



IFUSP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

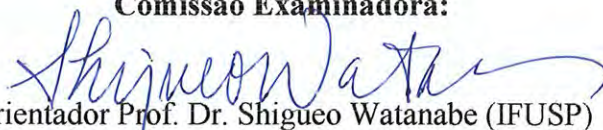


*Efeito da radiação UV e  $\gamma$  nas propriedades de absorção ótica,  
de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência  
na kunzita*

**Susana Oliveira de Souza**

*Tese apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de "Doutor em Ciências".*

**Comissão Examinadora:**

  
Orientador Prof. Dr. Shiguo Watanabe (IFUSP)

Prof. Dr. Sadao Isotani (IFUSP)

Prof. Dr. Máximo Siu Li (IFSC-USP)

Prof. Dr. Klaus Krambrock (UFMG)

Prof. Dr. José Luis Aarestrup Alves (FUNREI)

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz

São Paulo

2002

  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

SBI-IFUSP



305M810T3650

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo:

3650

ex. 1

535.356  
S729e  
D  
ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

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

Souza, Susana Oliveira de

Efeito da Radiação UV e  $\gamma$  nas Propriedades de  
Absorção Ótica, de Ressonância Paramagnética  
Eletrônica e de Termoluminescência na Kunzita.  
São Paulo 2002.

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

Orientador: Prof. Dr. Shiguelo Watanabe  
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Espodumênio; 2. Kunzita;  
3. Termoluminescência; 4. Absorção Ótica;  
5. EPR.

USP/IF/SBI-015/2002

*A imaginação é mais importante que  
o conhecimento. (Albert Einstein)*

*Para meus pais  
Sinval e Maria José*

## Agradecimentos

Em especial ao *Prof. Shiguelo Watanabe* pela sua orientação, paciência, dedicação e carinho com que cuidou de mim desde os meus primeiros passos na carreira acadêmica, além de demonstrações de ética e humildade em um grande homem.

Ao *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)* pelo apoio financeiro.

À *Eng. Elizabeth Somessari Ribeiro* e ao *Eng. Carlos Gaia da Silveira* do *CTR - IPEN - SP* pelas inúmeras vezes que nos atenderam gentilmente para as irradiações gama realizadas nestes experimentos.

Ao *Prof. B. C. Bhatt*, ao *Prof. G. Rao* e especialmente ao *Prof. Medury Datatreya Sastry* pela análise das medidas EPR que possibilitaram solucionar algumas dúvidas, contribuindo para o aprimoramento do presente trabalho.

À *Prof. Marcia C. A. Fantini* e ao *Fabio Furlan* que me ajudaram na interpretação dos resultados de difração de raios-X.

Ao *Prof. Masao Matsuoka* e ao *Prof. Chinta M. Sunta* pelas suas sugestões e disposição em ajudar durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao *Paulo E. Mori* e ao *Flávio* do *DGM no Instituto de Geociências - USP- SP* pela dedicação dispensada em realizar as análises de Fluorescência de raios-X e Difração de raios-X, fundamentais para o trabalho.

Ao *Eng. Maurício* da *UNIFRAX - Vinhedo - SP* por nos ceder as placas necessárias para a construção dos fornos de alta temperatura.

Ao *Dr. Antônio Rubens B. de Castro*, coordenador da linha TGM do *Laboratório Nacional de Luz Sincrotron - Campinas - SP* e ao *Dr. Paulo de Tarso*, por sua disponibilidade em conduzir as irradiações VUV.

Ao *Dr. Otaciro Rangel* do *Laboratório de Biofísica da USP São Carlos*, que permitiu a utilização do aparelho de EPR em baixas temperaturas e à *Dr. Maria* quem realizou essas medidas.

Ao *Sr. Donato* e todos os rapazes da oficina mecânica, ao *Sr. Adriano* e todo o pessoal das oficinas do Pelletron, que nos ajudaram a confeccionar várias peças para os aparelhos utilizados.

Ao *fotógrafo Marcos Fontana* pela foto do cristal natural B de kunzita.



Ao pessoal das *Secretarias do Departamento de Física Nuclear* e da *Comissão de Pós-Graduação*, pela paciência no atendimento.

À *Edna A. Toledo* que sempre nos ajudou em todos os detalhes burocráticos, além de proporcionar horas agradáveis com seu cafezinho.

Aos amigos do *LACIFID: Chubaci* (que sempre tem boas sugestões), *Fábio, Gilberto* (que tanto me auxiliou nesse trabalho), *Henrique, Henry, Jorge, José Roberto* e *Márcio* (que me deram abrigo nas vezes em que precisei), *Juan Carlos, Lara, Luís* (que trabalhou no mesmo projeto no início), *Marcelo, Ricardo, Walter* e *Wilmer* (que tantas vezes me socorreram com os computadores).

Ao *José Carlos S. Junqueira* que esteve ao meu lado em grande parte da minha caminhada.

À *Bruna* pela paciência em ler esse trabalho ajudando a completar as correções.

A todos os amigos que me apoiaram durante meu trabalho, em especial à *Carla*, ao *Eduardo*, ao *Sérgio* e ao *Wagner* (que me ajudou no exame de qualificação), sempre grandes companheiros.

Ao meu companheiro *Milan* que tem me apoiado em todos os passos.

Aos meus pais *Sinval* e *Maria* e aos meus irmãos *Cassiano, Luciano* e *Sueli* pelo carinho, amor, compreensão e constante incentivo.

*Todas as riquezas do mundo não  
valem um bom amigo. (Voltaire)*

## Resumo

O espodumênio ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) de cor lilás, chamado kunzita, encontrado no Estado de Minas Gerais, foi investigado no presente trabalho.

A análise de fluorescência de raios-X revelou, além das componentes básicas  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ , várias impurezas, sendo Mn e Fe as principais.

Para comparação com o material natural, um policristal “puro” de  $\beta$ -espodumênio foi produzido pela devitrificação de um vidro obtido da mistura de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ . Esse método de devitrificação proporciona um processo importante e relativamente simples para produzir um policristal puro que pode ser usado na comparação do material natural.

A curva de emissão termoluminescente (TL) da amostra recozida em  $600^\circ\text{C}$  por 1h apresentou picos em 145, 215, 350, 370 e  $460^\circ\text{C}$ , após uma irradiação com doses entre 10 e 5000Gy. A resposta TL desses picos, acima de 50Gy, é supralinear.

A luz TL emitida por amostras naturais recozidas entre 500 e  $900^\circ\text{C}$  e, então, irradiadas, mostra que com o tratamento térmico em  $900^\circ\text{C}$  a sensibilidade TL aumenta por um fator de 3 comparado com o recozimento entre 500 e  $800^\circ\text{C}$ . Esses tratamentos térmicos afetam, também, a estrutura cristalina, mantendo a cristalinidade, mas produzindo um rearranjo nos planos de reflexão e no tamanho dos grãos.

O espectro da luz TL da amostra natural apresenta uma banda em torno de 610nm, intensa e larga (~200nm) para todos os picos, embora uma banda muito fraca e larga seja, também, observada em torno de 480nm. Isto significa que, praticamente todos os elétrons que chegam na BC, após o aquecimento para a leitura TL, recombinaem-se com um único centro, emitindo luz em torno de 610nm, sendo ele o centro de alumínio [ $\text{AlO}_4/h$ ].

As medidas TL do policristal irradiado e não irradiado mostram que, exceto pelos picos TL em 350 e  $370^\circ\text{C}$ , todos os outros são devidos à defeitos intrínsecos. Esta conclusão é confirmada pelo espectro de emissão, o qual mostra na amostra artificial a mesma banda em 610nm.

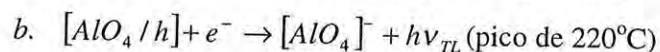
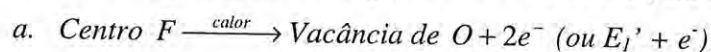
A luz UV induz diretamente a termoluminescência. Como a energia dos fótons é bem inferior à largura da banda proibida, a indução de TL foi interpretada como sendo devido à absorção de dois fótons. A resposta TL observada resultante da irradiação UV de luz sincrotron ou com lâmpadas fluorescente ou de Hg é diferente da produzida por irradiação gama e diferente entre elas próprias. Ainda não foi encontrada explicação para o fenômeno.

No início da irradiação UV, para o pico de 460°C, predomina o acúmulo de transportadores de carga nas armadilhas. Com a longa exposição (>22h) há a diminuição desse pico, prevalecendo o processo de fototransferência acompanhado de fotoesvaziamento.

A irradiação intensa cria vacâncias de oxigênio, que recebem em seguida, elétrons da ionização dando origem a centros F. O cristal torna-se predominantemente verde. As bandas de absorção óptica que surgem com irradiação e pertencem a esse centro F, 310, 360, 470 e 630nm, decaem entre 150 e 250°C. Esse comportamento é similar ao do pico TL em 220°C, indicando que esse centro TL está correlacionado ao centro F.

Há forte evidência, como no quartzo contendo alumínio como impureza, que o íon de  $Al^{3+}$  tem a tendência de substituir o íon de  $Si^{4+}$  no tetraedro  $SiO_4$ , dando origem ao centro  $[AlO_4]^-$ . Este é neutralizado por um íon alcalino ( $Li^+$  ou  $Na^+$ ). A irradiação remove  $M^+$  e o radical resultante captura um buraco, dando origem ao centro de alumínio  $[AlO_4/h]$ . Foi aqui proposto, por isso, o seguinte mecanismo de emissão da luz TL em torno de 220°C:

- i) Durante a irradiação formam-se os centros F e os centros de alumínio.
- ii) Durante o aquecimento na região de 150°C a 220°C para a leitura TL, tem-se:



Foi constatado que a banda de AO em 530nm cresce entre 200 e 300°C, decaindo além de 300°C, para tornar a kunzita incolor em torno de 400°C. Como o  $Mn^{3+}$  é suposto ser o responsável pela cor lilás, ele dá origem à banda em 530nm. Por outro lado, o tratamento térmico isócrono mostra que os picos TL em 350°C e 370°C decaem entre 320 e 375°C, mostrando que há forte correlação entre a banda de absorção em 530nm e os picos TL em 350 e 370°C. Foi, então, proposto que o  $Mn^{4+}$ , presente na amostra, se torna  $Mn^{3+}$  como aquecimento entre 200 e 300°C, capturando um elétron. Com o aumento da concentração de  $Mn^{3+}$  a cor lilás fica mais intensa. Acima de 300°C, tem-se a liberação de um elétron do  $Mn^{3+}$ , que se torna novamente  $Mn^{4+}$ . O elétron assim liberado pode recombinar-se com o centro de alumínio e há emissão de luz TL.

Comparando-se o comportamento térmico do pico TL em 460°C e um sinal em  $g=1,997$  pode-se afirmar que os dois centros têm uma relação íntima. Esse centro paramagnético tem semelhança ao centro  $E_I'$ , porém, nenhuma indicação definitiva dessa identificação foi encontrada.

## Abstract

Natural spodumene,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , of lilac colour, called kunzite, from Minas Gerais State, Brazil, was investigated.

An X-ray fluorescence analysis revealed several impurities, Mn and Fe being the principal ones, besides the matrix components  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Li}_2\text{O}$ .

For comparison a pure polycrystal of  $\beta$ -spodumene was produced by devitrifying a glass obtained from  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Li}_2\text{O}$ . The devitrification process has proved to be an important and relatively simple process to produce a "pure" polycrystal, which can be used for comparison with a natural sample.

The TL glow curves of kunzite annealed at  $600^\circ\text{C}$  for 1h presented TL peaks at 145, 215, 350, 370 and  $460^\circ\text{C}$ , after gamma-irradiation with doses varying between 10 and 5000Gy. The TL response of these peaks, above 50 Gy, is supralinear.

The TL light emitted by samples heated with treatments between 500 and  $900^\circ\text{C}$  and, then, irradiated showed that TL sensibility of kunzite is increased for  $900^\circ\text{C}$  by a factor of 3. Since X-ray diffraction of all heat treated samples shows changes in diffraction lines, keeping their crystallinity, such heat treatment seems to produce rearrangement of reflection planes, as well as, of grain sizes.

The spectrum of TL emission consists of a very large band around 610nm and a very weak one around 480nm. This means that during heating from TL reading, most of the liberated electrons recombine with only one recombination center, which has been identified as the aluminum center,  $[\text{AlO}_4/h]$ .

The TL measurements of an irradiated and non-irradiated artificial polycrystal showed that except for the 350 and  $370^\circ\text{C}$  TL peaks, the others are due to intrinsic defects. This conclusion is confirmed by the TL emissions spectra, which shows in the artificial sample the same band at 610nm.

The UV light from a fluorescence lamp or usual Hg lamp induce thermoluminescence after 3h or longer exposure. Since photon energy from such UV source is about half of spodumene band gap energy or of other silicate crystals, we assume that it is a two-photon absorption process.

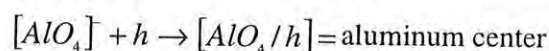
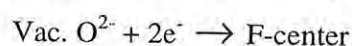
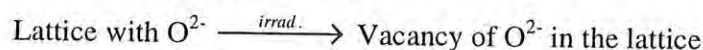
Under very long time exposure to UV light, the intensity of the TL peak at  $460^\circ\text{C}$  decreases, while high energy photons produce an increase in the intensity until it reaches saturation. It is quite possible that, while the irradiation time is less than ~20h the filling traps

(relative to 460°C TL peak) predominante, but, as a large number of the traps are filled, phototranfer becomes effeteve emptying these traps. Of course, bleaching process also contribute to decrease the 460°C TL peak.

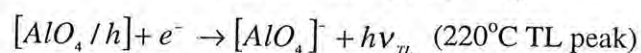
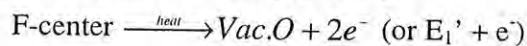
The thermoluminescence induced by Hg lamp UV light, as well as by synchrotron VUV light, differs from that induced by high energy photons, for instance X- or  $\gamma$ -rays. So far, no explanation was found.

A relatively heavy irradiation creates in the crystal oxygen vacancies, which become F-center after capturing electrons released by ionization. The kunzite then becomes green coloured. The optical absorption bands at 630, 470, 360 and 310 nm belong to this F-center. All of them are annealed out in the 150 to 250°C temperature region. Since the TL peak at 220°C has similar thermal behaviour, this peak is correlated to the F-center.

In silica and silicate crystals there is a tendency for substitution of  $Si^{4+}$  by  $Al^{3+}$ . The charge neutrality is guaranteed by alkaline ions, in the case of kunzite by  $Na^+$  ions, usually present. Then, during irradiation one has:



During the TL reading (heating):



The optical absorption band at 530nm is correlated with lilac colour of kunzite, therefore, it is related to  $Mn^{3+}$ . Since heating from 200 to 300°C enhances the colour it was assumed that  $Mn^{4+}$  traps an electron becoming  $Mn^{3+}$ . The lilac colour of kunzite fades beyond 300°C leaving the kunzite colourless around 400°C. On the other hand, TL peaks at 350 and 370°C decrease similarly between 300 and 400°C, therefore, it was concluded that these TL peaks are correlated with  $Mn^{3+}$  centers responsible for the 530nm OA band.

A weak EPR signal with  $g=1.997$  was observed, which decays in a very similar way to 460°C TL peak. Hence we conclude that they are one and the same center. Its nature was not identified, although the experimental result show that it is  $E_1'$ -like center.



# Índice

## I - Introdução

I.1 – Abundância de silício e de minerais silicatos na crosta terrestre.....	2
I.2 – Estruturas de silicatos.....	3
I.3 – Números de coordenação do silício.....	4
I.4 – Natureza da ligação Si-O.....	5
I.5 – Classificação dos ânions de silicato.....	8
I.6 – O grupo dos piroxenos.....	12
I.7 – Piroxeno de lítio – o espodumênio.....	13
I.8 – Irradiação com luz ultravioleta.....	16
I.8.1- Absorção de dois fótons.....	16
I.8.2 – Indução de TL pela transferência de carga.....	17
I.9 – Estudos realizados na kunzita por outros autores.....	18
I.9.1 – Mudanças de cor de alguns espodumênios.....	18
I.9.2 – Absorção Óptica .....	19
I.9.3 – EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica e TL- Termoluminescência .....	20

## II - Cristais Naturais e Artificiais: Defeitos na rede cristalina

II.1 – Condições de Cristalização e Vitrificação.....	23
II.1.1 – Crescimento do Cristal.....	23
II.1.2 – Vitrificação.....	25
II.1.3 – Cristalização por devitrificação.....	26
II.1.4 – Teoria clássica de nucleação homogênea.....	27
II.2 – Formação de bandas de energia.....	31
II.3 – Defeitos em cristais.....	34
II.4 – Termoluminescência.....	37
II.4.1 – Definição e caracterização do fenômeno.....	37
II.4.2 – Mecanismos de emissão TL.....	39
II.4.3 – Modelo de Randall & Wilkins.....	40



II.4.4 – Modelo de Garlick & Gibson.....	42
II.4.5 – Centros TL e centros de recombinação.....	43
II.4.6 – Forma do pico e ordem de cinética.....	46
II.4.7 – Efeito “Thermal Quenching”.....	47
II.5 – Absorção Óptica.....	47
II.6 – Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	51
II.6.1 – Efeito Zeeman e a ressonância do spin eletrônico.....	51
II.6.2 – O espectrômetro EPR.....	52
II.6.3 – Fatores g anisotrópicos.....	55
II.6.4 – Acoplamento spin-órbita, campo cristalino e estrutura hiperfina.....	57
II.6.5 – Técnica de “Saturation Transfer” de ressonância paramagnética eletrônica.....	60

### **III - Objetivo do presente trabalho**

III.1 – Objetivos.....	63
III.2 – Análise de moléculas e de impurezas.....	63
III.3 – Policristais de artificiais de espodumênio puros ou dopados .....	64
III.4 – Difração de raios-X.....	64
III.5 – Irradiações, tratamentos térmicos e medidas de AO, EPR e TL.....	64
III.6 - Irradiações gama e ultravioleta de policristais de espodumênio produzidos no laboratório.....	65
III.7 – Mecanismo de Indução TL.....	65

### **IV - Materiais e parte experimental**

IV.1 – Amostras.....	67
IV.2 – Tratamentos Térmicos.....	69
IV.3 – Irradiação.....	69
IV.4 – Termoluminescência.....	71
IV.5 – Absorção Óptica.....	75
IV.6 – Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	75

## **V - Resultados e Discussões**

V.1 – Caracterização da amostra.....	78
V.1.1 – Impurezas.....	78
V.1.2 - Difração de Raios-X.....	80
V.2 – Termoluminescência.....	84
V.2.1 – Irradiação gama na amostra natural.....	84
V.2.2 – Irradiação com luz ultravioleta na amostra natural.....	96
V.2.3 – Termoluminescência da amostra artificial (sintético 3).....	101
V.3 – Absorção Óptica.....	107
V.4 – Ressonância Paramagnética Eletrônica da kunzita natural.....	120
V.5 – Ressonância Paramagnética da Amostra Artificial.....	142
V.6 - Discussão dos resultados	
V.6.1 – Método de produção de policristal puro.....	145
V.6.2 – Impurezas.....	145
V.6.3 - Difração de Raios-X.....	146
V.6.4 – Termoluminescência.....	147
V.6.5 - Absorção Óptica.....	155
V.6.6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	162
V.6.7 - Comentário sobre o modelo de Isotani et al. (1991).....	173

## **VI – Conclusões**

VI.1 - Conclusões.....	178
VI.2 – Trabalhos Futuros.....	183

<b>VII – Referências.....</b>	<b>185</b>
-------------------------------	------------

**Capítulo 1**

**Introdução**

### I.1 – Abundância de silício e de minerais de silicatos na crosta terrestre

O silício é um dos elementos mais abundantes, não só na Terra mas, também no universo. Embora ainda não haja dados seguros sobre a composição química do nosso planeta, pela dificuldade de uma análise química do caroço e da manta, no entanto, tem-se um conhecimento razoável da composição química da crosta terrestre: mais de 95% do seu volume é composto de quartzo e em menor quantidade de silicatos que formam a rocha, como pode ser visto na tabela I.1 – de Wedepohl (1971) de minerais mais importantes da crosta terrestre.

**Tabela I.1** – Abundância de minerais mais importantes nas rochas da crosta terrestre [Wedepohl (1971)].

Mineral	Vol. %
Plagioclásio	42
Feldspato potássico	22
Quartzo	18
Anfibola	5
Piroxênio	4
Biotita	4
Magnetita	2
Olivina	1,5

Observe que os compostos de silício são encontrados não só na litosfera, mas também na hidrosfera, especialmente na forma de sílica dissolvida.

Muitos dos minerais de silicatos, e a própria sílica, têm uma importância muito grande na vida humana. Desde a utilização do quartzo na indústria eletrônica, com grande impacto na segunda metade do século XX, até o uso de minerais de silicatos nas construções diversas, na indústria de cerâmicas e de vidros, em gemologia, em extração de elementos especiais como o berílio, o lítio etc., os silicatos naturais têm papel extraordinário para o homem.

Essa aplicação diversificada de silicatos se deve à grande variação em suas propriedades, que por sua vez, se deve ao número, também grande de diferentes fases de silicatos e à diversidade de suas estruturas.

## I.2 – Estruturas de silicatos

Como várias outras substâncias, os silicatos podem ser encontrados como sólidos (cristalinos e amorfos) e em solução. Bem no interior da Terra eles se apresentam fundidos. Aqui se interessa por silicatos em forma de mono ou policristal. Por isso, o estudo de sua estrutura é de interesse fundamental. Nos cristais, a unidade básica de edificação tem um volume sempre inferior a  $1(\text{nm})^3$ . Esse bloco básico, também chamado de célula unitária, se repete periodicamente no espaço.

Na modelagem estrutural dos cristais, grupos de átomos conectados por ligações especialmente fortes são representados por poliedros. No caso de silicatos, cada íon de Si é fortemente ligado a quatro íons de oxigênio formando um tetraedro  $[\text{SiO}_4]$ . Numa representação gráfica, o íon de Si no centro do tetraedro em geral não aparece. Os íons de metal M, freqüentemente encontrados, são sempre indicados explicitamente.

Em silicatos com a razão  $\text{M}:\text{Si} \leq 2$  os tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  formam ânions de infinita extensão. Como a ligação M – O é mais fraca do que a ligação Si – O, os ânions  $[\text{SiO}_4]$  são considerados como o esqueleto da estrutura cristalina, mesmo quando os poliedros  $[\text{MO}_n]$  também formam uma cadeia infinita.

Enquanto as fases contendo tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  como parte aniônica são chamadas tetraoxosilicatos, aquelas que são formadas de octaedros  $[\text{SiO}_6]$  são denominadas hexaaxosilicatos. Somente poucos hexaaxosilicatos são conhecidos na prática. Em um sentido bem geral, todos eles são referidos como silicatos.

Em muitas instâncias, os íons de silício são substituídos pelos de alumínio e, em geral, por outros elementos em muito menor grau, por exemplo, o germânio, titânio, ferro, berílio e fósforo. Então, é necessário saber como isto ocorre.

Se um dado elemento entra substitucionalmente no lugar do silício, sob certas condições termodinâmicas e numa dada estrutura cristalina, de modo que as posições

crystalográficas são estatisticamente ocupadas por íons de silício e outros cátions, então, estes cátions devem ser considerados como uma parte dos íons de silicato.

Na alta-sanidina, que é um feldspato potássico  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  proveniente de uma têmpera a partir de alta temperatura, os íons de Si e Al se distribuem bastante aleatoriamente em duas posições crystalográficas chamadas ócuplas (T'). Num caso desses, a fórmula estrutural é indicada com  $\text{K}_2[(\text{Al}_2\text{Si}_6)\text{O}_{16}]$  ou também  $\text{K}[(\text{AlSi}_3)\text{O}_8]$ , mostrando que os íons de Al fazem parte dos ânions de silicatos.

Por outro lado, na forma do feldspato-K oriundo de baixa temperatura, baixo-microclínio, os íons de Si e de Al estão bem ordenados dentro dos sítios tetraédricos na estrutura, de modo que a fórmula pode ser  $\text{KAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ . Assim, apesar de não haver mais uma distribuição randômica de Si e Al nas posições normais T, o alumínio pode ainda ser considerado parte do ânion de silicato, desde que a distribuição Al/Si torne-se cada vez mais desordenada com o aumento da temperatura. Por isso, a fórmula estrutural do baixo-microclínio bem ordenado pode ser escrita como  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Isto significa que ambas as modificações do feldspato potássico são consideradas pertencentes a silicatos de estrutura espacial onde  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  é a unidade que forma essa estrutura.

Na petalita,  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ , os íons de Li, Al e Si estão todos coordenados tetraedricamente por íons de oxigênio. Às vezes, esse cristal é considerado como um silicato de camada e, outras vezes, silicato de estrutura espacial, quando se escreve  $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$ .

As determinações da estrutura do cristal indicam que existe uma ordenação completa de cátions. Sob aquecimento, a petalita se decompõe em espodumênio  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  e sílica  $\text{SiO}_2$ .

São chamados de aluminosilicatos os silicatos que possuem alumínio coordenado tetraedricamente, como o espodumênio, enquanto os silicatos que contêm alumínio octaedricamente coordenado são chamados de silicatos de alumínio. Na prática, porém, são considerados aluminosilicatos aqueles em que Al aparece como parte dos ânions de silicatos. Todos os outros são então, silicatos de alumínio.

### I.3 – Números de coordenação do silício

Há duas maneiras de escrever a fórmula química de um silicato:

a)  $\text{M}'_r\text{M}''_{r'} \dots \text{Si}_s\text{O}_t$



b)  $q'M'_r \cdot O \cdot q''M''_r \cdot O \dots sSiO_2$ .

Os silicatos contêm, por isso, ligações da forma Si – O – M, onde os cátions M podem ser mono, di, tri, tetra até pentavalentes, podem ser de bastante metálicos a fortemente não metálicos e ter raio de muito pequeno a grande.

Em geral, os íons metálicos têm raios maiores e valência menor do que o silício, de tal maneira que as ligações M – O são mais fracas do que as ligações Si – O. Isso significa que os íons  $Si^{4+}$  atraem os de oxigênio mais fortemente do que os íons de metais. Formam, portanto, tetraedros  $[SiO_4]$  com a distância média  $\langle d(Si^{4+} - O) \rangle = 0,16nm$  e coordenação 4. Às vezes se usa a notação  $Si^{4+}$  para indicá-la, Fig. I.1. Os silicatos, no caso, são chamados de tetraoxosilicatos.

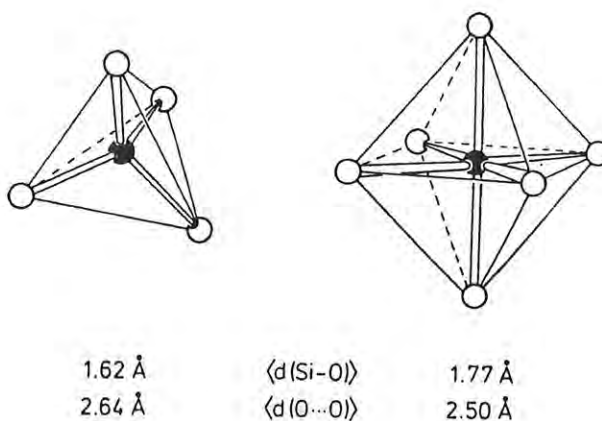


Figura I.1 – Tetraedros  $[SiO_4]$  e octaedro  $[SiO_6]$  com dimensões médias [Liebau (1985)].

Se, por outro lado, M é um metalóide, a ligação M – O pode ser competitiva à ligação Si – O. Nesse caso, os íons  $Si^{4+}$  podem atrair íons de oxigênio com uma distância média  $\langle d(Si^{6+} - O) \rangle = 0,177nm$ , numa coordenação octaédrica. Esses são os hexaaxosilicatos.

#### I.4- Natureza da ligação Si - O

A variedade de silicatos comparada ao menor número de fosfatos, sulfatos, cromatos etc., tem sido explicada pelas forças repulsivas relativamente moderadas entre os íons de silício, que favorecem uma ligação em extensão dos tetraedros  $[SiO_4]$  ao compartilharem íons de oxigênio.

A grande diversidade estrutural dos silicatos é acentuada ainda mais pelas particularidades na sua estrutura eletrônica, isto é, pelo característico especial da ligação Si – O. Embora vários estudos da estrutura eletrônica dos silicatos tenham sido efetuados, há ainda muito a fazer para se chegar a uma compreensão profunda do detalhe da natureza da ligação Si – O. Os progressos obtidos até agora, são provenientes dos estudos feitos com a fluorescência de raios-X, espectroscopia fotoeletrônica e cálculos quânticos bastante precisos da estrutura do cristal.

A ligação entre o silício e o oxigênio é considerada parcialmente iônica e parcialmente covalente.

Num modelo puramente iônico, um silicato de fórmula genérica  $M_r^{+q}Si_sO_t$  é considerado composto de íons  $Si^{4+}$ , íons  $O^{2-}$  e íons  $M^{+q}$  onde  $q=2(t-2s)/r$ . As forças eletrostáticas os mantêm unidos. Como o potencial Coulombiano de um íon é esfericamente simétrico, as forças atrativas e repulsivas são também esfericamente simétricas e as ligações entre os íons são isotrópicas. As estruturas do cristal são governadas pela sua composição química, pelas distâncias entre os íons e pelas cargas.

No modelo de covalência, a ligação Si – O é descrita em termos do conceito de ligação de valência.

A Fig. I.2 dá idéia de configuração eletrônica dos átomos de silício e oxigênio com suas energias de ionização. No estado fundamental, o átomo de silício no estado 3p tem 2 elétrons e, somente 6eV são necessários para promover um elétron 3s para o nível 3p. Além disso, como a diferença de energia entre os níveis 3s e 3d no silício é pequena (aproximadamente 11eV) e, entre 3d do Si e 2p do O é também da mesma ordem, todos os 9 orbitais da camada externa de valência do silício podem participar da ligação. O grau de participação dos vários orbitais 3d do Si na ligação depende do tipo de ligantes (ânions e grupo dipolar com carga negativa) e em particular, de sua eletronegatividade.

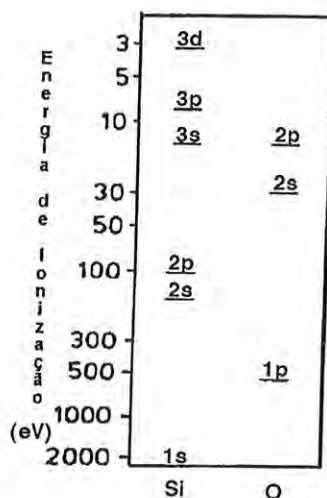


Figura I.2 – Configuração eletrônica e energias de ionização de átomos de Si e O [Liebau (1985)].

Na formação do tetraedro  $[\text{SiO}_4]$  com Si de coordenação quatro, há uma hibridização forte dos orbitais 3s e 3p do silício para formar um híbrido  $sp^3$  com os quatro orbitais híbridos equivalentes do oxigênio apontando para os vértices de um tetraedro. Cada lóbulo de um  $sp^3$  híbrido de Si pode, então, superpor frontalmente com um orbital 2p de um íon de oxigênio formando uma ligação  $\sigma$ , isto é, uma ligação em que o máximo da densidade eletrônica de superposição está sobre a linha Si – O, Fig. I.3.

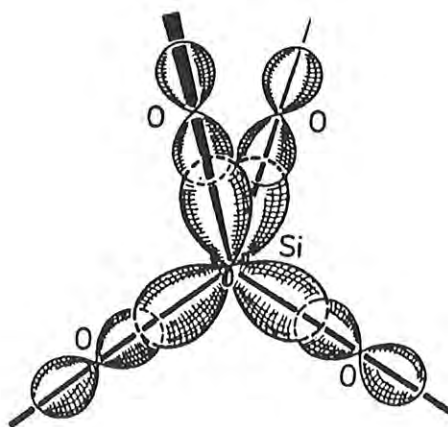


Figura I.3 – Superposição dos orbitais 3s (Si) e 2p (O) no híbrido  $sp^3$  de um poliedro  $[\text{SiO}_4]$  [Liebau (1985)].

Além das quatro ligações  $\sigma$  do  $sp^3$  híbrido, há também uma superposição dos orbitais  $sp$  restantes do oxigênio com os orbitais  $d$  do silício. Essa superposição dá origem à ligação  $\pi$ , que é uma ligação em que o máximo da superposição dos orbitais se encontra fora da reta que une Si e O.

Enquanto a ligação  $\sigma$  entre  $sp^3$  (Si) e  $2p$  (O) é uma ligação covalente simples, a ligação  $\pi$  entre  $3d$  (Si) e  $2p$  (O) tem o caráter de uma ligação dupla a ligação Si – O resultante [veja Schomaker e Stevenson (1941) e Cruikshank (1961)].

O modelo de ligação covalente está em bom acordo com a observação de que a grande maioria dos compostos contém silício em coordenação e que o ângulo da ligação O-Si-O apresenta um desvio pequeno do valor do tetraedro de  $109,47^\circ$ .

### I.5 – Classificação de ânions de silicato

Já foi visto que, em quase toda estrutura de silicatos, as ligações Si – O são mais fortes do que as ligações M – O. Por isso, parece razoável usar poliedros  $[SiO_n]$  e a maneira pela qual estes se ligam entre si. Por “ânion de silicato” entende-se vários tipos de poliedros  $[SiO_n]$ , bem como os agregados mais complexos formados pela ligação de tais poliedros.

Na classificação desses ânions de silicato, descrita em detalhe por Liebau (1980), são usados os seguintes parâmetros:

#### (a) Número de Coordenação do Silício

Embora ao Si tenham sido atribuídos números de coordenação de um a seis, os únicos poliedros  $[SiO_n]$  bem estabelecidos e encontrados na natureza são o tetraedro  $[SiO_4]$  e o octaedro  $[SiO_6]$ , Fig. I.1. Este parâmetro é expressado como:

$$NC = \dots, 4, 5, 6, \dots, n.$$

(b) Grau de Ligação dos Poliedros [SiO<sub>n</sub>]

Um poliedro [SiO<sub>n</sub>] pode ter em comum zero, um, dois ou três íons de oxigênio com um poliedro vizinho. Isso significa que os poliedros [SiO<sub>n</sub>] podem ser isolados ou compartilham vértices, arestas ou faces, Fig. I.4. Se o grau de ligação  $L$  é definido como sendo o número de oxigênios compartilhados por dois poliedros [SiO<sub>n</sub>], seus valores podem ser:

$$L = 0, 1, 2, 3$$

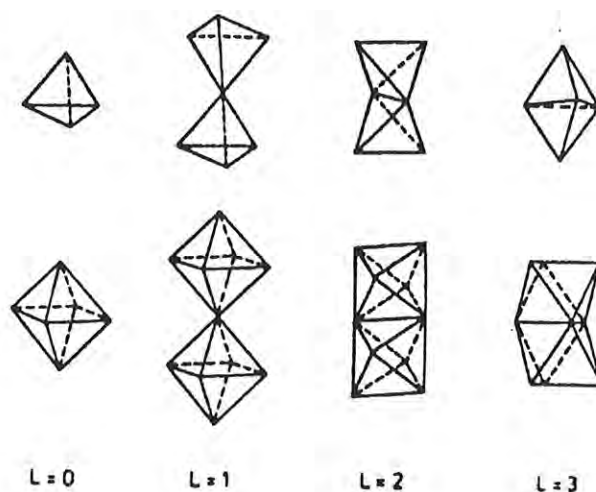







Figura I.4 – Tetraedros e octaedros com diferentes valores de  $L$ .  $L=0$  (isolado),  $L=1$  (um vértice comum),  $L=2$  (uma aresta comum),  $L=3$  (uma face comum) [Liebau (1985)].

(c) Grau de Conexão de Poliedros [SiO<sub>n</sub>]

Um poliedro [SiO<sub>n</sub>] pode ser caracterizado pelo número  $s$  de outros poliedros [SiO<sub>n</sub>], aos quais está ligado via íons de oxigênio comuns. Assim, um tetraedro [SiO<sub>4</sub>] pode compartilhar íons de oxigênio com até 4 outros poliedros [SiO<sub>n</sub>], e um octaedro [SiO<sub>6</sub>] até 6.

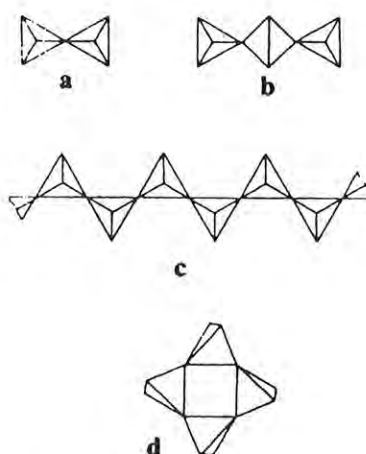
Com o número  $s$  de elementos (vértices, arestas e faces) compartilhados indo de zero a seis, um poliedro pode ser singular, primário, secundário, terciário, quaternário, quinário e senário. São usados símbolos  $Q^0, Q^1, \dots, Q^5$  e  $Q^6$ , Tabela I.2

**Tabela I.2** – Vários tipos de tetraedros com diferentes valores de  $s$   
[adaptado de Liebau (1985)].

<i>Tipo</i>	<i>Nome</i>	<i>Símbolo</i>
	<i>Singular</i>	$Q^0$
	<i>Primário</i>	$Q^1$
	<i>Secundário</i>	$Q^2$
	<i>Terciário</i>	$Q^3$
	<i>Quaternário</i>	$Q^4$

(d) Grau de Ramificação de Ânions de Silicato

Uma ligação linear de poliedros  $[SiO_n]$ , independentemente do seu grau de ligação  $L$ , dá origem à formação de uma cadeia linear de vários poliedros de comprimento finito, ou de um anel de vários poliedros. Uma cadeia linear ou um anel simples contém somente poliedros primários ou secundários. As Fig. I.5 e I.6 apresentam vários exemplos de ânions de tetraedro e de octaedro sem ramificação.



*Figura I.5* – Vários ânions fundamentais sem ramificação formados por condensação linear de tetraedros. (a) Tetraedro duplo, (b) tetraedro triplo sem ramificação, (c) cadeia simples sem ramificação, (d) anel simples sem ramificação [retirado de Liebau (1985)].



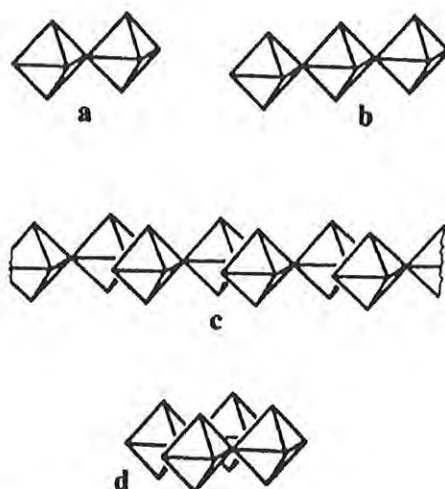


Figura I.6 – Vários ânions fundamentais sem ramificação formados por condensação linear de octaedros. (a) octaedro duplo, (b) octaedro triplo sem ramificação, (c) cadeia simples sem ramificação, (d) anel simples sem ramificação [retirado de Liebau (1985)].

A partir de poliedro múltiplo sem ramificação (cadeia simples ou anel simples), podem ser obtidos ânions de silicato conectando poliedros adicionais  $[\text{SiO}_n]$  de modo não linear, formando poliedros terciários, quaternários, etc, Fig. I.7.

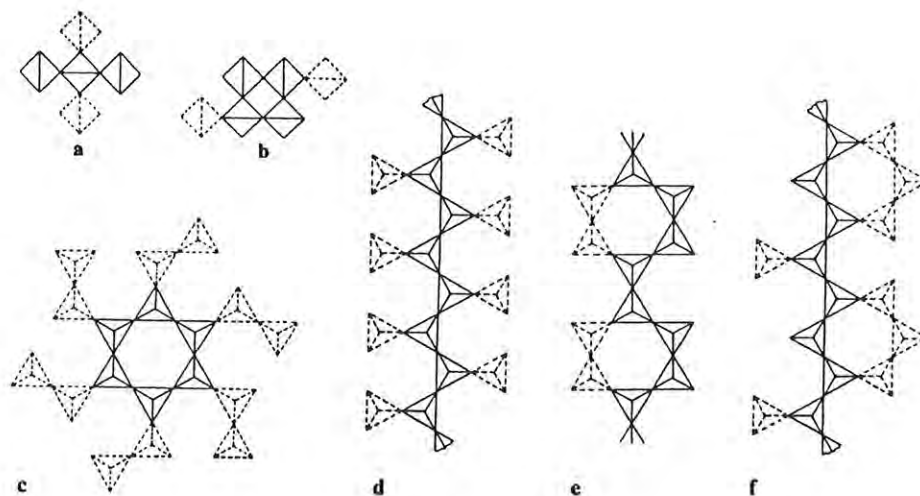


Figura I.7 – Vários ânions fundamentais ramificados, somados por condensação de tetraedros. Linhas cheias indicam a parte linear e as linhas tracejadas, as ramificações. (a) Tetraedro triplo com ramificação aberta, (b) e (c) anéis simples com ramificação aberta, (d) cadeia simples com ramificação aberta, (e) cadeia simples com ramificação em anel, (f) cadeia simples com ramificação mista [Liebau (1985)].

