- GUZZO, P. L. **Quartzo**. In: Rochas & Minerais Industriais. Usos E Especificações. 2a Edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 681–721, 2008.
- GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J.; MIRANDA, M. R.; BARRETO, S. B.; SHINOHARA, A. H. **Point defects and pre-dose requirements for sensitization of the 300 °C TL peak in natural quartz**. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 36, n. 2, p. 75–85, 2009.
- GUZZO, P. L.; SOUZA, L. B. F.; KHOURY, H. J. **Kinetic analysis of the 300 °C TL peak in Solonópole natural quartz sensitized by heat and gamma radiation**. *Radiation Measurements*, v. 46, n. 12, p. 1421–1425, 2011.
- GUZZO, P. L.; FERREIRA DE SOUZA, L. B.; BARROS, V. S. M.; KHOURY, H. J. **Spectroscopic account of the point defects related to the sensitization of TL peaks beyond 220 °C in natural quartz**. *Journal of Luminescence*, v. 188, n. March, p. 118–128, 2017a.
- GUZZO, P. L.; BARRETO, S. B.; MIRANDA, M. R.; GONZAGA, R. S. G.; CASALS, S. A. **Gamma-rays and heat-treatment conversions of point defects in massive rose quartz from the Borborema Pegmatite Province, Northeast Brazil**. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 44, n. 10, p. 701–715, 2017b.
- HALLIBURTON, L. E.; KOUMVAKALIS, N.; MARKES, M. E.; MARTIN, J. J. **Radiation effects in crystalline SiO<sub>2</sub>: The role of aluminum**. *Journal of Applied Physics*, v. 52, n. 5, p. 3565–3574, 1981.
- HALLIBURTON, L. E. **ESR and optical characterization of point defects in quartz**. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation*. Part A. Applied Radiation and Isotopes, v. 40, n. 10–12, p. 859–863, 1989.
- HALPERIN, A.; BRANER, A. A. **Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow**

**Curves.** Physical Review, v. 117, n. 2, p. 408–415, 1960.

HALPERIN, A.; RALPH, J. E. **Optical studies of anisotropic color centers in germanium-doped quartz.** The Journal of Chemical Physics, v. 39, n. 1, p. 63–73, 1963.

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

HUNTER, P. G.; SPOONER, N. A.; SMITH, B. W. **Thermoluminescence emission from quartz at 480 nm as a high-dose radiation marker.** Radiation Measurements, v. 120, p. 143–147, 2018.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W.; PRESCOTT, J. R.; HUTTON, J. T. **Some quartz thermoluminescence spectra relevant to thermoluminescence dating.** International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, v. 14, n. 1–2, p. 27–33, 1988.

ICHIKAWA, Y. **Thermoluminescence of Natural Quartz Irradiated by Gamma Rays.** Japanese Journal of Applied Physics, v. 7, n. 3, p. 220–226, 1968.

IKEYA, M. **New Applications of Electron Spin Resonance.** Hong Kong: WORLD SCIENTIFIC, 1993. *E-book*.

ISOYA, J.; WEIL, J. A.; CLARIDGE, R. F. C. **The dynamic interchange and relationship between germanium centers in  $\alpha$ -quartz.** The Journal of Chemical Physics, v. 69, n. 11, p. 4876–4884, 1978.

ISOYA, J.; WEIL, J. A.; HALLIBURTON, L. E. **EPR and ab initio SCF–MO studies of the Si–H–Si system in the E'<sub>4</sub> center of  $\alpha$ -quartz.** The Journal of Chemical Physics, v. 74, n. 10, p. 5436–5448, 1981.

ITOH, N.; STONEHAM, D.; STONEHAM, A. M. **Ionic and electronic processes in quartz: Mechanisms of thermoluminescence and optically stimulated luminescence.** Journal of Applied Physics, v. 92, n. 9, p. 5036–5044, 2002.

IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V. A. R.; HUMMEL, D. C. A.; PASQUALI, M. A.; GUZZO, P. L.; WATANABE, N.; SUZUKI, C. K. **Impurity Content Characterization of Brazilian Quartz Lascas.** Japanese Journal of Applied Physics, v. 30, n. 7, Part 1, p. 1489–1495, 1991.

IWASAKI, F.; IWASAKI, H. **Impurity Species in Synthetic and Brazilian Natural Quartz.** Japanese Journal of Applied Physics, v. 32, n. 2, Part 1, p. 893–901, 1993.

JAIN, M.; MURRAY, A. S.; BØTTER-JENSEN, L. **Characterisation of blue-light stimulated luminescence components in different quartz samples: implications for dose measurement.** Radiation Measurements, v. 37, n. 4–5, p. 441–449, 2003.

JAIN, M.; CHOI, J. H.; THOMAS, P. J. **The ultrafast OSL component in quartz: Origins and implications.** Radiation Measurements, v. 43, n. 2–6, p. 709–714, 2008.

JAIN, M.; GURALNIK, B.; ANDERSEN, M. T. **Stimulated luminescence emission from localized recombination in randomly distributed defects.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, n. 38, p. 385402, 2012.

JANI, M. G.; BOSSOLI, R. B.; HALLIBURTON, L. E. **Further characterization of the E'<sub>1</sub> center in crystalline SiO<sub>2</sub>.** *Physical Review B*, v. 27, n. 4, p. 2285–2293, 1983.

JANI, M. G.; HALLIBURTON, L. E.; KOHNKE, E. E. **Point defects in crystalline SiO<sub>2</sub>: Thermally stimulated luminescence above room temperature.** *Journal of Applied Physics*, v. 54, n. 11, p. 6321–6328, 1983.

JOLLANDS, M. C.; BLANCHARD, M.; BALAN, E. **Structure and theoretical infrared spectra of OH defects in quartz.** *European Journal of Mineralogy*, v. 32, n. 3, p. 311–323, 2020.

KATS, A. **Hydrogen in alpha-quartz.** *Philips Research Report*, v. 17, p. 133–195, 1962.

KAWANO, Y. **Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.** *In: Técnicas de Caracterização de Polímeros.* São Paulo: Artliber Editora Ltda, p. 17–41, 2004.

KAYA KELEŞ, Ş.; MERİÇ, N.; POLYMERIS, G. S. **Dose response on the 110 °C thermoluminescence peak of un-heated, synthetic Merck quartz.** *Physica B: Condensed Matter*, v. 493, p. 17–24, 2016.

KAYA-KELEŞ, Ş.; POLYMERIS, G. S.; MERİÇ, N. **A component resolved study on the stable signal of Merck  $\alpha$ -quartz: Tentative correlation among TL peaks, OSL components and EPR signals.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 458, p. 44–56, 2019.

KAYLOR, R. M.; FEATHERS, J.; HORNYAK, W. F.; FRANKLIN, A. D. **Optically stimulated luminescence in Kalahari quartz: Bleaching of the 325 °C peak as the source of the luminescence.** *Journal of Luminescence*, v. 65, n. 1, p. 1–6, 1995.

KHOURY, H. J.; GUZZO, P. L.; BRITO, S. B.; HAZIN, C. A. **Effect of high gamma doses on the sensitization of natural quartz used for thermoluminescence dosimetry.** *Radiation Effects and Defects in Solids*, v. 162, n. 2, p. 101–107, 2007.

KHOURY, H. J.; GUZZO, P. L.; SOUZA, L. B. F.; FARIAS, T. M. B.; WATANABE, S. **TL dosimetry of natural quartz sensitized by heat-treatment and high dose irradiation.** *Radiation Measurements*, v. 43, n. 2–6, p. 487–491, 2008.

KITIS, G. **TL glow-curve deconvolution functions for various kinetic orders and continuous trap distribution: Acceptance criteria for E and s values.** *Journal of Luminescence*, v. 247, n. 3, p. 697–703, 2001.

KITIS, G.; GOMEZ-ROS, J. M. **Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for mixed order of kinetics and continuous trap distribution.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 440, n. 1, p. 224–231, 2000.

- KITIS, G.; KIYAK, N.; POLYMERIS, G. S.; TSIRLIGANIS, N. C. **The correlation of fast OSL component with the TL peak at in quartz of various origins.** *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 2, p. 298–303, 2010.
- KITIS, G.; PAGONIS, V. **Localized transition models in luminescence: A reappraisal.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 432, n. June, p. 13–19, 2018.
- KITIS, G.; PAGONIS, V.; CARTY, H.; TATSIS, E. **Detailed Kinetic Study of the Thermoluminescence Glow Curve of Synthetic Quartz.** *Radiation Protection Dosimetry*, v. 100, n. 1, p. 225–228, 2002.
- KITIS, G.; PAGONIS, V.; CHEN, R.; POLYMERIS, G. **A comprehensive comparative study of the predose effect for three quartz crystals of different origin.** *Radiation Protection Dosimetry*, v. 119, n. 1–4, p. 438–441, 2006.
- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais.** 2. ed. Porto Alegre: John Wiley & Sons, 2012.
- KOUL, D. K. **110 °C thermoluminescence glow peak of quartz - A brief review.** *Pramana*, v. 71, n. 6, p. 1209–1229, 2008.
- KOUMVAKALIS, N. Defects in crystalline SiO<sub>2</sub>: **Optical absorption of the aluminum-associated hole center.** *Journal of Applied Physics*, v. 51, n. 10, p. 5528, 1980.
- KRISTIANPOLLER, N.; ABU-RAYYA, M.; SHMILEVICH, A.; CHEN, R. **Effects of predose treatment on the thermoluminescence in synthetic quartz.** *Journal of Luminescence*, v. 72–74, p. 687–688, 1997.
- KRONENBERG, A. K. Chapter 4. **Hydrogen Speciation And Chemical Weakening Of Quartz.** *In: HEANEY, P. J.; PREWITT, C. T.; GIBBS, G. V. (org.). Silica.* Berlin, Boston: De Gruyter, p. 123–176, 1994.
- KRONENBERG, A. K.; WOLF, G. H. **Fourier transform infrared spectroscopy determinations of intragranular water content in quartz-bearing rocks: implications for hydrolytic weakening in the laboratory and within the earth.** *Tectonophysics*, v. 172, n. 3–4, p. 255–271, 1990.
- LI, Z.; PAN, Y. **First-Principles Calculations of the E'1 Center in Quartz: Structural Models, 29Si Hyperfine Parameters and Association with Al Impurity.** *In: MÖCKEL, J. G. and R. Quartz, Deposits, Mineralogy and Analytics.* 1. ed. Berlin: Springer Geology, 2012. p. 161–175. *E-book*.
- LIEBAU, F. **Structural Chemistry of Silicates.** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985. *E-book*.
- LIPSON, H. G.; KAHAN, A. **Infrared characterization of aluminum and hydrogen defect centers in irradiated quartz.** *Journal of Applied Physics*, v. 58, n. 2, p. 963–970, 1985.
- LUND, A.; SHIOTANI, M.; SHIMADA, S. **Principles and Applications of ESR**

**Spectroscopy**. 1. ed. London: Springer Heidelberg, 2011.

LUTOEV, V. P. **Deconvolution of powder ESR spectra: Ge centers in natural quartz**. Applied Magnetic Resonance, v. 33, n. 1–2, p. 19–35, 2008.

MACKEY, J. H. **EPR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz**. The Journal of Chemical Physics, v. 39, n. 1, p. 74–83, 1963.

MALIK, D. M.; KOHNKE, E. E.; SIBLEY, W. A. **Low-temperature thermally stimulated luminescence of high quality quartz**. Journal of Applied Physics, v. 52, n. 5, p. 3600–3605, 1981.

MARTIN, J. J. **Aluminum-related acoustic loss in AT-cut quartz crystals**. Journal of Applied Physics, v. 56, n. 9, p. 2536–2540, 1984.

MARTIN, J. J.; ARMINGTON, A. F. **Effect of growth rate on quartz defects**. Journal of Crystal Growth, v. 62, n. 1, p. 203–206, 1983.

MARTINI, M.; PALEARI, A.; SPINOLO, G.; VEDDA, A. **Role of  $[AlO_4]^0$  centers in the 380-nm thermoluminescence of quartz**. Physical Review B, v. 52, n. 1, p. 138–142, 1995.

MARTINI, M.; FASOLI, M.; VILLA, I.; GUIBERT, P. **Radioluminescence of synthetic and natural quartz**. Radiation Measurements, v. 47, n. 9, p. 846–850, 2012.

MARTINI, M.; FASOLI, M. **Luminescence and Defects in Quartz**. In: REUVEN CHEN (org.). Advances in Physics and Applications of Optically and Thermally Stimulated Luminescence. 1. ed. Israel: WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), p. 173–204, 2019. *E-book*.

MASCHMEYER, D.; LEHMANN, G. **New hole centers in natural quartz**. Physics and Chemistry of Minerals, v. 10, n. 2, p. 84–88, 1983.

MASHKOVTSSEV, R. I.; PAN, Y. **Five new E' centers and their  $^{29}Si$  hyperfine structures in electron-irradiated  $\alpha$ -quartz**. Physics and Chemistry of Minerals, v. 39, n. 1, p. 79–85, 2012.

MASHKOVTSSEV, R. I.; LI, Z.; MAO, M.; PAN, Y.  **$^{73}Ge$ ,  $^{17}O$  and  $^{29}Si$  hyperfine interactions of the center in crystalline  $SiO_2$** . Journal of Magnetic Resonance, v. 233, p. 7–16, 2013.

MASHKOVTSSEV, R. I.; PAN, Y. **Nature of paramagnetic defects in  $\alpha$ -quartz: Progresses in the First Decade of the 21st Century**. New Developments in Quartz Research: Varieties, Crystal Chemistry and Uses in Technology; Novak, B., Marek, P., Eds, p. 65–104, 2013.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence in Quartz and Silica**. Radiation Protection Dosimetry, v. 8, n. 1–2, p. 81–98, 1984.

MCKEEVER, S. W. S.; CHEN, C. Y.; HALLIBURTON, L. E. **Point defects and the pre-dose effect in natural quartz**. Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982), v. 10, n. 4–6, p. 489–495, 1985.

MCKEEVER, S. W. S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. 1. ed. London: Cambridge

Univ. Press, Cambridge, 1985.

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

MEYER, B. K.; LOHSE, F.; SPAETH, J. M.; WEIL, J. A. **Optically detected magnetic resonance of the  $[\text{AlO}_4]^0$  centre in crystalline quartz**. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 17, n. 1, p. L31–L36, 1984.

MIRANDA, M. R. De; STHEFANY, R.; GONZAGA, G.; GUZZO, P. L.; DE, S. **Estudo da suscetibilidade ao escurecimento por radiação gama de quartzo róseo-leitoso da província pegmatítica da Borborema**. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 42, n. 2, p. 293–302, 2012.

MOHAN, N. S.; CHEN, R. **Numerical curve fitting for calculating glow parameters**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 3, n. 2, p. 424, 1970.

MONDRAGON, M. A.; CHEN, C. Y.; HALLIBURTON, L. E. **Observation of a dose-rate dependence in the production of point defects in quartz**. *Journal of Applied Physics*, v. 63, n. 10, p. 4937–4941, 1988.

MONTI, A. M.; FASOLI, M.; PANZERI, L.; MARTINI, M. **Investigation of the spectrally resolved TL peaks of quartz in the 70 °C–220 °C temperature region**. *Radiation Measurements*, v. 127, p. 106141, 2019.

MÜLLER, A.; WIEDENBECK, M.; VAN DEN KERKHOF, A. M.; KRONZ, A.; SIMON, K. **Trace elements in quartz—a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS, and cathodoluminescence study**. *European Journal of Mineralogy*, v. 15, n. 4, p. 747–763, 2003.

MÜLLER, A.; KOCH-MÜLLER, M. **Hydrogen speciation and trace element contents of igneous, hydrothermal and metamorphic quartz from Norway**. *Mineralogical Magazine*, v. 73, n. 4, p. 569–583, 2009.

NASCIMENTO, S. R. V.; SOUZA, L. B. F. de; GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J. **Study of dosimetric properties of sensitized Solonópole quartz**. *International Nuclear Conference*, p. 1–9, 2009.

NASSAU, K.; PRESCOTT, B. E. **A reinterpretation of smoky quartz**. *Physica Status Solidi (a)*, v. 29, n. 2, p. 659–663, 1975.

NILGES, M. J.; PAN, Y.; MASHKOVTSSEV, R. I. **Radiation-damage-induced defects in quartz. I. Single-crystal W-band EPR study of hole centers in an electron-irradiated quartz**. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 35, n. 2, p. 103–115, 2008.

NILGES, M. J.; PAN, Y.; MASHKOVTSSEV, R. I. **Radiation-induced defects in quartz. III. Single-crystal EPR, ENDOR and ESEEM study of a peroxy radical**. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 36, n. 2, p. 61–73, 2009.

NUNES, E. H. M.; LAMEIRAS, F. S. **The optical absorption of gamma irradiated and**

**heat-treated natural quartz.** *Materials Research*, v. 8, n. 3, p. 305–308, 2005.

NUTTALL, R. H. D.; WEIL, J. A. **Two hydrogenic trapped-hole species in  $\alpha$ -quartz.** *Solid State Communications*, v. 33, n. 1, p. 99–102, 1980a.

NUTTALL, R. H. D.; WEIL, J. A. **Oxygen-17 hyperfine structure of trapped-hole center  $[\text{AlO}_4]^0$  in  $\alpha$ -quartz.** *Solid State Communications*, v. 35, n. 10, p. 789–791, 1980b.

NUTTALL, R. H. D.; WEIL, J. A. **The magnetic properties of the oxygen–hole aluminum centers in crystalline  $\text{SiO}_2$ . I.  $[\text{AlO}_4]^0$ .** *Canadian Journal of Physics*, v. 59, n. 11, p. 1696–1708, 1981a.

NUTTALL, R. H. D.; WEIL, J. A. **The magnetic properties of the oxygen–hole aluminum centers in crystalline  $\text{SiO}_2$ . II.  $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^+$  and  $[\text{AlO}_4/\text{Li}^+]^+$ .** *Canadian Journal of Physics*, v. 59, n. 11, p. 1709–1718, 1981b.

NUTTALL, R. H. D.; WEIL, J. A. **The magnetic properties of the oxygen–hole aluminum centers in crystalline  $\text{SiO}_2$ . III.  $[\text{AlO}_4]^+$ .** *Canadian Journal of Physics*, v. 59, n. 12, p. 1886–1892, 1981c.

O'BRIEN, M. C. **The structure of the colour centres in smoky quartz.** *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 231, n. 1186, p. 404–414, 1955.

OBRYK, B.; KHOURY, H. J.; DE BARROS, V. S.; GUZZO, P. L.; BILSKI, P. **On  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  and  $\text{LiF:Mg,Ti}$  phosphors high & ultra-high dose features.** *Radiation Measurements*, v. 71, p. 25–30, 2014.

OGUNDARE, F. O.; CHITHAMBO, M. L. **Thermoluminescence kinetic analysis of quartz with a glow peak that shifts in an unusual manner with irradiation dose.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, n. 1, p. 247–253, 2007.

PAGONIS, V.; TATSIS, E.; KITIS, G.; DRUPIESKI, C. **Search for common characteristics in the glow curves of quartz of various origins.** *Radiation Protection Dosimetry*, v. 100, n. 1–4, p. 373–376, 2002.

PAGONIS, V.; KITIS, G.; CHEN, R. **Applicability of the Zimmerman predose model in the thermoluminescence of predosed and annealed synthetic quartz samples.** *Radiation Measurements*, v. 37, n. 3, p. 267–274, 2003.

PAGONIS, V.; KITIS, G.; FURETTA, C. **Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence.** New York, NY: Springer Science & Business Media, 2006. *E-book*.

PAGONIS, V.; ANKJÆRGAARD, C.; MURRAY, A. S.; JAIN, M.; CHEN, R.; LAWLESS, J.; GREILICH, S. **Modelling the thermal quenching mechanism in quartz based on time-resolved optically stimulated luminescence.** *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 5, p. 902–909, 2010.

PAGONIS, V.; KITIS, G. **Prevalence of first-order kinetics in thermoluminescence materials: An explanation based on multiple competition processes.** *Physica Status Solidi*

(b), v. 249, n. 8, p. 1590–1601, 2012.

PAGONIS, V.; CHITHAMBO, M. L.; CHEN, R.; CHRUSCIŃSKA, A.; FASOLI, M.; LI, S. H.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K. **Thermal dependence of luminescence lifetimes and radioluminescence in quartz.** *Journal of Luminescence*, v. 145, p. 38–48, 2014.