## I.6 – O grupo de Piroxenos (ou Piroxênios)

Fazem parte do chamado grupo dos piroxenos minerais ortorrômbicos e monoclinicos. Entre os ortorrômbicos estão os da série química  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ , também chamados ortopiroxenos e, em contraste ao subgrupo numeroso dos piroxenos monoclinicos, contam com poucos membros que se compõe de minerais do sistema de 4 componentes característicos  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{FeSi}_2\text{O}_6$ , respectivamente diopsídio, hedenbergite, clinoenstatite e clinoferrosilite – v. Fig. I.8 – este grupo se chama clinopiroxeno.

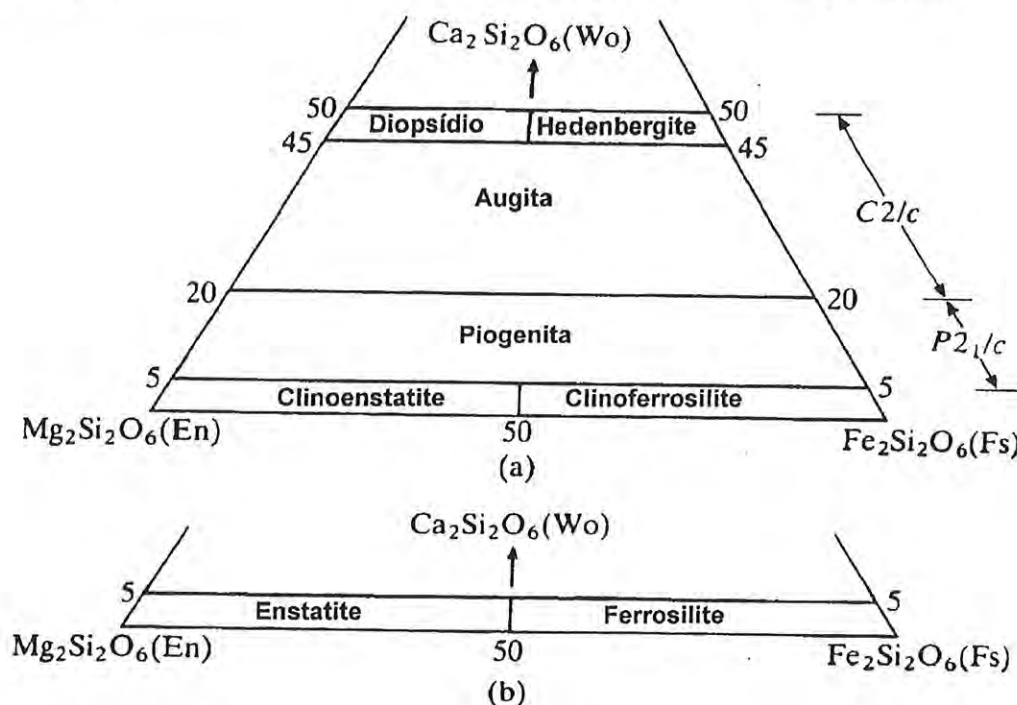


Figura I.8 – Relação estrutural e nomenclatura dos clinopiroxenos no sistema  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{FeSi}_2\text{O}_6$  [retirado de Poldewaart e Hess (1951)].

Na realidade os minerais da série  $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$  são raros na formação da rocha terrestre.

O nome piroxeno vem do grego piro – fogo e xenos – estranho e, foi adotado por Haüy para cristais esverdeados encontrados na lava.

Os piroxenos podem ser agrupados em 4 subgrupos, dependendo dos elementos componentes:

- I) - Piroxenos magnésio – ferro:  $(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ;

II) - Piroxenos cálcicos: por exemplo  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ ;

III) - Piroxenos sódicos: por exemplo  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ;

IV) - Piroxenos de lítio:  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  (espodumênio).

O espodumênio é o único membro do piroxeno de lítio.

Nos minerais naturais encontram-se, obviamente, vários cátions estranhos à rede (impurezas), que são de grande importância na determinação de diferentes propriedades físicas.

Warren & Bragg (1928) foram os primeiros a estudar a estrutura do cristal de um piroxeno. Segundo esses autores, o característico essencial da estrutura de todos os piroxenos é a ligação do tetraedro  $[\text{SiO}_4]$  compartilhando dois dos quatro vértices para formar cadeias contínuas de composição  $[\text{SiO}_3]_n$ , Fig. I.9.

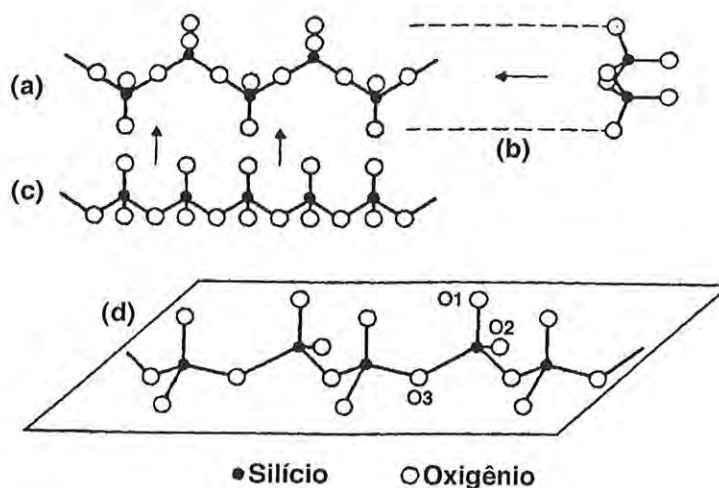


Figura I.9 – Uma cadeia simples de piroxeno  $[\text{SiO}_3]_n$ , projeção: (a) em  $(100)$ , (b) ao longo do eixo-z, (c) ao longo do eixo-y e (d) em perspectiva [depois de Bragg (1937) e Jong (1959)].

### I.7 – Piroxeno de Lítio – O Espodumênio

Muitos granitos pegmatíticos contêm interpenetrados, o quartzo, o feldspato, etc. Quando contém lítio, tem-se um mineral que é o piroxeno de lítio, mais conhecido com o

nome de espodumênio. Já foram encontrados cristais de grandes dimensões que chegam a 2m de espessura e 13m de comprimento.

A tabela I.3 dá alguns dados característicos de um cristal de espodumênio.

**Tabela I.3** – Alguns dados característicos de um cristal de espodumênio [Deer, Howie & Zussman (1992)].

Cristal — Monoclínico.

$\alpha$  — 1,648 – 1,663.

$\beta$  — 1,655 – 1,669.

$\gamma$  — 1,662 – 1,679.

$\delta$  — 0,014 – 0,027.

$\gamma:z$  —  $22^\circ - 26^\circ$ .

Densidade — 3,03 – 3,23.

Dureza — 6,5 – (Mohs).

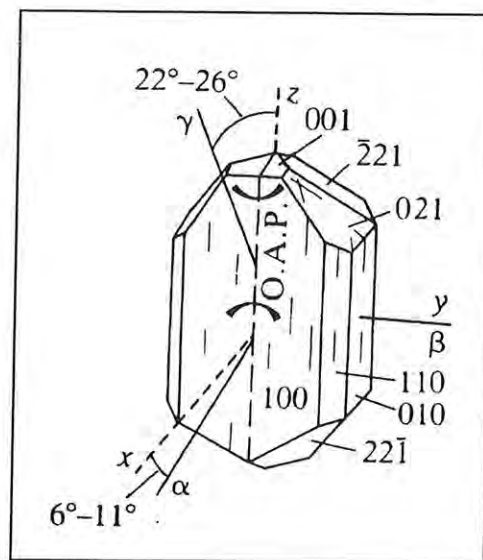
Cor — Incolor, branca-cinzenta, verde-esmeralda (hiddenita), lilás (kunzita).

Célula unitária —  $a=0,945\text{nm}$ ,  $b=0,839\text{nm}$ ,

$c=0,5215\text{nm}$ ,  $\beta=110^\circ$ , grupo espacial  $C2/c$ .

Insolúvel nos ácidos

$\alpha\beta\gamma$  são os ângulos entre os eixos de referência  $x, y$  e  $z$  e os eixos do cristal;  $\delta$  é a birrefringência;  $\gamma:z$  é o ângulo óptico axial



Quando transparentes e “limpas” a hiddenita e a kunzita, espodumênio verde e lilás, respectivamente, são gemológicas. O espodumênio não-gemológico é usado para dele extrair-se o lítio.

O nome espodumênio vem do grego “spodumenos”, que significa “reduzido a cinza”, devido à coloração branca-cinzenta apresentada por cristais não gemológicos com dimensões avantajadas.

No estudo da estrutura cristalina de piroxenos monoclínicos, Warren & Bischof (1931) encontraram uma estrutura semelhante entre a do espodumênio e a do diopsídio ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ). As razões axiais do espodumênio diferem, porém, das de outros piroxenos monoclínicos. Seu parâmetro  $c$  não difere muito do diopsídio, mas  $a$  e  $b$  são visivelmente menores porque a

substituição de Ca e Mg por Li e Al, passando do diopsídio para o espodumênio, traz como consequência um empacotamento mais fechado das cadeias de tetraedros [SiO<sub>4</sub>].

Clark et al. (1969) determinaram:  $a=0,9449\text{nm}$ ,  $b=0,8386\text{nm}$ ,  $c=0,5215\text{nm}$ ,  $\beta=110,10^\circ$  e uma densidade de  $3,184\text{ g/cm}^3$ .

Cameron et al. (1973) investigaram as estruturas do espodumênio em  $24^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $460^\circ\text{C}$  e  $760^\circ\text{C}$ , determinando os coeficientes médios de dilatação em função dos parâmetros da célula unitária, do volume e dimensões das células dos poliedros de Li e Al. As arestas  $a$ ,  $b$  e  $c$  das células crescem enquanto  $\beta$  decresce com a temperatura.

Há três polimorfos de LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. O espodumênio- $\alpha$  ocorre em baixas temperaturas ( $<500^\circ\text{C}$ ) com uma estrutura de piroxeno; é a única forma natural. O espodumênio- $\beta$  é uma forma tetragonal que ocorre em temperaturas altas ( $700^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$ ). A terceira fase, o espodumênio- $\gamma$ , é considerada do tipo quartzo- $\beta$ ; tem simetria hexagonal.

Em temperaturas altas, o espodumênio- $\beta$  é tetragonal  $P4_32_12$  ou  $P4_12_12$  com  $a=0,7541\text{nm}$ ,  $b=0,9156\text{nm}$  e densidade de  $2,365\text{ g/cm}^3$  [Li e Peacor (1968), Clark e Spink (1969)]. O espodumênio- $\gamma$  torna-se hexagonal  $P6_222$  ou  $P6_422$ , com  $a=0,5464\text{nm}$  e densidade de  $2,395\text{ g/cm}^3$  [Li (1968), Ioffe & Zonn (1970)].

Diferentes amostras de espodumênio, originárias de várias localidades, têm sido analisadas quanto à sua composição química com variações muito pequenas; v. a Tabela 57, p. 153 de Deer, Howie & Zussman (1992). É interessante observar a ausência de terras-raras, com a presença de metais de transição.

A medida da abundância absoluta dos isótopos de Li por Svec e Anderson (1965) mostrou uma média de razão  ${}^6\text{Li}:{}^7\text{Li}$  de  $0,08182 \pm 0,00033$ , i.e., cerca de 8,2% de  ${}^6\text{Li}$  e 91,8% de  ${}^7\text{Li}$ . O espodumênio pode ser usado como dosímetro de nêutrons térmicos devido à secção de choque de captura muito grande para nêutrons térmicos do isótopo  ${}^6\text{Li}$ .

Roy et al. (1950) sintetizaram espodumênio- $\alpha$ , aquecendo em  $450^\circ\text{C}$  e 0,8 kbar, uma mistura apropriada de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  por duas semanas em vasilhames de aço. O espodumênio- $\alpha$  foi também obtido por Barrer & White (1951) em  $360^\circ\text{C}$ , partindo de gel de  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $4\text{-}8\text{SiO}_2$ .



## 1.8. – Irradiação com Luz Ultravioleta

### 1.8.1- Absorção de dois fótons

Göppert-Mayer (1931), na sua tese de doutorado em Göttingen, propôs a teoria de absorção simultânea de dois fótons por um elétron. Somente mais de 30 anos depois, Kaiser & Gannet (1961) observaram experimentalmente a absorção simultânea de dois fótons em  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ . Braunstein (1962) e Braunstein & Ockman (1963) calcularam e mediram o coeficiente de absorção para a excitação por dois fótons de um elétron da banda de valência para a banda de condução, num semiconductor de CdS, com energia de banda proibida  $E_g$  de 2,5eV. Para a excitação foi usado um laser pulsado de rubi com  $\hbar\omega=1,78\text{eV}$ ; o efeito da absorção de dois fótons é detectado medindo-se a emissão do CdS e comparando com os espectros de fluorescência excitando o cristal com a linha de 365nm de Hg. A distribuição espectral da emissão para os dois tipos de excitação é essencialmente similar, mostrando que a radiação de recombinação observada quando o CdS é excitado por fótons de um laser de rubi de 1,78eV, é devido à absorção simultânea de dois fótons “vermelhos”.

Outras evidências experimentais têm sido publicadas, mas aqui não serão apresentadas, a não ser os trabalhos de Hopfield et al. (1963) e de Hopfield & Worlock (1965). Nesses trabalhos, foram usadas duas fontes de fótons, uma é a de laser de rubi de alta potência (30J) e não-“Qswitched”, e a outra de lâmpada de Xe (para sonda). Esta segunda fonte, com fótons de energia variável, permite a espectroscopia no caso de dois fótons. Foram usados cristais puros de KI e CsI. Para a energia  $E_g = 6,06\text{eV}$ , à temperatura ambiente, na banda proibida do KI, o limiar do espectro de absorção de dois fótons está em  $1,78\text{eV}$  (fóton do laser de rubi) +  $3,92\text{eV}$  (fótons de Xe)  $\approx 5,7\text{eV}$ , resultado coerente com o modelo de banda de um elétron mais o modelo de éxciton de Wannier, segundo Hopfield & Worlock (1965).

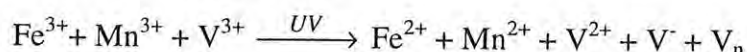
Andrade (1999) estudou a criação de centros F e  $V_k$  em um cristal puro de KI, à temperatura do N-líquido, usando uma fonte de laser de  $\text{Kr}^+$  (fótons de energia da ordem de 3,5eV) e uma de raios-X, obtendo em ambos os casos espectros de absorção similares. Como a energia da banda proibida no cristal de KI é cerca de 6,3eV a interpretação dada no caso de irradiação com fótons de 3,5eV de laser de  $\text{Kr}^+$  foi a de que a absorção simultânea de dois fótons (energia total de 7eV) permitiu a promoção do elétron da banda de valência à de condução.



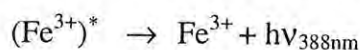
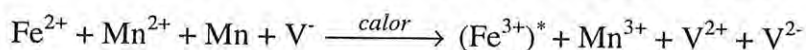
### I.8.2 – Indução de TL pela transferência de carga

A forma da curva de emissão termoluminescente de MgO depende criticamente da origem do material, tendo sido publicadas variedades de curvas de emissão. Em alguns MgO de mesma origem, curvas de emissão semelhantes têm sido obtidas, mas com diferentes intensidades. Por essas razões, esse cristal não é considerado como um bom dosímetro de raios-X ou gama.

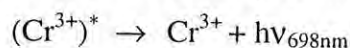
Por outro lado o MgO termoquimicamente reduzido ficou conhecido por ser muito sensível à radiação ultravioleta. Las & Stoebe (1982) trabalhando com amostras de MgO contendo apenas  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{V}^{3+}$ , etc, propuseram um mecanismo de indução TL pela luz UV e posterior emissão TL por aquecimento, admitindo o processo de transferência de carga entre íons vizinhos, por exemplo,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ . Reproduzimos abaixo, um desses processos:



Onde  $\text{V}_n$  representa uma vacância catiônica na vizinhança de um íon catiônico metálico M com um buraco armadilhado. Com aquecimento para a leitura TL, tem-se:



Na amostra contendo cromo, em estágio de aquecimento, no lugar de Fe pode-se ter:



Na experiência de Las & Stoebe (1982) foi usada luz filtrada da lâmpada de Hg entre 250 e 360nm. Fótons de 250 a 360nm têm energias que vão de 4,9 a 3,45eV, portanto, não pode ser descartado o processo de dois fótons, uma vez que o MgO é considerado um cristal de  $E_g$  grande, da ordem de 7,9eV. Isto quer dizer que, a indução da TL pode se dar via banda de condução pela absorção de dois fótons para promover elétrons da banda de valência para a de condução.

## I.9 – Estudos realizados na kunzita por outros autores

### I.9.1 – Mudanças de cor de alguns espodumênios

O espodumênio lilás foi estudado por Baskerville (1903) quando observou a fosforescência após a irradiação com raios-X e gama. O nome de kunzita foi por ele dado a esse tipo de espodumênio. Baskerville e Kunz (1904) usaram outras fontes de radiação e propuseram, embora de modo não categórico, que a cor da kunzita é devido ao manganês. A existência de kunzita lilás e a variedade esverdeada, que recebeu o nome de hiddenita e foi relatada por Ford (1932), Jahns e Wright (1951) acrescentaram o espodumênio incolor e amarelado com o nome de trifano.

Claffy (1953) investigou 26 amostras de espodumênio, de várias origens, contendo as três variedades acima mencionadas. Não serão reproduzidos aqui os resultados de luminescência sob irradiação com luz UV de 254 e 365nm, nem a luminescência sob irradiação X e gama observada por Przibram et al. [(1922), (1923), (1924), (1932)].

Claffy (1953) batizou com o nome de “tenebrescence” a propriedade que certos cristais sólidos apresentam de escurecer e clarear, reversivelmente, quando submetidos a alguma ação externa como a irradiação, o aquecimento, etc. Os espodumênios apresentam esse fenômeno, que havia sido observado por Jahns & Wright (1951), pelo menos num sentido, isto é, alguns espodumênios gemológicos perdiam sua coloração sob a ação prolongada de luz solar. Zekert (1927), Belăr (1923), Lind & Bardwell (1923), Stuhlman & Daniel (1928) e Bayley (1928) também estudaram esse fenômeno\*.

Assim, raios X ou gama convertem a ausência de cor da variedade incolor em lilás e finalmente em verde e, a cor lilás da kunzita em verde. A luz solar, ultravioleta e calor com  $T \geq 250^\circ\text{C}$  descolorem o cristal. De qualquer modo, o aquecimento em  $500^\circ\text{C}$  torna o espodumênio incolor.

---

(\*) Há dois termos que poderiam ser entendidos como correspondentes de “tenebrescence”: tenebricosidade e tenebrosidade. Nem um nem outro significa a mudança reversível escuro-claro, mas sim, algo acompanhado de escuridão e, não há no dicionário português a palavra “tenebrescência” (nem em inglês). No nosso entendimento, não é necessário adotar um nome específico.

Segundo Claffy (1953), o espodumênio verde contendo cromo não perde sua cor verde nem por tratamento térmico, nem por irradiação. Em outras palavras, a mudança de cor se dá em espodumênios não-crômicos. A Fig. I.9 reproduz o diagrama de mudanças de cor de autoria de Claffy.

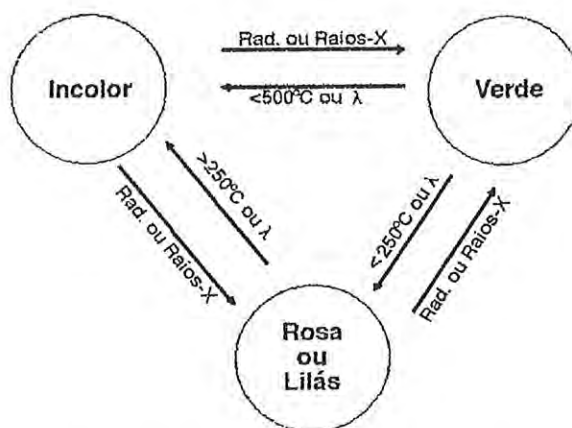


Figura I.9 – Mudanças de cor por irradiação ou tratamento térmico em espodumênios não crômicos.  $\lambda$  aqui significa fotoesvaziamento [segundo Claffy (1953)].

### I.9.2 – Absorção Óptica

Claffy (1953) efetuou medidas de absorção óptica em seis amostras de espodumênio de diferentes origens e espécies, no intervalo de 220 a 1000nm. Na kunzita natural foram observadas bandas em 250, 430, 520 e 680nm. Com a irradiação X a banda em 250nm cresce e a banda proeminente em 640nm cobre as outras em 430, 520 e 680nm, sendo responsável pela cor verde. Duas bandas no infravermelho, em 860 e 930nm, também aparecem com alguma intensidade. Expondo a kunzita irradiada à luz de uma lâmpada elétrica de 100 Watt por 5 horas a banda em 250nm diminui, a banda em 520nm aparece novamente e a banda em 640nm dá lugar a duas outras, em 610 e 680nm. A banda em 930nm diminui consideravelmente, restando a de 860nm.

Fujii & Isotani (1988) obtiveram resultados semelhantes aos de Claffy (1953). Antonini et al. (1990) mostraram que a banda em 640nm induzida por raios X ou gama decaiu a 50% da sua intensidade inicial após 3h em 128°C e a 40% em 156°C. Em 200°C essa banda decaiu a 20% do inicial em 14 min.

### 1.9.3 – EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica e TL – Termoluminescência

Os cristais naturais de silicatos contêm como impurezas íons de metais de transição,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , que podem ser detectados pela técnica de EPR. Seus estados fundamentais, que são sextetos de spin  $3d^5$ ,  ${}^6S_{5/2}$  no estado iônico livre, são facilmente afetados por campos cristalinos. A separação dos níveis de energia devido a um campo cristalino é conhecida como separação de campo zero.

Manoogian et al. (1965) analisaram as cinco linhas do espectro EPR de  $\text{Fe}^{3+}$  em monocristais de espodumênio, provenientes das transições permitidas entre os subníveis magnéticos do estado fundamental  ${}^6S_{5/2}$ . A pequena quantidade de  $\text{Mn}^{2+}$ , comparada a de  $\text{Fe}^{3+}$ , apresenta um espectro composto de cinco grupos de linhas entre a segunda e a quarta linha do espectro de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Em amostras naturais de kunzita de Minas Gerais, Holuj (1967) e Holuj e Manoogian (1967) estudaram o espectro EPR, respectivamente, em kunzita à temperatura ambiente e em kunzita aquecida a  $600^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Não foi feita a análise de concentração de Mn e Fe, porém, visivelmente, havia muito mais Mn do que Fe. O espectro apresenta uma complexidade muito grande: são cinco grupos correspondentes às transições  $(-5/2) \leftrightarrow (-3/2)$ ,  $(-3/2) \leftrightarrow (-1/2)$ ,  $(-1/2) \leftrightarrow (1/2)$ ,  $(1/2) \leftrightarrow (3/2)$  e  $(3/2) \leftrightarrow (5/2)$ , cada grupo é composto de cinco subgrupos, exceto os grupos da extremidade que apresentaram um sexto grupo de linhas. Linhas fracas de  $\text{Fe}^{3+}$  e outras mais fracas, não identificadas, foram também detectadas. O espectro EPR de kunzita aquecida foi encontrado praticamente igual ao da kunzita não aquecida.

Brovetto et al. (1993), usando espodumênio- $\beta$  obtido pelo método de sol-gel, mostraram que este material tem um pico TL em  $277^\circ\text{C}$ , com duas bandas no espectro de emissão em 480 e 700nm. Salis (1995) encontrou no espodumênio- $\alpha$  natural incolor, um pico TL em  $327^\circ\text{C}$  com uma banda de emissão em 600nm. No espodumênio- $\alpha$  esverdeado (aparentemente contendo cromo) encontrou picos TL em  $187^\circ\text{C}$  e  $307^\circ\text{C}$  com bandas de emissão em 615nm.

Vale mencionar a proposta de modelos de centros devido ao  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  no espodumênio, devido a Isotani et al. (1991). Todos eles são formados no plano LiAl. Quando  $\text{Fe}^{2+}$  entra substitucionalmente a  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  também substitui um  $\text{Al}^{3+}$  vizinho, a fim de permitir a transferência de carga  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Para neutralidade de carga, um íon divalente

indicado com  $X^{2+}$ , substitui um dos quatro  $Li^+$ . No caso de  $Fe^{3+}$ , sua substituição de um  $Al^{3+}$  no plano  $LiAl$ , produz uma armadilha rasa de elétron, isto porque o  $Fe$  é mais eletronegativo do que o  $Al$ .

O íon  $Mn^{3+}$  é suposto entrar substitucionalmente a um íon  $Al^{3+}$ . A eletronegatividade ligeiramente superior de  $Mn$  (1,7) à de  $Al$  (1,6) torna  $Mn^{3+}$  uma armadilha rasa de elétron. Por outro lado, Isotani et al. (1991) mostraram que as bandas de absorção polarizadas em 952, 640 e 476nm provém de um só centro. Segundo Ito & Isotani (1991) o espectro EPR de  $Mn^{2+}$  não se altera com a irradiação, motivo pelo qual as bandas acima foram consideradas devido ao  $Mn^{3+}$  ou ao  $Mn^{4+}$ . Foi suposto, então, que o centro precursor é devido ao  $Mn^{4+}$ . Este se converte em  $Mn^{3+}$  ao capturar um elétron.

A substituição de  $Al^{3+}$  por  $Mn^{4+}$  requer uma compensação de carga, que pode ser feita de duas maneiras: (i) por vacância de um  $Li^+$  vizinho, indicada com  $v^0$ , (ii) substituição de um  $Al^{3+}$  por um íon divalente  $X^{2+}$  (pode ser  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$ ).

## **Capítulo II**

### **Cristais Naturais e Artificiais: Defeitos na Rede Cristalina**



## **II – Cristais Naturais e Artificiais: Defeitos na rede cristalina**

### **II.1 – Condições de Cristalização e Vitrificação**

Há muito tempo o homem tem especulado sobre a origem dos minerais. Theophrasto, em cerca de 315 a.C., pensou que o âmbar seria urina de lince solidificada, com os lince machos produzindo o âmbar avermelhado e as fêmeas o âmbar claro. Pliny, o Elder, na sua *Historia Natural* publicada em 78 d.C., reportou que o “*cristalus*” (quartzo) era uma forma de gelo produzido pelo congelamento da água em frio extremo [Nassau (1980)].

Por um longo período os cristais naturais foram considerados elementos mágicos com origem sobrenatural, e que não poderiam ser reproduzidos pelo homem até o advento do conhecimento científico. Nos séculos XVIII e XIX, estudos mineralógicos e análises químicas resultaram em uma melhor compreensão sobre a natureza e a composição dos cristais. Desde o final do século XIX o homem tem aprendido a reproduzir os cristais em laboratório. A primeira gema duplicada pelo homem foi obtida em Paris no ano de 1902 por Auguste Victor Louis Verneuil, que obteve um cristal de rubi pelo método, mais tarde chamado, Método de Verneuil.

Os cristais naturais encerram dentro de si inúmeros elementos estranhos chamados impurezas. Desde o início do século XX intensificou-se a produção artificial, em laboratório, de cristais puros ou com inclusão controlada de impurezas. Usando como comparação o estudo das propriedades desses cristais, vem se expandindo a investigação de cristais naturais.

#### **II.1.1 – Crescimento do Cristal**

O crescimento de cristal envolve reação química heterogênea, que leva do sólido, líquido ou gás a um cristal. Nesse processo artificial, exceto por elementos ou compostos (em geral em pequenas quantidades), estão presentes somente moléculas componentes, cuja reação final dá o cristal desejado. Esse processo é chamado de *cristalização monocomponente*. Se o crescimento é realizado com a concentração de impureza(s) relativamente elevada tem-se uma *cristalização policomponente*. Esse é o caso em que componente adicional é acrescentado para baixar o ponto de fusão ou aumentar a volatilidade do material a ser cristalizado.

As considerações aqui serão restritas ao caso de monocomponente e, dentro disso, somente o sistema em equilíbrio durante o crescimento. Na realidade, como comenta Laudise (1970), falar em equilíbrio no crescimento de cristal é uma contradição, porque esse crescimento se dá essencialmente em desequilíbrio. Embora não seja de interesse entrar em detalhes do processo de crescimento, é essencial lembrar-se da necessidade de ter alguma visão dos equilíbrios envolvidos para compreender o processo de crescimento do cristal.

Os processos de crescimento de monocomponente de interesse podem ser classificados como segue abaixo:

I. Sólido – sólido

- (a) Recozimento da tensão;
- (b) Devitrificação;
- (c) Mudança de fase polimórfica.

II. Líquido – sólido

- (i) Solidificação direcionada – Bridgman – Stockbarger;
- (ii) Semente esfriada – Kyropoulos;
- (iii) Processo de puxar – Czochralski.

No método de recozimento da tensão, o material é submetido a uma tensão, ou deformando-o plasticamente ou por tratamento térmico. A expansão - contração, devido aos gradientes de temperatura, introduz uma tensão no material. A tensão é, então, eliminada por um aquecimento controlado, em geral, sob condição isotérmica sem variações rápidas de temperatura. As regiões sem tensão do monocristal crescem às custas das regiões com tensão, aumentando o tamanho dos grãos.

A devitrificação será comentada juntamente com o processo de formação de líquido superesfriado.

No crescimento por mudança de fase polimórfica há dois casos a considerar. No polimorfo reversível, as duas fases estão em equilíbrio reversível no ponto de transição ao longo da linha de transição pressão – temperatura. A transição ocorre abaixo da temperatura de fusão e somente um calor de transição está a ela associado. No polimorfismo irreversível, uma fase é sempre termodinamicamente instável. Isto significa que um dos polimorfos é instável em relação ao outro em todas as temperaturas abaixo do ponto de fusão. A temperatura de transição se dá acima da fase de fusão e pode formar um polimorfo

metaestável por esfriamento bem rápido. Cita-se como exemplo o caso de fósforos branco e vermelho.

O crescimento de monocristal pelo equilíbrio líquido – sólido é, sem dúvida, o método mais comumente utilizado na prática. A base desse método consiste em um resfriamento monitorado sendo, por isso, um processo de fácil controle.

### **II.1.2 – Vitrificação [Zarzycki (1982)]**

Para estudar o processo de formação de um vidro, considera-se uma substância simples ou composta em estado líquido.

Tomando-se, por exemplo, o calor específico como a variável termodinâmica (Fig. II.1), observa-se experimentalmente que ao se esfriar a partir da temperatura  $T_l > T_f$ , o calor específico à pressão constante  $C_{pl}$  decresce. Se o esfriamento for suficientemente lento, ao atingir a temperatura  $T_f$  de fusão a substância cristaliza-se e  $C_{pl}$  diminui bruscamente ao valor  $C_{ps}$  do sólido cristalino. Ao continuar o esfriamento  $C_{ps}$  decresce com a temperatura conforme a terceira lei da termodinâmica determina. Por outro lado, voltando ao estado líquido na temperatura acima de  $T_f$ , observa-se experimentalmente que com um esfriamento a uma taxa  $u$  maior do que aquela que provoca a cristalização,  $C_{pl}$  continua diminuindo seguindo a curva de  $C_{pl}$  para  $T < T_f$ . Diz-se que o líquido está no estado *superesfriado*. Chega-se, porém, a uma temperatura  $T_g$  em que o valor de  $C_{pl}$  decresce rapidamente e tende ao  $C_{ps}$ , a substância solidifica-se passando ao estado vítreo. A temperatura  $T_g$  é denominada temperatura de transição vítrea. O valor da  $T_g$  depende da velocidade  $u$  de esfriamento, como está apresentada na Fig. II.1.  $T_0$  é a temperatura relacionada ao chamado paradoxo de Kauzmann (1948), que não será comentado aqui.

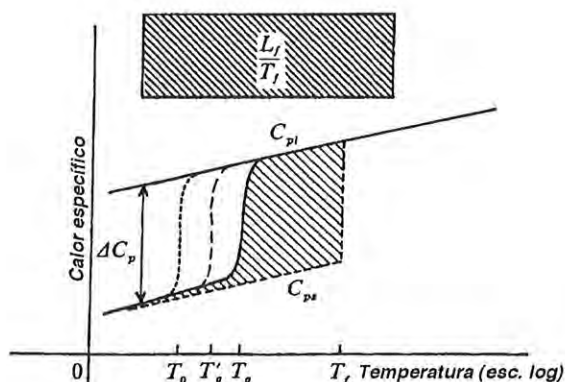


Figura II.1 – Determinação do excesso de entropia de um vidro.  $C_{pl}$  = calor específico do líquido;  $C_{ps}$  = calor específico do sólido;  $T_g$  = temperatura de transição vítrea [retirado de Zarzycki (1982)].

### II.1.3 – Cristalização por devitrificação

Foi visto atrás que o esfriamento rápido de um líquido abaixo da temperatura de fusão  $T_f$  leva à formação de vidro. Será visto a seguir, resumidamente, o mecanismo de cristalização.

Partindo de uma fase homogênea, líquida ou vítrea, observou-se que a cristalização não se processa através do volume todo de uma só vez. À medida que o líquido é resfriado na vizinhança do ponto  $T_f$  formam-se centros discretos distribuídos pela massa toda, que se expandem no decorrer do tempo. Em outras palavras, à medida que o calor é retirado, a força de coesão entre poucas moléculas supera a energia cinética e formam aglomerados ordenados. Esses aglomerados que se formam são chamados de *embriões*, podendo desaparecer, o que é um processo típico de flutuações estruturais a uma dada temperatura na vizinhança de  $T_f$ . A retirada gradual do calor favorece a formação, bem como o crescimento desses embriões. Quando esses atingem uma dimensão crítica diz-se que eles constituem *núcleos*.

Quando a nucleação se dá de modo aleatório tem-se uma nucleação homogênea. Isto é possível somente se a substância em cristalização for quimicamente homogênea e sem imperfeições estruturais. Na prática, mesmo que o volume todo da fase seja quimicamente homogêneo, a superfície e as paredes do vasilhame constituem uma imperfeição e a energia necessária para formação de núcleos é abaixada nessas localidades. Se houver impurezas,

estas serão outros pontos onde a nucleação ocorre com preferência. Tem-se, assim, uma nucleação heterogênea, que é o processo que se dá no mundo real.

Para a descrição cinética da vitrificação – devitrificação - considera-se, no entanto, o caso ideal de nucleação homogênea.

Chama-se *taxa de nucleação* o número  $I$  de núcleos produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo, e a velocidade  $u$  com que esses núcleos crescem é chamada de *taxa de crescimento*. A Fig. II.2 mostra, esquematicamente,  $I$  e  $u$  em função da temperatura. Pode-se ver que para um líquido formar um vidro, ele deve ser resfriado razoavelmente rápido para evitar a cristalização. Isto significa que a cristalização só se dá se as curvas  $I(T)$  e  $u(T)$  se superpuserem, não sendo pequena a área da região de superposição. Portanto, é uma condição necessária e suficiente para cristalização que as curvas de  $I$  e  $u$  se superponham substancialmente e na sua ausência haverá vitrificação.

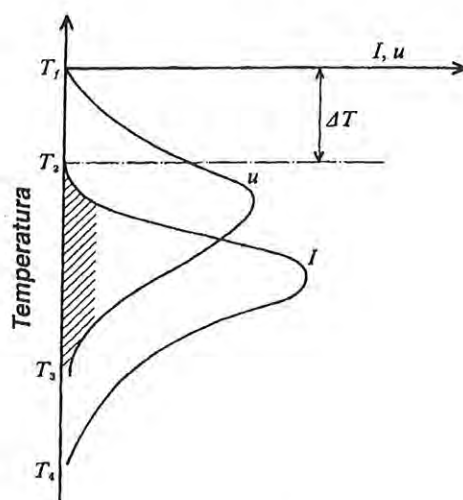


Figura II.2 – A taxa de nucleação  $I$  e a taxa de crescimento  $u$  em função de  $T$  [retirado de Zarzycki (1982)].

#### II.1.4 – Teoria clássica de nucleação homogênea

Para o presente trabalho, a teoria da nucleação homogênea, desenvolvida por Volmer e Weber (1925) e Becker e Döring (1935), é suficiente para dar idéia da termodinâmica do processo.



Em temperaturas acima da de fusão, os átomos se movem continuamente. Qualquer aglomerado que se forme, rapidamente se desfaz. Na proximidade dos pontos de fusão, com a fase no estado metaestável, essas aglomerações têm tempo de vida maior e, como já foi mencionado, tornam-se fontes potenciais de uma fase estável. Essas aglomerações diferem em tamanho, forma, estrutura e composição.

Volmer e Weber (1925) e Becker e Döring (1935) partem da hipótese de que os embriões diferem entre si em tamanho e forma, mas as outras propriedades são iguais às da fase de cristal. A forma de um núcleo deve tornar mínima a energia de formação que depende fortemente da natureza da interface. Ela deve ser esférica no caso ideal em que a energia de interface não depende da orientação cristalográfica, além de supor desprezível a energia devido à formação elástica. Quanto ao tamanho, ele varia à medida que se esfria ou esquentam.

A Fig. II.3 mostra qualitativamente como a energia livre molar  $G$  de Gibbs varia com  $T$  na fase líquida e cristalina. As curvas para o líquido  $l$  e o cristal  $c$  interceptam-se em  $T_f$ , onde as duas fases estão em equilíbrio, portanto neste ponto  $\Delta G = 0$ . O grau de superesfriamento na temperatura  $T < T_f$  é dado por  $\Delta T = T_f - T$ . A passagem de um estado superesfriado para o estado cristalino se dá pela liberação da energia  $\Delta g_v$  por unidade de volume. Se um embrião for esférico de raio  $r$ , a quantidade de energia liberada é igual a  $(4\pi/3)r^3\Delta g_v$ .

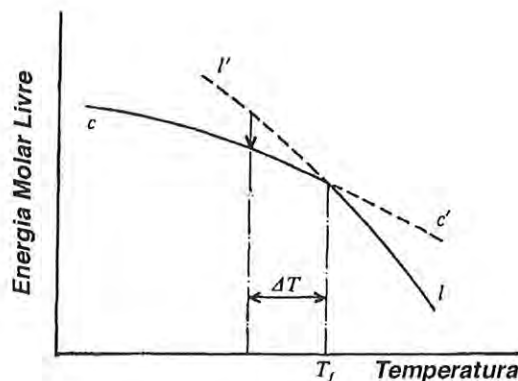


Figura II.3 – Energia livre molar  $G$  do cristal  $c$  e do líquido  $l$  em torno do ponto de fusão  $T_f$ .  
 $l'$  é o líquido superesfriado e  $c'$  o cristal superaquecido [retirado de Zarzycki (1982)].



Um embrião tem uma superfície que o separa do meio que lhe deu origem. A formação dessa superfície requer uma energia, que pode ser escrita como  $\Delta g_s$  por unidade de área. Portanto, um embrião esférico de raio  $r$  exige uma energia  $4\pi r^2 \Delta g_s$  para formação da sua superfície.