PAGONIS, V.; CHEN, R.; KULP, C.; KITIS, G. **An overview of recent developments in luminescence models with a focus on localized transitions.** *Radiation Measurements*, v. 106, p. 3–12, 2017.

PAN, Y.; HU, B. **Radiation-induced defects in quartz. IV. Thermal properties and implications.** *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 36, n. 8, p. 421–430, 2009.

PAN, Y.; NILGES, M. J. **Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: Basic Principles, Experimental Techniques and Applications to Earth and Planetary Sciences.** *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 78, n. 1, p. 655–690, 2014.

PAN, Y.; NILGES, M. J.; MASHKOVTSSEV, R. I. **Radiation-induced defects in quartz. II. Single-crystal W-band EPR study of a natural citrine quartz.** *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 35, n. 7, p. 387–397, 2008.

PAN, Y.; NILGES, M. J.; MASHKOVTSSEV, R. I. **Radiation-induced defects in quartz: a multifrequency EPR study and DFT modelling of new peroxy radicals.** *Mineralogical Magazine*, v. 73, n. 4, p. 519–535, 2009.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia.** 1. ed. Washington: Cengage Learning, 2010.

PENG, J.; DONG, Z.; HAN, F. **tgcd: An R package for analyzing thermoluminescence glow curves.** *SoftwareX*, v. 5, p. 112–120, 2016.

PERLSON, B. D.; WEIL, J. A. **Electron paramagnetic resonance studies of the E' centers in alpha-quartz.** *Canadian Journal of Physics*, v. 86, n. 7, p. 871–881, 2008.

PERNY, B.; EBERHARDT, P.; RAMSEYER, KARL; MULLIS, J.; PANKRATH, R. **Microdistribution of Al, Li and Na in a quartz: Possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence.** *Mineralogical Society of America*, v. 77, n. 1, p. 534–544, 1992.

PETROV, S. A.; BAILIFF, I. K. **The '110 °C' TL peak in synthetic quartz.** *Radiation Measurements*, v. 24, n. 4, p. 519–523, 1995.

PETROV, S. A.; BAILIFF, I. K. **Determination of trap depths associated with TL peaks in synthetic quartz (350-550 K).** *Radiation Measurements*, v. 27, n. 2, p. 185–191, 1997.

POLYMERIS, G. S.; ŞAHINER, E.; MERICİ, N.; KITIS, G. **Experimental features of natural thermally assisted OSL (NTA-OSL) signal in various quartz samples; preliminary results.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 349, p. 24–30, 2015.

PREUSSER, F.; CHITHAMBO, M. L.; GÖTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEZERA, E. J.; SUSINO, G. J.; WINTLE, A. G. **Quartz as a natural luminescence dosimeter**. *Earth-Science Reviews*, v. 97, n. 1–4, p. 184–214, 2009.

PUCHALSKA, M.; BILSKI, P. **GlowFit—a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution**. *Radiation Measurements*, v. 41, n. 6, p. 659–664, 2006.

PUTNIS, A. **Introduction to mineral sciences**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1992.

RAFFERTY, J. P. **Minerals**. 1. ed. New York: Britannica Educational Publishing, 2012.

RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F. **Phosphorescence and Electron Traps-I. The Study of Trap Distributions**. *Proc. Roy. Soc. A*, v. 184, p. 365–389, 1945.

REIN, S. **Development of Advanced Analysis and Simulation Programs for EPR Spectroscopy**. 2019. - Universität Freiburg im Breisgau, *Tese*, 2019.

RICCI, G.; MONTI, A. M.; PAGANO, R.; MARTINI, M.; CANEVE, L.; ARTIOLI, G. **Unusual luminescence of quartz from la sassa, tuscany: Insights on the crystal and defect nanostructure of quartz**. *Minerals*, v. 11, n. 12, p. 1–14, 2021.

RINK, W. J.; RHODES, E. J.; GRÜN, R. **Thermoluminescence from igneous and natural hydrothermal vein quartz: Dose response after optical bleaching**. *Radiation Measurements*, v. 23, n. 1, p. 159–173, 1994.

ROSA, A. L.; EL-BARBARY, A. A.; HEGGIE, M. I.; BRIDDON, P. R. **Structural and thermodynamic properties of water related defects in  $\alpha$ -quartz**. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 32, n. 5–6, p. 323–331, 2005.

ROSSMAN, G. R. *Silica*. In: HEANEY, P. J.; PREWITT, C. T.; GIBBS, G. V. (org.). **Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications**. California: De Gruyter, v. 29, p. 433–468, 1994. *E-book*.

SALH, R. **Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review**. In: BASU, S. *Crystalline Silicon - Properties and Uses*. 1. ed. Croacia: InTech, 2011. p. 135–172.

SCHMIDT, C.; FRIEDRICH, J.; ADAMIEC, G. **How reproducible are kinetic parameter constraints of quartz luminescence? An interlaboratory comparison for the 110 °C TL peak**. *Radiation Measurements*, v. 110, p. 14–24, 2018.

SCHMIDT, C.; WODA, C. **Quartz thermoluminescence spectra in the high-dose range**. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 46, n. 9, p. 861–875, 2019.

SCHNADT, R.; SCHNEIDER, J. **The electronic structure of the trapped-hole center in smoky quartz**. *Physik der Kondensierten Materie*, v. 11, n. 1, p. 19–42, 1970.

SCHOLEFIELD, R. B.; PRESCOTT, J. R.; FRANKLIN, A. D.; FOX, P. J. **Observations on some thermoluminescence emission centres in geological quartz**. *Radiation Measurements*, v. 23, n. 2–3, p. 409–412, 1994.

SCHWEIGER, A., JESCHKE, G. **Principles of pulse electron paramagnetic resonance**. 1. ed. New York: Oxford University Press; Illustrated, v. 22, 2002. *E-book*.

SHENKER, D.; CHEN, R. **Numerical curve fitting of general order kinetics glow peaks**. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 4, n. 2, p. 314, 1971.

SIBLEY, W. A.; MARTIN, J. J.; WINTERSGILL, M. C.; BROWN, J. D. **The effect of radiation on the OH<sup>-</sup> infrared absorption of quartz crystals**. Journal of Applied Physics, v. 50, n. 8, p. 5449, 1979.

SINGH, W. S.; SINGH, S. D.; MAZUMDAR, P. S. **On the mixed order kinetics of the thermoluminescence glow peak**. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 10, n. 22, p. 4937–4946, 1998.

SINGH, M.; KAUR, N.; SINGH, L. **Thermoluminescence characteristics of high gamma dose irradiated natural quartz**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 276, p. 19–24, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. ed. California: Cengage Learning, 2007.

SKUJA, L.; KAJIHARA, K.; HIRANO, M.; HOSONO, H. **Oxygen-excess-related point defects in glassy/amorphous SiO<sub>2</sub> and related materials**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 286, p. 159–168, 2012.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2. ed. Danvers: CRC Press, 2011. *E-book*.

SOARES, B. do R. **Estudo da luminescência opticamente estimulada do quartzo natural de solonópole (CE, Brasil) sensibilizado por radiação gama e tratamentos térmicos**. 2020. - Universidade Federal De Pernambuco, *Dissertação*, 2020.

SOUZA, L. B. F. **Estudo da sensibilização da resposta termoluminescente do quartzo de Solonópole (CE) por tratamentos térmicos e altas doses de radiação gama**. 2008. - Universidade Federal De Pernambuco, *Dissertação*, 2008.

SOUZA, L. B. F. **Estudo das Propriedades Luminescentes e Caracterização de Defeitos Pontuais em Monocristais de Quartzo Natural Sensibilizado por Radiação Gama Estudo das Propriedades Luminescentes e Caracterização de Defeitos**. 2013. - Universidade Federal De Pernambuco, *Tese*, 2013.

SPAETH, J.-M.; OVERHOF, H. **Point Defects in Semiconductors and Insulators**. 1. ed. Berlin: Springer, (Springer Series in Materials Science). v. 51, 2003. *E-book*.

SPOONER, N. A. **On the optical dating signal from quartz**. Radiation Measurements, v. 23, n. 2–3, p. 593–600, 1994.

SPOONER, N. A.; QUESTIAUX, D. G. **Kinetics of red, blue and UV thermoluminescence**

- and optically-stimulated luminescence from quartz.** *Radiation Measurements*, v. 32, n. 5, p. 659–666, 2000.
- STAATS, P. A.; KOPP, O. C. **Studies on the origin of the 3400 cm region infrared bands of synthetic and natural  $\alpha$ -quartz.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 35, n. 9, p. 1029–1033, 1974.
- STAPELBROEK, M.; GRISCOM, D. L.; FRIEBELE, E. J.; SIGEL, G. H. **Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 32, n. 1–3, p. 313–326, 1979.
- STOMP, M.; HUISMAN, J.; STAL, L. J.; MATTHIJS, H. C. P. **Colorful niches of phototrophic microorganisms shaped by vibrations of the water molecule.** *ISME Journal*, v. 1, n. 4, p. 271–282, 2007.
- SUBRAMANIAM, B.; HALLIBURTON, L. E.; MARTIN, J. J. **Radiation effects in crystalline SiO<sub>2</sub>: Infrared absorption from OH-related defects.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 45, n. 5, p. 575–579, 1984.
- SULIMOV, V. B.; SUSHKO, P. V.; EDWARDS, A. H.; SHLUGER, A. L.; STONEHAM, A. M. **Asymmetry and long-range character of lattice deformation by neutral oxygen vacancy in  $\alpha$ -quartz.** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 66, n. 2, p. 1–14, 2002.
- SUN, D.-W. **Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control.** 1st. ed. New York: Elsevier, 2009. *E-book*.
- SUNTA, C. M.; YOSHIMURA, E. M.; OKUNO, E. **Supralinearity and sensitization of thermoluminescence. I. A theoretical treatment based on an interactive trap system.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 27, n. 4, p. 852, 1994.
- SUNTA, C. M.; AYTA, W. E. F.; CHUBACI, J. F. D.; WATANABE, S. **A critical look at the kinetic models of thermoluminescence: I. First-order kinetics.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 34, n. 17, p. 2690–2698, 2001.
- SUNTA, C. .; AYTA, W. E. .; CHUBACI, J. F.; WATANABE, S. **General order and mixed order fits of thermoluminescence glow curves-a comparison.** *Radiation Measurements*, v. 35, n. 1, p. 47–57, 2002.
- SUNTA, C. M.; AYTA, W. E. F.; CHUBACI, J. F. D.; WATANABE, S. **A critical look at the kinetic models of thermoluminescence-II. Non-first order kinetics.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, n. 1, p. 95–102, 2005.
- TAJIKA, Y.; HASHIMOTO, T. **Correlation of blue-thermoluminescence (BTL) properties with some impurities in synthetic quartz.** *Radiation Measurements*, v. 41, n. 7–8, p. 809–812, 2006.
- THOMAS, S.; CHITHAMBO, M. L. **General features and kinetic analysis of thermoluminescence from annealed natural quartz.** *Journal of Luminescence*, v. 197, p. 406–411, 2018.

TILLEY, R. J. D. **Defects in Solids.** *In: Encyclopedia of Inorganic Chemistry.* Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. *E-book.*

TIMAR-GABOR, A. **Electron spin resonance characterisation of sedimentary quartz of different grain sizes.** *Radiation Measurements*, v. 120, n. July, p. 59–65, 2018.

TIMAR-GABOR, A.; CHRUSCINSKA, A.; BENZID, K.; FITZSIMMONS, K. E.; BEGY, R.; BAILEY, M. **Bleaching studies on Al-hole ([AlO<sub>4</sub>/h]<sup>0</sup>) electron spin resonance (ESR) signal in sedimentary quartz.** *Radiation Measurements*, v. 130, p. 106221, 2020.

TOYODA, S.; KOHNO, H.; IKEYA, M. **Distorted E<sub>1</sub>' centers in crustalline quartz: An application to ESR dating of fault movements.** *Applied Radiation and Isotopes*, v. 44, n. 1–2, p. 215–220, 1993.

TOYODA, S.; SCHWARCZ, H. **Counterfeit E<sub>1</sub>' signal in quartz.** *Radiation Measurements*, v. 27, n. 1, p. 59–66, 1997.

TOYODA, S.; HATTORI, W. **Formation and decay of the E<sub>1</sub>' center and of its precursor.** *Applied Radiation and Isotopes*, v. 52, n. 5, p. 1351–1356, 2000.

TOYODA, S. **Formation and decay of the E<sub>1</sub>' center and its precursor in natural quartz: Basics and applications.** *Applied Radiation and Isotopes*, v. 62, p. 325–330, 2005.

USAMI, T.; TOYODA, S.; BAHADUR, H.; SRIVASTAVA, A. K.; NISHIDO, H. **Characterization of the E<sub>1</sub>' center in quartz: Role of aluminum hole centers and oxygen vacancies.** *Physica B: Condensed Matter*, v. 404, n. 20, p. 3819–3823, 2009.

VACCARO, G.; PANZERI, L.; PALEARI, S.; MARTINI, M.; FASOLI, M. **EPR investigation of the role of germanium centers in the production of the 110 °C thermoluminescence peak in quartz.** *Quaternary Geochronology*, v. 39, p. 99–104, 2017.

VACCARO, G.; PANZERI, L.; MONTI, A. M.; MARTINI, M.; FASOLI, M. **Optical bleaching of the 375 °C TL peak, [GeO<sub>4</sub>/Li<sup>+</sup>]<sup>0</sup> EPR center and OSL signal in irradiated natural quartz.** *Journal of Luminescence*, v. 205, p. 61–65, 2019.

VIKHININ, V. S.; LEYDERMAN, A.; LEMANOV, V. V. **Dipole-type charge transfer instability and new long-memory effect due to polar cluster formation near local centres in  $\alpha$ -quartz.** *Ferroelectrics Letters Section*, v. 28, n. 5–6, p. 155–164, 2001.

WANG, B.; YU, Y.; PIGNATELLI, I.; SANT, G.; BAUCHY, M. **Nature of radiation-induced defects in quartz.** *Journal of Chemical Physics*, v. 143, n. 2, 2015.

WEIL, J. A. **Germanium-Hydrogen-Lithium Center in  $\alpha$ -Quartz.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, n. 10, p. 4685–4698, 1971.

WEIL, J. A. **The aluminum centers in  $\alpha$ -quartz.** *Radiation Effects*, v. 26, n. 4, p. 261–265, 1975.

WEIL, J. A. **A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz.** *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 10, n. 4, p. 149–165, 1984.

- WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. **Electron Paramagnetic Resonance**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. *E-book*.
- WILLIAMS, O. M.; SPOONER, N. A. **Defect pair mechanism for quartz intermediate temperature thermoluminescence bands**. *Radiation Measurements*, v. 108, n. November 2017, p. 41–44, 2018.
- WILLIAMS, O. M.; SPOONER, N. A.; SMITH, B. W.; MOFFATT, J. E. **Extended duration optically stimulated luminescence in quartz**. *Radiation Measurements*, v. 119, n. September, p. 42–51, 2018.
- WILLIAMS, O. M.; SPOONER, N. A. **Quartz optically stimulated luminescence configurational coordinate model**. *Radiation Measurements*, v. 132, n. February, p. 106259, 2020.
- WINTLE, A. ; MURRAY, A. **The relationship between quartz thermoluminescence, photo-transferred thermoluminescence, and optically stimulated luminescence**. *Radiation Measurements*, v. 27, n. 4, p. 611–624, 1997.
- WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. **A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols**. *Radiation Measurements*, v. 41, n. 4, p. 369–391, 2006.
- WODA, C.; SCHILLES, T.; RISER, U.; MANGINI, A.; A. WAGNER, G. **Point Defects and the Blue Emission in Fired Quartz at High Doses: A Comparative Luminescence and EPR Study**. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 100, n. 1, p. 261–264, 2002.
- YANG, X. Y.; MCKEEVER, S. W. S. **The pre-dose effect in crystalline quartz**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 23, n. 2, p. 237–244, 1990.
- YAZICI, A. N.; TOPAKSU, M. **The analysis of thermoluminescence glow peaks of unannealed synthetic quartz**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, n. 6, p. 620–627, 2003.
- YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. **Optically Stimulated Luminescence**. 1. ed. Oklahoma: John Wiley and Sons, Ltd., Publication, 2011.
- ZAVOISKY, E. **Paramagnetic relaxation of liquid solution for perpendicular fields**. *J. Phys. USSR*, v. 9, p. 211, 1945.
- ZIMMERMAN, J. **The radiation-induced increase of the 100 °C thermoluminescence sensitivity of fired quartz**. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 4, n. 18, p. 3265–3276, 1971.

## APÊNDICE A – MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS APLICADOS AO QUARTZO

Para a identificação e determinação da estrutura dos centros de defeitos, que atuam como armadilhas e centros de luminescência, é necessário combinar medidas de luminescência com técnicas espectroscópicas complementares e relacioná-las com o conteúdo de impurezas no quartzo (MARTINI; FASOLI, 2019). Uma técnica eficaz que pode dar detalhes estruturais dos centros de defeitos é a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), a qual tem a limitação de ser sensível apenas para os centros de defeitos paramagnéticos. A espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) tem sido empregada para investigar a presença de hidrogênio no quartzo. Vários trabalhos têm identificado bandas de absorção associadas às vibrações do grupo *OH*, entre eles destaca-se o trabalho de Kats (1962). A absorção óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) pode ser empregada para analisar os defeitos induzidos pela radiação de altas doses e a influência que têm os tratamentos térmicos sobre as bandas de absorção no quartzo.

As técnicas espectroscópicas analisam a absorção da radiação eletromagnética, baseadas no conceito que um átomo apresenta estados discretos, cada um com uma energia específica. De acordo com a lei de Planck, a radiação eletromagnética é absorvida se:

$$\Delta E = h\nu \quad (A1)$$

sendo  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência da radiação. Esta relação sintetiza a possibilidade de medir as diferenças de energia entre estes estados como resultado da absorção da radiação eletromagnética (KAWANO, 2004). Experimentalmente, a frequência ( $\nu$ ) varia e os valores de frequência onde ocorre absorção correspondem às diferenças de energia dos estados.

### Espectroscopia de RPE

A ressonância paramagnética eletrônica, também chamada ressonância de spin eletrônico (ESR, do inglês *electron spin resonance*), é uma técnica usada para estudar defeitos paramagnéticos ou elétrons desemparelhados (PAN; NILGES, 2014). Seu princípio está baseado na absorção da radiação eletromagnética de micro-ondas, resultando na excitação dos elétrons desemparelhados para um estado de maior energia, quando a amostra é submetida a

um campo magnético externo. Assim, numa análise mede-se a absorção da radiação pelos centros paramagnéticos em função do campo magnético aplicado (IKEYA, 1993).

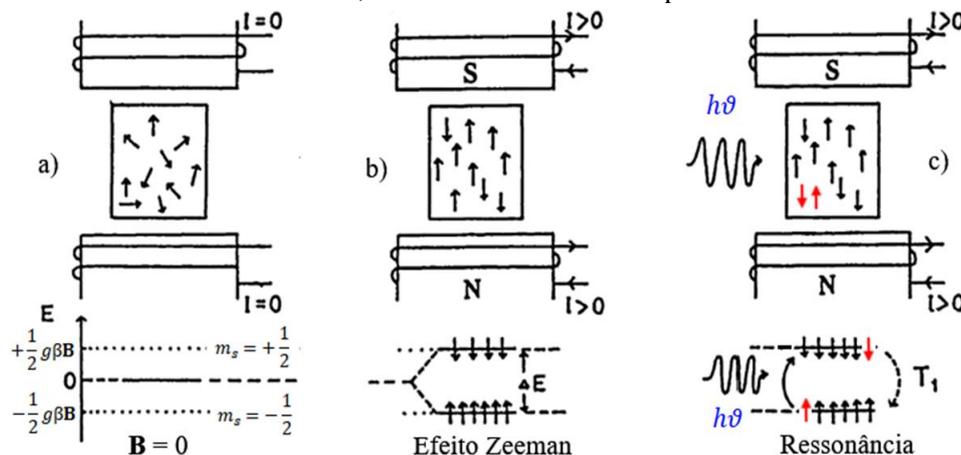
Os primeiros experimentos de RPE foram realizados em Cazã (República do Tartaristão; antiga URSS) por E. K. Zavoisky (1945), em amostras de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , com uma fonte de radiofrequência operando a 133 MHz e um campo magnético variável na faixa de mT. Desde o primeiro experimento a técnica evoluiu, constituindo-se em um importante campo de investigação tendo atualmente aplicações nos campos da ciência, entre eles a física, química, biologia, ciências dos materiais (BRUSTOLON; GIAMELLO, 2008).