Assim, o embrião (ou núcleo) requer uma energia total  $\Delta g_r$  dada por:

$$\Delta g_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \Delta g_s \quad (\text{II.1})$$

A Fig. II.4 dá uma idéia da variação de  $\Delta g_r$  em função do raio  $r$ , para um dado grau de superesfriamento  $\Delta T$ . Enquanto  $\Delta g_s$  é positivo,  $\Delta g_v$  é negativo. Vê-se, daí, que  $\Delta g_r$  é crescente para  $r$  pequeno e decrescente para  $r$  grande. Isto quer dizer que existe um valor  $r_c$  para o qual  $\Delta g_r$  é máximo, dado a partir de :

$$\frac{\partial}{\partial r} \Delta g_r = 0 \Rightarrow r_c = -\frac{2\Delta g_s}{\Delta g_v} \quad (\text{II.2})$$

A energia  $E_c$  de  $\Delta g_r$  para  $r = r_c$  é:

$$E_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\Delta g_s^3}{\Delta g_v^2} \quad (\text{II.3})$$

Ao indicar-se com  $V_m$  o volume molar e com  $N$  o número de Avogadro, o número de moléculas contidas num núcleo crítico de raio  $r_c$  é dado por:

$$\frac{4}{3}\pi r_c^3 \frac{N}{V_m} = \frac{32\pi}{3} \left( \frac{\Delta g_s}{\Delta g_v} \right)^3 \frac{N}{V_m} \quad (\text{II.4})$$

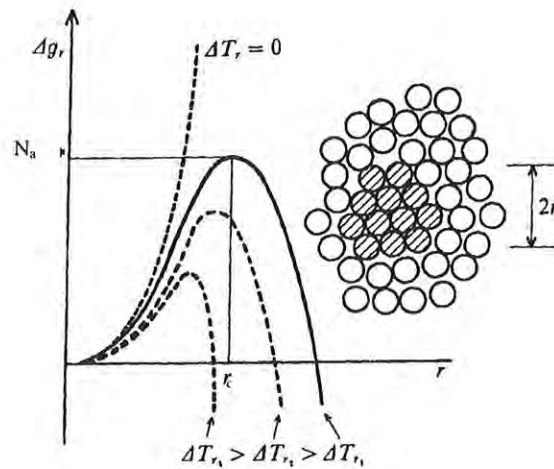


Figura II.4 – Variação da energia  $\Delta g_r$  para a formação de um núcleo em função do seu raio  $r$ . As linhas tracejadas correspondem a diferentes valores de graus de superesfriamento [retirado de Zarzycki (1982)].

A partir do valor de  $E_c$  e da energia livre de ativação  $\Delta G'$  para nucleação, é possível escrever uma expressão termodinâmica para a taxa  $I$  de nucleação:

$$I = K \exp\left(-\frac{N_a E_c}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right) \quad (\text{II.5})$$

onde  $K$  é uma constante que depende da densidade  $n$  da fase em precipitação e da frequência de vibração fundamental  $\nu'$ .  $R = N_a k_B$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e  $N_a$  é a energia mínima requerida para formar um núcleo estável.

Para a taxa de crescimento  $u$  dos núcleos, Turnbull e Cohen (1958) deduziram a expressão:

$$u = f \frac{RT}{3\pi a_0^2 \eta N_a} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{RT}\right) \right] \quad (\text{II.6})$$

onde  $f$  é fração de sítios na superfície que estão disponíveis para o crescimento ( $0 < f < 1$ );  $a_0$  é distância que separa dois poços de potencial que representam a interface cristal - líquido (fig. II.5),  $\Delta G_v$  é a barreira de energia livre para ser vencida no processo cristal  $\rightarrow$  líquido e  $\eta$  é a viscosidade do fluido.

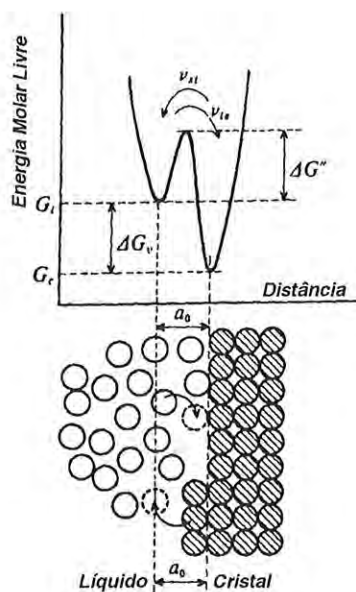


Figura II.5 – Mecanismo de crescimento controlado pela interface.  $\Delta G''$  é a energia de ativação para o movimento de um átomo através da interface,  $v_{ls}$   $v_{sl}$  são as freqüências de transição líquido→cristal e cristal→líquido, respectivamente [retirado de Zarzycki (1982)].

Tanto  $I$  como  $u$  têm a forma das curvas da Fig. II.2.

O acima exposto mostra que, partindo de um vidro e mantendo-o em temperatura na vizinhança da temperatura de vitrificação  $T_g < T_f$  por tempo longo suficiente para os átomos formarem núcleos, é possível obter um **policristal**.

## II.2 – Formação de Bandas de Energia

Quando  $N \gg 1$  átomos estão separados entre si por uma distância maior do que aquela em que eles interagem, os níveis de energia desse sistema de  $N$  átomos das camadas 1s, 2s, 2p, ... estão todos degenerados. À medida que se aproximam a uma distância de separação pequena e interagem, o princípio de exclusão começa a atuar e os elétrons de uma dada camada passam a ter níveis separados formando uma *banda de energia*.

A Fig. II.6 mostra como se formam as bandas à medida que a distâncias internucleares entre os átomos de sódio diminuem para formar um sólido. A banda 3p é a primeira a alargar-

se, seguida pela banda 3s e assim por diante. Isso porque o princípio de Pauli torna-se efetivo para distâncias internucleares menores relativas aos elétrons de camadas mais internas.

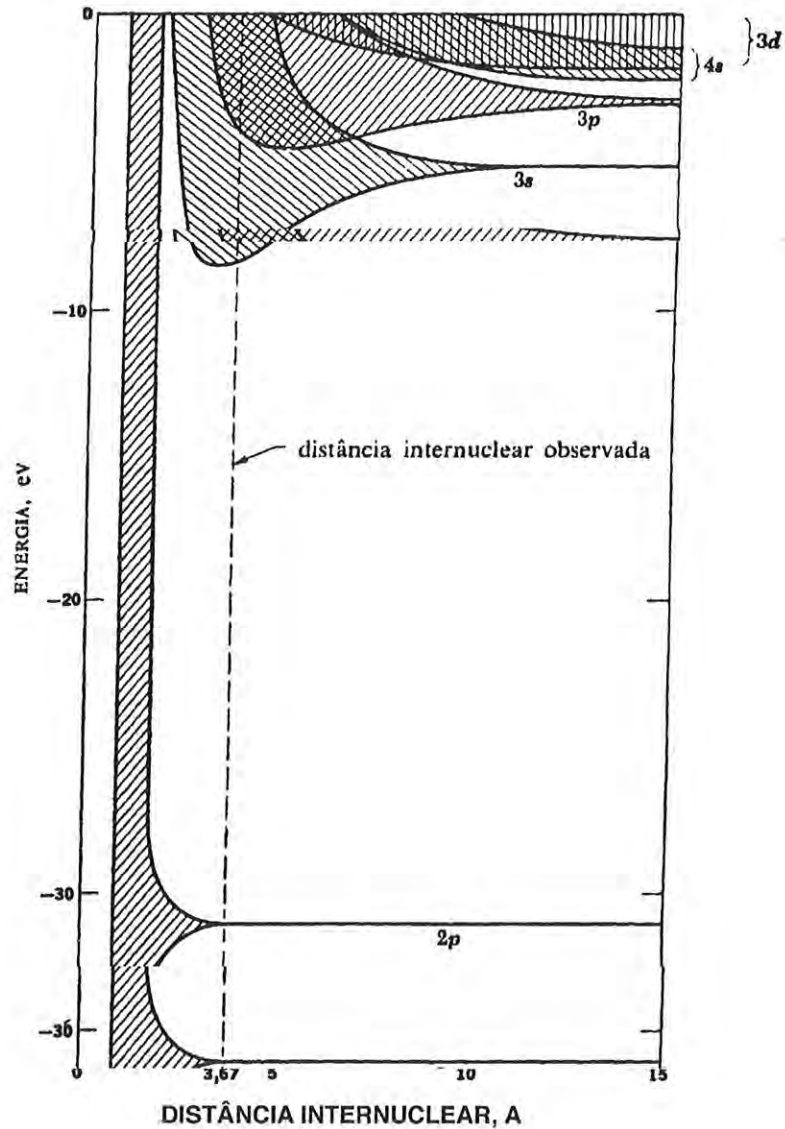


Figura II.6 – Bandas de níveis de energia no átomo de sódio em função de distâncias internucleares [retirado de Beiser (1969)].

Num átomo de sódio a camada 3p só tem um elétron, por isso, a banda formada no sódio sólido só tem metade da banda ocupada. Esse é o característico de um metal.

No caso de KCl, que é um cristal iônico isolante, as camadas 2s, 2p, 3s e 3p do K são preenchidas e as camadas 3s e 3p do Cl também são preenchidas. Isso porque os elétrons 4s

do K são cedidos aos átomos de Cl dando origem aos íons  $K^+$  e  $Cl^-$ , cuja atração coulombiana é a força de coesão que mantém o KCl sólido.

Os elétrons 3p do Cl formam a última banda preenchida, chamada *banda de valência* (BV), enquanto a banda que teria sido formada pelos elétrons 4s do K, agora vazia, é a *banda de condução* (BC). A *banda proibida* (BP) entre BV e BC tem uma largura  $E_g$  (chamada “band gap”) que é da ordem de 10eV.

A Fig. II.7 ilustra a estrutura de bandas num sólido. Um cristal metálico é caracterizado por apresentar a última banda preenchida até o meio, enquanto um semiconductor distingue-se do isolante por ter  $E_g$  da ordem de 1eV. O diamante tem  $E_g \approx 6eV$  entrando na categoria de mal condutor de eletricidade.

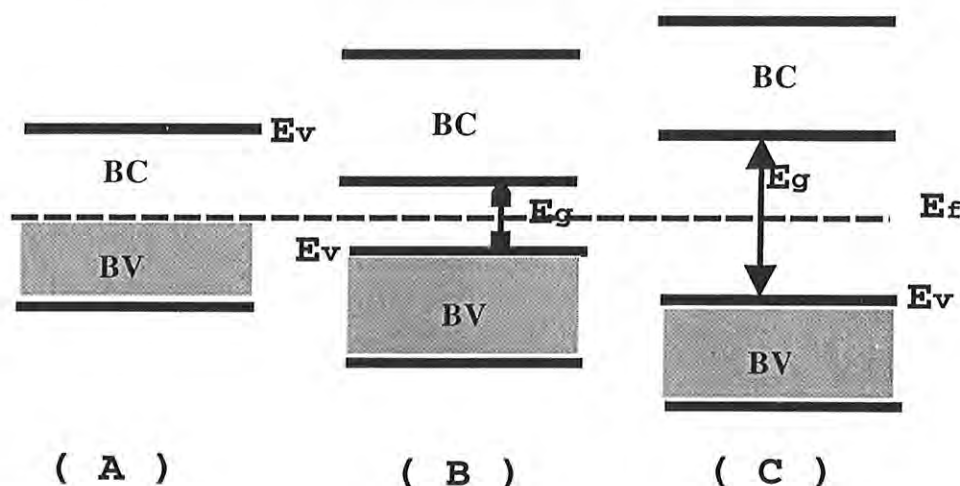


Figura II.7 – Esquema de ocupação dos elétrons nas bandas de energia de um (A) metal; (B) semiconductor; (C) isolante.  $E_f$  é o nível de Fermi, BC é a banda de condução, BV é a banda de valência e  $E_g$  é a largura da banda proibida logo acima da BV.

Quanto maior é a superposição dos orbitais eletrônicos, maior é a largura das bandas permitidas e, conseqüentemente, a banda correspondente aos elétrons de valência também é mais larga. Esta banda recebe o nome de *banda de valência* (BV).

Em um sólido constituído por estes N átomos, os elétrons são distribuídos em bandas de energia. O preenchimento dos níveis de energia disponíveis é determinado pela função densidade de estados:

$$N(E) = Z(E)f(E) \quad (II.7)$$

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

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_f)/k_B T] + 1} \quad (\text{II.8})$$

sendo  $E_f$  o nível de Fermi, também chamado de potencial químico,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

Na temperatura do zero absoluto os elétrons ocupam as faixas de energia mais baixas, abaixo do nível de Fermi, estando os níveis acima vazios. Para temperaturas superiores, alguns elétrons podem ganhar energias térmicas, tornando-se suficientemente excitados para atravessar a banda de energia proibida passando para a banda de energia mais alta, chamada banda de condução (BC). A probabilidade disso ocorrer depende da temperatura e da largura da banda proibida.

### **II.3 – Defeitos em cristais**

Como já foi mencionado, num cristal perfeito os íons se arranjam periodicamente no espaço. Mesmo na temperatura de zero absoluto não há cristal real satisfazendo essa condição ideal. Isso porque os ingredientes químicos reais de partida, para crescer um cristal, nunca são absolutamente puros, sempre encerram em si algum traço de átomos estranhos. Além disso, numa temperatura qualquer, mesmo abaixo de 0°C, as vibrações térmicas deslocam, estatisticamente, alguns íons de sua posição normal para outra, entre outras na rede cristalina, dando origem a intersticiais. A ausência causada pela saída de um íon é tratada com o nome de vacância (Fig. II.8). Se o intersticial permanece na vizinhança da vacância que deixou, o par se chama *defeito Frenkel*. Se uma vacância catiônica ocorre perto de uma vacância aniônica, esse par constitui o chamado *defeito Schottky*. Pode haver outro tipo de aglomerados de vacâncias e intersticiais.

Os defeitos acima apresentados são os chamados *defeitos intrínsecos*, ao passo que, os defeitos devido a íons estranhos (também chamados de impurezas) são denominados *defeitos extrínsecos*, os quais têm um papel importante na determinação das propriedades físicas dos cristais iônicos. Além do calor, a irradiação produz defeitos intrínsecos.



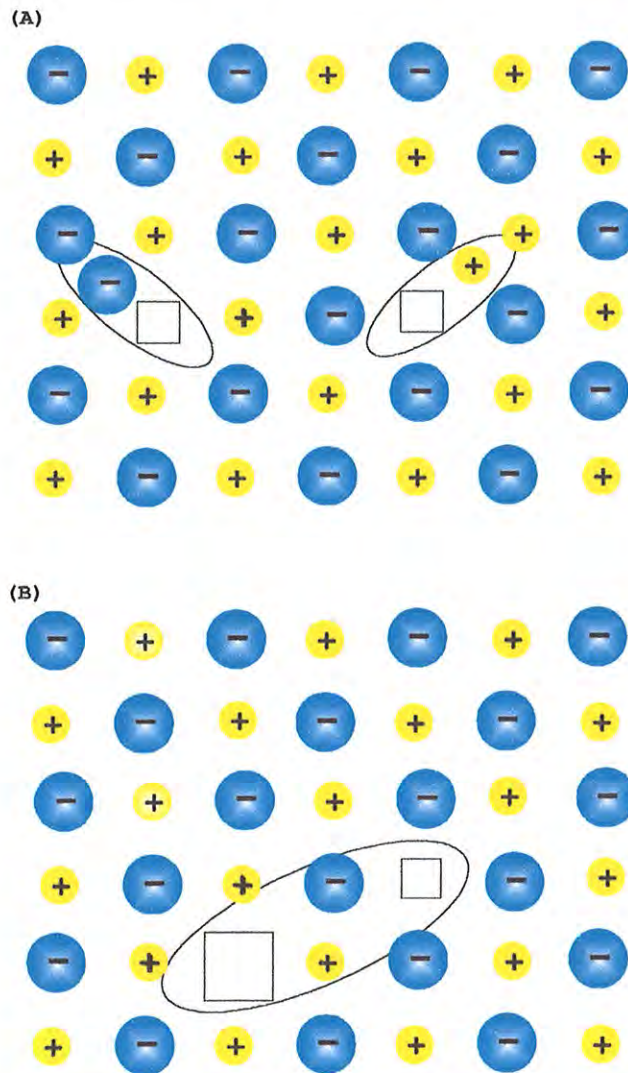


Figura II.8 – Representação bidimensional dos tipos defeitos em cristais iônicos: (A) Frenkel, par de vacância (quadrado) e intersticial; (B) Schottky, par de vacância aniônica e vacância catiônica, um íon vai para a superfície do cristal.

Freqüentemente as impurezas entram substituindo íons da rede de carga de mesmo sinal. Se o íon substitucional tem a mesma carga elétrica do íon ao qual substitui, então o cristal mantém-se neutro (Fig. II.9), como é o caso do  $\text{Cr}^{3+}$  substituindo o  $\text{Al}^{3+}$  que dá cor de rubi ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Outro exemplo de substituição é  $\text{Al}^{3+}$  no lugar de  $\text{Si}^{4+}$  no quartzo, com uma compensação de carga com um  $\text{H}^+$  ou outros íons alcalinos intersticiais nas proximidades, pois o íon substitucional não tem a mesma carga do íon regular da matriz, necessitando-se de uma compensação de carga. Em outras instâncias, a compensação de carga é feita provocando uma vacância vizinha, como se vê na Fig. II.9 (cor vermelha).

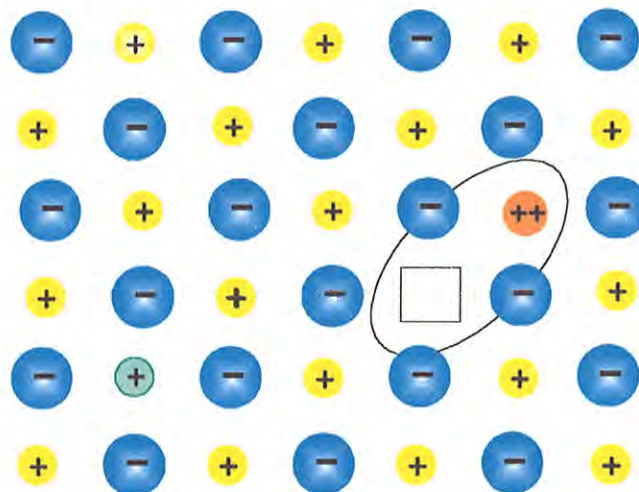


Figura II.9 – Representação bidimensional de uma impureza substitucional: a um íon de mesma carga (cor verde) sem a necessidade de compensação de carga; de impureza de carga diferente (cor vermelha), provocando a vacância vizinha de carga de mesmo sinal.

Os defeitos são ditos pontuais quando envolvem um ou poucos átomos, enquanto os defeitos extensos têm a participação de maior número de átomos.

Uma das coisas notáveis que acontece é o fato que defeitos pontuais criam níveis de energia na BP, que podem ser ocupados por elétrons e buracos. Esses níveis são chamados de armadilhas e, quando capturam elétrons ou buracos, de centros. Esses centros dão origem a centros de cor, centros paramagnéticos e centros de luminescência, cujo estudo é de interesse central do presente trabalho.

Quando os elétrons da BV recebem energia superior a  $E_g$ , por exemplo, quando um cristal é irradiado com raios X ou raios gama, eles são promovidos para a BC, onde são livres e se movem até serem capturados por armadilhas mais próximas à BC. A saída de elétrons deixa buracos na BV, que se movem livremente até serem capturados por armadilhas próximas à BV. Isto permite dizer que as armadilhas entre o nível de Fermi e a BC são de elétrons e aquelas entre o nível de Fermi e a BV são de buracos. A distância  $E$ , em energia, entre uma armadilha de elétron e BC chama-se profundidade da armadilha, v. Figs. II.13 e II.14. Semelhante definição pode ser aplicada à armadilha de buraco.

## II.4 – Termoluminescência

### II.4.1 – Definição e caracterização do fenômeno

Os centros criados pela radiação ionizante podem ser destruídos termicamente com a consequente emissão de luz à medida que a temperatura aumenta. O nome dado à luminescência de um mineral em aquecimento quando este absorveu energia radiativa prévia é *termoluminescência*. Esse processo, conhecido cientificamente desde o século XVII, tem inúmeras aplicações em dosimetria de radiação ionizante e daí, na indústria, na medicina e na datação arqueológica e geológica.

Segundo McKeever (1985), a emissão de luz após a absorção de radiação pelo mineral pode acontecer em um tempo característico  $\tau_c$ ; quando  $\tau_c$  é menor que  $10^{-8}$ s é chamado de fluorescência e quando  $\tau_c$  é maior que  $10^{-8}$ s o processo é chamado de fosforescência. O aquecimento não induz luminescência diretamente, somente libera dos centros os elétrons capturados, isto é, a radiação ionizante induz os centros e o calor estimula a liberação da luz.

As *curvas de emissão termoluminescentes* são registros da intensidade da luz TL em função da temperatura de aquecimento; são caracterizadas por picos em uma ou mais temperaturas. A temperatura do pico depende da taxa de aquecimento (veja Fig. II.10). Também, pode-se obter a intensidade da luz em função do seu comprimento de onda, dando o que é chamado de *espectro de emissão termoluminescente* (veja Fig. II.11).

A profundidade ( $E$ ) da armadilha está relacionada à temperatura máxima ( $T_m$ ) do pico. A área abaixo do pico (ou sua altura) é proporcional ao número de armadilhas preenchidas e é uma função da dose de radiação.



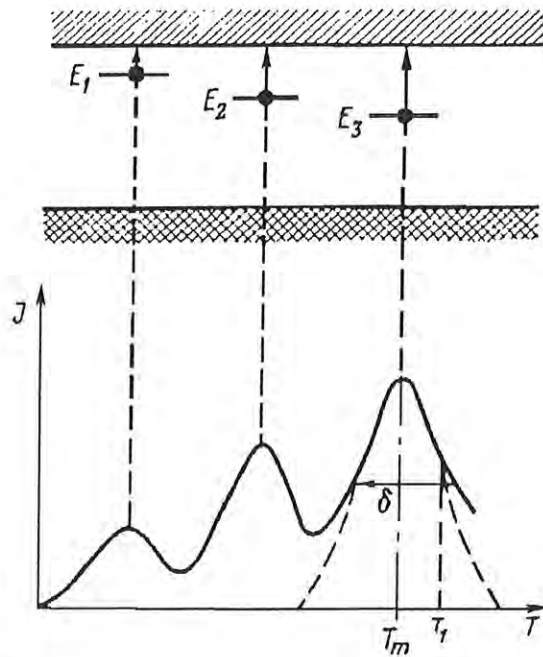


Figura II.10 – Curva de emissão termoluminescente e alguns parâmetros obtidos dela.  $T_m$  é a temperatura do pico em seu máximo;  $J$  é a intensidade de emissão TL;  $\delta$  é a largura do pico a meia altura;  $T_1$  é a temperatura na descida da curva a meia altura do pico [retirado de Marfunin (1979b)].

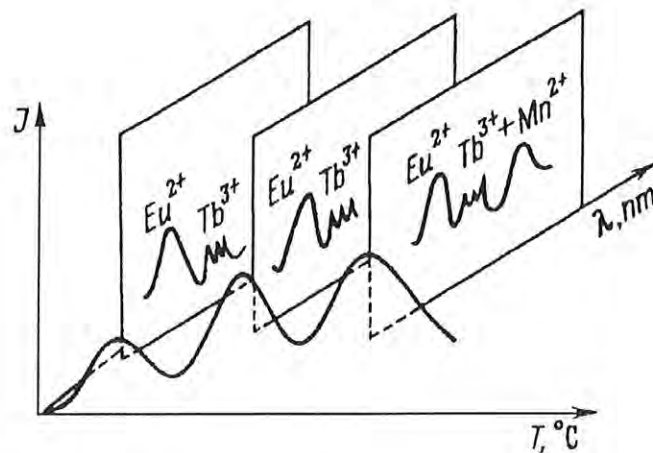


Figura II.11 – Espectro de termoluminescência obtido nas temperaturas de desexcitação térmica dos picos.  $J$  é a intensidade de emissão TL;  $\lambda$  é o comprimento de onda [retirado de Marfunin (1979b)].

## II.4.2 – Mecanismos de emissão TL

O modo como a luz é emitida durante o aquecimento tem sido motivo de investimento na formulação de hipóteses e de cálculos, cujo resultado é confrontado com dados experimentais. Aí vão duas colocações, uma semifenomenológica e a outra microscópica:

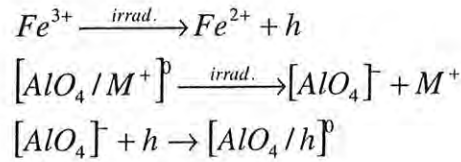
(a) Na primeira abordagem, parte-se da teoria das bandas de energia com as armadilhas criadas por defeitos extrínsecos, isto é, por impurezas na BP. Assim, quando se irradia um cristal iônico com uma radiação energética, como raios-X, os elétrons sofrem transição da BV para a BC, Fig. II.12.(B), onde se movem livremente até serem capturados por uma armadilha. Se a profundidade  $E$ , medida entre a armadilha e o fundo da BC, for suficientemente grande, o elétron pode nela permanecer por longo tempo em temperatura ambiente. Note que, o buraco deixado na BV pelo elétron comporta-se como uma carga  $+e$  e se desloca livremente na BC até ser capturado por uma armadilha de buraco. Posteriormente, quando se aquece esse cristal, o elétron no centro TL é liberado à BC. Nesse caso, dois caminhos são possíveis: ou retorna ao centro de onde foi liberado ou move-se até recombinar-se com um centro de buraco, que recebe o nome de *centro de recombinação*. Durante essa recombinação a luz TL é emitida. É necessário observar que:

(i) se o centro de buraco é menos estável, ao invés de o elétron ser liberado pelo calor, o buraco é liberado e recombina-se com o elétron, caso em que o centro de elétron passa a ser centro de recombinação e o de buraco centro de TL;

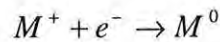
(ii) há casos em que a recombinação elétron-buraco é não-radiativa, não havendo emissão de luz.

(b) Na abordagem microscópica, procura-se identificar a impureza ou defeito intrínseco (defeitos estruturais) responsável pela liberação do elétron (buraco) por aquecimento, bem como, a impureza ou defeito intrínseco que serve de centro de recombinação. Uma vez identificados esses defeitos pontuais, propõe-se o itinerário seguido pelo elétron até emitir a luz TL por recombinação. É bom frisar que, dependendo do caso, o calor libera o buraco que procura o centro de elétron para recombinação. Como exemplo, será apresentada a emissão TL no quartzo na região de 375°C [Gamarra (1996)]. O cristal de SiO<sub>2</sub>, principalmente o natural, contém Al como impureza, além de Fe, íons alcalinos de Li e Na e outros elementos. O íon Al<sup>3+</sup> entra substitucionalmente no lugar do Si<sup>4+</sup> formando o complexo (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> que tem uma carga  $e^-$ . A neutralidade exigida pela natureza é satisfeita chamando para

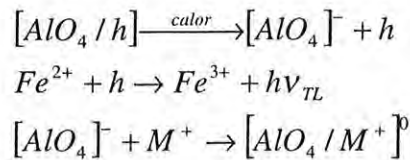
sua proximidade, em geral numa posição intersticial, um íon alcalino  $M^+$  ( $Li^+$  ou  $Na^+$ ) formando  $[AlO_4/M^+]^0$ . Durante a irradiação acontecem:



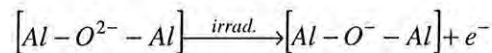
e



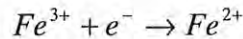
Com o aquecimento na leitura TL ( $\sim 375^\circ C$ )



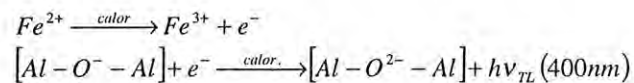
Outro exemplo é a emissão TL no feldspato potássico em torno de  $310^\circ C$  [Mittani (1998)]. A irradiação produz a reação:



e



Durante o aquecimento:



### II.4.3 – Modelo de Randall & Wilkins

A emissão de luminescência por um sólido é explicada admitindo que os elétrons são excitados do estado fundamental  $g$  para um estado excitado  $e$  (transição 1 na Fig. II.12 (A)), quando uma radiação (sempre suposta de alta energia, a não ser que seja indicada claramente que é de baixa energia) incida sobre ele. Os elétrons no estado  $e$  podem perder a energia em menos de  $10^{-8}s$ , voltando ao estado  $g$ , processo este, como já foi mencionado, é a fluorescência [McKeever(1985)]. Chen & Kirsh (1981) mencionam que Jablonski (1935) foi o primeiro pesquisador que sugeriu um mecanismo ilustrado na Fig. II.12 (B), segundo o qual



o elétron que chega ao estado  $\underline{e}$ , ao efetuar transição vai ao estado  $m$ , metaestável, onde pode permanecer por um tempo  $\gg 10^{-8}$ s, isto é, do estado  $m$  só é liberado se receber suficiente energia  $E$  para sofrer transição até a BC.

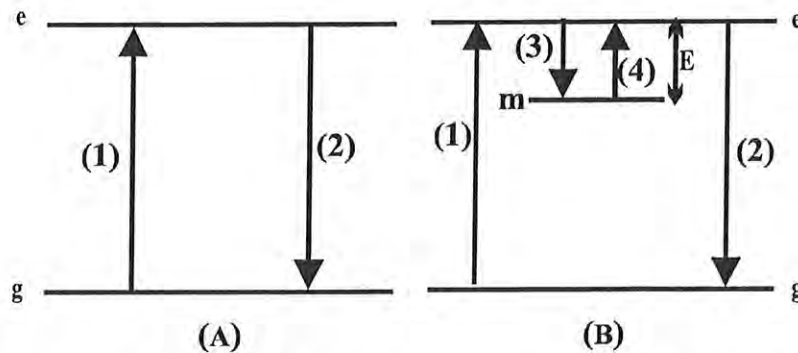


Figura II.12 – (A) – Fluorescência e (B) fosforescência.  $m$  – estado metaestável.

A idéia do estado metaestável  $m$ , admite implicitamente a teoria das bandas de energia, estando  $m$  na BP. Foi Johnson (1939) que usou, com sucesso, as bandas de energia para explicar as propriedades de luminescência de vários cristais. A formulação quantitativa do processo contudo, só teve lugar quando Randall & Wilkins (1945a) admitiram que ao receber suficiente energia, o elétron faz a transição  $m \rightarrow \underline{e}$  vista na Fig. II.12 (B). O elétron tem uma probabilidade de transição  $\underline{e} \rightarrow m$  muito pequena, executando necessariamente a transição  $\underline{e} \rightarrow g$  (recombinação), emitindo a luz fosforescente (TL). Admitiram ainda que a intensidade da luz emitida  $I(t)$  é proporcional à taxa de recombinação. A taxa de recombinação é, por outro lado, igual à taxa de transição  $m \rightarrow \underline{e}$ . Assim, pode-se escrever:

$$I(t) = -C \frac{dn}{dt} = C \frac{n}{\tau} \quad \text{(II.9)}$$

onde  $\tau$ , a vida média do elétron no centro em temperatura  $T$ , é dada por:

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad \text{(II.10)}$$

$k_B$  é a constante de Boltzmann,  $s$  é o fator de frequência,  $C$  é a constante de proporcionalidade e  $n(t)$  o número de elétrons no centro  $m$  no instante  $t$ . A integração de (II.9) dá:

$$I(t) = I_o \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{(II.11)}$$

$I_o$  sendo a intensidade no instante inicial.

A equação do tipo (II.9) é conhecida como sendo cinética de primeira ordem. Quando  $(dn/dt)$  é proporcional a  $n^2$ , diz-se que é de cinética de segunda ordem.

A equação (II.9) pode ser escrita em termos da variável temperatura  $T$  a partir da definição da taxa  $\beta$  de aquecimento.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \text{(II.12)}$$

Quando  $T = T_o + \beta t$  com  $T_o =$  temperatura em que TL = 0 e  $\beta =$  constante, tem-se um aquecimento linear que é o caso mais conveniente. Para a análise da curva de emissão às vezes é utilizado um aquecimento hiperbólico, em que:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_o} - \beta t \quad \text{(II.13)}$$

introduzido por Schön (1956).

Adotando-se o aquecimento linear pode-se obter a conhecida expressão de Randall & Wilkins:

$$I(T) = n_o s \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right) dT\right] \quad \text{(II.15)}$$

onde  $n_o$  é a população inicial do centro TL.

#### II.4.4 – Modelo de Garlick & Gibson

Garlick & Gibson (1948) admitiram que há casos em que o elétron liberado do estado  $m$  (Fig. II.12 (B)) ao estado  $e$ , ou melhor, à BC, tem probabilidade de ser recapturado pela armadilha  $m$  da mesma ordem de transição (2), escrevendo a equação diferencial:

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = -n^2 p \quad \text{(II.16)}$$

com  $p = \tau^{-1} = s \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right)$ . A curva de emissão é dada por:

$$I(T) = \frac{n_o^2 s}{N} \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right) \left[1 + \frac{n_o s}{N \beta} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right) dT\right]^{-2} \quad \text{(II.17)}$$

onde  $N$  é o número total de armadilhas disponíveis. O modelo de Garlick & Gibson é de cinética de segunda ordem.

II.4.5 – Centros TL e centros de recombinação

Rigorosamente falando, as armadilhas contendo elétrons (ou buracos), dependendo da sua profundidade  $E$ , podem ser: ou centros dos quais os elétrons (buracos) são liberados e se recombinam com os buracos (elétrons) nos centros de recombinação ou centros de recombinação para receber buracos liberados. Por isso, McKeever (1985) apresenta no seu livro a Fig. 2.2, p. 23, reproduzida aqui na Fig. II.13, na qual ele mostra a região de BP com centros TL e a outra com centros de recombinação.

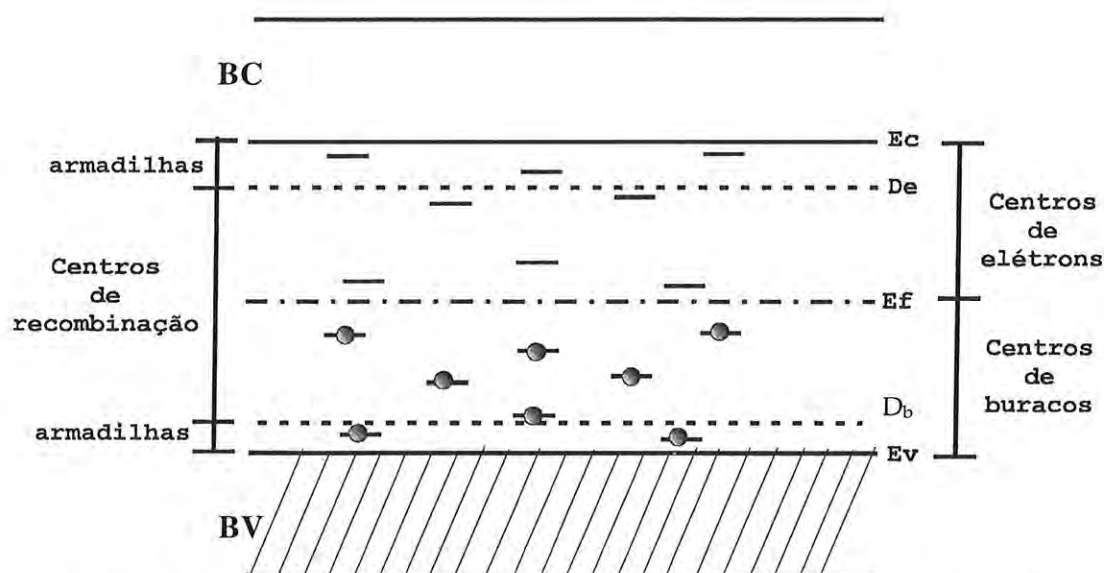


Figura II.13 – Níveis de energia em um isolante em equilíbrio em zero absoluto. Os níveis abaixo da energia de Fermi  $E_f$  estão cheios de elétrons, enquanto que os acima estão vazios.  $D_e$  é o nível que separa os centros TL e os centros de recombinação de elétrons,  $D_b$  é o nível que separa os centros TL e os centros de recombinação de buracos [adaptado de McKeever (1985)].

Em termos desses centros, é possível descrever as transições mostradas na Fig. II.14, isto é: (I) – ionização, (II) e (VI) captura do elétron e buraco, respectivamente, (III) e (VII) liberação do elétron e buraco, (IV) e (V) recombinação indireta, (VIII) recombinação direta. Os círculos amarelos representam os elétrons e os círculos brancos os buracos. Durante o processo de aquecimento para a leitura TL as transições (II) e (VI) podem ser entendidas como recaptura, cuja ocorrência é essencial na cinética de segunda ordem.

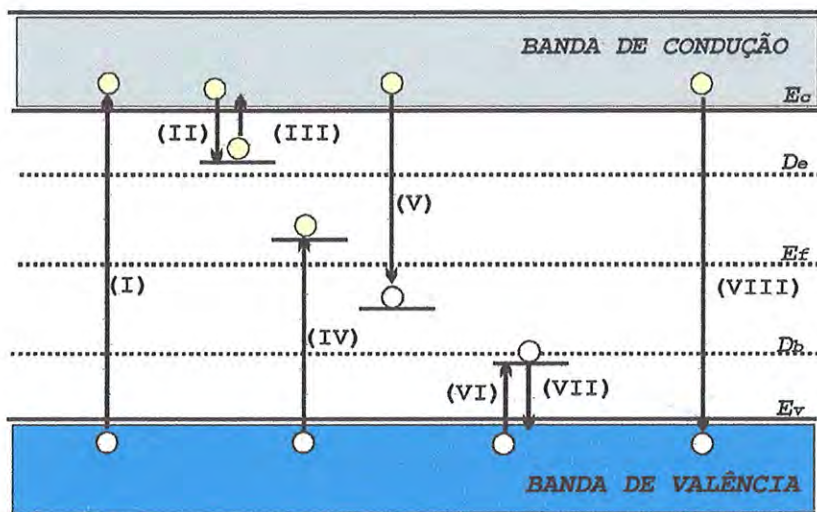


Figura II.14 - Esquema de transições em isolantes e semicondutores. Os círculos amarelos representam elétrons e círculos brancos representam os buracos.

Introduzindo  $n_r$ ,  $p_r$ ,  $A_r^n$  e  $A_r^p$  como sendo, respectivamente, densidade de elétrons capturados, densidade de buracos capturados, coeficiente de transição de recombinação de elétrons e coeficiente de transição de recombinação de buracos, a distinção entre os centros TL e os centros de recombinação pode ser feita, segundo McKeever (1985), pelas equações:

$$S_e \exp\left(-\frac{D_e}{k_B T}\right) = n_r A_r^n \quad (\text{II.18})$$

$$S_b \exp\left(-\frac{D_b}{k_B T}\right) = p_r A_r^p \quad (\text{II.19})$$

onde  $S_e$  e  $S_b$  são constantes.

Chen, McKeever & Durrani (1981) escreveram um sistema de equações diferenciais (chamadas “rate equations”) descrevendo o processo de preenchimento das armadilhas, e que não será aqui descrito. Embora este estágio do processo de indução TL (irradiação) seja importante, maior atenção tem sido dada à fase de aquecimento para a emissão da luz TL.

Sem a intenção de entrar em detalhes, serão aqui descritas as equações diferenciais (“rate equations”) de Bräunlich & Scharmann (1966) das transições que ocorrem com os portadores de carga durante o aquecimento para a emissão TL:

$$\frac{dn}{dt} = n_c(N - n)A - np - n_v n A_r^* \quad (\text{II.20})$$

$$\frac{dn_b}{dt} = n_v(N_b - n_b)A_b - n_b p^* - n_c n_b A_r \quad (\text{II.21})$$



$$\frac{dn_c}{dt} = n_p + n_c(N - n)A - n_c n_b A_r \quad (\text{II.22})$$

$$\frac{dn_v}{dt} = n_b p^* + n_v(N_b - n_b)A_b - n_v n A_r^* \quad (\text{II.23})$$

onde as quantidades sem índice se referem aos elétrons nos centros TL, com o índice  $c$  aos elétrons na BC,  $b$  aos buracos nos centros de recombinação e  $v$  aos buracos na BV. Com isso,  $n_i$  representa a densidade de portadores de carga, com  $i = c$  sendo os elétrons na BC,  $i = b$  os buracos nos centros de recombinação,  $i = v$  os buracos na BV e sem índice são os elétrons nos centros TL.  $N_i$  é o número total de armadilhas,  $A$  e  $A_b$  são, respectivamente, coeficientes de transição de recombinação elétron-buraco e buraco-elétron. Além disso,  $p = s \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$  e

$p^* = s^* \exp\left(-\frac{E^*}{k_B T}\right)$  são, respectivamente, as probabilidades de liberação do elétron e do buraco na temperatura  $T$  de armadilhas de energia  $E$  e  $E^*$ .

Duas condições são impostas:

$$(i) \quad n + n_c = n_b + n_v$$

$$(ii) \quad \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad \text{e} \quad n_c \ll n$$

A primeira é a neutralidade de carga, que deve ser observada sempre. A segunda é a chamada condição de quase-equilíbrio (QE).

Vale mencionar aqui que o grupo do prof. McKeever e o grupo do prof. Sunta desenvolveram uma análise extensiva das equações acima, particularmente envolvendo as situações de validade da condição de QE e da ordem geral de cinética, que foi sugerida por May & Partridge (1964) para os casos em que a forma da curva TL não se ajustavam nem pela curva de primeira ordem nem pela de segunda ordem de cinética, isto é, quando  $b \neq 1$  e 2 em  $I(t) = n^b \frac{s}{N} \exp(e/k_B T)$ . Foi mostrado, também, que o fenômeno de supralinearidade ocorre no estágio do aquecimento para a leitura TL, onde por supralinearidade se entende a resposta TL variando acima da proporcionalidade linear em certa região da dose de radiação. As referências sobre essas discussões podem ser encontradas no livro de Chen & McKeever (1997).