Esta técnica tem alta sensibilidade, sendo capaz de identificar concentrações da ordem de  $10^{12}$ - $10^{13}$  elétrons desemparelhados dentro da cavidade magnética ressonante (SPAETH; OVERHOF, 2003). Sua limitação encontra-se em que não pode ser aplicada a defeitos diamagnéticos e sistemas com grandes concentrações de defeitos pois dificulta a interpretação dos espectros (CHIESA; GIAMELLO, 2009).

### **Fundamentos do fenômeno da RPE**

Como dito anteriormente, a espectroscopia RPE é uma técnica aplicável ao estudo de defeitos paramagnéticos, como são moléculas com elétrons desemparelhados resultantes da radiação ionizante, radicais livres, íons com camadas eletrônicas incompletas, entre outros, cuja principal característica é que apresentam spin eletrônico total (momento magnético) diferente de zero. O fenômeno da ressonância paramagnética eletrônica baseia-se em transições, induzidas por uma fonte de micro-ondas, entre os subníveis de spin pertencentes a um elétron desemparelhado (spin  $S=1/2$ ) ou a um sistema contendo alguns elétrons ( $S_{\text{total}} \neq 0$ ), em um campo magnético externo. Numa amostra plausível de ser estudada por espectroscopia RPE temos as seguintes (três) situações: (i) sem um campo magnético externo, os spins eletrônicos desemparelhados têm orientações aleatórias; (ii) quando o campo magnético é aplicado, ocorre a separação nos níveis de energia ( $\Delta E$ ), e os spins se orientam paralela ou antiparalelamente ao campo, devido ao efeito Zeeman; (iii) ao incidir a radiação de micro-ondas com uma frequência ( $\nu$ ) é observada a absorção, fazendo com que os elétrons passem do nível menos energético para o mais energético, o que causa a inversão da orientação dos spins, ocorrendo assim o fenômeno de ressonância (IKEYA, 1993). O fenômeno da RPE é ilustrado na Figura A1.

Figura A1- a) Elétron desemparelhado sem campo magnético aplicado; b) campo magnético é aplicado, produzindo o desdobramento Zeeman; c) transição entre os níveis de spin quando a radiação micro-ondas incide no material, ocorrendo ressonância e produzindo o sinal de RPE.



Fonte: Adaptado do Ikeya (1993).

A radiação de micro-ondas apresenta diferentes faixas de frequência, conhecidas como bandas de micro-ondas, as quais são designadas por letras (sem um significado específico). Os espectrômetros RPE estão disponíveis em várias faixas de frequência, algumas delas estão sumarizadas na Tabela A1, junto com o valor de campo magnético de ressonância.

Tabela A1- Diferentes bandas de micro-ondas para espectroscopia RPE

Banda de micro-ondas	$\nu$ (GHz)	$B_{\text{res}}$ para $g = 2$		Descrição
		(G)		
L	1,1	392		Estudos in vivo
S	2 - 4	700 - 4200		Pouco empregado
X	9 - 10	3200 - 3600		Mais comum, campo gerado facilmente
K	24	8500		Amostras pequenas
Q	33 - 35	12000 - 13000		Principalmente para RPE pulsado
W	94	33500		Necessidade de um ímã supercondutor

Fonte: O autor (2021).

A escolha da frequência apropriada para um experimento RPE é ditada principalmente pelas propriedades das amostras sob investigação. A grande maioria de experimentos de RPE são conduzidos na banda X, devido a que os eletroímãs podem gerar, de forma confiável, campos de até 10000 G, embora não ofereçam em alguns casos a melhor resolução espectral (CHARLES P. JR. POOLE, 1994; EATON et al., 2010).

## Efeito Zeeman

Um elétron é considerado, na mecânica semi-clássica, como uma partícula de certa massa carregada negativamente, o qual tem principalmente dois tipos de movimentos. O primeiro descreve um giro em torno do núcleo, ligado ao momento magnético orbital. O outro movimento é definido pelo giro em torno de seu próprio eixo, o que traz o momento magnético de spin, chamado normalmente em mecânica quântica como momento angular intrínseco ( $\mathbf{S}$ ) (BRUSTOLON; GIAMELLO, 2008).

A cada elétron desemparelhado pode ser associado um momento de dipolo magnético total  $\boldsymbol{\mu}$ , dado em função do spin eletrônico pela seguinte expressão:

$$\boldsymbol{\mu} = -g_e \beta \mathbf{S} \quad (\text{A2})$$

sendo  $g_e = 2,002319$  o fator  $g$  do elétron livre,  $\beta$  o magneton de Bohr ( $9,274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ ), e o sinal negativo indica que  $\boldsymbol{\mu}$  e  $\mathbf{S}$  são antiparalelos. Aprofundando na análise do caso do elétron livre, spin  $S = 1/2$ , tem-se que na presença de um campo magnético externo  $\mathbf{B}$  o Hamiltoniano de interação entre eles é dada por:

$$H = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B} \quad (\text{A3})$$

Supondo o caso de um campo magnético aplicado na direção  $z$ , o Hamiltoniano que descreve a interação Zeeman é:

$$H = g_e \beta S_z B_z \quad (\text{A4})$$

onde a autoenergia é dada por:

$$E = g_e \beta m_s B_z \quad (\text{A5})$$

com  $m_s = \pm 1/2$ , sendo as possíveis projeções do spin eletrônico ao longo do eixo  $z$ , o que leva a dois autovalores de energia, cuja diferença de energia é:

$$\Delta E = g_e \beta B_z \quad (\text{A6})$$

Logo, a presença de um campo magnético quebra a degenerescência dos níveis de spin do elétron, permitindo as transições eletrônicas. Nessa transição o spin de elétron é excitado de um estado  $m_s = -1/2$ , para  $m_s = +1/2$ , invertendo a projeção do spin eletrônico. Dessa forma, as transições eletrônicas entre os autoestados do Hamiltoniano devem obedecer a regra de seleção  $\Delta m_s = \pm 1$ . Por conseguinte, as transições entre os níveis de energia ocorrerão quando a radiação de micro-ondas satisfaça a seguinte condição de ressonância, obtida com as equações (A1) e (A6)

$$h\nu = g_e\beta B_z \quad (A7)$$

A expressão (A7) sumariza o fundamento do fenômeno da RPE, que relaciona o campo magnético externo<sup>11</sup>, com o fator  $g$  que define a posição do sinal de absorção RPE (WEIL; BOLTON, 2006). O desdobramento dos níveis é esquematizado na Figura A1(c).

### Fator $g$ : definição e anisotropia

O fator de desdobramento espectroscópico ou fator  $g$  de um sinal RPE, é uma grandeza adimensional que estabelece a igualdade entre a intensidade do campo magnético e o desdobramento Zeeman. Seu valor pode ser calculado usando a seguinte expressão<sup>12</sup>:

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_{exp}} = 0,7145 \frac{\nu(MHz)}{B_{exp}(G)} \quad (A8)$$

sendo  $B_{exp}$  o campo magnético experimental que está variando durante a medida. O elétron livre é o caso ideal, mas na realidade ele se encontra confinado numa vizinhança espacial eletrostática (WEIL, 1984).

O elétron desemparelhado quando localizado em uma posição específica dentro da estrutura cristalina, está sujeito ao campo elétrico da vizinhança. Logo, elétrons desemparelhados em diferentes vizinhanças atômicas apresentam diferentes valores do fator  $g$ , como resultado da interação spin-órbita. Em geral, um radical com excesso de elétrons apresenta um fator  $g$  menor que o  $g_e$  ( $\sim 2,0023$ ), enquanto que um radical com deficiência de

<sup>11</sup> Tesla (T) é a unidade usada pelo SI para o campo magnético, no entanto na espectroscopia RPE a unidade gauss (G) e o submúltiplo mT são comumente usados, sendo  $1 \text{ mT} = 10 \text{ G}$ .

<sup>12</sup> Com  $h = 6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $\beta = 9.274009994 \cdot 10^{-28} \text{ J/G}$ .

elétrons, tem um fator  $g$  maior que o  $g_e$ . Dado que o fator  $g$  é um parâmetro característico do grupo atômico onde se encontra o elétron desemparelhado, o seu conhecimento é utilizado para caracterizar os sinais de ressonância (IKEYA, 1993). Os orbitais atômicos são orientados segundo os três eixos cartesianos, logo a magnitude do acoplamento spin-órbita depende da direção. Para cada defeito paramagnético existe um sistema de eixos principais, onde o fator  $g$  passa a ser definido por um tensor  $g$ , dado pelos seus três valores  $g$  principais ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ) e três ângulos que definem suas componentes ao longo dos eixos principais (LUND; SHIOTANI; SHIMADA, 2011).

Amostras orientadas, como monocristais, onde os defeitos paramagnéticos estão numa orientação fixa, as posições das linhas RPE dependem da orientação do cristal no campo magnético externo. Assim, por exemplo, o fator  $g$  de um monocristal muda à medida que a amostra gira em torno de um determinado eixo e as posições das linhas RPE vão mudando e formando um padrão de rotação. Nas amostras não orientadas (particuladas) os defeitos estão em todas as possíveis orientações e a orientação é estatisticamente distribuída. Assim, o espectro do pó observado é o resultado da soma da distribuição de todas as orientações que podem ter os sítios paramagnéticos com respeito ao campo magnético (CALAS, 1988).