#### II.4.6 – Forma do pico e ordem de cinética

A seguir é dada uma descrição sobre alguns parâmetros, muito usados, referentes à forma de um pico TL. A Fig. II.15 mostra a forma de um pico TL de primeira ordem (curva I), calculada através do modelo de Randall & Wilkins e a de um pico TL de segunda ordem (curva II), calculada usando o modelo de Garlick & Gibson. Costuma-se indicar com  $\omega$  a largura do pico à meia altura, com  $\delta$  sendo a meia largura na parte de temperatura acima da temperatura do pico  $T_p$ .

$$\omega = T_2 - T_1, \quad \tau' = T_p - T_1 \quad \text{e} \quad \delta = T_2 - T_p$$

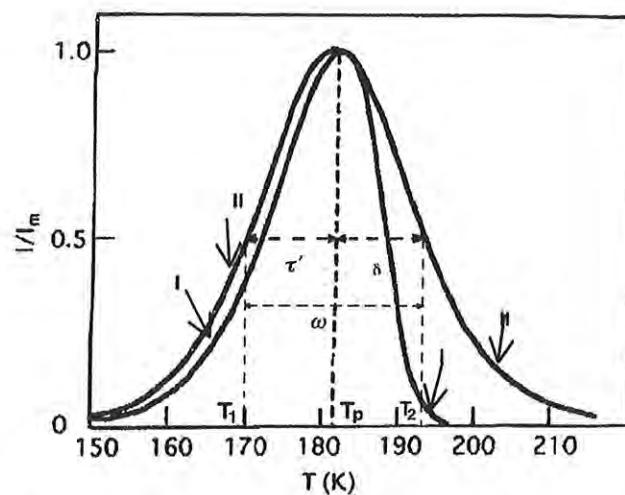


Figura II.15 – Um pico TL de primeira ordem calculado pela equação de Randall-Wilkins (curva I) e de segunda ordem (curva II) [retirado de Chen & McKeever (1997)].

Halperin & Braner (1960) introduziram o fator  $\mu_g = \delta / \omega$ , cujo valor definiria na curva experimental a ordem da cinética, isto é, se  $\mu_g \approx 0,42$  ter-se-ia uma cinética de primeira ordem e se  $\mu_g \approx 0,52$  seria de segunda ordem. Experimentalmente, têm-se encontrado valores intermediários; diz-se nesse caso que o pico ou o processo obedece à cinética de “ordem geral”. Esses casos foram amplamente discutidos por vários autores, especialmente pelos grupos de McKeever de um lado e pelo de Sunta do outro.



### II.4.7 – Efeito de “Thermal Quenching”

A eficiência de luminescência  $\eta(T)$ , que é definida como a razão entre a probabilidade das transições radiativas e a probabilidade total das transições do estado excitado para o estado fundamental dos centros de luminescência, é máxima e igual a 1 quando todas as transições ocorrem de forma radiativa, sendo, nesse caso, a área sob as curvas TL independentes da taxa de aquecimento  $\beta$ . Na presença do efeito de “thermal quenching”, o fator  $\eta$  é função da temperatura. Se o pico TL ocorre na mesma região de temperatura em que o valor de  $\eta$  é menor que 1, a intensidade total (a área sob o pico TL) será menor quanto maior for a taxa de aquecimento, pois a maior parte da emissão TL ocorre na faixa em que a eficiência de luminescência é menor [Akselrod et al. (1998)].

### II.5 - Absorção Óptica

Quando um feixe de luz monocromática atravessa um meio cristalino, os defeitos intrínsecos e extrínsecos com níveis de energia na banda proibida que capturaram portadores de carga (tornando-se *centros de cor*) podem absorver energia. Se o comprimento de onda da radiação incidente corresponde à diferença de energia entre o nível do estado fundamental ( $E_f$ ) e algum nível de estado excitado ( $E_{exc}$ ), conseqüentemente:

$$\frac{hc}{\lambda} = h\nu = E_{exc} - E_f \quad (\text{II.24})$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $\nu$  é a freqüência da radiação incidente e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

Ao absorverem esta energia, as cargas podem sofrer transições entre os níveis com conseqüente aparecimento de bandas de absorção no espectro óptico do cristal. As bandas de absorção correspondem às energias dos estados excitados dos íons, assim cada centro de defeito pode ser caracterizado pelo seu espectro de absorção ou luminescência.

A Fig. II.16 mostra um esquema do arranjo experimental para a obtenção do espectro de absorção óptica.

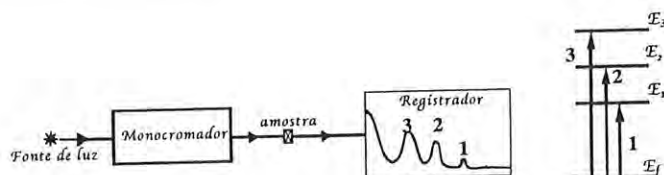


Figura II.16 – Esquema do arranjo experimental utilizado para a obtenção de um espectro óptico, mostrando os níveis de energia e transições hipotéticos correspondentes ao espectro de absorção [adaptado de Marfunin (1979b)].

A representação do espectro pode ser feita em três escalas diferentes de unidades: comprimento de onda (em nm), frequência (em  $\text{cm}^{-1}$ ) ou em energia (em eV). A Fig. II.17 mostra a relação entre estas escalas.

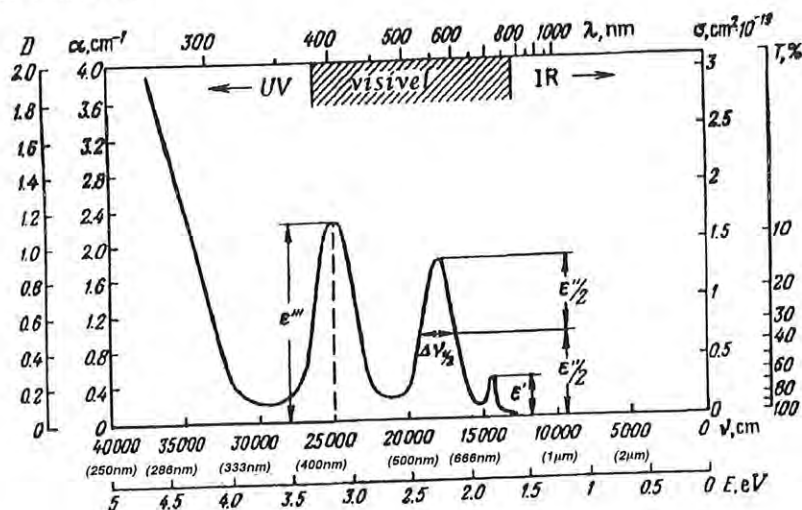


Figura II.17 – Relação entre os parâmetros do espectro óptico. Comprimento de onda ( $\lambda$ ), frequência ( $\nu$ ), energia de transição ( $E$ ), transmitância ( $T$ ), densidade óptica ( $D$ ), coeficiente de extinção ( $\alpha$ ), secção de choque de absorção ( $\sigma$ ) e coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ).  $\Delta\nu_{1/2}$  é a largura a meia altura da banda [Marfunin (1979a)].

A diferença de energia entre os níveis dos íons do cristal é obtida através da posição da banda de absorção e a probabilidade de que a transição entre estes níveis ocorra é extraída da altura ou da área da banda.

Seja um feixe de luz com  $N$  fótons por unidade de volume, cada qual com energia  $\hbar\omega$ , incidindo em um átomo isolado. A probabilidade por unidade de tempo  $P_{mk}$  de que o átomo faça uma transição do estado  $m$  para o estado  $k$  é, segundo Fowler (1968):

$$P_{mk} = \frac{4\pi^2 e^2 |E_k - E_m|}{\hbar} N |\vec{\eta} \cdot \vec{r}_{km}|^2 \delta(|E_k - E_m| - \hbar\omega) \quad (\text{II.25})$$

Nesta equação  $\vec{r}_{mk}$  é o elemento de matriz de dipolo elétrico, definido como:

$$\vec{r}_{mk} = \sum_s \int \psi_k^* \vec{r}_s \psi_m dr \quad (\text{II.26})$$

onde a soma é dada sobre todos os elétrons e  $\psi_k$  e  $\psi_m$  são as soluções da equação de Schrödinger independente do tempo, com autovalores  $E_k$  e  $E_m$ , respectivamente, com a integral sendo calculada sobre todas as coordenadas eletrônicas.  $\vec{\eta}$  é um vetor unitário relacionado à luz incidente; se o feixe não é polarizado, tem-se:

$$\text{média} |\vec{\eta} \cdot \vec{r}_{km}|^2 = \frac{1}{3} [(x_{km})^2 + (y_{km})^2 + (z_{km})^2] \equiv \frac{1}{3} |\vec{r}_{km}|^2 \quad (\text{II.27})$$

E a probabilidade de transição torna-se:

$$P_{mk} = \frac{4\pi^2 e^2 |E_k - E_m|}{3\hbar} N |\vec{r}_{km}|^2 \delta(|E_k - E_m| - \hbar\omega) \quad (\text{II.28})$$

Algumas condições são necessárias para que a equação seja válida:

- a) a densidade de fótons  $N$  é pequena, somente processos lineares em  $N$  são considerados;
- b) antes da transição, a probabilidade do átomo estar no estado  $m$  é 1;
- c) unicamente serão consideradas as transições de dipolo elétrico, assim as respectivas regras de seleção serão válidas;
- d) todos os estados envolvidos são discretos.

Uma quantidade importante a ser definida é o coeficiente de absorção  $\alpha$ , que é a energia removida de um feixe de luz por unidade de volume, por unidade de tempo, sendo proporcional à intensidade  $I$  do feixe incidente e função da espessura  $dx$  da amostra:

$$\alpha dx = -\frac{dI}{I} \quad (\text{II.29})$$

em função da energia  $E = \hbar\omega$ , o coeficiente de absorção fica:

$$\alpha(E) = \frac{P_{mk} \cdot N_A}{N \cdot c} = \frac{4\pi^2 N_A |E_k - E_m|}{3\hbar c} \left| \langle \psi_k | \hat{d} | \psi_m \rangle \right|^2 \delta(|E_k - E_m| - E) \quad (\text{II.30})$$

onde  $\langle \psi_k | \hat{d} | \psi_m \rangle = \sum_s \int \psi_k^* e \hat{r}_s \psi_m d\tau$  é o elemento de matriz de dipolo elétrico, onde a soma é dada sobre todos os elétrons;  $N_A$  é o número de átomos por unidade de volume;  $c$  é a velocidade da luz no vácuo; e  $N \cdot c$  o fluxo de fótons incidentes.

Como o feixe de luz em condições experimentais nunca é monocromático, a probabilidade  $P_{mk}$ , para energias próximas da energia de transição, possui valores maiores que zero. Assim, a melhor maneira de definir-se o coeficiente de absorção integrado  $I$  é:

$$I = \int_0^{\infty} \alpha(E) dE = hc \int_0^{\infty} \alpha(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{II.31})$$

que representa a área sob a banda de absorção para  $\alpha$  obtido em função de  $E$  ou do espectro  $\bar{\nu}$ . Supondo que os centros que dão origem à banda não interagem, a relação entre a concentração dos centros e a área sob a banda de absorção é descrita pela fórmula de Smakula:

$$Nf = cte \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha W \quad (\text{II.32})$$

onde  $N$  é a concentração dos centros,  $f$  é a intensidade do oscilador,  $n$  é o índice de refração do cristal na posição de máximo da banda,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção (em  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $W$  é a meia largura da banda (em eV), isto é, a largura da banda na metade do seu máximo.

A largura da banda provém de interações do centro com as vibrações da rede sendo o formato da curva aproximado a uma gaussiana. Daí, a constante numérica é considerada igual a  $0,87 \times 10^{17}$ . A área sob a curva de absorção é diretamente proporcional à concentração dos centros absorvedores.

O espectrofotômetro mede a densidade óptica ( $DO$ ), que é diretamente proporcional ao número de centros absorvedores por  $\text{cm}^2$  de amostra, sendo independente da distribuição destes centros ao longo da direção do caminho da luz. Para definir-se a  $DO$  é necessário lembrar que o decréscimo da intensidade da luz ao atravessar a amostra é dado por:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{II.33})$$

Supondo que a luz incidente possui intensidade constante, define-se  $DO$  como:

$$DO = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.34})$$

Se a concentração não varia com a profundidade, o número de centros por  $\text{cm}^3$  pode ser calculado como:

$$\alpha = \frac{\ln \left( \frac{I_0}{I} \right)}{x} = \frac{2,303(DO)}{x} \quad (\text{II.35})$$

Esta expressão normaliza os dados obtidos quanto à espessura.

## II.6 – Ressonância Paramagnética Eletrônica

### II.6.1 – Efeito Zeeman e a ressonância do spin eletrônico

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) baseia-se nas interações de elétrons desemparelhados em uma amostra num campo magnético com a radiação eletromagnética de microondas. Um elétron é considerado como uma minúscula esfera carregada em rotação em torno do próprio eixo. Como a carga eletrônica é negativa, essa rotação produz uma corrente em circulação no sentido oposto da rotação própria. A rotação própria do elétron, o spin, dá origem a um imã também minúsculo, de momento magnético  $\vec{\mu}_e$ .

Como já foi visto, quando uma radiação ionizante incide sobre o material, produz-se um número muito grande de pares de elétron e buraco ao longo do seu caminho. Foi visto, também, que muitos desses elétrons e buracos são capturados nas armadilhas devido a defeitos pontuais na rede cristalina. Cada centro, tanto de elétron como de buraco, assim formado, tem agora um momento magnético  $\vec{\mu}_e$ . Nesse sentido, esse centro é agora paramagnético e pode ser detectado quando absorver energia de uma microonda incidente de frequência apropriada, desde que o cristal esteja previamente dentro de um campo magnético estático  $\vec{B}_0$ .

Os seguintes parâmetros caracterizam os elétrons desemparelhados:

Momento angular do spin:  $S$  em unidade  $\frac{h}{2\pi} = \hbar$  onde  $h$  é a constante de Planck.

Spin:  $\vec{S}$ :  $S = 1/2$

Número quântico magnético:  $\vec{m}_s$ :  $m_s = \pm 1/2$

Magneton de Bohr:  $\beta$

Momento magnético:  $\vec{\mu}_e$ :  $\mu_e = -g\beta S$

Fator de separação espectroscópica:  $g$ . ( $g = 2,0023$  para um elétron livre).

O campo magnético  $\vec{B}_0$  separa, pelo efeito Zeeman, os estados de spin “para cima” e “para baixo”. A energia do momento magnético  $\vec{\mu}_e$  em interação com o campo  $\vec{B}_0$  é igual a  $-\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_0$ , portanto, a energia de Zeeman  $E_z$  é dada por:



$$E_z = g\beta B_0 m_s \quad (\text{II.36})$$

$B_0$  é expresso em Tesla (T), um T sendo igual a  $10^4$  Gauss. Na Fig. II.18 (a) aparece a separação dos níveis  $m_s = 1/2$  e  $-1/2$  em função de  $B_0$ .

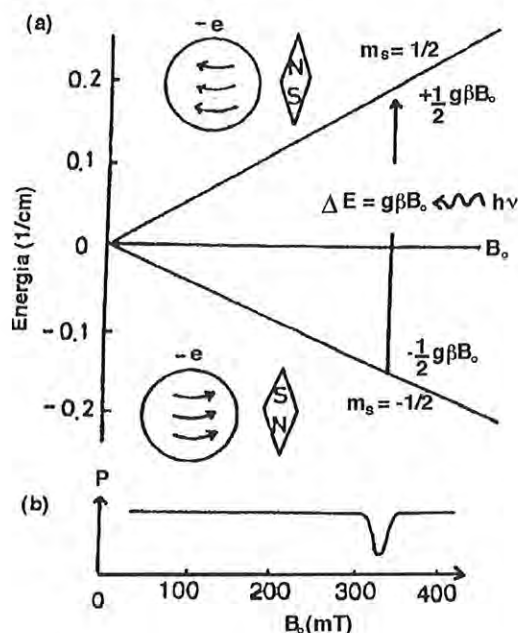


Figura II.18 – (a) Níveis de energia de um spin eletrônico em função do campo magnético  $B_0$ .

(b) Quando  $B_0 = h\nu / g\beta$  há uma absorção da potência de microonda ( $P$ ), isto é, uma ressonância [retirado de Ikeya (1993)].

Quando uma microonda de frequência  $\nu$  incide sobre a amostra, em  $B_0 = h\nu / g\beta$  ocorre uma ressonância e a energia  $\Delta E_z = g\beta B_0 = h\nu$  é absorvida, Fig. II.18(b).

## II.6.2 – O espectrômetro EPR

Um espectrômetro moderno consiste em três unidades básicas: (a) uma ponte de microondas e uma cavidade ressonante, (b) um campo magnético variável e (c) um circuito amplificador de sinal. A Fig. II.19 mostra um diagrama de blocos de um espectrômetro EPR. As microondas são geradas por um Klystron ou diodo-Gunn, sendo que sua intensidade é ajustada por um atenuador e, daí são transmitidas através de um guia de ondas até uma cavidade ressonante. Durante a ressonância, uma pequena quantidade de microondas é

refletida pela cavidade ressonante e detectada por um diodo Shottky. Para separar as microondas refletidas e incidentes, um circulador é colocado entre o atenuador e a cavidade ressonante. O circulador canaliza as microondas nas seguintes direções: as microondas incidentes para a cavidade ressonante e as microondas refletidas para o detector. A ponte freqüentemente contém um caminho adicional – um braço de referência que separa uma pequena quantidade das microondas da fonte – que é desviada da cavidade ressonante e vai para o detector para assegurar que ele tenha uma detecção ótima mesmo com pequenas mudanças de intensidade durante a ressonância.

Um campo magnético estático é produzido por um eletroímã estabilizado por uma sonda Hall. O campo é vagarosamente varrido variando-se a quantidade de corrente que passa através do eletroímã. Para diminuir o ruído de microonda o sinal ressonante é codificado por um campo de modulação estático com um pequeno campo magnético gerado pelas bobinas de modulação. O campo de modulação varia periodicamente através do campo ressonante. Por isso, as mudanças na absorção de microondas se devem à ressonância que ocorre com a freqüência de modulação. Um detector de fase sensível (“lock-in”) seleciona e amplifica somente o sinal que está em fase e na freqüência do campo de modulação e rejeita todas as outras flutuações de microondas tal como ruídos. O sinal detectado usando o campo de modulação é proporcional às mudanças na intensidade de microondas durante um ciclo de modulação, isto é, o sinal é a primeira derivada da absorção.

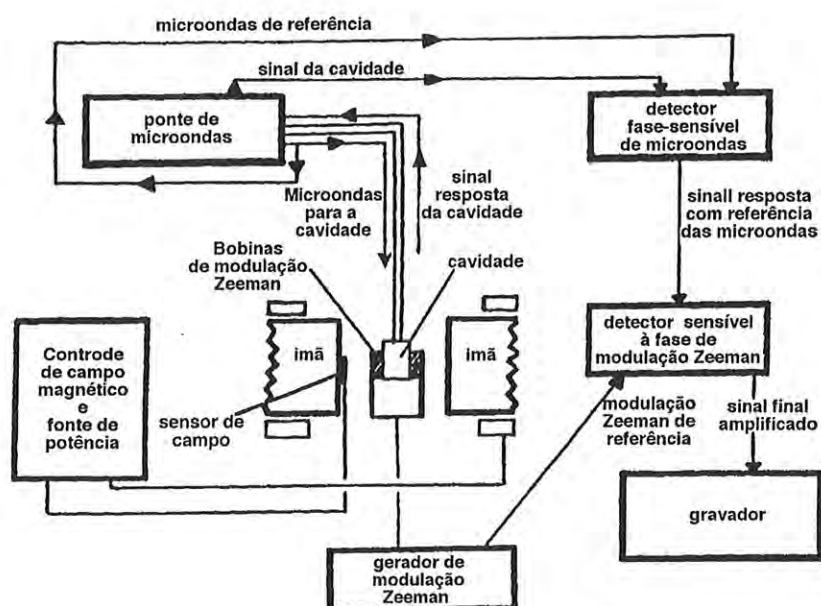


Figura II.19 – Esquema de um espectrômetro EPR. A amostra é colocada na cavidade ressonante entre as bobinas eletromagnéticas. O sinal é modulado superpondo um campo magnético oscilante de alta frequência (tipicamente 100kHz) sobre o campo magnético de varredura (modulação Zeeman). A cavidade é alimentada com uma microonda contínua de frequência fixa vinda da ponte de microondas. O sinal resposta da cavidade é comparado primeiramente com a onda de referência e a seguir com a modulação Zeeman. O sinal resultante é gravado em função do campo magnético.

A tabela II.1 mostra as bandas de microondas usadas (em comprimento de onda) e o campo magnético  $B_0$  de ressonância para o sinal em  $g = 2,0$ .

Tabela II.1 Bandas de microondas, seus comprimentos de onda, frequências e  $B_0$  de ressonância para  $g = 2,0$ .

Banda	$\lambda$ (cm)	$\nu$ (GHz)	$B_0$ (mT)
L	20,0	1,5	53,5
S	9,4	3,2	114
X	3,2	9,5	339
K	1,2	25	892
Q	0,86	35	1250

### II.6.3 – Fatores g anisotrópicos

O fator  $g$  é um parâmetro importante; um valor  $g$  de uma linha obtém-se da condição de ressonância:

$$g = \left( \frac{h}{\beta} \right) \left( \frac{\nu}{B_0} \right) \quad (\text{II.37})$$

Elétrons orbitando ao redor do núcleo sofrem a ação de um pequeno campo local produzido pelo momento nuclear magnético. Este campo pode interagir contra ou a favor do campo externo dependendo da orientação do dipolo nuclear. A interação entre o núcleo e o elétron é conhecida como *interação hiperfina*. Similarmente ao spin do elétron, o spin nuclear  $\bar{I}$  é também quantizado com  $2I + 1$  níveis. Desde que a regra de seleção para as transições de spin dita que o número quântico total de spin ( $m_I$ ) pode ser mudado apenas por 1, as interações hiperfinas conduzem à  $2I + 1$  transições. Assim, incluindo as interações hiperfinas  $A$ , temos:

$$h\nu = g\beta B_0 + m_I A \quad (\text{II.38})$$

As interações hiperfinas entre um elétron e o núcleo têm ambas componentes isotrópica e dipolar. A magnitude do espalhamento isotrópico é proporcional à densidade de spins eletrônicos no núcleo. As interações hiperfinas podem ser descritas através do tensor:

$$A = \begin{vmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{vmatrix}$$

A interação Zeeman do spin eletrônico com o campo magnético estático é também anisotrópica. A assimetria do movimento orbital nos orbitais  $p\pi$  resulta em diferentes contribuições do spin e do momento orbital. Muitos dos cristais naturais de silicatos, entre eles o espodumênio, têm as mais diversas simetrias e com isso, campos cristalinos também diferentes. O fator  $g$  nessa anisotropia é um tensor. Num cristal ortorrômbico como a andalusita, topázio e outros, o fator  $g$  é expresso em termos de componentes  $g_{zz}$ ,  $g_{xx}$  e  $g_{yy}$ :

$$g = \begin{vmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{vmatrix}$$

Os materiais na forma policristalina ou em cristais moídos consistem de microcristais orientados aleatoriamente ou em uma direção particular preferencial (especialmente no caso de grãos em forma de pequenas agulhas). Os sinais EPR com dependência angular aparecem em diferentes posições do campo magnético e se superpõe produzindo um espectro alargado [Kneubühl (1960)]. A probabilidade de que o eixo principal dos microcristais, com orientação aleatória, faça um ângulo  $\theta$  com a direção do campo magnético é proporcional a uma fração de  $\text{sen } \theta d\theta$ :

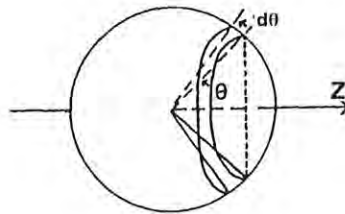
$$P(\theta) d\theta = \text{sen } \theta d\theta \quad (\text{II.39})$$

A função da forma do sinal,  $S(B_0)$ , é obtida por:

$$S(B_0) = \text{sen } \theta d\theta / dB_0 \quad (\text{II.40})$$

onde

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(B_0) dB_0 = 1 \quad (\text{II.41})$$



*Figura II.20 – Probabilidade dos centros anisotrópicos fazerem um ângulo  $\theta$  com a direção do campo magnético externo  $B_0$  na análise de formas de linhas padrão de pó. Um anel é visto entre os ângulos  $\theta$  e  $\theta+d\theta$  com a área  $2\pi r^2 \text{sen } \theta d\theta$  [retirado de Ikeya (1993).]*

Para o caso de um fator  $g$  anisotrópico, a posição de ressonância muda como função de  $\theta$ , veja Fig. II.20. Os fatores  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$  correspondem aos campos magnéticos paralelos ( $//$ ) e perpendicular ( $\perp$ ) ao eixo principal do cristal, respectivamente. Na Fig.II.21 a função da forma do sinal  $S(B_0)$  aparece em função do campo magnético  $B_0$  em (c), usando a dependência angular da linha de ressonância em (a) e a probabilidade  $P(\theta)$  em (b). Em (c), a linha tracejada é a linha teórica para um sinal estreito e a curva contínua é obtida levando-se em conta a largura de linha. A forma derivativa é mostrada em (d). Deve ser notado que os pontos de máximo e mínimo do espectro derivado corresponde aproximadamente à  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$ , respectivamente.



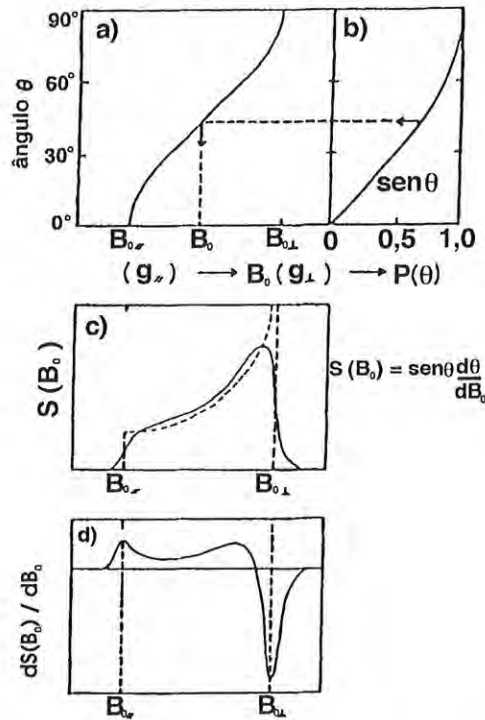


Figura II.21 – Forma de linha padrão devido ao fator  $g$  anisotrópico de amostras em pó.  
 (a) Dependência angular da linha de ressonância; (b) probabilidade  $P(\theta)$  de que o centro anisotrópico faça um ângulo  $\theta$  com o campo; (c) forma da função  $S(B_0)$  (linha tracejada) e da função levando-se em conta a largura de linha finita (curva sólida); (d) linha derivada do sinal EPR [Lefebvre e Maruani (1965)].

Para o campo magnético fazendo ângulos  $\theta$  e  $\phi$  em relação aos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ :

$$g(\theta, \phi) = \left[ g_{zz}^2 \cos^2 \theta + g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.42})$$

Se o cristal tiver simetria axial como no berilo, o fator  $g$  pode ser escrito em termos de  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$ :

$$g(\theta) = \left[ g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.43})$$

#### II.6.4 – Acoplamento spin-órbita, campo cristalino e estrutura hiperfina

Um sistema eletrônico, como um átomo, depende fortemente da vizinhança, isto é, um átomo dentro de um cristal pode ter valores do momento angular, momento magnético e

momento de quadrupolo bem diferentes dos do átomo livre. Embora, em alguns casos, as propriedades ou mesmo a existência da ressonância do spin possam ser relacionadas às do átomo livre, em muitos outros, tal relação não existe. Por exemplo, é possível falar em momento magnético do spin num átomo de sódio livre, mas num cloreto de sódio sólido não. Há aqui algumas exceções, como a que ocorre com os elementos de transição.

O que um elétron, num átomo, encontra dentro de um sólido, tal como um cristal iônico, além da sua energia cinética e energia potencial?

- (1) Um elétron em movimento dentro de um campo elétrico  $E$  interage através de seu momento magnético com o movimento orbital, essa interação spin-órbita é dada por:

$$H_{so} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \vec{S} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \quad (\text{II.44})$$

Quando o campo é central, isto é:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{r} E(r) \quad (\text{II.45})$$

$$\vec{E} \times \vec{p} = \frac{E(r)}{r} \vec{r} \times \vec{p} = \frac{\hbar E(r)}{r} \vec{L} \quad (\text{II.46})$$

e

$$H_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{II.47})$$

onde  $\lambda$  é a constante de acoplamento spin-órbita.

- (2) Interação do spin do elétron e dos momentos magnéticos orbitais com um campo magnético externo aplicado, bem como com o campo cristalino do sólido em que estão embutidos.
- (3) Interação com o spin nuclear.
- (4) Interação da carga eletrônica e o momento do quadrupolo elétrico nuclear.

Slichter (1996) mostra que um elétron num átomo, com um campo magnético  $\vec{H}$  externo aplicado, e supondo um campo cristalino de potencial  $V_l$ , tem a hamiltoniana escrita na forma:

$$H = \frac{1}{2r} \left( \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + V_0 + V_l + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + 2\beta \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (\text{II.48})$$

Onde  $\vec{A}$  é o potencial vetorial associado ao campo  $\vec{H}$  e  $V_0$  é a energia potencial do átomo livre. Sem entrar em detalhes, Slichter (1996) mostra que o efeito global do

acoplamento spin-órbita e a energia orbital de Zeeman é equivalente a substituir o campo real  $\vec{H}$  por um campo efetivo:

$$\vec{H}_{ef} = \frac{\vec{H} \cdot \vec{g}}{2} = \frac{1}{2} (\vec{i} H_x g_{xx} + \vec{j} H_y g_{yy} + \vec{k} H_z g_{zz}) \quad (\text{II.49})$$

tal que, a ressonância é dada por:

$$H = 2\beta\vec{H}_{ef} \cdot \vec{S} \quad (\text{II.50})$$

e a frequência de ressonância por:

$$\hbar\omega_0 = 2\beta H_{ef} = \beta [H_x^2 g_{xx}^2 + H_y^2 g_{yy}^2 + H_z^2 g_{zz}^2]^{\frac{1}{2}} = \beta H [\alpha_1^2 g_{xx}^2 + \alpha_2^2 g_{yy}^2 + \alpha_3^2 g_{zz}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.51})$$

$\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  sendo os co-senos dos ângulos entre  $\vec{H}$  e os eixos x, y e z.

A interação magnética entre os elétrons do átomo e o núcleo é devido aos campos magnéticos provenientes, ou do movimento das cargas elétricas ou do momento magnético associado ao spin eletrônico. A primeira interação dá lugar ao chamado desvio químico e a sua segunda ao desvio “Knight”, que não diz respeito ao caso presente.

A hamiltoniana dos elétrons e dos núcleos pode ser colocada na forma:

$$H = H_{nz}(H) + H_e(0) + H_{ez}(H) + H_{en} \quad (\text{II.52})$$

onde  $H_{nz}$  é o acoplamento Zeeman nuclear no campo  $H$ ;  $H_e$  é a Hamiltoniana do elétron na ausência de  $H$ ;  $H_{ez}$  é a energia Zeeman do elétron;  $H_{en}$  é a interação entre os spins nucleares com os movimentos orbitais e spin do elétron.

Os momentos magnéticos associados ao spin nuclear  $\vec{I}$  e ao spin eletrônico  $\vec{S}$  são dados por:

$$\vec{\mu}_e = -\gamma_e \hbar \vec{S} \quad \text{e} \quad \vec{\mu}_n = \gamma_n \hbar \vec{I} \quad (\text{II.53})$$

Há distinção entre os estados -s e os estados  $\neq$  s.

Estados -s 
$$H_{en} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r}) \quad (\text{II.54})$$

Estados  $\neq$  s 
$$H_{en} = \frac{\gamma_e \gamma_n}{r^3} \hbar^2 \left[ \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right] \quad (\text{II.55})$$

onde  $\delta(\vec{r})$  é a função delta de Dirac.

Considerando o caso em que o momento angular orbital está “abafado (quenched)”, o que corresponde à situação em que o campo cristalino  $V_l$  é muito maior do que o acoplamento

spin-órbita  $\lambda$ . Considerando ainda a interação mais geral, que é a soma de  $H_{en}$  para os estados  $s$  estados  $\neq s$ , demonstra-se que [Slichter (1996)]  $H_{en}$ , que agora é escrita  $H_{IS}$ , por razão óbvia, tem-se:

$$H_{IS} = \sum_{\alpha, \alpha' = x, y, z} A_{\alpha\alpha'} S_{\alpha} I_{\alpha'} \quad (\text{II.56})$$

onde a matriz  $A$  é simétrica, isto é:  $A_{\alpha\alpha'} = A_{\alpha'\alpha}$ . Sendo  $A_{\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) os coeficientes de acoplamento hiperfino, tem-se:

$$H_{IS} = A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (\text{II.57})$$

onde o diádico é:

$$\vec{A} = \vec{i} A_x \vec{i} + \vec{j} A_y \vec{j} + \vec{k} A_z \vec{k} \quad (\text{II.58})$$

Combinando esse resultado com o da equação (II.50) mais a interação do spin nuclear com o campo magnético  $\vec{H}$ , tem-se para a Hamiltoniana  $H$ :

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \gamma_n \hbar \vec{H} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \quad (\text{II.59})$$

### II.6.5 – Técnica de “Saturation Transfer” de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Dois parâmetros instrumentais influenciam a forma da linha do espectro experimental: a amplitude de modulação do campo magnético e a potência de microondas. A amplitude do sinal EPR inicialmente aumenta com a modulação de amplitude do campo, mas se ela se tornar muito grande (maior que a largura da linha do sinal) o sinal detectado se alarga e fica distorcido. O sinal é proporcional ao campo estático de microondas e, desta forma, à raiz quadrada da potência de microondas na ausência de saturação. Quando a taxa de relaxação é retardada em relação à taxa de excitação e quando a população de spins no estado fundamental é igual a do estado excitado o sinal satura-se e decresce a zero. Estes efeitos podem ser explicados lembrando-se que o espalhamento entre os níveis de energia  $\Delta E$  é dado por:

$$\Delta E = g \mu_B B_0$$

No equilíbrio térmico a distribuição de Boltzmann nos estados de spin é dada por:

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = e^{-\Delta E / k_B T} \quad (\text{II.60})$$

onde  $N_{\uparrow}$  e  $N_{\downarrow}$  são os números de ocupação correspondentes aos estados em que o spin está alinhado paralelamente ( $\uparrow$ ) ao campo  $\vec{B}_0$  e ao estado em que o spin está alinhado antiparalelamente ( $\downarrow$ ) ao campo  $\vec{B}_0$ , respectivamente,  $T$  é a temperatura e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Se a amostra é irradiada com uma onda eletromagnética monoenergética, de frequência  $\nu$ , de tal forma, que satisfaça a condição de ressonância:

$$\Delta E = h\nu$$

as transições são induzidas entre os estado paralelo e antiparalelo, que se têm a potência suficientemente suprida, irão equilibrar os números de ocupação de ambos estados:

$$N_{\uparrow} = N_{\downarrow} \quad (\text{II.61})$$

Este não é um estado de equilíbrio estável, sendo que o sistema precisa constantemente de potência da onda eletromagnética incidente para prevenir a relaxação térmica na distribuição de Boltzmann da equação **II.60**.

O nível da potência de microondas durante a coleta do espectro determina a potência a suprir o sistema de spins, para compensar a relaxação térmica. Para níveis baixos de potência, a amplitude do sinal aumenta de acordo com o aumento da potência de microondas, isto é, o número de spins nos estados paralelo e anti-paralelo ao campo  $\vec{B}_0$  são iguais. Um aumento superior a este provoca a saturação da transferência da fase, onde o sinal em fase (medido) decresce enquanto um sinal fora-de-fase aparece. Rink e Shimoyama (1991) usaram uma mudança empírica da fase do campo de modulação para separar o centro OH' do centro E' no quartzo, usando o efeito de que, com a saturação da potência de microondas, uma componente fora-de-fase do sinal aparece. Esta técnica é chamada de "saturation transfer" (ST-EPR).



## **Capítulo III**

### **Objetivos do presente trabalho**

### III.1 - Objetivos

Como foi exposto na Introdução, o espodumênio, em geral, e a kunzita, em particular, já foram estudados por alguns pesquisadores, especialmente no que tangem a absorção óptica e a ressonância paramagnética eletrônica. Pouco tem sido explorada a termoluminescência desses cristais naturais. Quanto aos espodumênios  $\alpha$  e/ou  $\beta$  artificial, somente um ou dois autores os têm investigado, produzindo-os ou pelo método hidrotermal (ou hidrotérmico) ou pelo processo sol-gel.

Estudou-se aqui a kunzita natural de Governador Valadares (MG), bem como, a produção, pelo método de devitrificação, de policristal puro ou dopado controladamente para comparação de suas propriedades com as amostras naturais. O objetivo principal é entender como a luz termoluminescente é emitida em temperaturas nas quais os picos aparecem. Para isto, foram estudadas as bandas de absorção óptica relacionadas aos centros de termoluminescência, bem como, os centros paramagnéticos ligados aos centros TL, tentando identificar os responsáveis pelas emissões termoluminescentes e, daí, foram propostos modelos ou mecanismos microscópicos de indução de termoluminescência. Como esses centros, em geral, são dependentes de irradiação gama e tratamentos térmicos, foram estudados os efeitos da irradiação gama e, também, de luz UV e VUV, acompanhadas ou não de tratamentos térmicos. Foram feitas medidas bastante exaustivas de absorção óptica, de EPR e de TL.

Os experimento descritos nos itens de III.2 a II.7 foram realizados tanto em materiais naturais como em artificiais sem nenhum tratamento adicional, também sob irradiação gama ou ultravioleta e com recozimentos isotérmicos e isócronos.

### III.2 – Análise de moléculas componentes e de impurezas

As amostras naturais obviamente contêm vários elementos estranhos ao cristal base em concentrações variáveis de amostra a amostra. Algumas dessas impurezas (há indícios de que a maioria delas não afeta as propriedades de interesse aqui, o que no decorrer do trabalho pode ser confirmado) têm um papel fundamental na definição das propriedades, portanto é essencial conhecer a quantidade delas, por unidade de volume, presentes nas amostras em

estudo. Para isto foi usada a técnica de fluorescência de raios-X. Esta técnica fornece a porcentagem de moléculas componentes.

### **III.3 – Policristais Artificiais de Espodumênio Puros ou Dopados**

Com uma mistura estequiométrica de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) fundido em  $1500^\circ\text{C}$  e esfriado lentamente ou resfriado rapidamente e recozido obteve-se policristais de espodumênio puro para o estudo das propriedades paramagnéticas devido aos defeitos estruturais e não pelas impurezas.

### **III.4 – Difração de raios-X**

Os policristais artificiais produzidos como foi descrito em III.3 foram examinados por difração de raios-X para verificar a cristalinidade ou não do produto. Em particular, foi verificada a estrutura quanto à fase, pois em temperaturas superiores a  $530^\circ\text{C}$  pode-se formar o espodumênio- $\beta$  puro ou misturado ao espodumênio- $\alpha$ .

### **III.5 – Irradiações, tratamentos térmicos e medidas de AO, EPR e TL**

As propriedades de interesse (AO, EPR e TL) são fortemente afetadas por irradiação gama e por tratamentos térmicos. Assim, foram feitas várias medidas submetendo as amostras à irradiação gama ou UV, combinada ou não com recozimentos apropriados.

- a) Da amostra natural sem nenhum tratamento adicional;
- b) Irradiação gama de  $^{60}\text{Co}$ , de doses variando entre 1 e 5kGy de amostras naturais, recozidas em  $600^\circ\text{C}$  por uma hora e recozidas em  $900^\circ\text{C}$  por 30 minutos;
- c) Tratamento térmico em 500, 600, 700, 800 e  $900^\circ\text{C}$  por uma hora e posterior irradiação gama ou UV;
- d) Recozimento isócrono de amostras pré-tratadas em  $600^\circ\text{C}$  por 1h e irradiadas com 2kGy e 5kGy de raios gama;

### **III.6 – Irradiações gama e ultravioleta de policristais de espodumênio produzidos no laboratório**

Medidas paralelas às do item III.5 foram efetuadas em policristais puros ou dopados de espodumênio visando:

- a) comparação dos efeitos observados em amostras naturais e artificiais;
- b) detectar defeitos intrínsecos (nos policristais puros) cujos efeitos são também encontrados nas amostras naturais;
- c) entender porque fótons de energia  $< E_g$  (largura da BP) induzem termoluminescência.