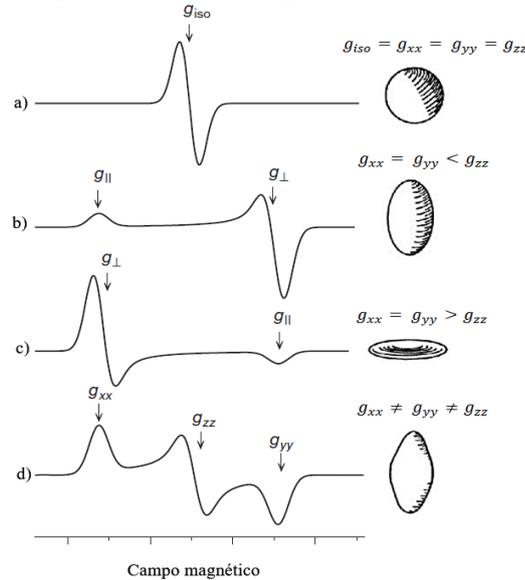
A forma do espectro é determinada pelo tensor  $g$ , e difere segundo a simetria local do defeito, quais sejam: (i) simetria isotrópica, (ii) simetria axial, (iii) simetria ortorrômbica. No caso isotrópico, tem-se uma vizinhança totalmente simétrica, com apenas um valor do fator  $g$  onde ocorre a ressonância,  $g_{iso} = g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ , e uma linha de absorção, como pode ser visto na Figura A2(a).

Na simetria axial, dois dos valores principais do fator  $g$ , por exemplo  $x$  e  $y$  são iguais ( $g_{xx} = g_{yy}$ ), enquanto que o outro eixo difere deles ( $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ ). O momento magnético total na direção  $z$ , pode ser maior (ou menor) do que nas outras duas direções. Se a direção  $z$  é paralela ao campo externo, então um valor menor (ou maior) do campo ( $B_z$ ) é suficiente para ter ressonância, sendo designado como  $g_{zz} = g_{\parallel}$ , enquanto que os dois eixos restantes são perpendiculares a ele,  $g_{xx,yy} = g_{\perp}$ . Como  $g_{zz}$  pode ser maior ou menor do que os outros dois valores principais de  $g$ , então são possíveis dois padrões característicos diferentes mostrados na Figura A2(b, c).

Quando os três fatores  $g$  são diferentes ( $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ ), o sistema tem simetria ortorrômbica (Figura A2(d)). Nesse caso ocorrem todas as orientações e, conseqüentemente, há um grande número de linhas de absorção sobrepostas, sendo detectada a soma de todas elas. As notações  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  e  $g_{zz}$  são principalmente utilizadas quando a orientação dos eixos

principais do sistema em relação ao campo magnético tem sido determinada. Geralmente pode ser utilizada a notação,  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$  (GOLDFARB; STOLL, 2018; WEIL; BOLTON, 2006).

Figura A2- Espectros RPE e representação esquemática para um sistema de spin com simetria a) isotrópica; (b, c) anisotrópica; d) ortorrômbica.



Fonte: Baseado em Goldfarb; Stoll (2018).

## Hamiltoniano de Spin

Como visto anteriormente, para o elétron livre temos somente a interação Zeeman. Para um íon paramagnético temos outras interações como são a interação entre o spin do elétron e o spin do núcleo (interação hiperfina), interação Zeeman nuclear, interação entre spins nucleares e, interação entre spins eletrônicos, quando se tem mais de um elétron desemparelhado (CHIESA; GIAMELLO, 2009; PAN; NILGES, 2014).

Para descrever um sistema em termos de níveis de energia, se faz uso, na mecânica quântica, do operador Hamiltoniano, para obter os autoestados e autoenergias. Considerando todas as interações do defeito paramagnético, a solução da equação de *Schrödinger* é muito complexa. Logo, é necessário fazer simplificações e, para isso, são utilizados os conceitos de spin efetivo e seu Hamiltoniano associado, chamado de Hamiltoniano de spin. Considerando um defeito paramagnético, com spin eletrônico  $\mathbf{S}$  e spin nuclear  $\mathbf{I}$ , em um campo magnético externo, o Hamiltoniano de spin deste sistema é:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_V + \mathcal{H}_{LF} + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{ZE} + \mathcal{H}_{SI} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{ZN} + \mathcal{H}_{SH} \quad (\text{A9})$$

onde os subscritos indicam o tipo de interação para as quais é aplicado o Hamiltoniano (CALAS, 1988), quais sejam:

$\mathcal{H}_V$  – Termo relacionado com a energia cinética total e a repulsão entre os elétrons, assim como a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos.

$\mathcal{H}_{LF}$  – Este termo descreve o efeito produzido pelo campo cristalino, isto é, representa o potencial eletrostático no íon com o qual interage cada elétron.

$\mathcal{H}_{LS}$  – Representa a interação spin-órbita, isto é, descreve a interação entre o momento angular orbital e o momento angular do spin.

$\mathcal{H}_{SS}$  – Descreve a interação dipolo elétron-elétron, chamada como estrutura fina, ocorre quando  $S > 1/2$ .

$\mathcal{H}_{ZE}$  – Interação Zeeman eletrônico. Descreve a interação do spin eletrônico com o campo magnético externo.

$\mathcal{H}_{SI}$  – Descreve a interação magnética entre o spin do elétron e o spin do núcleo do defeito paramagnético. É chamada como estrutura hiperfina.

$\mathcal{H}_Q$  – Interação quadrupolar nuclear, acontece com núcleos de spin  $I > 1/2$ , descreve a interação entre spins nucleares do próprio defeito paramagnético. Considera-se como uma contribuição adicional nas energias dos níveis hiperfinos.

$\mathcal{H}_{ZN}$  – Chamada de interação Zeeman nuclear, representa a interação do momento angular dos núcleos com o campo magnético externo. Pode ser considerada desprezível exceto quando é necessário considerar efeitos de segunda ordem na interação hiperfina nuclear.

$\mathcal{H}_{SH}$  – Termo referente à estrutura super-hiperfina, o qual considera a interação entre o spin eletrônico e os spins nucleares dos átomos vizinhos ao defeito paramagnético.

O termo  $\mathcal{H}_V$ , com energia aproximadamente de 1 eV, é mais energético do que a radiação de micro-ondas pelo qual pode ser considerado como um termo de energia de fundo (*background*). Entre os outros termos, o mais predominante corresponde ao da energia da interação Zeeman eletrônica ( $\mathcal{H}_{ZE}$ ), a qual é da mesma ordem de grandeza que a energia da radiação de micro-ondas (~0,1 eV). Devido a essas diferenças de energia entre os termos do Hamiltoniano de spin, as interações mais estudadas correspondem a  $\mathcal{H}_{SS}$  (estrutura fina),  $\mathcal{H}_{ZE}$  (Zeeman eletrônico),  $\mathcal{H}_{SI}$  (estrutura hiperfina). O Hamiltoniano de spin em função do spin efetivo  $\mathbf{S}$  e dos tensores que descrevem estas interações é dado por:

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (\text{A11})$$

onde  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{A}$  são tensores de acoplamento das interações finas, Zeeman e hiperfinas, respectivamente (SPAETH; OVERHOF, 2003).

Quando há mais de um elétron desemparelhado, suas interações são consideradas dentro do termo correspondente à estrutura fina, a qual gera  $2S$  linhas de ressonância. Devido a esta interação e dependendo das energias envolvidas, os espectros chegam a apresentar uma forte e complicada dependência angular segundo a simetria do defeito e o valor do spin. Esta interação causa um desdobramento dos níveis de energia incluso na ausência do campo magnético externo.

A interação hiperfina resulta da interação entre o momento magnético do elétron desemparelhado com o momento magnético nuclear, quando o spin nuclear  $\mathbf{I}$  é diferente de zero, gerando  $2I+1$  linhas de ressonância. Essa interação pode ocorrer de diversas formas, pelo qual o tensor  $\mathbf{A}$  pode ter duas partes. A parte isotrópica, chamada interação de contato de Fermi, não depende da orientação do defeito paramagnético em relação ao campo magnético externo. A parte anisotrópica é de caráter dipolar, levando em conta a separação entre o spin do elétron e o spin do núcleo. Em geral, a estrutura hiperfina possibilita a determinação da simetria e distribuição espacial do elétron desemparelhado no centro paramagnético, importante na identificação do defeito. A anisotropia da interação hiperfina é o resultado da interação dipolo-dipolo entre o elétron e o núcleo (CARRINGTON, ALAN; MCLACHLAN, 1967).

A aplicação de um campo magnético num sistema com  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{I}$  diferente de zero, gera os desdobramentos devido à interação Zeeman eletrônico, assim como também causa os desdobramentos dos estados de spin nuclear. Tendo no final um certo número de estados quânticos completamente não degenerados e identificados por diferentes combinações dos valores  $m_s = \pm 1/2$  e  $m_I = \pm 1/2$ . Então, a interação hiperfina não cria novos desdobramentos, mas sim desloca a posição dos níveis de energia descritos pelos autovalores da equação A11, numa aproximação de primeira ordem. A regra de seleção  $\Delta m_s = \pm 1$ , assim como  $\Delta m_I = 0$ , permitem determinar quais transições entre os estados de spin eletrônico são permitidas.

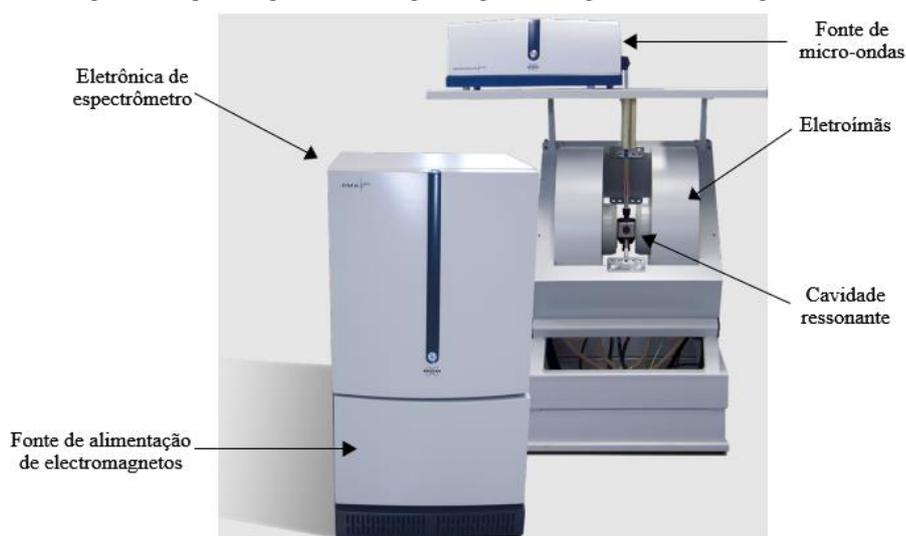
É possível estimar o valor da constante de interação hiperfina medindo a distância entre duas linhas consecutivas de ressonância. Além disso, o fator  $g$  do pacote de linhas hiperfinas é calculado em relação ao campo magnético central do espectro RPE, pois todas as transições hiperfinas ocorrem simetricamente em relação à posição onde inicialmente estaria a linha de ressonância da interação Zeeman eletrônico (SPAETH; OVERHOF, 2003).