### **III.7 – Mecanismo de indução TL**

Onde foi possível, foi examinado e proposto o provável mecanismo microscópico pelo qual um dado pico de emissão TL é produzido.

## **Capítulo IV**

### **Materiais e parte experimental**



## **IV – Materiais e parte experimental**

### **IV.1 – Amostras**

#### **a) Naturais**

As amostras de espodumênio natural lilás (kunzita) utilizadas neste trabalho são provenientes da região de Governador Valadares, no Estado de Minas Gerais. A cor da amostra B, olhando-se perpendicularmente ao eixo c, era lilás, em qualquer outra direção o cristal era amarelado, como pode ser visto na Fig. IV.1.



*Figura IV.1 – Foto da amostra B de espodumênio natural analisado.*

A amostra natural A foi utilizada apenas para comparação dos resultados de EPR. Ela era formada por pequenos cristais, que quando observados perpendicularmente ao eixo c eram lilás e, em qualquer outra direção o cristal eram transparentes.

Para os experimentos de termoluminescência (TL) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR) as amostras foram pulverizadas em um almofariz com o auxílio de um pistilo, ambos de porcelana, e por fim, foram peneiradas e selecionados os grãos entre 0,180mm e 0,075mm.

As amostras obtidas da pulverização foram submetidas a uma análise de fluorescência de raios-X realizada no laboratório DMP do Instituto de Geociências da USP, para verificação das impurezas constituintes. Para examinar a estrutura da amostra foi realizado um exame de difratometria em pó de raios-X realizado no mesmo laboratório DMP do Instituto de Geociências da USP.

Duas lâminas da amostra B, com espessuras de 1,390mm e 1,382mm, foram cortadas perpendiculares ao eixo c, para a obtenção dos espectros de absorção óptica, utilizando-se uma serra de precisão Isomet com uma lâmina recoberta com diamante. O eixo c foi identificado através da observação da direção preferencial de crescimento do cristal. As lâminas obtidas foram polidas com alumina sobre feltros e lavadas com água destilada para a eliminação dos resíduos do polimento.

#### **b) Policristais de espodumênio**

Uma mistura preparada com 57,75% de  $\text{SiO}_2$ , 24,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 17,75% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , para a tentativa de obtenção de espodumênio puro, foi fundida em um cadinho de alumina em um forno, montado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da USP, com resistências de carbetto de silício, que pode alcançar  $1500^\circ\text{C}$ .

As amostras foram denominadas sintético 1, 2 e 3, seguindo a ordem em que foram produzidas. Alguns parâmetros, como tempo de esfriamento e recozimento, foram variados para se encontrar a forma de produção do  $\beta$ -espodumênio.

A amostra chamada sintético 1, foi fundida por 2h a  $1480^\circ\text{C}$ , a seguir foi retirada do forno dentro do cadinho e este foi colocado sobre uma placa de latão para que houvesse um resfriamento rápido. Não foi possível verter a amostra devido a sua alta viscosidade. Depois de resfriada, da porção resultante foi tomada uma porção, que foi reaquescida a  $930^\circ\text{C}$  por 24h

em um cadinho de platina. O material fundido foi retirado do forno e resfriado sobre uma placa de latão até temperatura ambiente.

A amostra denominada sintético 2 foi fundida por 24h a 1450°C e mantida dentro do forno, sob um resfriamento lento (cerca de 10h) até a temperatura ambiente com forno desligado.

O material denominado sintético 3 foi fundido durante 4h a 1450°C. A mistura foi esfriada com uma taxa constante durante 20 horas até temperatura ambiente.

Todas as amostras (sintético 1, 2 e 3) foram pulverizadas com pistilo e almofariz de porcelana. Os grãos foram selecionados entre 0,180mm e 0,075mm para um exame de difratometria de raios-X no laboratório DMP do Instituto de Geociências da USP. O sintético 3 foi, também, preparado para a obtenção das curvas de emissão TL e dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica.

## **IV.2 – Tratamentos Térmicos**

Para observar a influência de diferentes tratamentos térmicos, concomitantemente ou não com irradiações nas amostras de kunzita natural, foram variados a temperatura e o tempo de tratamento térmico a que as amostras eram submetidas.

Foi utilizado um segundo forno construído no LACIFID com resistência de Kanthal, que alcança até 1200°C. Um controlador de temperatura alimenta o forno, monitorando-o através de um termopar tipo chromel-alumel conectado a um cadinho de porcelana onde são colocadas as amostras.

## **IV.3 – Irradiação**

### **IV.3.a - Gama**

As amostras eram envolvidas em papel manteiga e acondicionadas em um saco plástico preto, que era selado para protegê-las da luz.



As irradiações foram realizadas no IPEN – São Paulo, por Elisabeth Somessari Ribeiro e Carlos Gaia da Silveira.

As amostras eram expostas a raios gama de  $^{60}\text{Co}$  em temperatura ambiente. A maioria das irradiações foi feita em uma fonte Gammacell com taxa de 7,5 kGy/h. Algumas doses, por serem baixas, eram impossíveis de ser realizadas nesta fonte, assim foram feitas em uma fonte panorâmica com taxa de 41 Gy/h.

### **IV.3.b – Ultravioleta**

#### **i) Irradiação com lâmpadas**

Para irradiação UV, foram utilizados dois métodos de exposição:

- 1) Uma fina camada de amostra pulverizada era depositada sobre discos planos de aço de 10mm de diâmetro recobertos com jatos de silicone.
- 2) Uma fina camada de amostra era espalhada sobre uma superfície lisa de uma caixinha plástica sem qualquer adição de outro material.

Estes discos e essa caixa eram expostos à luz visível e ultravioleta de lâmpadas fluorescentes comuns de 40W e de uma lâmpada de 60W de Hg.

#### **ii) Irradiação com Luz Síncrotron**

As irradiações UV com luz síncrotron foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas –SP. Para este experimento a amostra natural B foi cortada em pequenas lâminas (com área de 5mm x 5mm e 1mm de espessura), as quais eram submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Após o tratamento térmico as lâminas eram fixadas em uma placa de alumínio através de uma fita adesiva dupla-face. A placa com as amostras era colocada em uma câmara de vácuo da linha de luz VUV (canal TGM) do LNLS. Após a obtenção de uma atmosfera de  $10^{-8}$  mmHg o feixe de luz com uma dada energia específica era direcionado à amostra. O feixe tem apenas poucos milímetros de extensão e tem o formato de uma meia lua, o que era menor do que a superfície a ser irradiada. Assim, uma amostra era irradiada por vez, escolhendo-se o tempo e a energia para aquela dada irradiação.

Ao final da exposição, a câmara era despressurizada e o material retirado era protegido da luz até que fossem tomadas as leituras TL, que eram realizadas cerca de 24h depois.

### IV.3.c - Irradiação Beta

Foi utilizado um irradiador de raios beta de  $^{90}\text{Sr}$  pertencente ao Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação, que possui uma taxa irradiação de 4,5Gy por minuto. As amostras eram preparadas sobre discos de aço, para a irradiação beta, da mesma forma que para a irradiação com lâmpadas.

### IV.4 – Termoluminescência

Os espectros de emissão TL foram tomados utilizando-se um aparelho montado no LACIFID. O esquema utilizado é mostrado na Fig. IV.2.

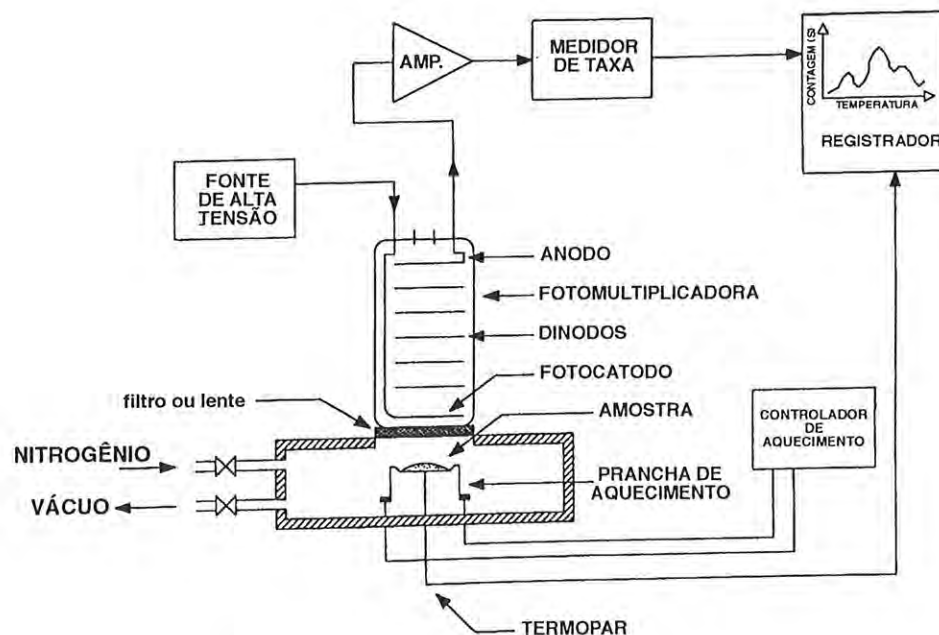


Figura IV.2 – Esquema do leitor TL utilizado. Para o espectro de emissão, um monocromador separa os comprimentos de onda desejados. Para as curvas de emissão TL a luz passa diretamente para a fotomultiplicadora.



As amostras irradiadas são colocadas sobre uma prancha fina de platina com 0,1mm de espessura (panela), que é aquecida pela passagem de corrente elétrica fornecida por um controlador de temperatura. Um termopar (tipo K, chromel-alumel) serve como sensor de temperatura da placa enviando tensão ao controlador, que assegura uma taxa de aquecimento linear. A panela fica em uma caixa onde se pode fazer vácuo e/ou pode ser alimentada com nitrogênio. Antes de chegar à fotomultiplicadora a luz passa por um sistema óptico. Uma lente de vidro, que permite a passagem de comprimentos de onda maiores que 300nm (opcional) e barra eventuais resíduos provenientes do aquecimento (nesse trabalho não foi utilizada a lente, portanto toda a luz emergente da amostra era transmitida). Essa lente concentra a luz em um feixe direcionado à fenda de um monocromador (Unicom 100 – FUNBEC), o qual separa o feixe incidente deixando emergir somente comprimentos de onda com:

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda/2,$$

sendo  $\lambda_0$  o comprimento de onda indicado no mostrador e  $\Delta\lambda$  a largura de banda dependente das dimensões da fenda utilizada. Para as medidas desse trabalho utilizou-se uma fenda com 1,1mm de largura e 10mm de altura. Se  $\lambda_0=800\text{nm}$ ,  $\Delta\lambda=10\text{nm}$  e se  $\lambda_0=200\text{nm}$ ,  $\Delta\lambda=9\text{nm}$ . Assim, levando-se em conta a faixa utilizada neste experimento (200 a 800nm),  $\lambda=(\lambda_0 \pm 5,0)\text{nm}$  é um bom valor.

Um motor de passo controla o bastão de varredura para que a faixa espectral seja percorrida por uma dada taxa de varredura. A luz emergente passa por uma fotomultiplicadora (Hamamatsu 551S) que possui sensibilidade entre 190 e 800nm. A corrente elétrica é enviada da fotomultiplicadora para a um eletrômetro (Keithley Instruments – modelo 610C) sendo convertida em tensão, chegando a um registrador ECB RB202, que também registra simultaneamente o sinal proveniente do termopar.

Nesse aparelho foram feitas medidas da decomposição espectral da emissão TL, escolhendo-se as faixas espectrais de interesse e indicando-se o início para o controlador do motor de passo. Escolheu-se uma taxa de varredura de 20nm/s e uma taxa de aquecimento do aparelho TL de 0,9°C/s, tomando-se o máximo na emissão TL dos picos dentro de um intervalo de tempo de 20s, para ter assegurado que a intensidade de luz incidente no monocromador fosse praticamente constante. O procedimento foi realizado em ambas as direções, isto é, a varredura era processada do menor comprimento de onda para o maior e vice-versa.

O mesmo esquema foi utilizado para as curvas de emissão TL monocromáticas, no qual um determinado comprimento de onda é escolhido e detectado na faixa entre a temperatura ambiente e 500°C.

As curvas de emissão TL foram armazenadas por um computador e tomadas utilizando-se um aparelho Daybreak 1100, em geral, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 4°C/s, com esquema similar ao de aquisição dos espectros TL, sendo que a luz não atravessa o monocromador, isto é, toda a faixa do espectro de sensibilidade da fotomultiplicadora (EMI 9635B) gera o sinal registrado.

A válvula fotomultiplicadora (PMT) é um tubo em vácuo que inclui um catodo fotossensível e um número de dinodos que multiplicam os elétrons além de um anodo que trabalha normalmente com 1000V. Os fótons interagem com o material do catodo fotoelétrico, causando a emissão dos elétrons que são atraídos pela voltagem positiva do primeiro dinodo. De cada dinodo, dois ou três elétrons são emitidos para cada elétron que o atinge. Assim, milhares de elétrons alcançam o anodo. Desta forma, os fótons de luz que alcançam o catodo são convertidos em pulsos elétricos para o anodo. Porém, nem todos os fótons são convertidos em pulsos, e a PMT não é igualmente sensível a todos os comprimentos de onda. A Fig. IV.3 mostra a curva de sensibilidade absoluta da fotomultiplicadora e de sensibilidade relativa do monocromador utilizados.

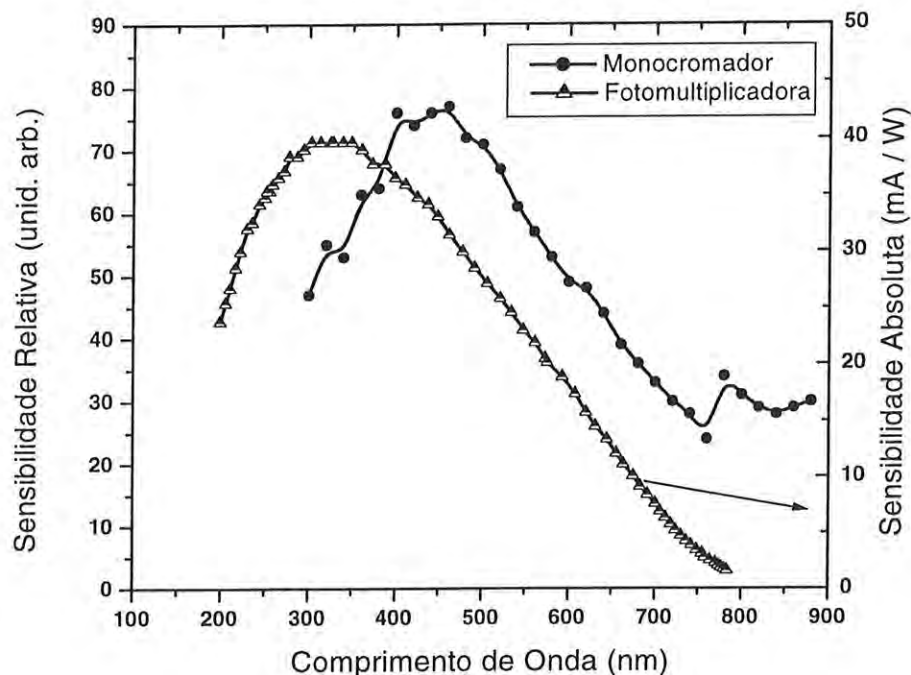


Figura IV.3 – Curva de sensibilidade relativa do monocromador UNICROM 100 e a sensibilidade absoluta da fotomultiplicadora Hamamatsu 551S.

A PMT pode operar em dois modos. Um método é baseado no “smoothing” dos pulsos que chegam no anodo da PMT e daí geram um sinal de corrente DC que, se amplificado e alimentado a um registrador, está apto para produzir diretamente uma curva TL. A digitação dos sinais DC pode ser realizada com um sistema de taxa de conversão corrente-pulso, que permite uma larga faixa de resposta. Mas, um modo mais sensível é contar diretamente os pulsos gerados dos fótons de luz interagindo com o catodo, e usar um amplificador de pulso rápido e um discriminador de altura de pulso para alimentar o medidor de padrões (método “photo-counting”). Uma vantagem deste método é que a contagem acumulada durante a medida pode ser convertida diretamente intensidade de luz absoluta, sem levar em conta o fator de amplificação da PMT. Maiores detalhes dos métodos podem ser obtidos em Shapiro (1970) e Aitken (1968). O aparelho montado no LACIFID opera com o primeiro método e o aparelho comercial Daybreak utiliza o método “photo-counting”, além disso, um jato constante de nitrogênio era introduzido na cavidade da panela nas medidas TL feitas na Daybreak.

#### **IV.5 – Absorção Óptica**

Para os espectros de absorção óptica foi utilizado um espectrômetro de feixe duplo Cary 500 Scan – Varian (UV-Vis-NIR) pertencente ao LACIFID, que registra comprimentos de onda desde 190nm até 3300nm.

Duas lâminas obtidas da amostra B foram utilizadas para todas as medidas de absorção óptica visando comparar vários espectros, evitando-se, assim, problemas com relação à espessura e impurezas em diferentes amostras. Além dessas duas lâminas, um pequeno bloco de kunzita foi polido e fotografado após diferentes temperaturas de recozimento. Para um acompanhamento das mudanças de cor, concomitantemente às fotografias, foram tomados espectros de absorção óptica deste bloco.

Nesse espectrofotômetro o feixe de luz proveniente da fonte se divide em dois, sendo que um atravessa a amostra e o outro atravessa o meio de referência. Os espectros são registrados por um computador através de um detector. Podem ser espectros de absorção relativos, cujo meio de referência pode ser outro cristal ou espectros de absorção absolutos, cujo meio de referência é o ar, como utilizado nesses experimentos.

Devido à atmosfera presente no aparelho absorver comprimentos de onda menores que 200nm, a faixa observada foi restringida entre 200nm e 3300nm (limite superior do aparelho). Todas as medidas foram efetuadas em temperatura ambiente.

#### **IV.6 – Ressonância Paramagnética Eletrônica**

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizadas em um espectrômetro BRUKER EMX com uma cavidade retangular padrão (ER4102 ST), pertencente ao Grupo de Multi-Usuários do Instituto de Física da USP, em temperatura ambiente com uma frequência de microondas de 9,75 GHz (banda X), com uma potência de microondas de 20mW e com uma frequência e amplitude de modulação do campo de 100 kHz e 0,1mT, respectivamente. 150mg de cada amostra em pó foi colocada em tubo de quartzo (diâmetro interno entre 4 e 5mm) que, então, era inserido na cavidade ressonante do aparelho.

As medidas em temperatura de nitrogênio líquido (77K) foram realizadas no grupo de Biofísica do Instituto de Física da USP de São Carlos, utilizando-se um espectrômetro de banda-X (BRUKER).

A Fig. IV.4 mostra o diagrama de bloco de um espectrômetro EPR.

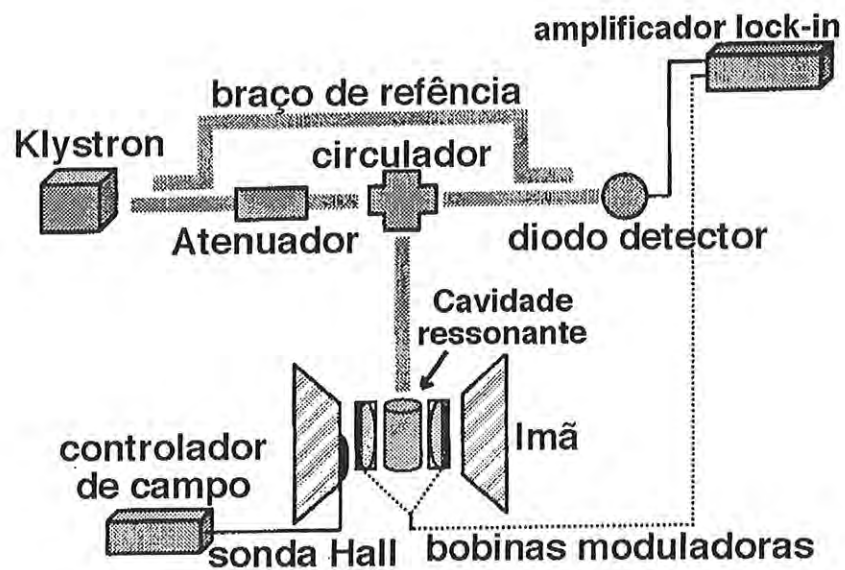


Figura IV.4 – Diagrama de bloco do espectrômetro de ressonância magnética eletrônica.



## **Capítulo V**

### **Resultados Experimentais**

## V.1 – Caracterização das amostras

### V.1.1 - Impurezas

A amostra A era composta por alguns pequenos cristais, a amostra B era formada por um bloco cristalino com dimensões de cerca de 10cm por 15cm, na maior extensão, e espessura de cerca de 3cm. Como eram achatadas em um plano e alongadas, elas mostravam a direção preferencial de crescimento. Ainda com o auxílio dos planos de clivagem foi possível identificar o eixo c, pois as clivagens se dão na família dos planos (110), e o plano de achatamento é (100).

As amostras aqui estudadas, quando observadas na direção do seu crescimento mostravam-se lilás, sendo de cor mais intensa a amostra A. Quando observadas em qualquer direção perpendicular ao eixo de crescimento, a amostra A mostrou-se incolor e a amostra B amarelada, quase incolor, evidenciando um alto grau de pleocroísmo que é uma propriedade óptica característica do espodumênio. A amostra sintética era provavelmente incolor, mas como era formada por pequenos grãos, sua aparência era esbranquiçada.

A coloração do espodumênio é atribuída à presença de impurezas na rede cristalina tais como Mn e Fe. Para verificar o teor de cada um destes íons presentes nas amostras foram realizadas análises de fluorescência de raios-X. O histograma visto na Fig. V.1.1 revela a quantidade em ppm das impurezas encontradas.

É importante ressaltar a presença da grande quantidade dos íons de Mn (651 ppm) e Fe (490 ppm) na amostra A e Mn (465 ppm), Fe (420 ppm) na amostra B.

Na amostra sintética 3, foram observadas impurezas, mas como pode ser visto na Fig. V.1.1 a quantidade de Mn (54 ppm) e Fe (209 ppm) é bem menor que nas amostras naturais.

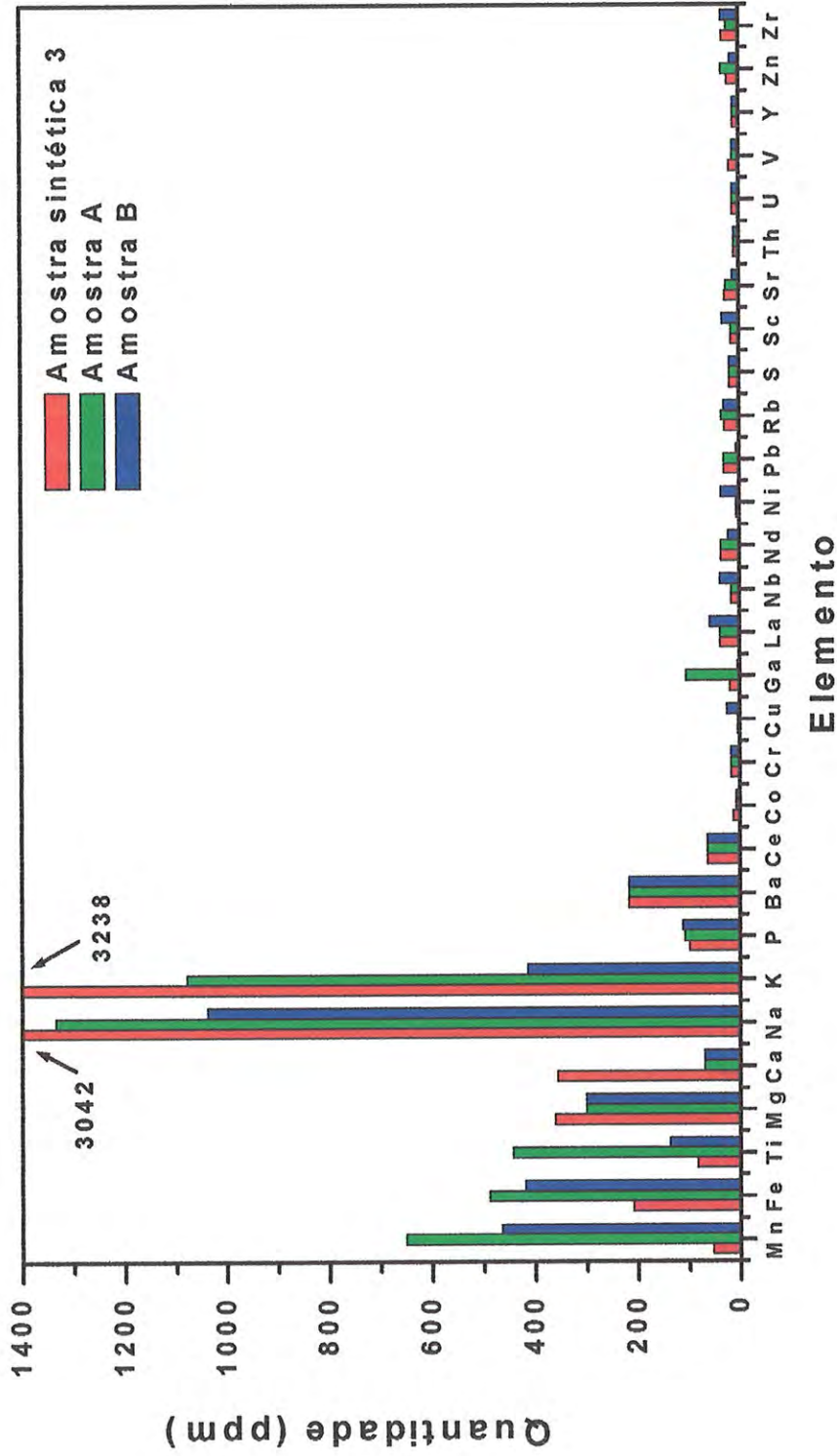


Figura V.1.1 - Resultado da concentração dos íons de impurezas encontrados na amostra de espodumênio natural através da técnica de fluorescência de raios-X.

### V.1.2 - Difração de Raios-X

Com a intenção de verificar se a estrutura da amostra correspondia à estrutura padrão de  $\alpha$ -espodumênio, análises de difração de raios-X foram tomadas das amostras naturais A e B combinando com o padrão de  $\alpha$ -espodumênio. A amostra sintética 3 aparece na Fig. V.1.2 juntamente com a amostra natural B para que sejam comparadas com os padrões de  $\alpha$ -espodumênio e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, também chamado de  $\beta$ -espodumênio.

Também foram realizados difratogramas sobre a amostra natural B recozida em 500°C por 1h, 600°C por 1h e 900°C por 30 minutos, que são mostrados na Fig. V.1.3. Há um ligeiro aumento na intensidade das linhas após o recozimento da amostra natural em 500°C. Para o recozimento em 600°C este aumento é bastante intenso, com o surgimento de algumas novas linhas de difração. Já o recozimento em 900°C muda bastante a estrutura, fazendo com que a maioria das linhas existentes na amostra natural diminua ou desapareça e outras linhas que eram pouco intensas se tornem bem mais intensas.

Os difratogramas de raios-x das amostras sintéticas 1, 2 e 3 podem ser vistos na Fig. V.1.4.

Os números que aparecem entre parênteses nas Figs. V.1.3 e V.1.4 referem-se aos planos de reflexão correspondentes às linhas de difração observadas. Na Fig. V.1.3 os planos de reflexão são do  $\alpha$ -espodumênio e na Fig. V.1.4 são do  $\beta$ -espodumênio.

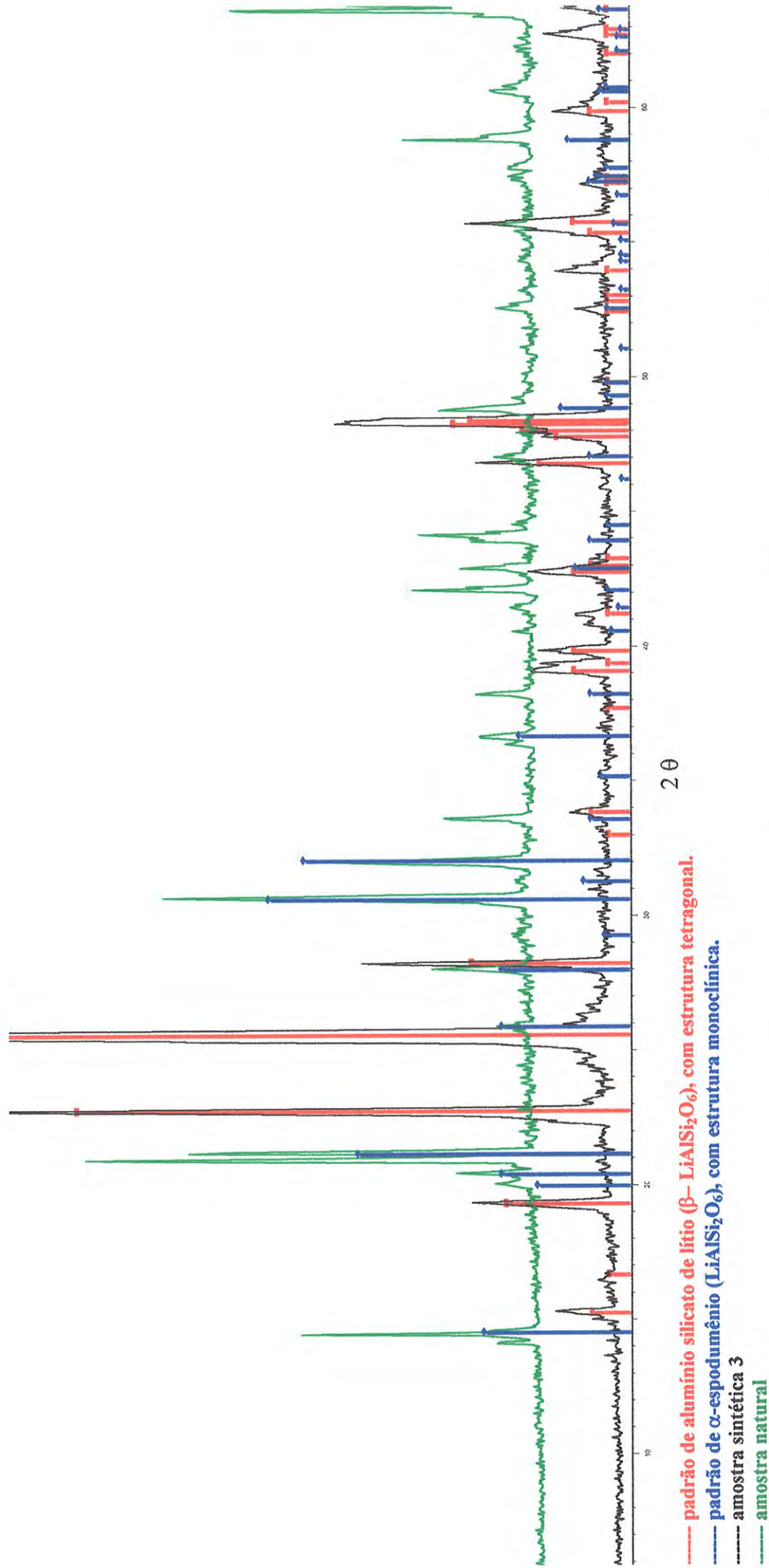


Figura V.1.2 – Difratoograma de raios-X das amostras natural B e sintética, 3 comparadas aos padrões de  $\alpha$ -espodumênio e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.



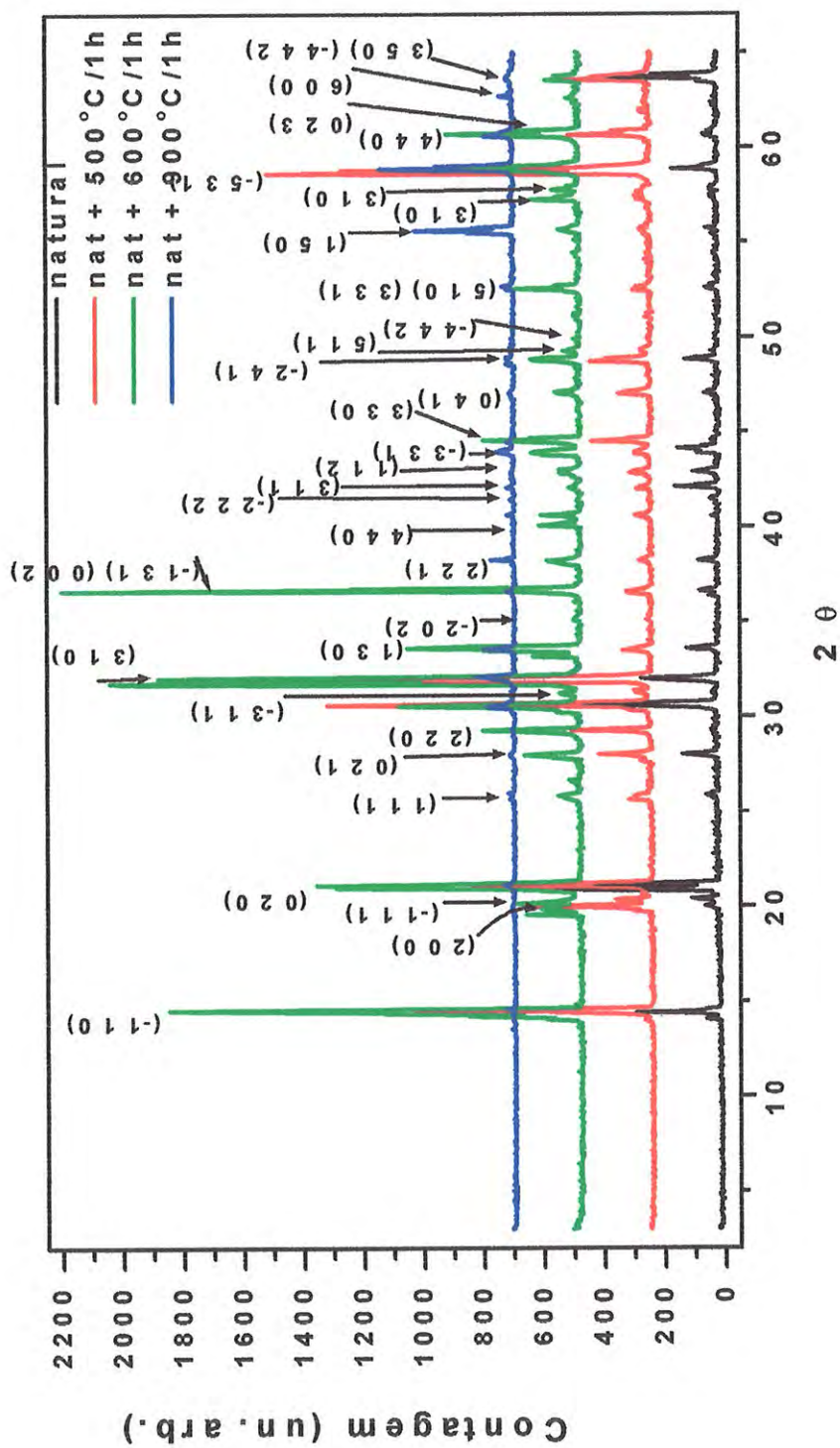


Figura V.1.3 – Difratoograma de raios-X da amostra natural B recozida em diferentes temperaturas: 500 e 600°C por 1h e 900°C por 30 min.

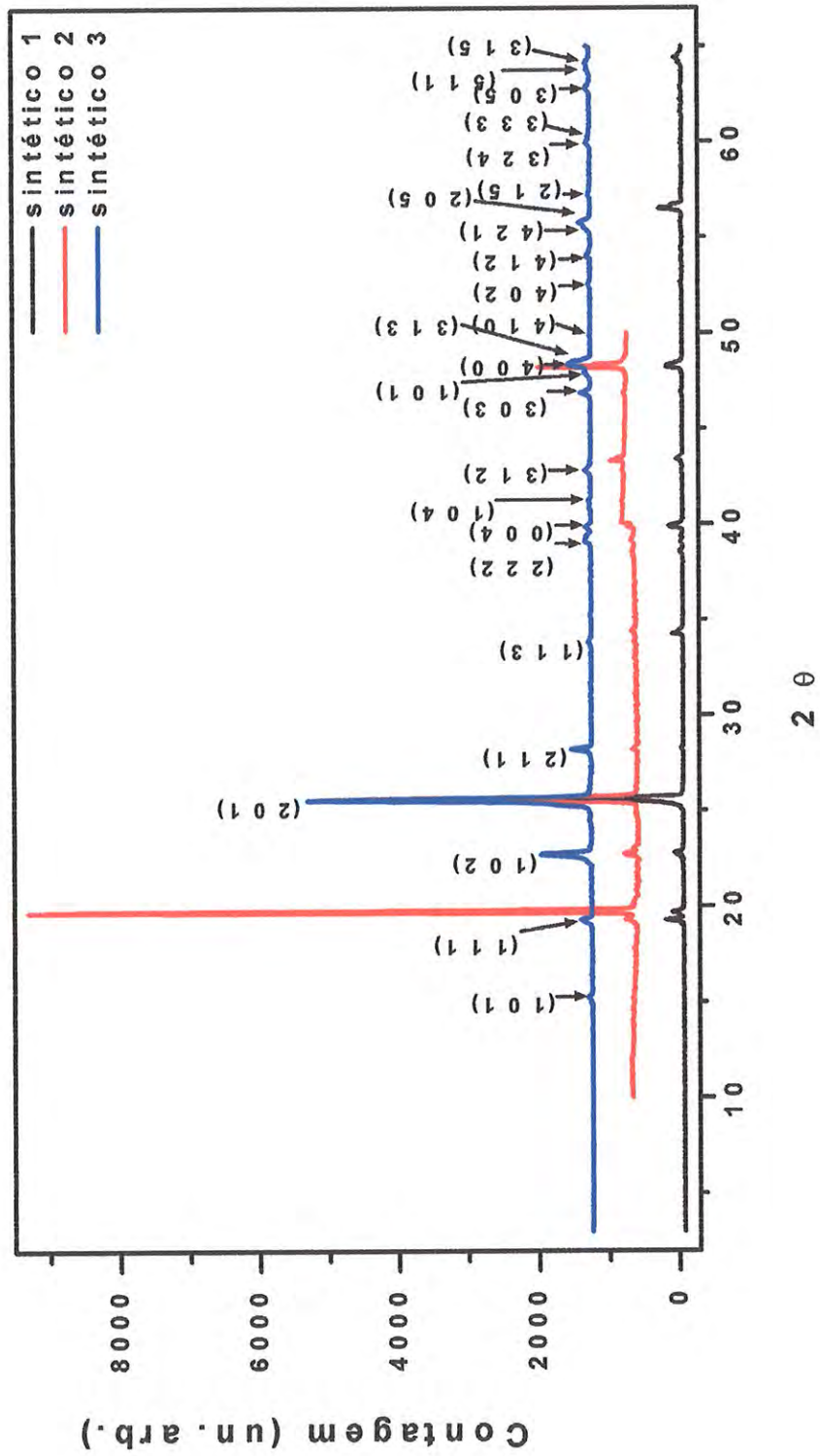


Figura V.1.4 – Difratoograma de raios-X das amostras sintéticas 1, 2 e 3.

## V.2 – Termoluminescência

### V.2.1 – Irradiação gama na amostra natural

Todas as medidas de termoluminescência foram realizadas com a amostra natural B.

A Fig. V.2.1 mostra a curva de emissão da amostra de kunzita natural sem recozimento ou irradiação adicional. Nela é possível observar 2 picos em torno de 330 e 480°C, que são devidos à radiação natural. O longo tempo desde a formação do cristal até o momento desse estudo faz com que o pico em 220°C apareça diminuto, já que em temperatura ambiente e sob a luz solar ele não é estável.

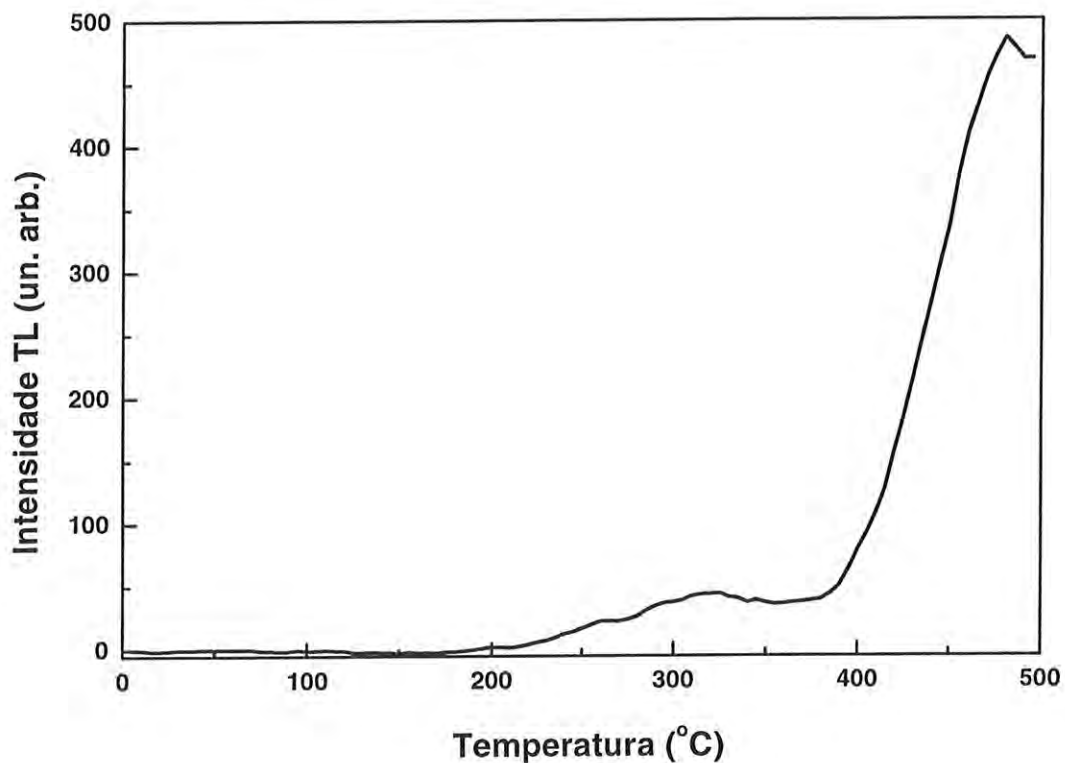


Figura V.2.1 – Curva de emissão TL da kunzita natural com taxa de aquecimento de 4°C/s.

A curva de emissão TL da amostra natural mais dose adicional é mostrada na Fig. V.2.2. As curvas mostram picos em torno de 230, 330 e 450°C, além de ombros nas regiões de 170 e 340°C.

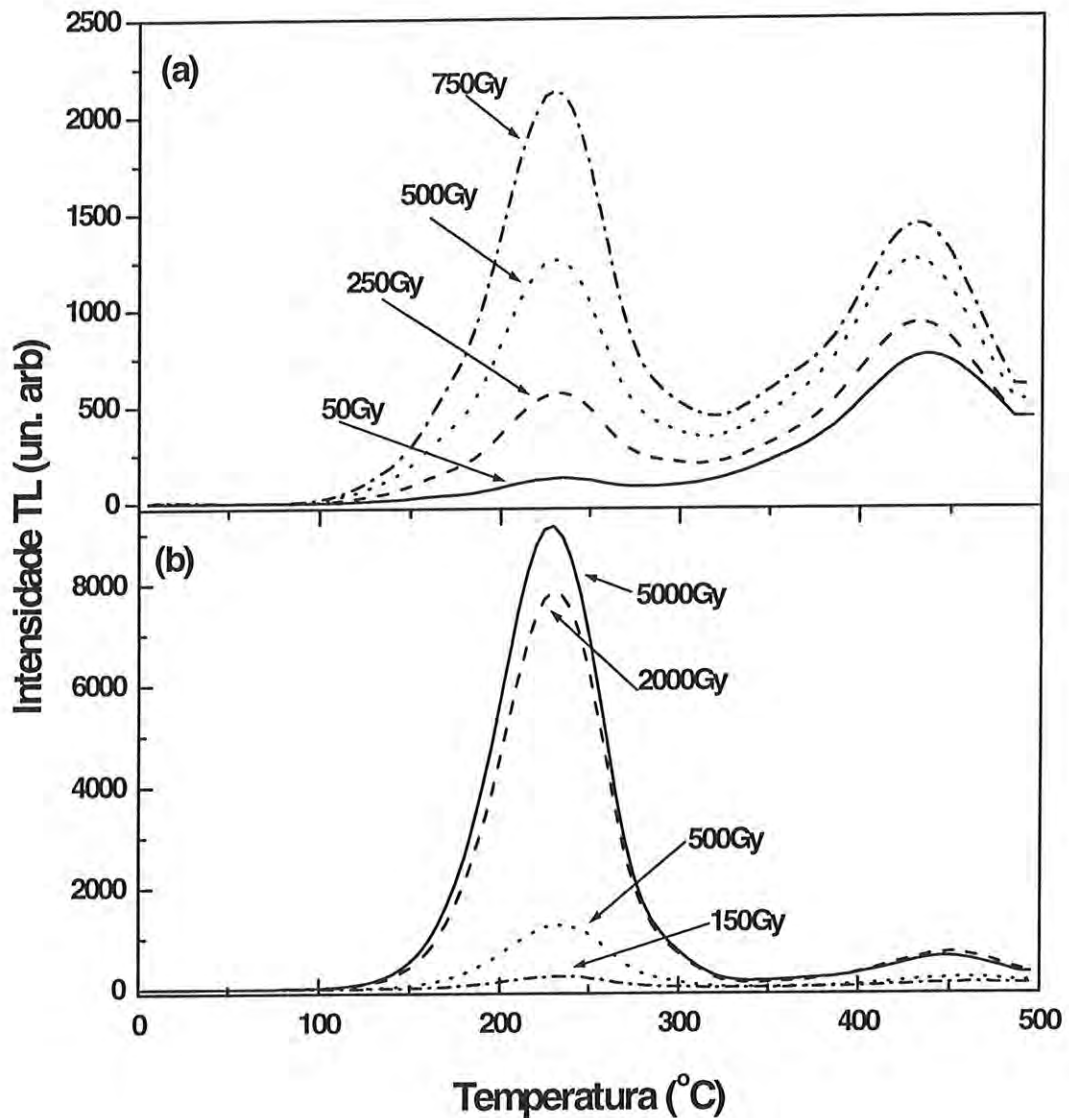


Figura V.2.2– Curva de emissão TL da amostra de kunzita natural mais dose adicional. Em (a) é mostrado o resultado obtido para doses mais baixas, entre 50 e 750Gy e em (b) a faixa de doses que vai de 150 a 5000Gy. Taxa de aquecimento de 4°C/s.

O pico em 230°C cresce muito mais rapidamente que o pico de 430°C. A Fig. V.2.3 mostra o comportamento dos picos TL com a dose adicional de radiação gama sobre a amostra natural. Devido à TL induzida pela radiação natural, embora no caso do pico de 230°C tenha havido um decaimento parcial espontâneo, para doses inferiores a cerca de 100 a 150Gy não se pode afirmar, de modo claro, a linearidade ou supralinearidade. Está claro, no

entanto, que o pico TL em 230°C cresce supralinearmente até cerca de 1500Gy e entra em saturação na região de 2000Gy. Já os picos TL em temperaturas altas parecem se comportar sublinearmente.

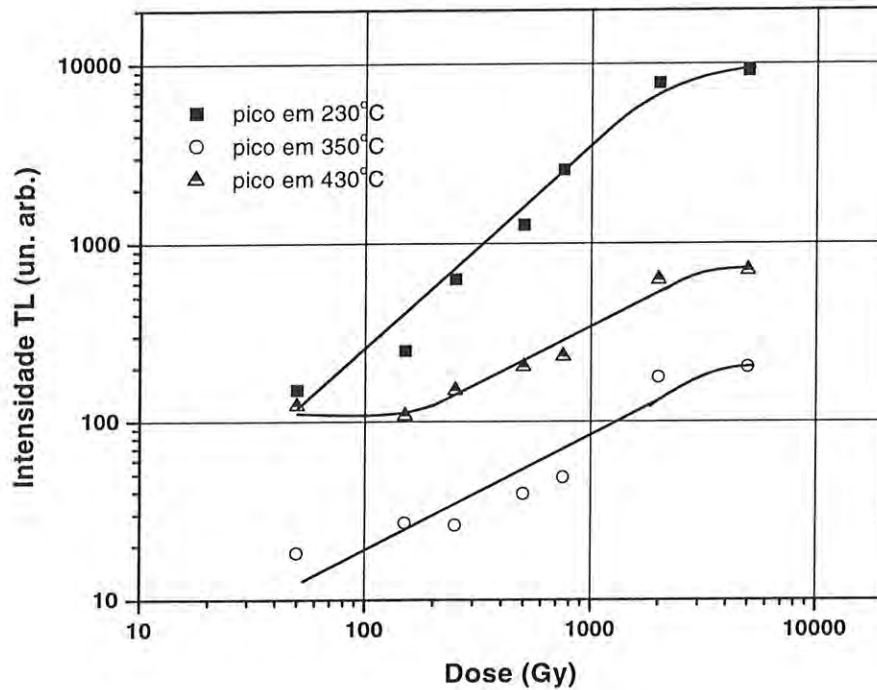


Figura V.2.3 – Comportamento dos picos TL na amostra natural com doses adicionais.

O espectro de emissão TL da kunzita natural com dose adicional de 2kGy é mostrado na Fig. V.2.4. Esse espectro TL foi tomado na faixa de temperaturas entre temperatura ambiente e 450°C e entre 200 e 800nm, que eram os limites do aparelho. Na Fig. V.2.4 (a) são mostradas várias curvas de emissão TL monocromáticas. Na Fig. V.2.4 (b) aparece a varredura sobre toda a faixa de comprimentos de onda do aparelho, realizada sobre a região de temperaturas de máxima emissão TL, isto é, utilizando-se a taxa de aquecimento mais lenta do aparelho 0,9°C/s em torno de 250°C. Essa varredura também foi realizada de 800 a 200nm para que se tivesse certeza das intensidades observadas. A faixa de emissões mais intensa observada foi entre 500 e 700nm, com uma emissão máxima em 600nm.



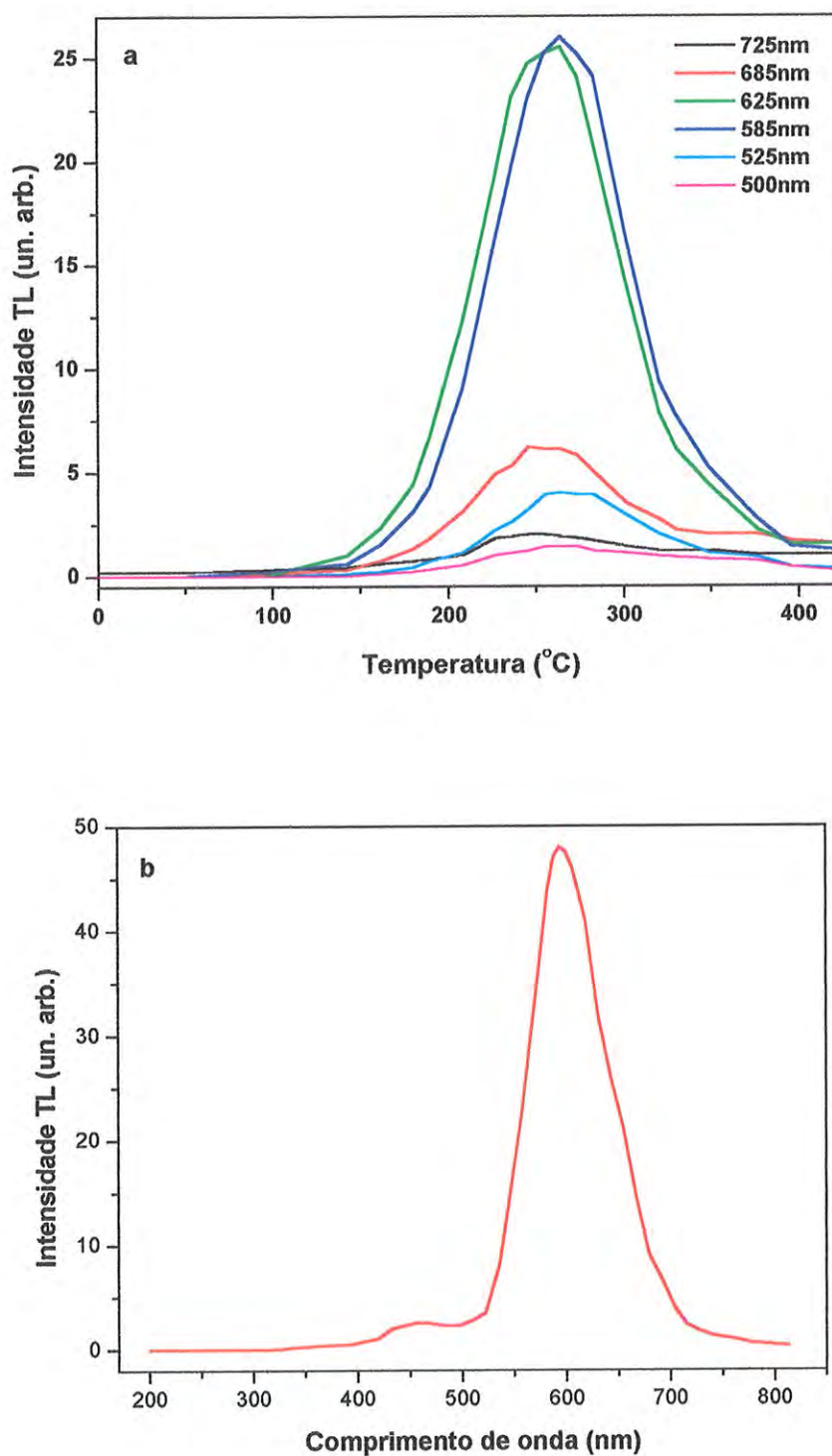


Figura V.2.4 – Espectro de emissão TL da kunzita natural com 2kGy de radiação gama adicional. (a) espectro monocromático sobre a curva de emissão entre temperatura ambiente e 500°C; (b) varredura entre 200 e 800nm sobre a região de temperatura com máxima emissão (em torno de 250°C).

Um estudo, tomando-se como variante a taxa de aquecimento, foi realizado sobre a amostra natural recozida em 450°C por 30 minutos e irradiada com 50Gy de raios gama. Pode-se observar na Fig. V.2.5 uma mudança na posição do máximo do pico em torno de 200°C para maiores temperaturas, além da diminuição de sua intensidade com o aumento da taxa de aquecimento.

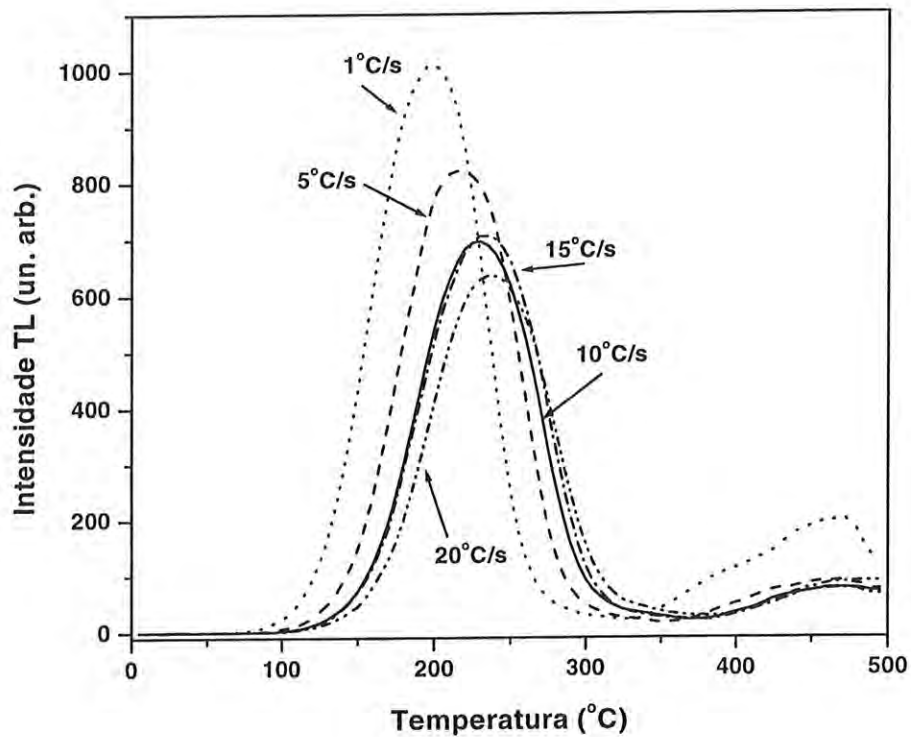


Figura V.2.5 – Curvas de emissão TL da amostra natural recozida em 450°C por 30 minutos e irradiada com 50Gy de radiação gama variando-se a taxa de aquecimento.

Foi tomado o comportamento em função da taxa de aquecimento fazendo-se uma avaliação em relação à intensidade máxima e, à área sob da curva para o pico que aparece em torno de 200°C, que pode ser visto na Fig. V.2.6.

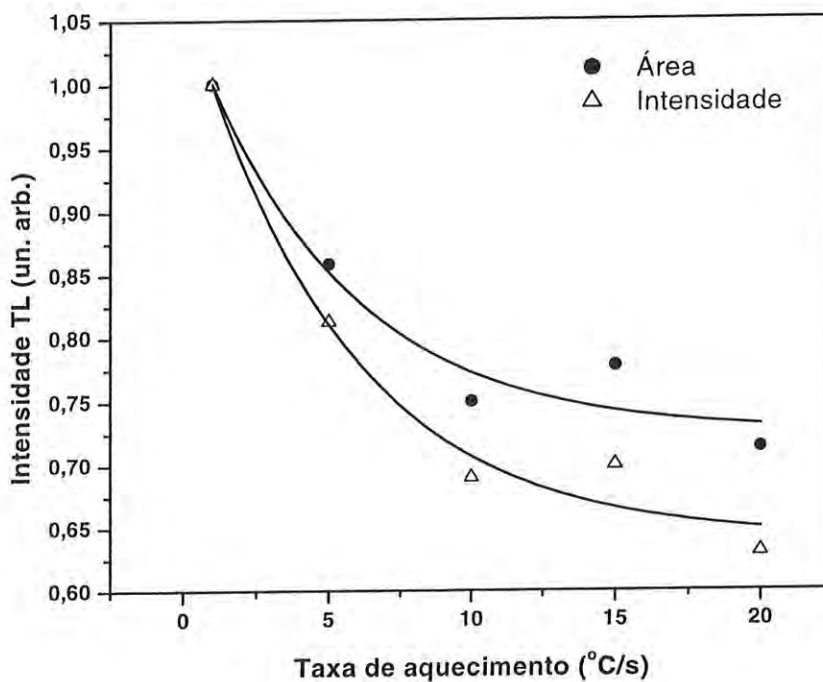


Figura V.2.6 – Comportamento da altura e da área do pico TL em torno de 230°C em função da taxa de aquecimento. As curvas traçadas são apenas guia de olhos.

É conhecido da literatura [Deer et al. (1992)] que há uma transição de fase do  $\alpha$ -espodumênio para o  $\beta$ -espodumênio com o aquecimento em torno de 530°C. Com intuito de escolher o melhor tratamento térmico para a eliminação da radiação residual na amostra natural, além de verificar se esta mudança de fase causa alguma alteração na curva de emissão TL, foram realizados na amostra natural tratamentos em temperaturas entre 500 e 900°C por uma hora. Após estes tratamentos receberam dose de 200Gy de radiação gama. Na Fig. V.2.7 são mostradas as curvas de emissão TL obtidas com uma taxa de aquecimento de 10°C/s.

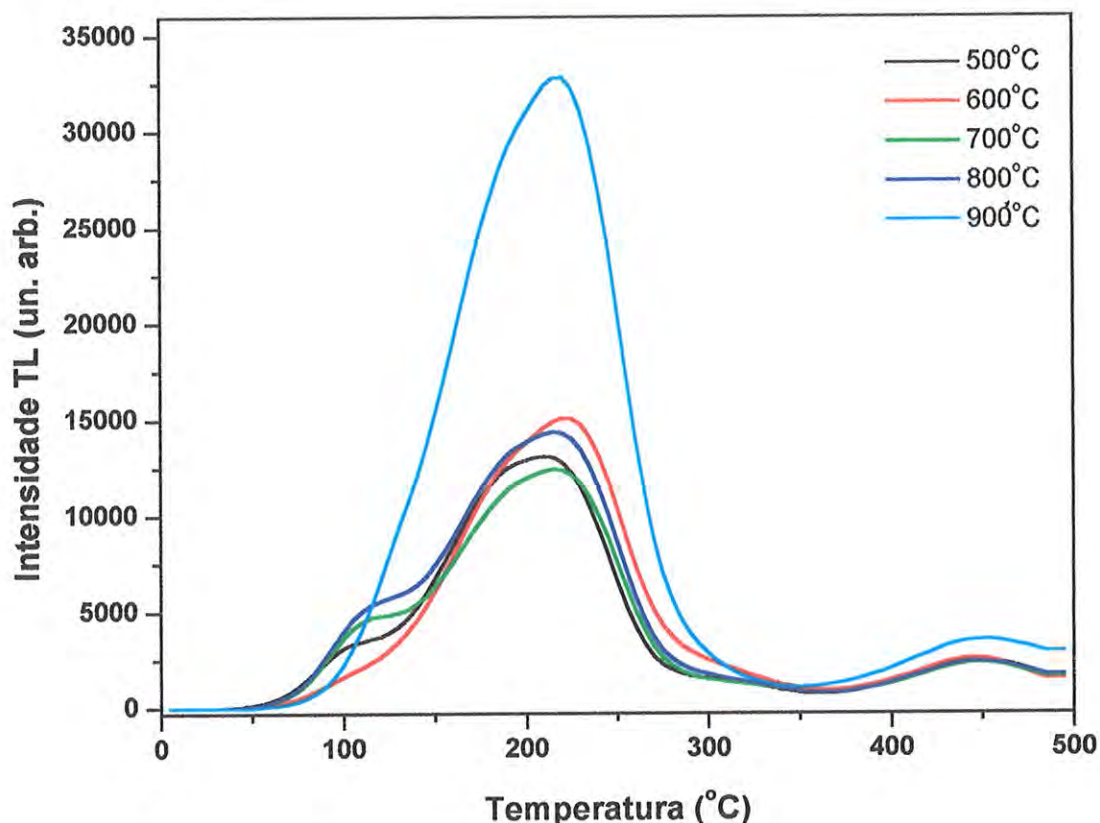


Figura V.2.7 – Curvas de emissão TL para amostras recozidas em diferentes temperaturas por 60 minutos e subsequente dose gama adicional de 200Gy. Taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C/s}$ .

Através desta figura pode-se observar alguns picos de emissão TL, estando o mais proeminente em torno de  $220^{\circ}\text{C}$ . O recozimento em  $900^{\circ}\text{C}$  por uma hora faz com que o material fique mais sensível à radiação gama, visto que, os picos com este tratamento ficaram mais intensos. Nota-se também que não há diferença significativa entre os recozimentos na faixa de  $500$  a  $800^{\circ}\text{C}$ , mostrando que esses recozimentos não alteram significativamente o formato da curva de emissão TL desta amostra. Com isto, o tratamento térmico em  $600^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos parece adequado para eliminação residual dos picos TL devido à radiação natural.

Assim, após um recozimento em  $600^{\circ}\text{C}$  por 1h as amostras foram irradiadas com diferentes doses de radiação gama. A Fig. V.2.8 mostra os resultados obtidos da emissão TL com uma taxa de  $4^{\circ}\text{C/s}$ , que foi a escolhida para a maior parte das leituras TL que serão apresentadas na seqüência deste trabalho.



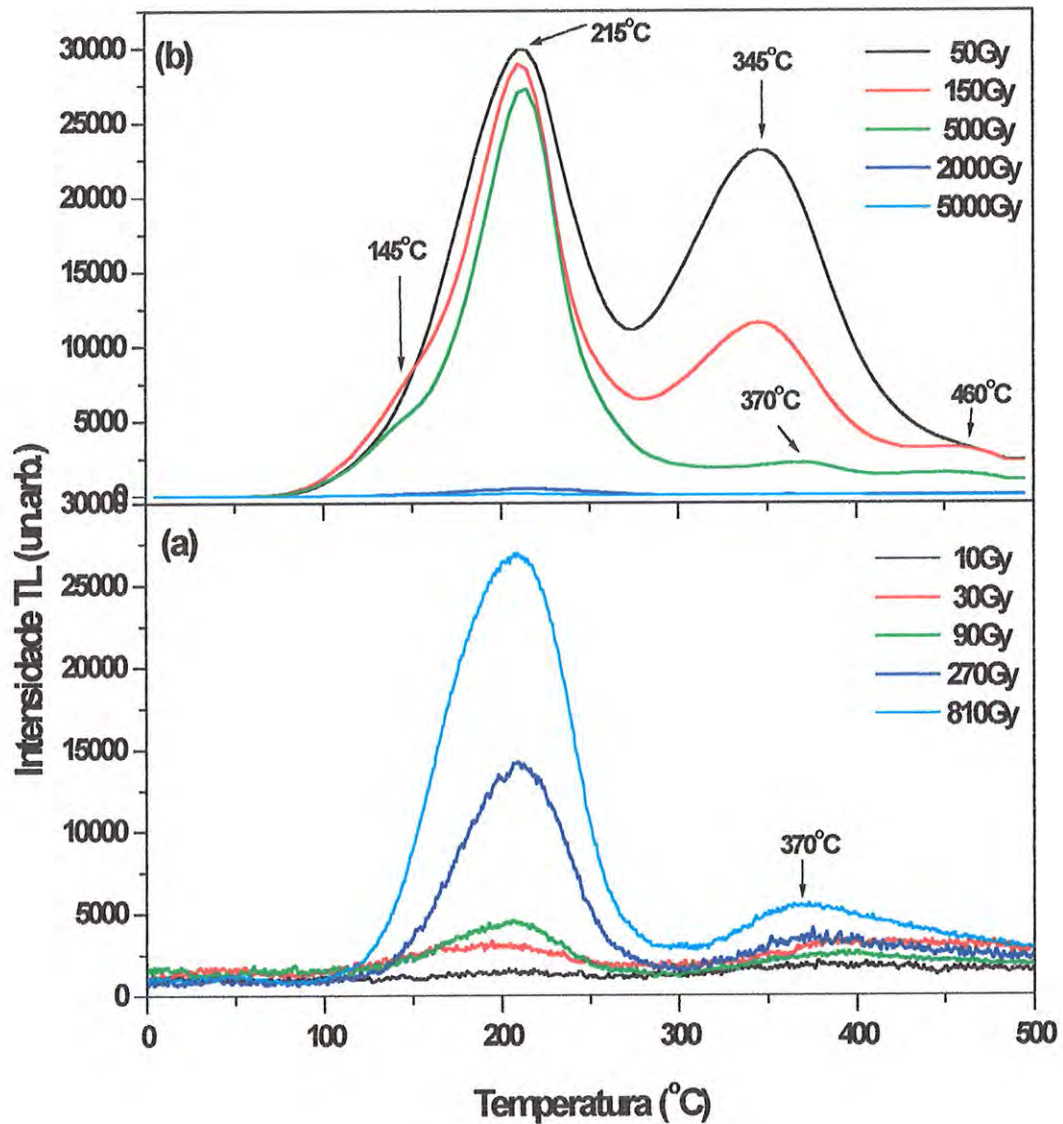


Figura V.2.8 – Curvas de emissão TL de amostras recozidas em  $600^{\circ}\text{C}$  por 1h com dose gama adicional. Em (a) é mostrado o resultado obtido para doses mais baixas, entre 10 e 810Gy e em (b) a faixa de doses que vai de 50 a 5000Gy. Taxa de aquecimento de  $4^{\circ}\text{C/s}$ .

São notados na Fig. V.2.8 (a) dois picos TL proeminentes em torno de  $215^{\circ}\text{C}$  e  $370^{\circ}\text{C}$ , este último sendo bem largo. O primeiro tem um crescimento com a dose muito mais acentuado que o segundo. Na Fig. V.2.8 (b) fica mais nítido que há mais de um pico nesta última faixa sendo ele, provavelmente, composto por 3 picos em  $345^{\circ}\text{C}$ ,  $370^{\circ}\text{C}$  e  $460^{\circ}\text{C}$ . Além disso, pode-se detectar a presença de um ombro em  $145^{\circ}\text{C}$  que para doses mais baixas pode



estar sobreposto ao pico de 215°C. Em comparação com as curvas de emissão TL obtidas para a amostra natural com doses adicionais, os picos em 345 e 370°C passam a ser destacados, sendo muito mais evidenciado o crescimento com a dose do pico em 345°C. O ombro em 145°C, que não é observado na amostra natural com doses adicionais, passa a ser visto aqui.

A Fig. V.2.9 mostra o comportamento desses picos em função da dose de radiação gama.

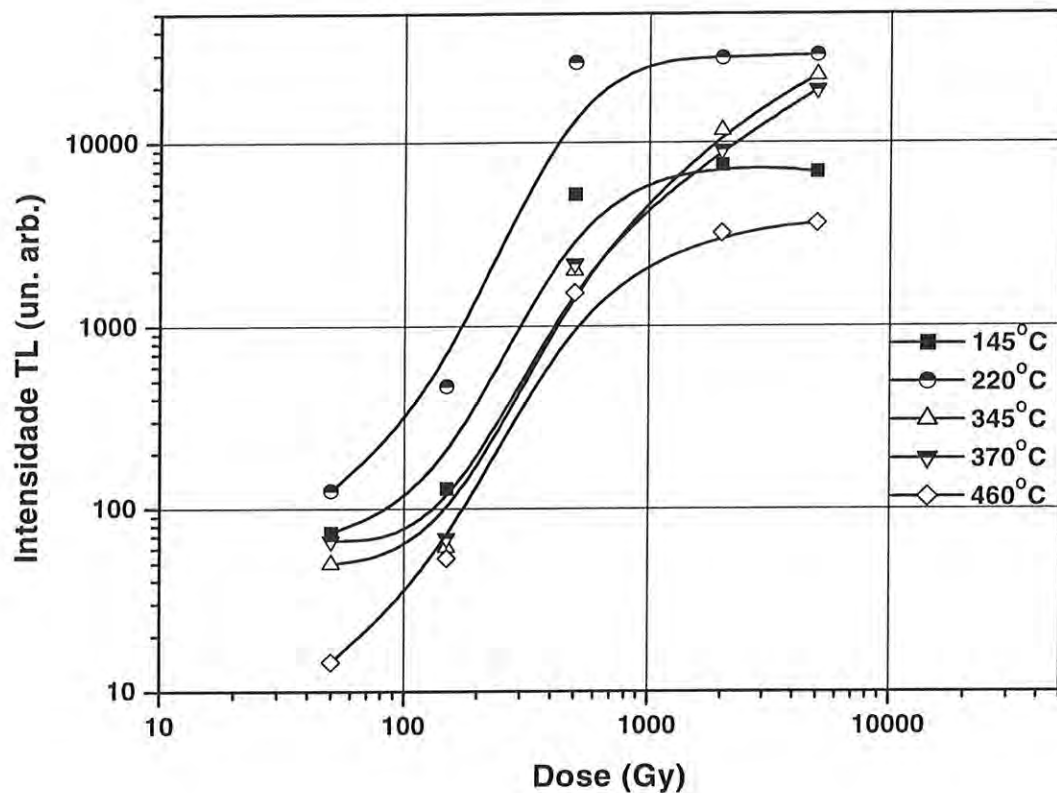


Figura V.2.9– Comportamento dos picos TL da kunzita natural recozida em 600°C por 1h com a dose de radiação gama.

Todos os picos são supralineares acima de 100Gy, chegando a uma região de saturação após 500Gy, exceto os picos em 345 e 370°C que têm ainda um crescimento supralinear até 5kGy. Abaixo de 100Gy seria necessário um estudo com mais pontos experimentais para conclusões mais claras sobre seus comportamentos.

Para verificar-se a estabilidade dos picos TL foi realizado um estudo do decaimento isócrono dos mesmos, fazendo-se tratamentos térmicos por 2 minutos na amostra previamente

irradiada. A Fig. V.2.10 mostra algumas temperaturas utilizadas e as curvas de emissão obtidas através dessa técnica.

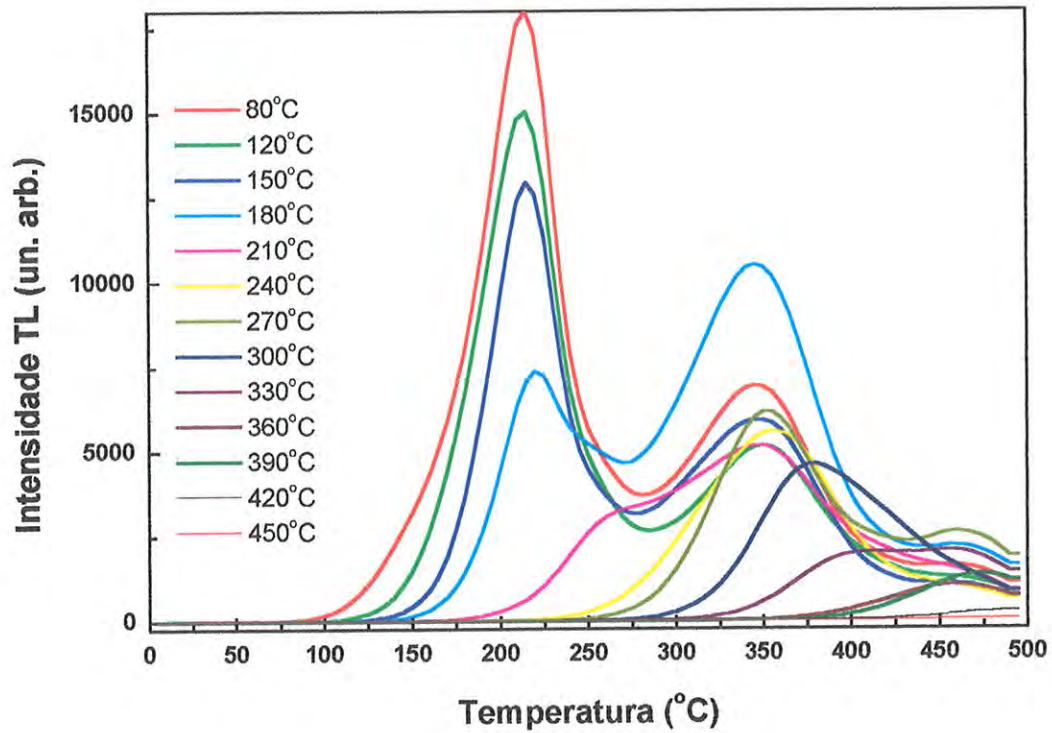


Figura V.2.10 – Decaimento isócronico (2min) dos picos TL na kunzita natural recozida em 600°C por 1h e irradiada com 2kGy. Taxa de aquecimento de 4°C/s.

É possível observar aqui a presença de vários picos TL. Eles estão em torno de 145, 220, 270, 345, 370, 395 e 460°C e, talvez, outros ainda estejam sobrepostos, principalmente entre 250 e 450°C. Muitos desses não eram visíveis claramente ou estavam totalmente encobertos por outros. Além disso, parece haver um aumento significativo dos picos TL em 345 e 370°C com o recozimento prévio em 180°C.

O comportamento do decaimento dos picos TL em 220, 345, 370 e 460°C são mostrados na Fig. V.2.11. As linhas traçadas são apenas guias de olhos.

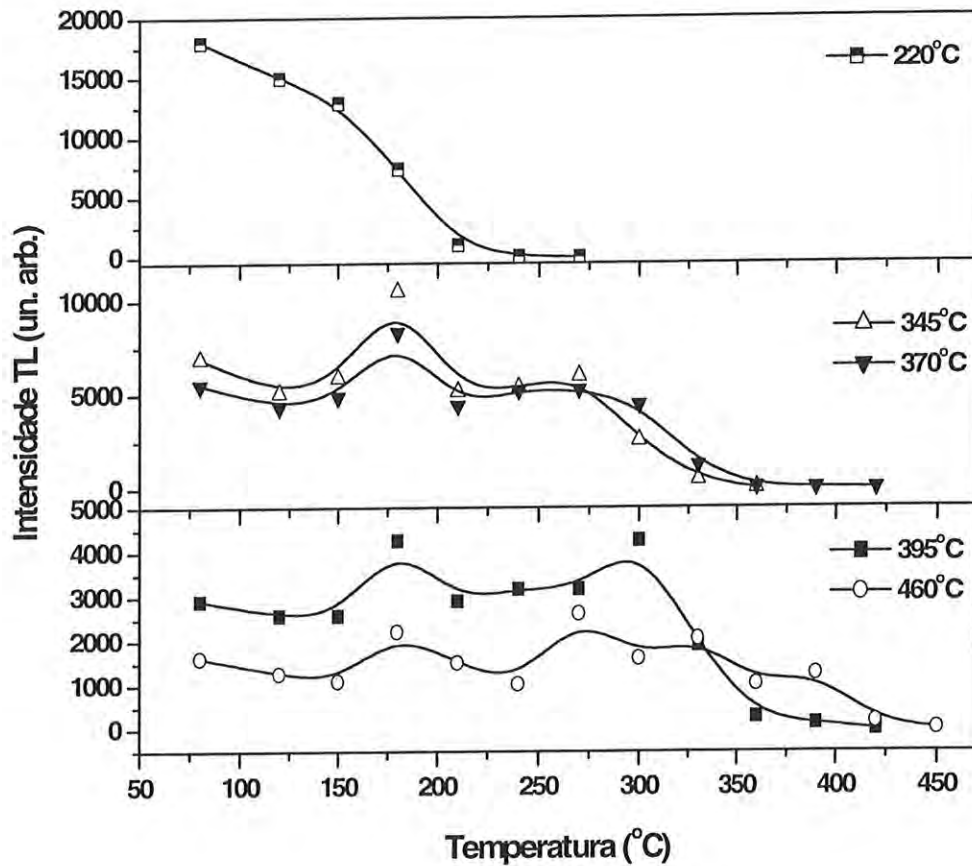


Figura V.2.11 – Comportamento do decaimento isócrono (2min) dos picos TL 220, 345, 370, 395 e 460°C na kunzita natural irradiada com 2kGy.

O espectro de emissão TL da amostra natural recozida em 600°C por 1h é mostrado na Fig. V.2.12. Além das curvas TL monocromáticas que aparecem em V.2.12 (a) foi tomado o espectro fazendo uma varredura entre 200 a 800nm sobre posição de temperatura com máxima emissão nas curvas monocromáticas, isto é, utilizando-se a taxa de aquecimento mais lenta do aparelho 0,9°C/s em torno de 250°C, Fig. V.2.12. (b). Para que houvesse uma confirmação das intensidades nos comprimentos de onda, a varredura também foi realizada no sentido inverso, isto é, de 800 a 200nm. Emissões desde 300nm até 800nm são observadas, com dois comprimentos de onda máximos em 470nm e 610nm, sendo o segundo muito mais intenso que o primeiro.