## O espectrômetro de RPE

A dificuldade em medir o espectro em função da frequência de micro-ondas é devida principalmente a razões experimentais para atingir a condição de ressonância (CALAS, 1988; PUTNIS, 1992). Em razão disso, os espectros RPE são obtidos mantendo fixa a frequência da radiação micro-ondas e variando o valor do campo magnético, usando uma cavidade ressonante (GOLDFARB; STOLL, 2018).

Na Figura A3 é apresentado o esquema de um espectrômetro de RPE e seus principais componentes. Os três componentes mais importantes do espectrômetro são o controlador de campo magnético (eletroímã), a fonte de micro-ondas, a cavidade ressonante e o sistema de detecção de micro-ondas.

Figura A3- Representação esquemática e principais componentes do espectrômetro de RPE.



Fonte: Baseado em Brustolon; Giamello (2008).

As micro-ondas são produzidas pela fonte, com frequência por exemplo na faixa de 9.4 GHz (Banda X), e levadas através de guias de onda retangulares até o interior da cavidade ressonante, na qual encontra-se posicionada a amostra. As micro-ondas incidem na cavidade, de modo que o campo magnético das ondas eletromagnéticas geradas seja perpendicular ao campo magnético estático, que se assume é paralelo ao eixo z. Além disso, forma-se um modo estacionário e uma pequena quantidade de micro-ondas é refletida para fora da cavidade, a qual retorna pela guia de onda. Ao aplicar o campo magnético, desdobram-se os níveis de spin eletrônico dos defeitos paramagnéticos presentes na amostra, e se é suficiente para que o centro paramagnético entre em ressonância então o modo estacionário é destruído,

aumentando a quantidade de micro-ondas refletida. Esse excesso de micro-ondas refletida é proporcional à absorção de micro-ondas da amostra e por tanto gera o sinal RPE.

A cavidade ressonante é uma peça metálica oca, que pode ter formato cilíndrico ou retangular, além de ter dimensões comparáveis com o comprimento das micro-ondas. É necessária pois geralmente a concentração de defeitos paramagnéticos está na faixa de ppm, portanto o acúmulo de energia dentro da cavidade aumenta a sensibilidade da técnica. No interior da cavidade se tem uma onda estacionária com uma frequência específica e com o máximo do campo magnético das micro-ondas no ponto onde é colocada a amostra, que geralmente corresponde ao centro da cavidade. O campo magnético estático é gerado por um eletroímã, que por sua vez, é alimentado por uma fonte de corrente capaz de produzir campos magnéticos da ordem de  $\sim 1$  T. O campo magnético estático é estabilizado por uma sonda Hall.

Para aumentar a sensibilidade na medida do sinal refletido, duas bobinas secundárias produzem um campo magnético alternado de frequência 100 kHz que modula a micro-onda refletida da cavidade nesta frequência, nestas bobinas é aplicada uma tensão alternada de frequência 100 kHz e fase fixa. A sensibilidade da detecção é ampliada, pelo Amplificador lock-in, quando o sinal refletido pela cavidade é modulado e comparado com um sinal de referência. Este método permite filtrar sinais que estejam fora de fase com a modulação aplicada, e assim eliminar boa parte do ruído. A modulação transforma o sinal de absorção, que normalmente é dado por uma linha Lorentziana ou Gaussiana, em sua derivada primeira, que é mais sensível ao desdobramento das linhas. O acoplamento da micro-onda dentro da cavidade é modificado, quando a condição de ressonância é atingida, tal que o sinal refletido sofre uma mudança de fase, que ao ser detectado pelo lock-in resulta em uma tensão de saída não-nula, diretamente proporcional à diferença de fase entre o sinal da cavidade e o de referência.

Para melhorar a precisão e sensibilidade na detecção dos sinais de RPE são empregados outros componentes, como por exemplo um circuito de controle automático de frequência (CAF), o qual mantém estável a frequência das micro-ondas, e sintoniza a frequência emitida pelo gerador de micro-ondas com a frequência de ressonância na cavidade, isto é, manter a frequência de micro-ondas igual à frequência de ressonância da cavidade e corrigi-la quando ocorram variações. O CAF deve ser configurado quando uma amostra é inserida na cavidade, pois o acoplamento da cavidade varia com cada amostra, não sendo característico apenas para a cavidade vazia.

Outro componente é um guia de onda chamado circulador, a través do qual é feita a transmissão das micro-ondas a partir do gerador até a cavidade. O circulador separa a energia emitida pelo oscilador e a onda refletida pela cavidade, permitindo que somente a absorção das micro-ondas pela amostra seja registrada. Entre a saída da fonte de micro-ondas e a entrada da cavidade ressonante, é acoplado um atenuador permitindo que a potência de micro-ondas seja reduzida para que seja atingida a condição ótima entre a diferença de população dos estados de spin. Também é utilizado um frequencímetro para realizar a leitura da frequência de micro-ondas.

## APÊNDICE B – TABELAS DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E ÁREAS DAS COMPONENTES

Tabela B1- Temperatura máxima e energia de ativação das componentes na condição Z e ReS, dos lotes MT, MC e PA. Filtro: 360(46) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $\gamma$ ,  $^{137}\text{Cs}$ )

c		Temperatura do pico (°C)		E (eV)	
		Z	ReS	Z	ReS
c1	MT	97,1 ± 5,5	87,3 ± 0,2	0,97 ± 0,06	1,06 ± 0,00
	MC	96,0 ± 2,1	88,4 ± 0,1	0,94 ± 0,01	1,09 ± 0,04
	PA	83,8 ± 1,1	85,3 ± 1,4	0,95 ± 0,03	1,03 ± 0,10
c2	MT	123,2 ± 0,0	128,0 ± 0,0	0,98 ± 0,06	1,07 ± 0,00
	MC	125,2 ± 0,0	130,9 ± 0,0	0,95 ± 0,01	1,11 ± 0,03
	PA	125,2 ± 0,0	182,0 ± 0,0	0,96 ± 0,03	1,04 ± 0,10
c3	MT	263,1 ± 0,0	243,1 ± 0,0	0,99 ± 0,06	1,08 ± 0,00
	MC	263,2 ± 0,2	264,0 ± 0,0	0,96 ± 0,01	1,12 ± 0,03
	PA	263,1 ± 0,0	275,4 ± 0,4	0,97 ± 0,03	1,06 ± 0,10
c4	MT	311,8 ± 0,0	272,8 ± 0,0	1,00 ± 0,06	1,09 ± 0,00
	MC	311,6 ± 0,3	286,0 ± 0,0	0,97 ± 0,01	1,13 ± 0,03
	PA	311,8 ± 0,0	302,1 ± 0,1	0,98 ± 0,03	1,07 ± 0,10
c5	MT	330,8 ± 0,0	334,4 ± 0,0	1,01 ± 0,06	1,11 ± 0,00
	MC	327,6 ± 0,2	330,0 ± 0,0	0,98 ± 0,01	1,14 ± 0,03
	PA	330,7 ± 0,0	335,1 ± 0,1	1,00 ± 0,03	1,08 ± 0,10
c6	MT	385,1 ± 0,0	566,3 ± 32,3	1,66 ± 0,52	2,14 ± 0,09
	MC	379,7 ± 0,1	550,9 ± 9,7	1,01 ± 0,02	1,76 ± 0,46
	PA	381,9 ± 2,5	384,5 ± 15,6	1,01 ± 0,02	1,09 ± 0,10

Fonte: O autor (2021).

Tabela B2- Temperatura máxima e energia de ativação das componentes na condição Z e ReS, dos lotes MT, MC e PA. Filtro: 412(139) nm. Dose-teste: 10 mGy ( $\gamma$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ).

c	Temperatura do pico (°C)		E (eV)		
	Z	ReS	Z	ReS	
c1	MT	98,8 ± 3,1	88,6 ± 0,1	1,04 ± 0,02	1,12 ± 0,00
	MC	96,1 ± 1,9	87,3 ± 0,1	1,02 ± 0,05	1,11 ± 0,01
	PA	87,0 ± 2,4	85,8 ± 0,5	1,00 ± 0,06	1,14 ± 0,02
c2	MT	123,9 ± 0,0	128,9 ± 0,0	1,05 ± 0,02	1,13 ± 0,01
	MC	125,9 ± 0,0	130,9 ± 0,0	1,03 ± 0,05	1,13 ± 0,02
	PA	125,3 ± 0,0	182,8 ± 0,0	1,01 ± 0,06	1,16 ± 0,02
c3	MT	263,4 ± 0,0	243,7 ± 0,0	1,06 ± 0,02	1,14 ± 0,01
	MC	263,4 ± 0,0	264,5 ± 0,0	1,04 ± 0,05	1,14 ± 0,02
	PA	263,2 ± 0,0	275,9 ± 0,0	1,02 ± 0,06	1,17 ± 0,02
c4	MT	311,4 ± 0,0	272,2 ± 0,0	1,07 ± 0,02	1,15 ± 0,01
	MC	311,4 ± 0,0	286,2 ± 0,0	1,05 ± 0,05	1,15 ± 0,02
	PA	311,7 ± 0,0	302,8 ± 0,0	1,03 ± 0,06	1,17 ± 0,02
c5	MT	330,6 ± 0,0	334,6 ± 0,0	1,08 ± 0,02	1,16 ± 0,01
	MC	327,6 ± 0,0	330,0 ± 0,0	1,06 ± 0,05	1,16 ± 0,02
	PA	330,8 ± 0,0	335,5 ± 0,0	1,04 ± 0,06	1,18 ± 0,02
c6	MT	385,6 ± 0,0	615,2 ± 10,7	1,16 ± 0,10	2,14 ± 0,02
	MC	379,5 ± 0,0	569,6 ± 9,1	1,07 ± 0,05	2,22 ± 0,03
	PA	388,3 ± 0,0	507,0 ± 74,8	1,14 ± 0,09	1,24 ± 0,08

Fonte: O autor (2021).