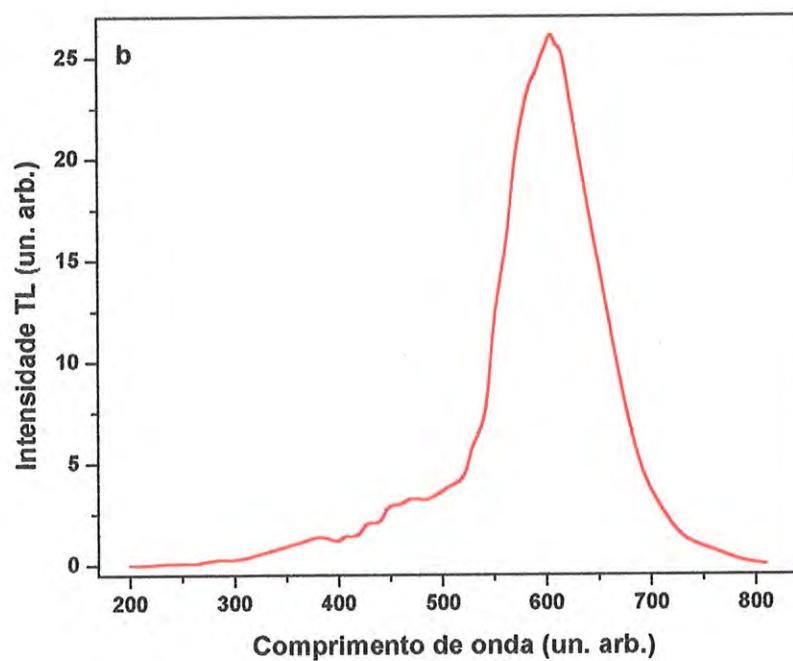
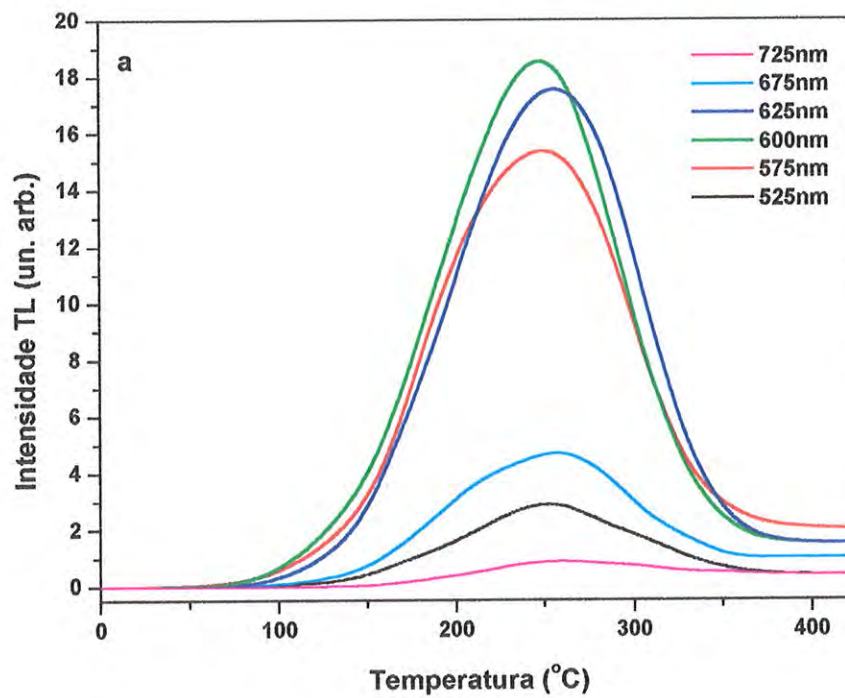
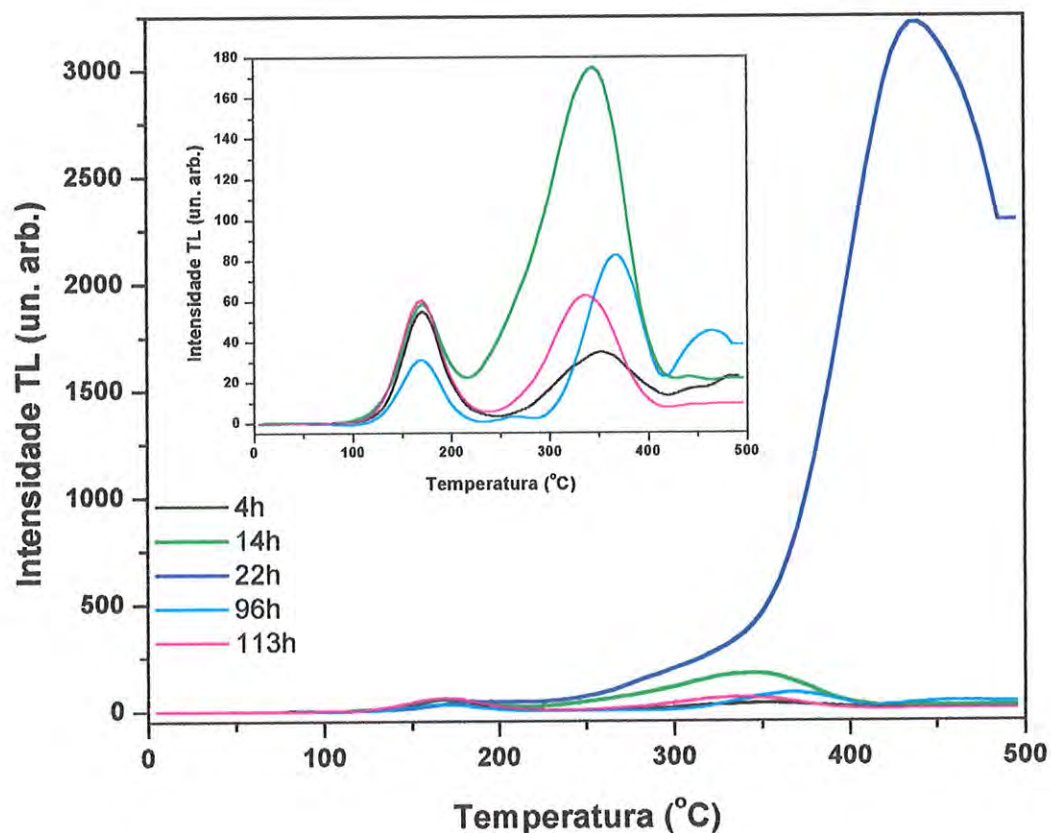


Figura V.2.12 - Espectros de emissão da amostra de kunzita recozida em 600°C por 1 hora e irradiada com 5kGy de radiação gama. (a) Espectro monocromático sobre a curva de emissão entre temperatura ambiente e 500°C; (b) varredura entre 200 e 800nm sobre a região de temperatura com máxima emissão (em torno de 250°C).



### V.2.2 – Irradiação com Luz Ultravioleta na amostra natural

As curvas de emissão TL da kunzita natural pulverizada, recozida por 1 hora em 800°C e irradiada com luz de lâmpada fluorescente e de mercúrio são mostradas, respectivamente, nas Figs. V.2.13 e V.2.14.



*Figura V.2.13 – Curva de emissão TL da kunzita natural recozida com 800°C por 1h e irradiada com lâmpadas fluorescentes. No quadro interno são destacados os picos de menor intensidade. Taxa de aquecimento 4°C/s.*

Com a irradiação, utilizando lâmpadas fluorescentes, surgem picos TL em 170, 350, 370 e 440°C, além de ombros em 220 e 260°C. Há um aumento de todos os picos TL até 22h de exposição havendo um aumento acentuado do pico em 440°C com 22h. A partir daí, a intensidade dos picos diminui com maior decréscimo dos picos de maior temperatura.



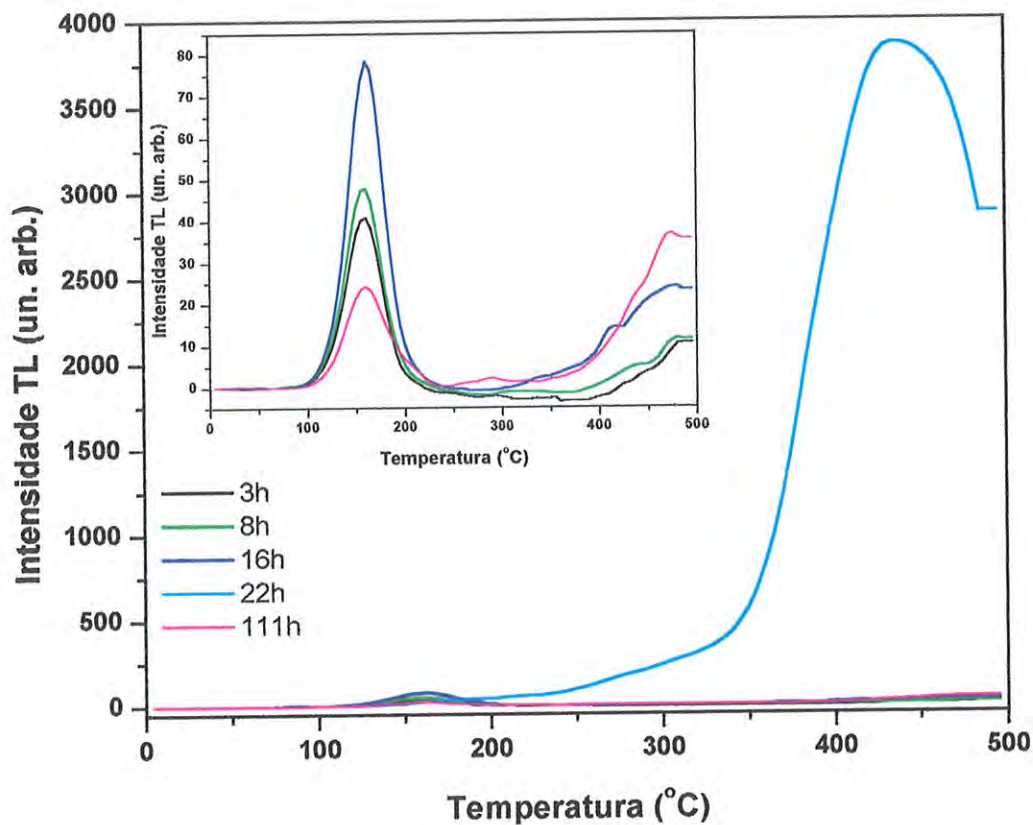
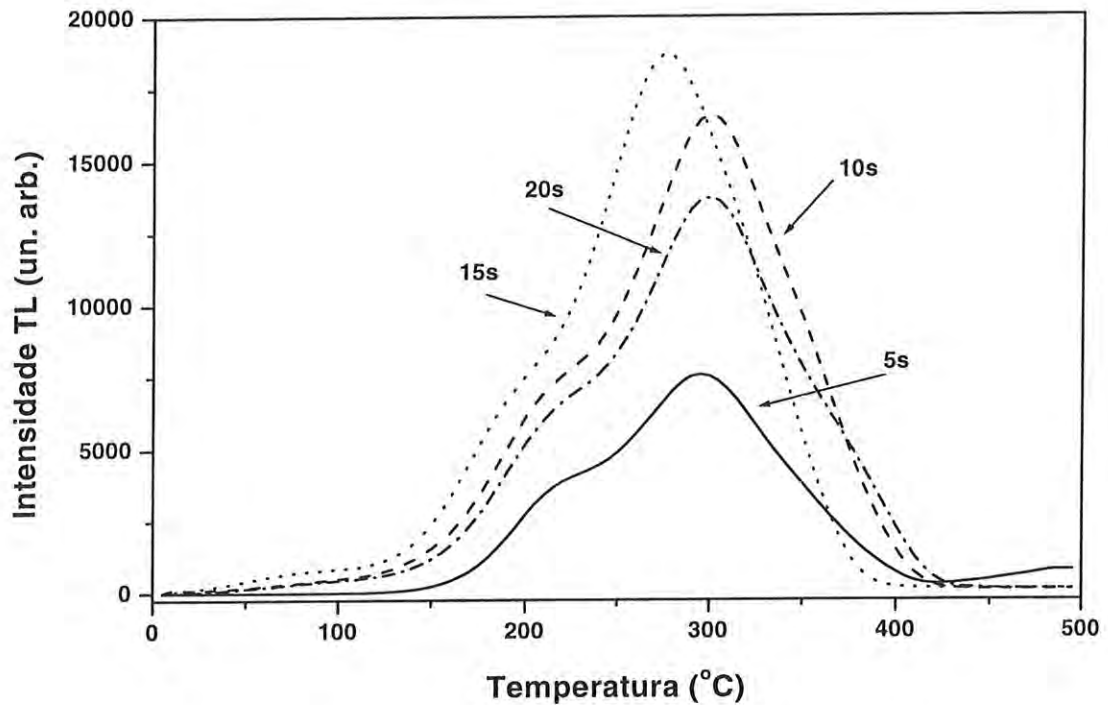


Figura V.2.14 – Curva de emissão TL da kunzita natural irradiada com lâmpadas de mercúrio. No quadro interno aparecem os picos de menor intensidade. Taxa de aquecimento  $4^{\circ}\text{C/s}$ .

Com a irradiação, com lâmpadas de Hg, aparecem picos em torno de 160 e 440°C, além de ombros em torno de 220, 350 e 270°C. Todos eles apresentam um crescimento com o aumento no tempo de exposição, até 22h. Como na amostra exposta à luz fluorescente o pico em 440°C tem um aumento bastante acentuado com 22h de exposição, diminuindo drasticamente com o aumento no tempo de irradiação.

Amostras naturais cortadas em pequenas pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico em 900°C por 30 minutos e, então, irradiadas por alguns segundos com luz UV sincrotron de 15eV de energia. Os resultados são apresentados na Fig. V.2.15.



*Figura V.2.15 – Curva de emissão TL das pastilhas de kunzita natural recozidas em 900°C por 30 minutos e irradiadas com luz UV sincrotron de 15eV por diferentes tempos de exposição. Taxa de aquecimento 4°C/s.*

Podem ser vistos picos em 230 e 300°C e ombros em 100, 150, 370 e 450°C, todos tendo um crescimento com o tempo de exposição exceto quando a irradiação é por 20s. Algumas energias foram escolhidas e as amostras foram a elas submetidas por um período bem mais longo, 1 hora, e o resultado está na Fig. V.2.16.

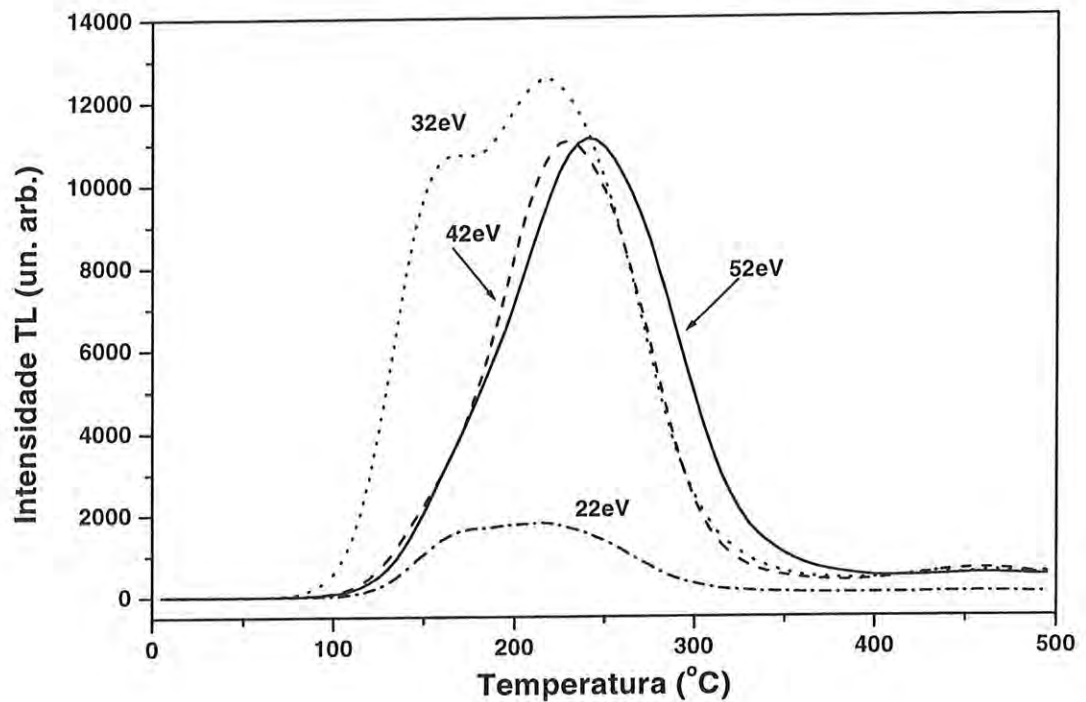


Figura V.2.16 – Curva de emissão TL das pastilhas de kunzita natural, recozidas em  $900^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos e irradiadas com luz UV sincrotron por 1h com diferentes energias. Taxa de aquecimento  $4^{\circ}\text{C/s}$ .

Novamente aqui aparecem os picos TL nas temperaturas de 150, 230 e  $460^{\circ}\text{C}$ , sendo este último muito menos intenso que os dois primeiros. O tempo levado entre a irradiação e a leitura das amostras não foi o mesmo por dificuldades experimentais, já que o Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, onde as amostras foram irradiadas, fica na cidade de Campinas (SP) e o aparelho leitor TL se encontrava na cidade de São Paulo (SP), a 100km de distância. A temperatura ambiente pode fazer com que os picos TL decaiam com o tempo. Como as amostras foram sendo irradiadas e reservadas para uma leitura posterior, talvez a presença do pico TL em  $150^{\circ}\text{C}$ , mais intenso na energia de 32eV, seja devido a um tempo de espera mais curto que ocorreu para as amostras irradiadas com essa energia do que com outras energias. Este pico parece não ser estável em temperatura ambiente.

Para que se tenha uma idéia da intensidade dos picos TL que aparecem devido à exposição à luz UV, da amostra natural, pré-recozida em  $800^{\circ}\text{C}$  por uma hora, uma porção foi irradiada com 4,5Gy de radiação beta, uma outra porção foi exposta por 22h à luz visível e

UV de uma lâmpada de Hg e uma terceira porção foi exposta por 22h à luz visível e UV de uma lâmpada fluorescente. O resultado é mostrado na Fig. V.2.17.

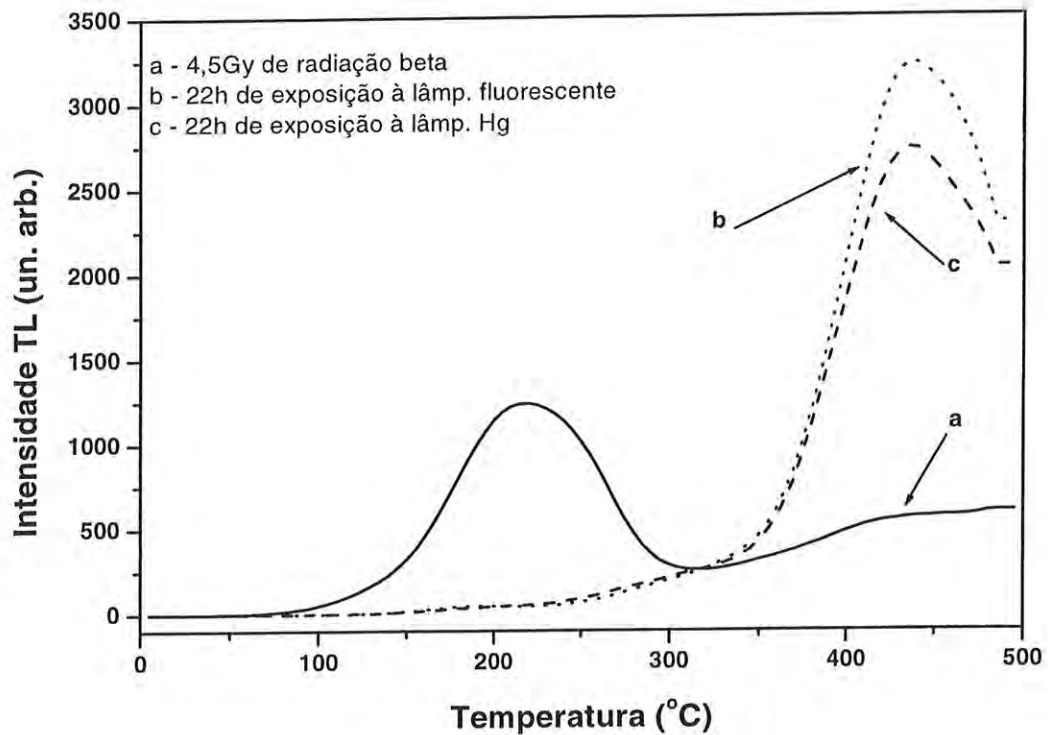


Figura V.2.17 – Curva de emissão TL da amostra natural recozida em 800°C por 1h:  
 a) irradiada com 4,5 Gy de radiação beta; b) irradiada por 22h com luz UV e visível de uma lâmpada fluorescente; c) irradiada por 22h com luz UV e visível de uma lâmpada de Hg.  
 Taxa de aquecimento 4°C/s.

O pico TL em 220°C é mais intenso sob irradiação beta. Já o pico em 440°C é bem mais intenso nas amostras expostas à luz das lâmpadas.

INSTITUTO DE FÍSICA  
 Serviço de Biblioteca e Informação  
 Tombo. 3650  
 ex. 1

### V.2.3 – Termoluminescência da amostra artificial (sintético 3)

A Fig. V.2.18 mostra a curva de emissão TL da amostra artificial sem irradiação gama. Deve ser notado que essa amostra foi exposta por alguns minutos à luz ambiente do laboratório quando foi reirada do forno para ser resfriada e quando foi pulverizada. Assim, os sinais TL dela provenientes podem estar relacionados a essa exposição à luz.

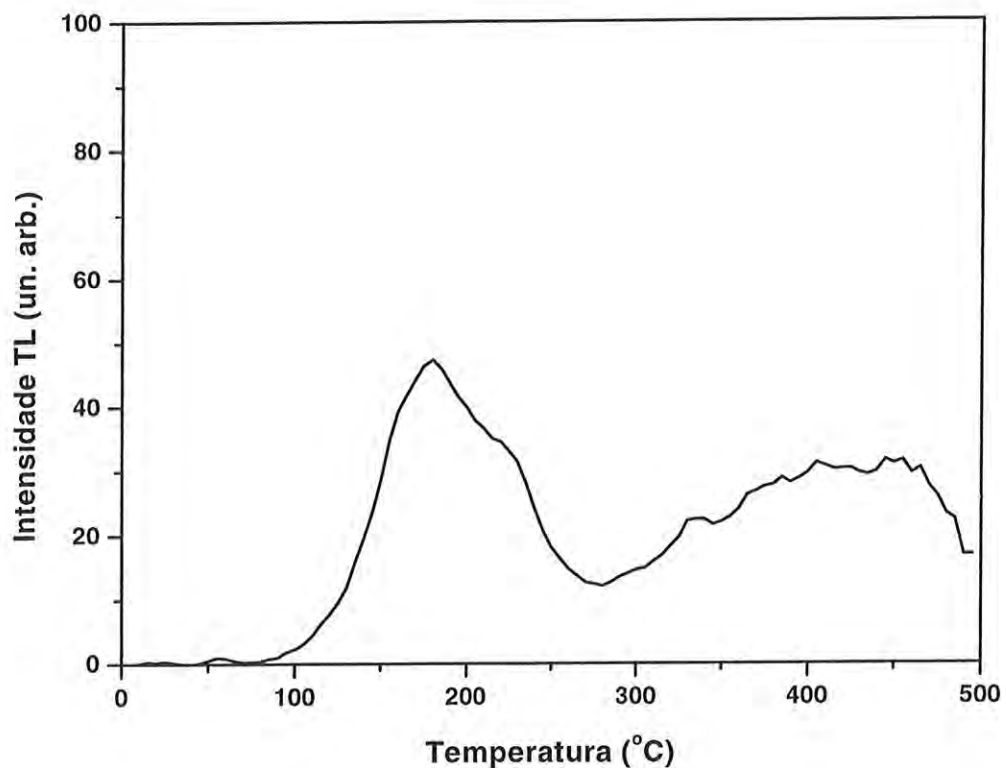


Figura V.2.18 – Curva de emissão TL do espodumênio artificial sem irradiação gama.

Como pode ser observado, existem alguns picos TL, porém de intensidade bastante baixa. O espodumênio artificial foi submetido à irradiação gama para verificação dos picos TL que possam ser devidos apenas a defeitos intrínsecos. O resultado pode ser visto na Fig. V.2.19.



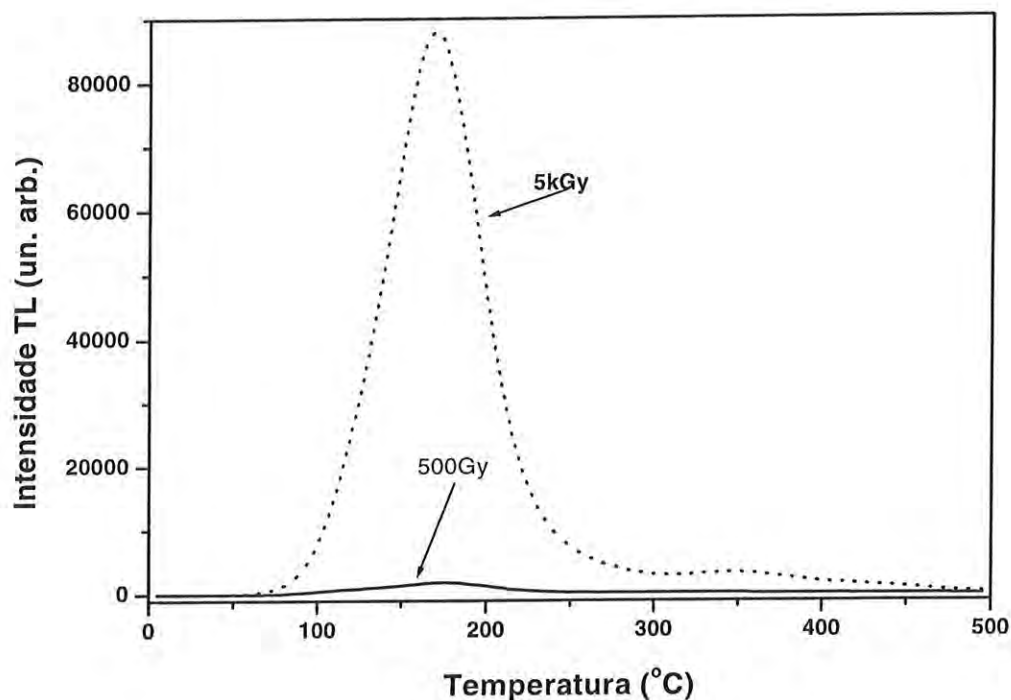


Figura V.2.19 – Curva de emissão TL do espodumênio artificial com doses de radiação gama usando uma taxa de aquecimento de  $4^{\circ}\text{C/s}$ .

Como pode ser observado, surgem alguns picos TL com a dose, sendo o mais evidente em torno de  $180^{\circ}\text{C}$ . Para uma melhor visualização dos picos que surgem com a irradiação gama, diferentes aquecimentos por 2 minutos foram realizados na amostra pré-irradiada com 500Gy com conseguinte leitura TL, Fig. V.2.20. Há a presença de 5 picos TL, sendo eles em torno de 115, 180, 245, 345 e  $450^{\circ}\text{C}$ . O mesmo trabalho foi realizado sobre a amostra irradiada com 5kGy e o resultado aparece na Fig. V.2.21, reafirmando o resultado obtido para a amostra irradiada com 500Gy.

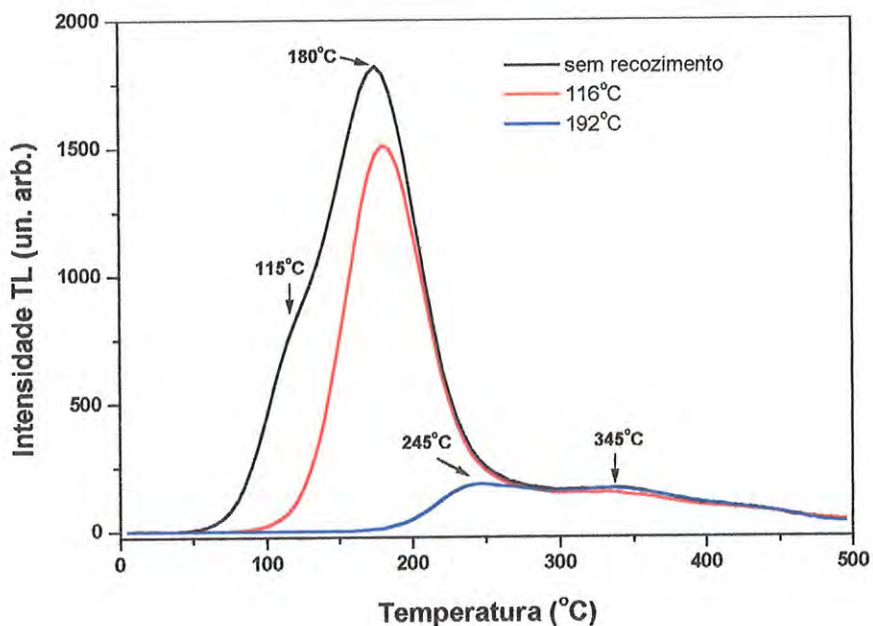


Figura V.2.20 Curva de emissão TL do espodumênio artificial com 500Gy de radiação gama recozido em diferentes temperaturas por 2 minutos. Taxa de aquecimento 4°C/s.

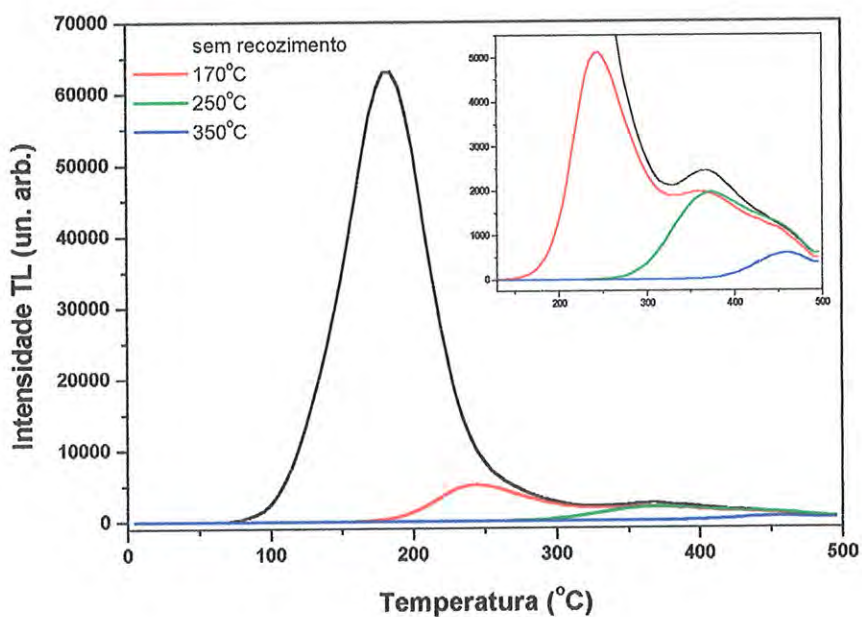


Figura V.2.21 – Amostra artificial com 5kGy de radiação gama recozida em diferentes temperaturas por 2 minutos. No quadro interno aparecem ampliados os picos de menor intensidade. Taxa de aquecimento 4°C/s.

A Fig. V.2.22 mostra a curva de emissão obtida do material artificial que foi submetido à irradiação UV de uma lâmpada de mercúrio, por 34h de exposição. O pico em 230°C é o mais evidente, sendo que o pico em 450°C é também proeminente. Há ainda a presença de alguns ombros em torno de 180 e 370°C.

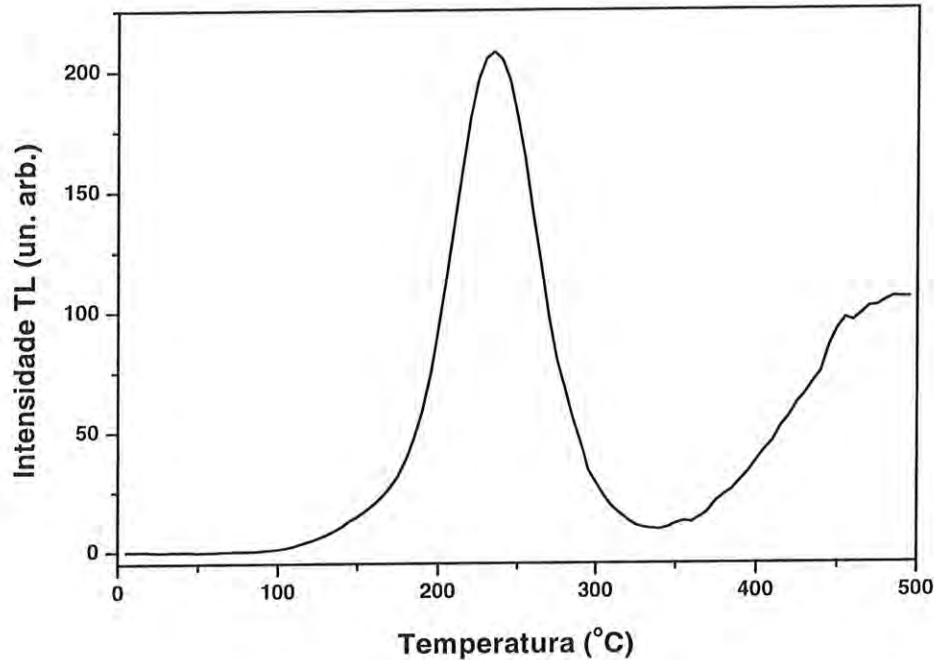


Figura V.2.22 – Amostra artificial irradiada com luz UV de uma lâmpada de mercúrio por 34h de exposição. Taxa de aquecimento 4°C/s.

O espectro de emissão TL da amostra sintética 3 irradiada com 5kGy é apresentado na Fig. V.2.23. Esse espectro TL foi tomado na faixa de temperaturas entre temperatura ambiente e 450°C e entre 200 e 800nm. Na Fig. V.2.23 (a) são mostradas várias curvas de emissão TL monocromáticas. Na Fig. V.2.23 (b) aparece a varredura sobre toda a faixa de comprimentos de onda do aparelho, realizada sobre a região de temperaturas de máxima emissão TL, isto é, utilizando-se a taxa de aquecimento mais lenta do aparelho 0,9°C/s em torno de 180°C. São observadas duas faixas de emissões, uma em torno de 410nm pouco intensa, estendendo-se entre 280 e 490nm, e outra em torno de 610nm, bastante intensa.

Note-se a grande similaridade existente entre as curvas da Fig. V.2.12 e da Fig. V.2.23, exceto pela intensidade das bandas que é maior na amostra artificial além da temperatura máxima do pico que é aparece em menor temperatura na amostra artificial.

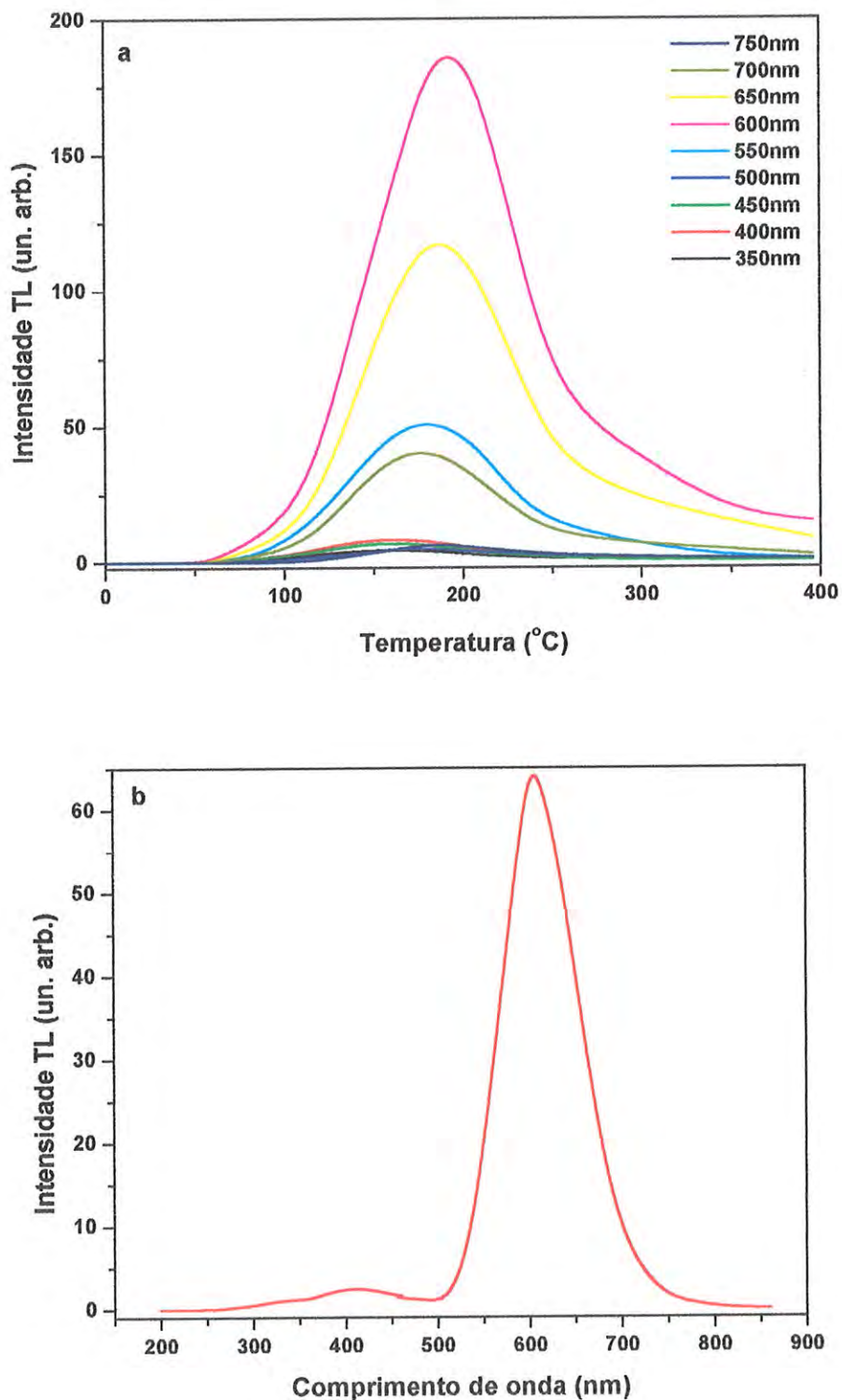


Figura V.2.23 – Espectro de emissão TL da amostra sintética 3. (a) Espectro monocromático sobre a curva de emissão entre temperatura ambiente e 500 $^{\circ}\text{C}$ ; (b) varredura entre 200 e 800nm sobre a região de temperatura com máxima emissão (em torno de 180 $^{\circ}\text{C}$ ).

Para uma melhor visualização do comportamento dos picos TL nas diferentes amostras, aparecem conjuntas as curvas de emissão TL da amostra natural, da amostra natural recozida em 600°C por 1h, da amostra recozida em 900°C por 30 minutos e da amostra sintética 3, que estão com dose adicional de 500Gy e de 5kGy na Fig. V.2.24. Aqui, diferentemente do que se obteve para as amostras recozidas e irradiadas com 200Gy, a amostra recozida em 600°C por 1h tem seus picos TL mais intensos que a amostra recozida em 900°C por 30 minutos. Isso pode ser explicado talvez pelo comportamento supralinear com a dose de radiação dos picos 220°C e 345°C. O pico 230°C tem um pequeno deslocamento para 220°C nas amostras naturais recozidas.

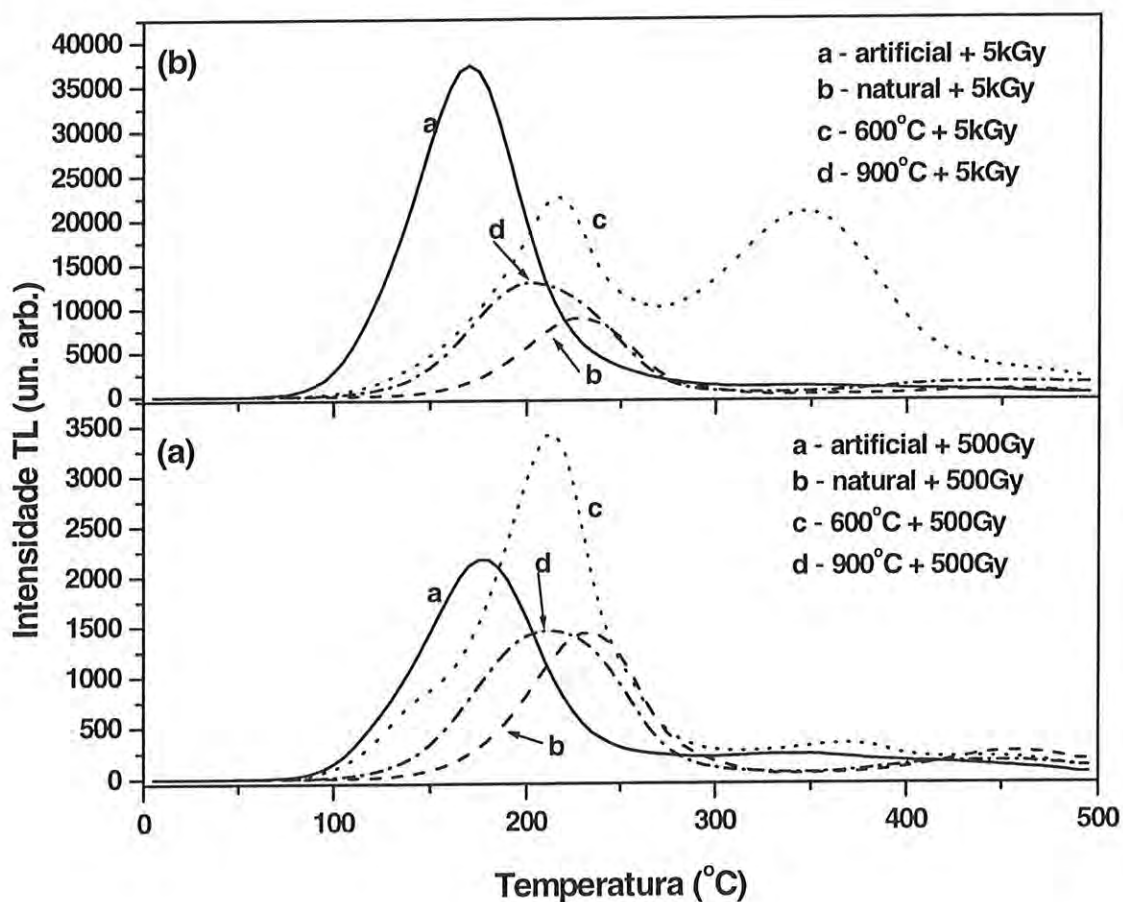


Figura V.2.24 – Curva de emissão TL da amostras com dose adicional de:  
 (a) 500 e (b) 5000Gy. Amostras: natural, natural recozida em 600°C por 1h, amostra recozida em 900°C por 30 minutos e amostra artificial (sintética 3).