Tabela B3- Fator de frequência ( $s^{-1}$ ) das componentes na condição Z e ReS, dos lotes MT, MC e PA, registradas com três conjuntos de filtros. Dose-teste: 10 mGy ( $\gamma$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ).

c		360 (46) nm		411 (51) nm		412 (139) nm	
		Z	ReS	Z	ReS	Z	ReS
c1	MT	$6,89 \times 10^{12}$	$1,31 \times 10^{14}$	$2,25 \times 10^{13}$	$4,51 \times 10^{14}$	$2,73 \times 10^{13}$	$8,09 \times 10^{14}$
	MC	$1,15 \times 10^{12}$	$5,01 \times 10^{14}$	$1,78 \times 10^{13}$	$5,42 \times 10^{14}$	$2,53 \times 10^{13}$	$7,49 \times 10^{14}$
	PA	$6,21 \times 10^{12}$	$3,68 \times 10^{14}$	$2,07 \times 10^{13}$	$2,49 \times 10^{16}$	$1,15 \times 10^{14}$	$2,64 \times 10^{15}$
c2	MT	$1,28 \times 10^{12}$	$4,96 \times 10^{12}$	$4,14 \times 10^{12}$	$1,92 \times 10^{13}$	$4,22 \times 10^{12}$	$2,88 \times 10^{13}$
	MC	$1,60 \times 10^{11}$	$1,68 \times 10^{13}$	$2,29 \times 10^{12}$	$1,38 \times 10^{13}$	$2,88 \times 10^{12}$	$2,33 \times 10^{13}$
	PA	$2,84 \times 10^{11}$	$1,89 \times 10^{11}$	$9,12 \times 10^{11}$	$4,03 \times 10^{12}$	$3,46 \times 10^{12}$	$8,79 \times 10^{11}$
c3	MT	$3,12 \times 10^{08}$	$3,62 \times 10^{09}$	$8,24 \times 10^{08}$	$1,05 \times 10^{10}$	$8,99 \times 10^{08}$	$1,44 \times 10^{10}$
	MC	$9,01 \times 10^{07}$	$3,80 \times 10^{09}$	$5,44 \times 10^{08}$	$3,27 \times 10^{09}$	$7,34 \times 10^{08}$	$5,07 \times 10^{09}$
	PA	$1,31 \times 10^{08}$	$1,30 \times 10^{09}$	$2,68 \times 10^{08}$	$1,77 \times 10^{10}$	$7,21 \times 10^{08}$	$5,01 \times 10^{09}$
c4	MT	$5,24 \times 10^{07}$	$1,09 \times 10^{09}$	$1,24 \times 10^{08}$	$3,10 \times 10^{09}$	$1,41 \times 10^{08}$	$4,38 \times 10^{09}$
	MC	$1,59 \times 10^{07}$	$1,67 \times 10^{09}$	$8,53 \times 10^{07}$	$1,18 \times 10^{10}$	$1,15 \times 10^{08}$	$1,83 \times 10^{09}$
	PA	$2,33 \times 10^{07}$	$4,90 \times 10^{08}$	$4,44 \times 10^{07}$	$5,93 \times 10^{09}$	$1,10 \times 10^{08}$	$1,70 \times 10^{09}$
c5	MT	$3,07 \times 10^{07}$	$1,03 \times 10^{08}$	$7,18 \times 10^{07}$	$2,52 \times 10^{08}$	$7,97 \times 10^{07}$	$3,42 \times 10^{08}$
	MC	$1,13 \times 10^{07}$	$3,12 \times 10^{08}$	$5,46 \times 10^{07}$	$2,08 \times 10^{09}$	$7,64 \times 10^{07}$	$3,98 \times 10^{08}$
	PA	$1,45 \times 10^{07}$	$1,50 \times 10^{08}$	$2,76 \times 10^{07}$	$1,64 \times 10^{09}$	$6,13 \times 10^{07}$	$5,22 \times 10^{08}$
c6	MT	$3,80 \times 10^{14}$	$3,75 \times 10^{12}$	$3,26 \times 10^{07}$	$4,22 \times 10^{11}$	$2,50 \times 10^{08}$	$1,03 \times 10^{11}$
	MC	$3,94 \times 10^{06}$	$2,75 \times 10^{11}$	$1,68 \times 10^{07}$	$1,06 \times 10^{13}$	$1,47 \times 10^{07}$	$1,96 \times 10^{12}$
	PA	$3,44 \times 10^{06}$	$4,05 \times 10^{07}$	$4,35 \times 10^{09}$	$2,65 \times 10^{08}$	$8,27 \times 10^{07}$	$1,67 \times 10^{07}$

Fonte: O autor (2021).

Tabela B4- Média das áreas das componentes na condição Z e ReS, dos lotes MT, MC e PA, registradas com três conjuntos de filtros. Dose-teste: 10 mGy ( $\gamma$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ).

c	360 (46) nm		411 (51) nm		412 (139) nm		
	Z	ReS	Z	ReS	Z	ReS	
c1	MT	4434,3	14474,0	17170,7	108022,7	18524,6	116148,3
	MC	560,3	3472,3	5506,1	42128,0	5545,8	61408,7
	PA	638,0	462,0	2360,8	1321,2	1595,1	1575,3
c2	MT	584,7	1076,3	1996,6	8961,7	2377,0	9892,3
	MC	131,3	403,3	741,0	3961,3	672,1	5315,7
	PA	61,0	3650,8	104,7	3400,7	107,0	21579,8
c3	MT	71,0	13016,7	687,0	119214,3	361,6	126764,0
	MC	518,0	7392,0	1659,0	136884,3	2725,2	166856,0
	PA	309,7	480,0	1173,8	18425,0	1352,7	19523,5
c4	MT	357,0	3493,3	857,7	42126,0	2133,0	34858,0
	MC	1328,3	3121,7	4532,0	34163,7	6795,9	38394,7
	PA	620,7	722,8	2256,8	3177,2	2846,6	3339,8
c5	MT	1009,3	6380,0	10559,4	53100,7	7943,3	43696,7
	MC	2442,3	5635,7	7812,6	48089,3	11219,1	50956,3
	PA	3839,7	2572,0	13908,8	13326,8	15865,0	16794,3
c6	MT	675,7	52239,7	10044,6	624552,3	6796,3	211142,7
	MC	2780,3	19968,3	11822,1	691375,3	15246,4	617152,7
	PA	4474,7	1808,0	10637,3	32787,8	10582,8	25145,8

Fonte: O autor (2021).

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DO HAMILTONIANO DE SPIN PARA OS DEFEITOS IDENTIFICADOS NA LITERATURA

Nos cristais de simetria pontual 32, como o quartzo, ocorrem seis sítios de coordenação tetraédrica (SiO<sub>4</sub>) equivalentes em torno do eixo de maior simetria. Logo, para cada sítio é possível escrever o Hamiltoniano de spin com seis conjuntos de tensores de valores distintos; um conjunto para cada sítio. Cada tensor corresponde a um termo do Hamiltoniano de spin. Durante o experimento de RPE é possível determinar um desses conjuntos de tensores a partir dos quais é possível encontrar a orientação cristalográfica na qual o tensor pode ser escrito apenas por meio de suas componentes principais. Os valores principais do tensor que representa a interação Zeeman (fatores  $g$ ) dos defeitos identificados neste estudo estão apresentados na Tabela C1. Os ângulos  $\theta_k$  e  $\varphi_k$  são ângulos de inclinação medidos em relação aos eixos cristalográficos  $c$  e  $a$ , respectivamente. A direção do eixo principal  $(\theta, \varphi)$  é equivalente a  $180-\theta_k$  e  $180+\varphi_k$ . Pela equivalência numérica entre os fatores  $g$  apresentados na tabela C1 e os fatores  $g$  determinados experimentalmente foi possível identificar os centros de defeitos. A similaridade e intensidade relativa das linhas espectrais observadas experimentalmente também serviram como parâmetros de comparação com a ampla gama de espectros RPE disponíveis na literatura.

Tabela C1- Parâmetros do Hamiltoniano de spin relatados na literatura, para todos os centros de defeitos identificados nos espectros.

Defeito	Valores principais		Direções principais		Defeito	Valores principais		Direções principais	
	$g_k$		$\theta_k$ (°)	$\varphi_k$ (°)		$g_k$		$\theta_k$ (°)	$\varphi_k$ (°)
II	1	2,0411	40,8	211,7	$E'_1$	1	2,0017	114,5	227,7
	2	2,0121	129,7	195,7		2	2,0005	134,5	344,4
	3	2,0031	82,0	112,4		3	2,0003	125,4	118,7
B	1	2,0381	22,1	172,6	$[AlO_4]^0$	1	2,0602	60,7	237,6
	2	2,0111	71,1	319,3		2	2,0085	124,4	305,0
	3	2,0022	78,6	5,3		3	2,0019	131,6	177,4
I	1	2,0331	75,7	244,7	$[GeO_4/Li]_c^0$ ( <sup>7</sup> Li)	1	2,0014	66,0	270,0
	2	2,0111	136,8	170,4		2	1,9983	90,0	0,0
	3	2,0057	50,32	142,6		3	1,9947	24,0	90,0
G	1	2,0310	46,6	1,0	$[E'_1 - GeO_4]^0$	1	2,0011	113,0	50,0
	2	2,0080	84,1	265,4		2	1,9950	52,0	340,0
	3	2,0023	43,9	169,3		3	1,9939	47,0	116,0

POR	<b>1</b>	2,0270	25,1	85,7	$[GeO_4/Li]_c^0$ $(^{73}Ge)$	<b>1</b>	2,0000	26,0	90,0
	<b>2</b>	2,0085	65,0	270,9		<b>2</b>	1,9973	90,0	0,0
	<b>3</b>	2,0018	88,0	180,0		<b>3</b>	1,9962	64,0	270,0
$O_3^- ; X$	<b>1</b>	2,0177	39,6	2969,8					
	<b>2</b>	2,0076	89,5	0,4					
	<b>3</b>	2,0029	50,3	90,8					

Fonte: Baseado em Alessi et al. (2014), Botis et al. (2008) e Mashkovtsev e Pan (2013).