Taxa de aquecimento 4°C/s.



### V.3 – Absorção Óptica

Todas as curvas de absorção óptica da amostra de kunzita natural foram feitas com a amostra natural B sobre duas lâminas cortadas perpendicularmente ao eixo c. Estas lâminas mostraram várias bandas na faixa entre 200nm e 3300nm, podendo ser destacada a banda em 530nm na amostra natural e o surgimento das bandas em 470 e 630nm com a irradiação da amostra, além da mudança do limite de absorção do UV com o deslocamento da banda para a região mais próxima do visível, como pode ser visto nas Fig. V.3.1 e V.3.2. A Fig. V.3.3 mostra o comportamento do crescimento destas bandas com a dose de radiação gama.

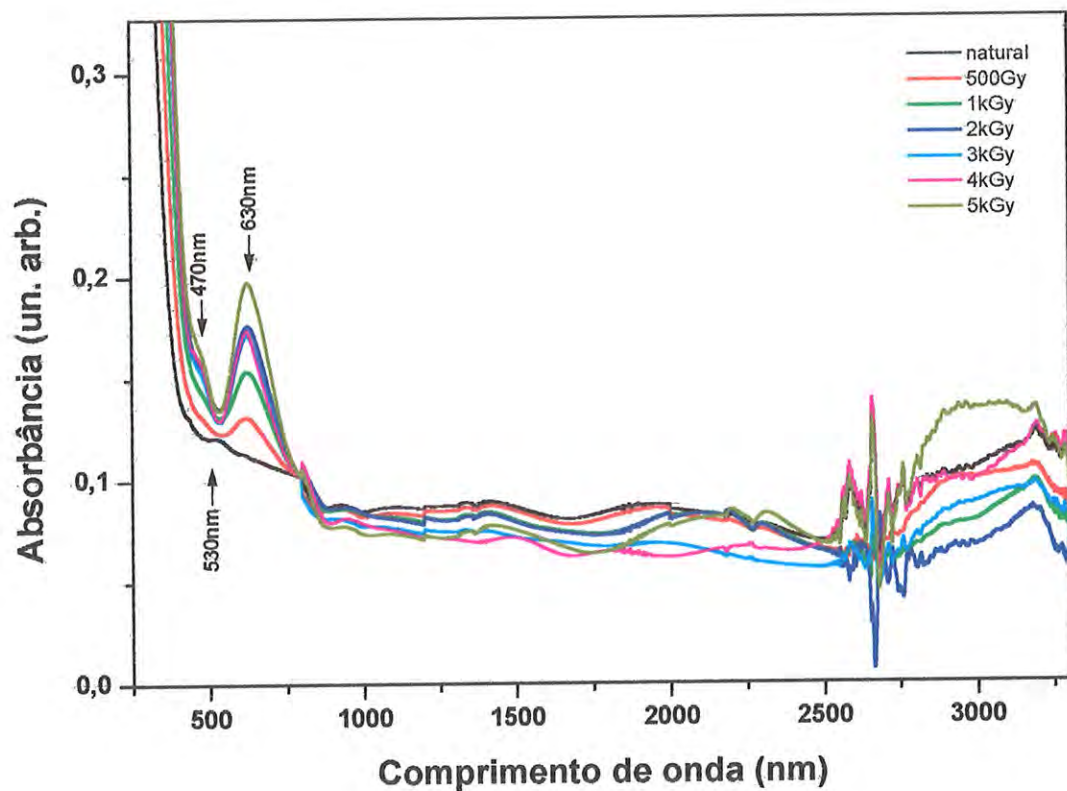


Figura V.3.1 – Espectro de absorção óptica da kunzita natural com diferentes doses adicionais de radiação gama, medido em temperatura ambiente.

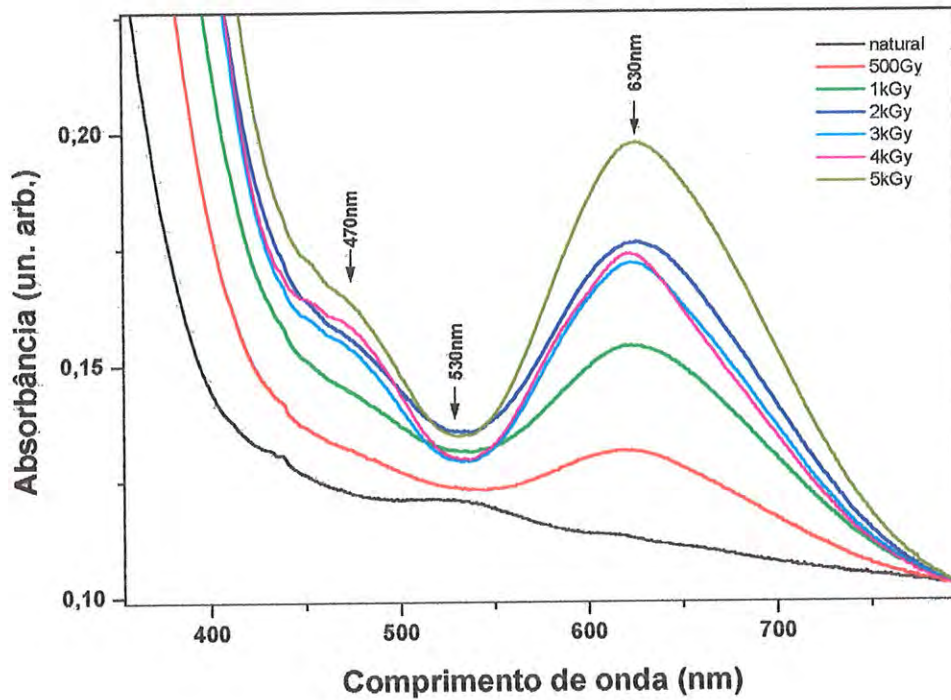


Figura V.3.2 – Detalhe das bandas de absorção óptica com a dose de radiação gama na faixa do espectro visível.

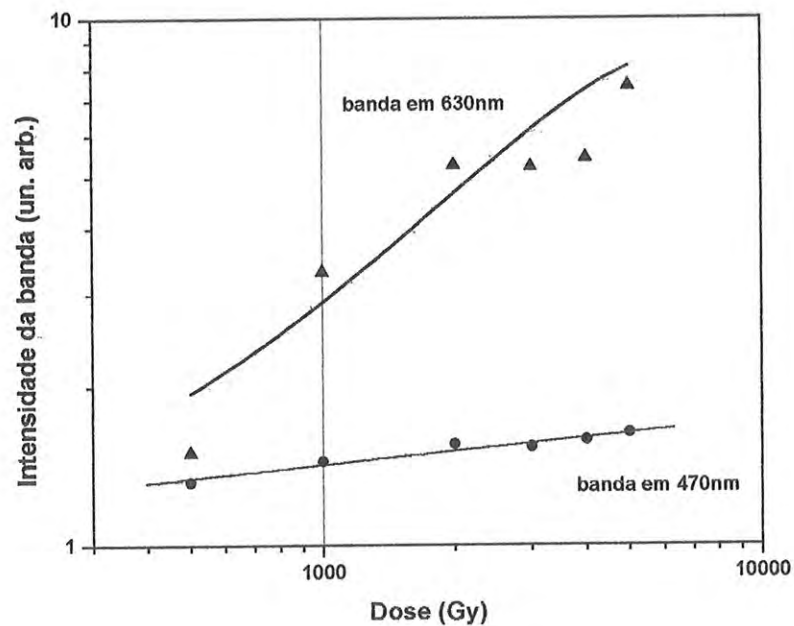
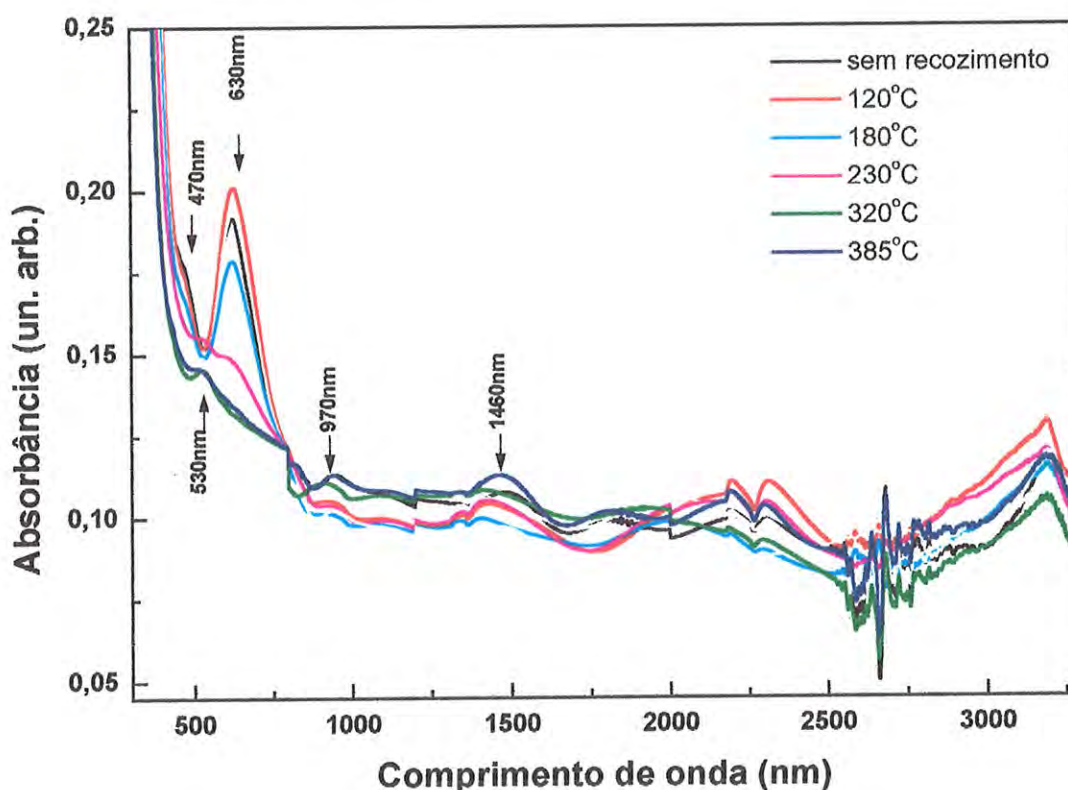


Figura V.3.3 - Comportamento das bandas de AO em 470 e 630nm com a dose de radiação gama. A linha pontilhada representa um crescimento linear.

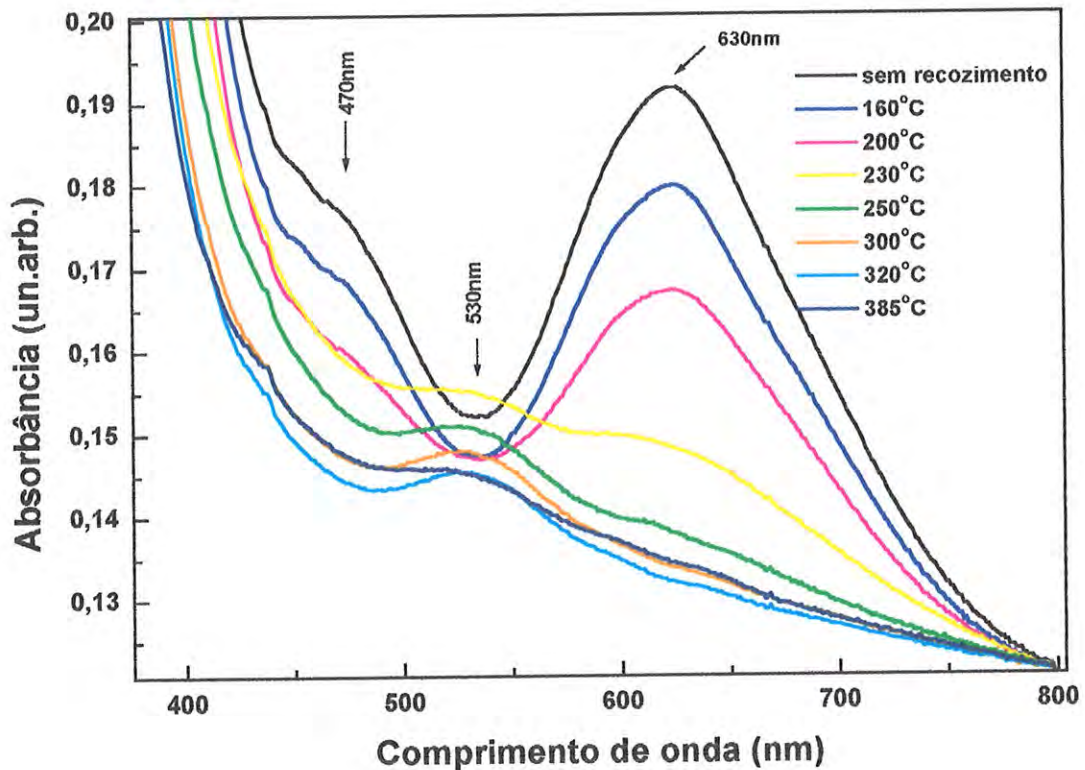
Com a irradiação, a banda em 530nm é encoberta pela banda em 630nm. Não foi possível fazer uma análise mais detalhada do comportamento das outras bandas, pois estas não mostraram um comportamento muito regular.

As duas lâminas L1 e L2 escolhidas para o estudo de AO foram irradiadas com 5kGy. A seguir foram submetidas a tratamentos térmicos durante 2 minutos com conseguinte leitura do espectro entre 200 e 3300nm. A Fig. V.3.4 mostra alguns espectros obtidos com diferentes temperaturas. Há uma diminuição da banda em 630nm com o tratamento térmico e o surgimento da banda em 530nm após recozimento em 200°C, o restante do espectro não foi analisado. A Fig. V.3.5 mostra as bandas observadas entre 400 e 800nm com maior detalhe.



V.3.4 – Decaimento térmico isócrono (2min) da kunzita natural irradiada com 5kGy de radiação gama.

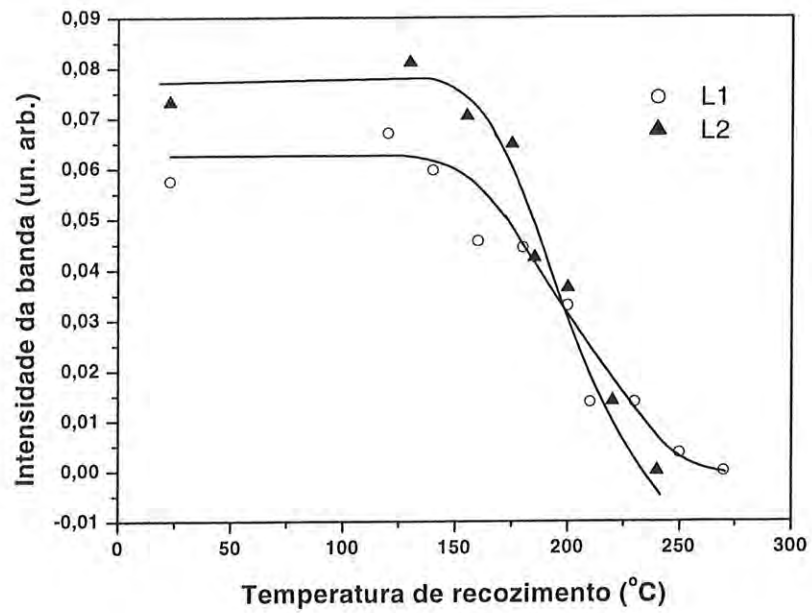




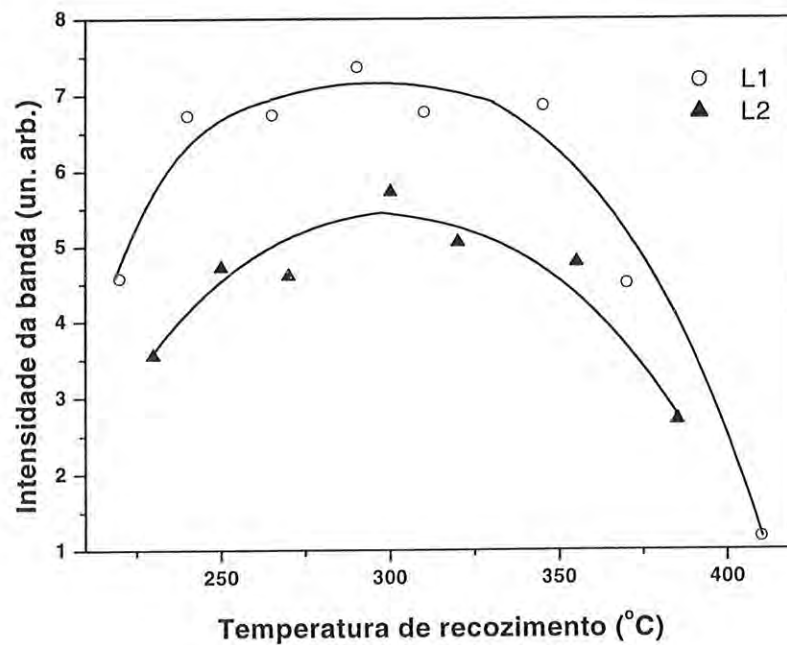
V.3.5 – Detalhe do decaimento térmico isócrono das bandas na região do espectro visível na kunzita natural com dose adicional de 5kGy.

O comportamento da banda em 630nm foi tomado calculando-se a área sob a banda, e pode ser visto na Fig. V.3.6. Essa banda tem um pequeno aumento com o recozimento até 120°C, decaindo intensamente a partir de 150°C, até desaparecer totalmente em torno de 250°C.

A curva mostrada na Fig. V.3.7 foi obtida da mesma maneira que para a banda em 630nm, isto é, o comportamento da banda em 530nm foi conseguido através da área sob curva da mesma. Em ambas as lâminas, L1 e L2, o crescimento da banda em recozimentos entre 225 e 300°C é destacado. Após 300°C a banda começa a diminuir de intensidade, acentuando este decréscimo em torno de 350°C e desaparecendo completamente após 410°C.



V.3.6 – Comportamento do decaimento térmico isócrono (2 min) da banda em 630nm para duas lâminas L1 e L2 naturais com dose adicional de 5kGy.

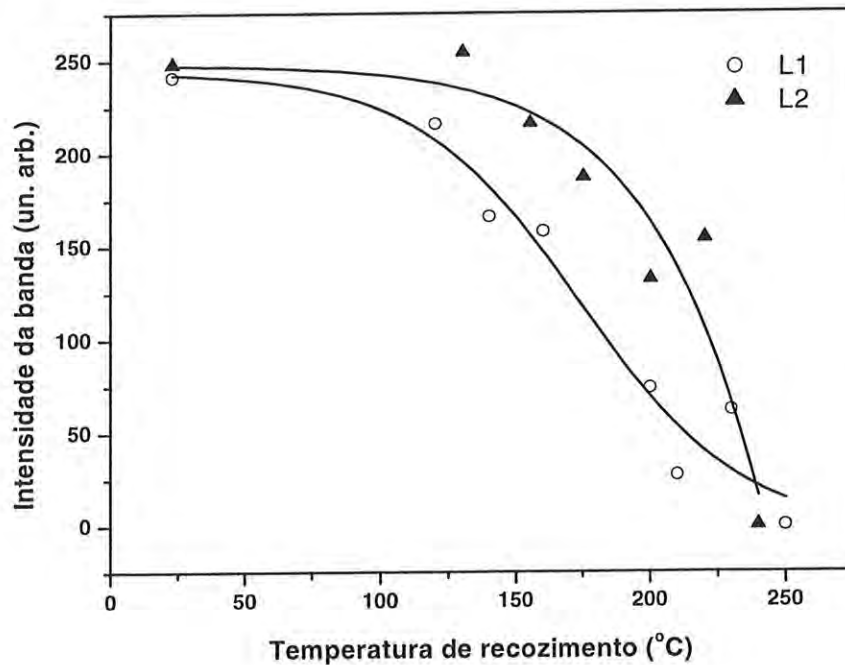


V.3.7 – Comportamento do decaimento térmico isócrono da banda em 530nm para duas lâminas L1 e L2 naturais com dose adicional de 5kGy.



Diversos autores têm relatado as bandas de AO no espodumênio [v. Ito e Isotani (1991), Isotani et. al. (1991), Ito (1980) e Claffy (1953)]. A cor verde da kunzita irradiada é relacionada ao surgimento da banda em 630nm e o ao deslocamento da banda de forte absorção do UV. Já a banda em 530nm é relacionada à cor lilás da kunzita.

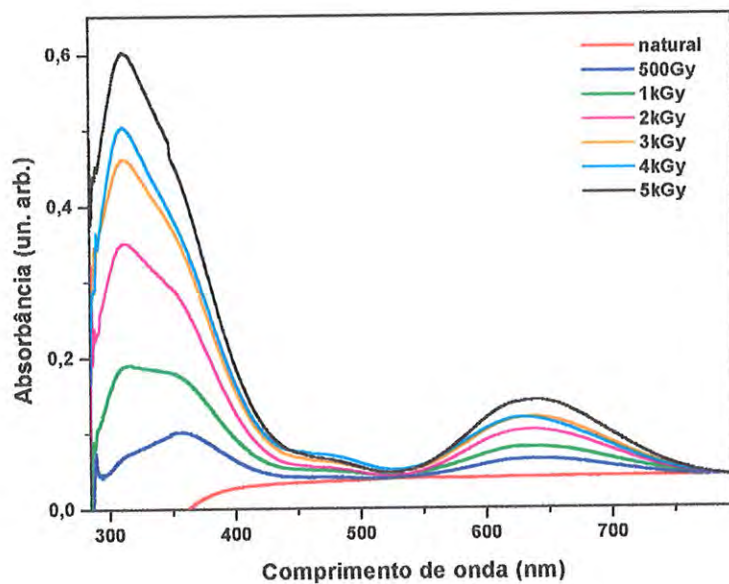
A Fig. V.3.8 mostra o comportamento da banda em torno de 470nm com a temperatura. Esta banda parece ser estável até 150°C, quando se desestabiliza decaindo a zero em torno de 240°C.



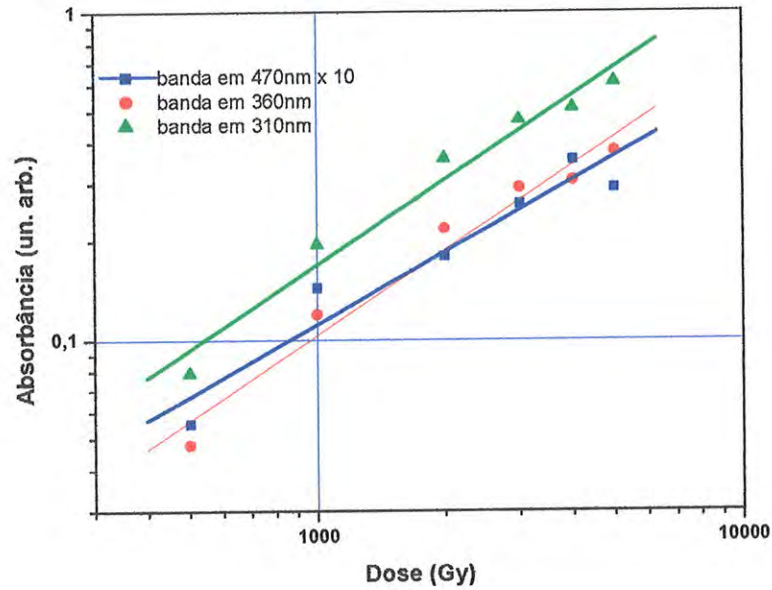
V.3.8– Comportamento do decaimento térmico isócrono da banda em 470nm para duas lâminas L1 e L2 naturais com dose adicional de 5kGy.

Para uma melhor visualização das bandas na faixa do espectro visível e UV próximo todas as curvas foram subtraídas da curva obtida com a amostra recozida em 410°C, na qual estas bandas desaparecem. A Fig. V.3.9 mostra o espectro obtido na região entre 300 e 800nm. Com esta subtração duas novas bandas puderam ser identificadas, 310 e 360nm. Além disso, as outras bandas já detectadas puderam ser mais bem observadas. A Fig. V.3.10 apresenta o crescimento das novas bandas observadas em 310 e 360nm juntamente à banda 470nm, na Fig. V.3.11 pode-se observar o espectro obtido com o tratamento térmico da amostra, os comportamentos das bandas 310 e 360nm, das bandas 630 e 470nm e, da banda

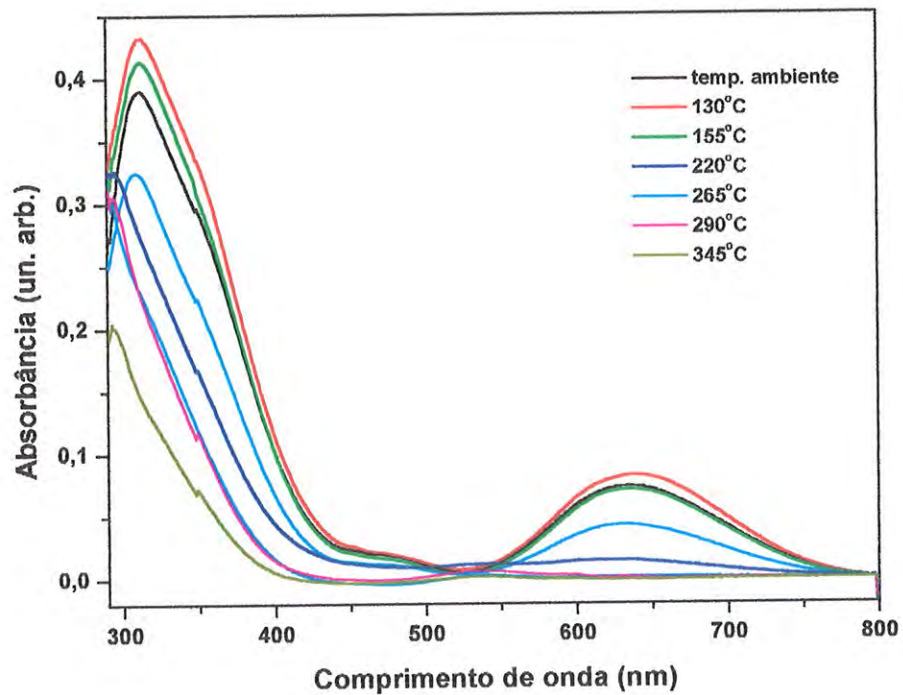
530nm, todos com o tratamento térmico estão nas Fig. V.3.12, Fig. V.3.13 e V.3.14, respectivamente.



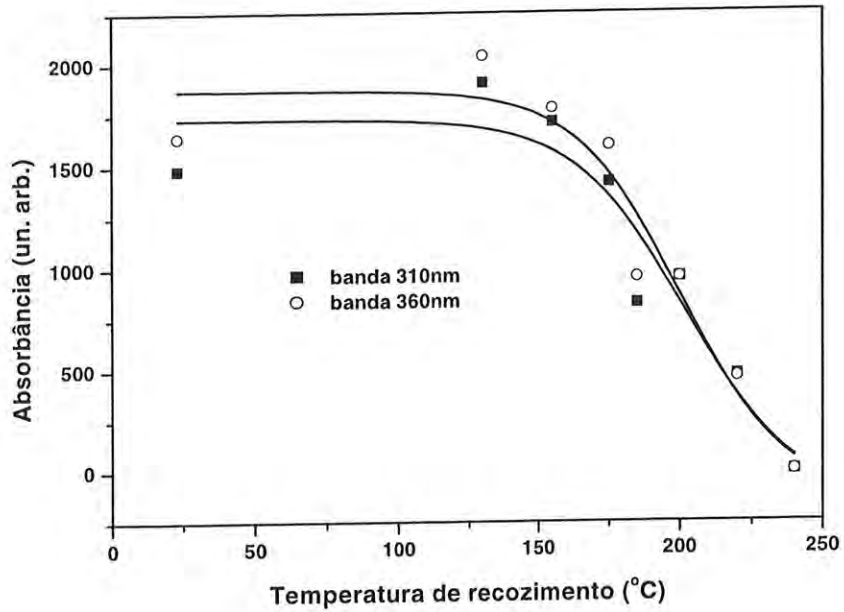
*V.3.9 – Detalhe do crescimento, com a dose de irradiação, das bandas na região visível, subtraídas da curva obtida para a amostra recozida em 410°C.*



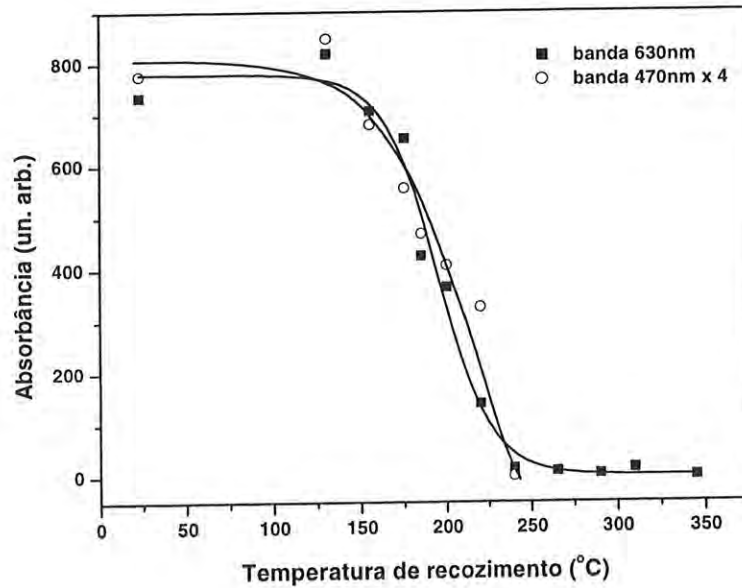
V.3.10 – Comportamento, com a dose de irradiação, das bandas em 310, 360 e 470nm, subtraídas da curva obtida para a amostra recozida em 410°C.



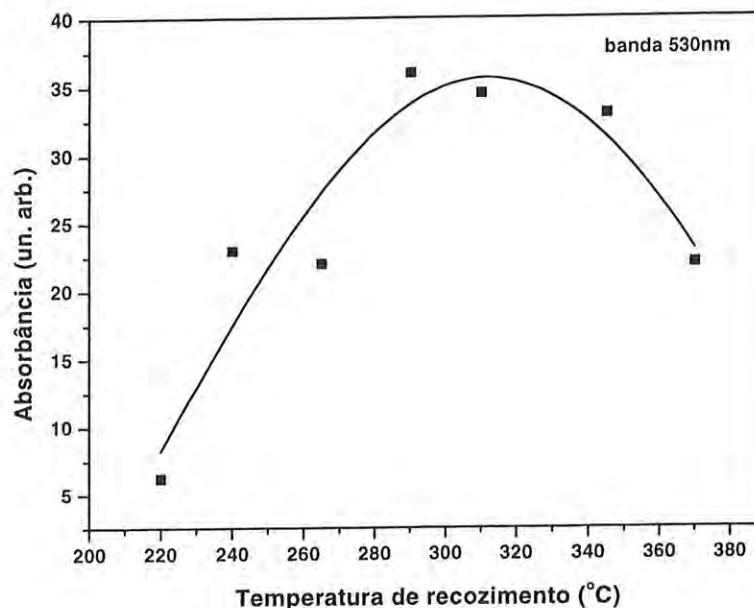
V.3.11 – Detalhe do decaimento térmico isócrono das bandas na região visível subtraídas da curva obtida para a amostra recozida em 410°C.



V.3.12 – Comportamento, com o recozimento isócrono, das bandas em 310 e 360nm, subtraídas da curva obtida para a amostra recozida em 410°C.



V.3.13 – Comportamento, com o recozimento isócrono, das bandas em 630 e 470nm, subtraídas da curva obtida para a amostra recozida em 410°C.



*V.3.14 – Comportamento, com o recozimento isócrono, da banda em 530nm, subtraída da curva obtida para a amostra recozida em 410°C.*

Foi observado um crescimento da intensidade da banda em 530nm na faixa de recozimentos entre 250 e 300°C, calculando-se a área abaixo da curva. Como esta banda é relacionada à cor lilás, indica que a amostra tratada com estas temperaturas deve ter acentuada sua cor. Com o intuito de se observar qualitativamente este comportamento, uma amostra de kunzita cortada e polida foi submetida a diferentes tratamentos e fotografada nos diferentes estágios (veja Fig. V.3.15). A amostra utilizada para essas fotos não é a mesma do trabalho, pois essa apresenta uma cor lilás bastante fraca. Com isso, foi escolhida uma amostra de kunzita com cor mais intensa para que fosse possível observar nas fotos as mudanças de cor com o tratamento térmico.

Para essa amostra a cor mais intensa aparece com o tratamento térmico entre 350 e 400°C. Com 450°C a amostra perdeu quase toda a cor lilás. Na Fig. V.3.16 são apresentados os espectros de absorção óptica dessa amostra nos diferentes estágios. Ela mostra que o máximo da banda em 530nm foi obtido com 350°C, caindo bastante com 400°C. As fotos mostram que a cor ainda se intensifica com o recozimento em 400°C.



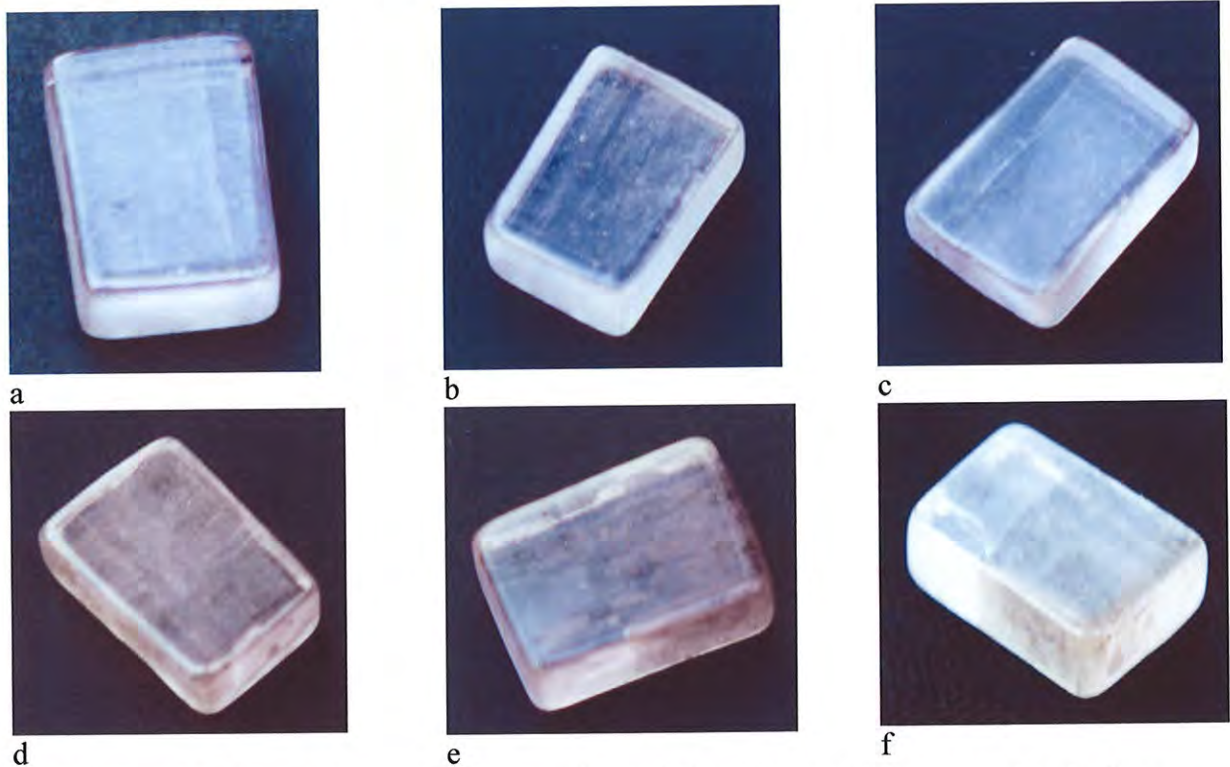


Figura V.3.15 – Kunzita natural recozida em diferentes temperaturas por 5 minutos:  
 a) natural; b) recozida em 170°C; c) recozida em 260°C; d) recozida em 350°C;  
 e) recozida em 400°C; f) recozida em 450°C.

Com a intenção de verificar se o comportamento observado nas amostras naturais irradiadas sofria interferência com o tratamento térmico prévio, as lâminas de kunzita foram recozidas em 700°C por 30 minutos e irradiadas com 5kGy. As bandas se comportam da mesma maneira que na amostra natural irradiada, ou seja, com a irradiação surge uma banda bastante intensa em 630nm e, após tratamento térmico de 265°C esta banda desaparece, a banda em 530°C começa a aparecer em 165°C, ficando um pouco mais intensa com recozimentos em torno de 300°C e com temperaturas maiores ela decai até ser aniquilada completamente em torno de 220°C. A Fig. V.3.17 estes resultados.

Como muitas dessas bandas podem estar relacionadas a impurezas foi tomado o espectro de absorção óptica de uma amostra de espodumênio natural verde claro (hiddenita), que tem sua cor relacionada ao Cr segundo várias referências [v. Claffy (1953)]. Na Fig. V.3.18 estão os espectros de absorção óptica da kunzita natural juntamente ao espectro da hiddenita natural e na Fig. V.3.19 aparecem em detalhe as bandas na região do espectro visível.

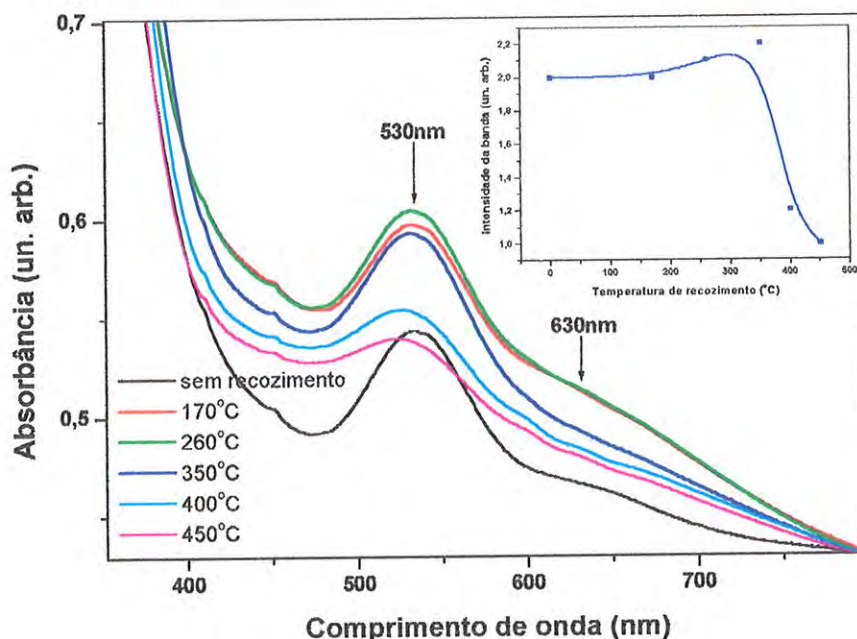


Figura V.3.16 - Detalhe do decaimento térmico isócrono das bandas na região do espectro visível no bloco lapidado de kunzita natural. No quadro interno aparece o comportamento da banda em 530nm com a temperatura de recozimento.

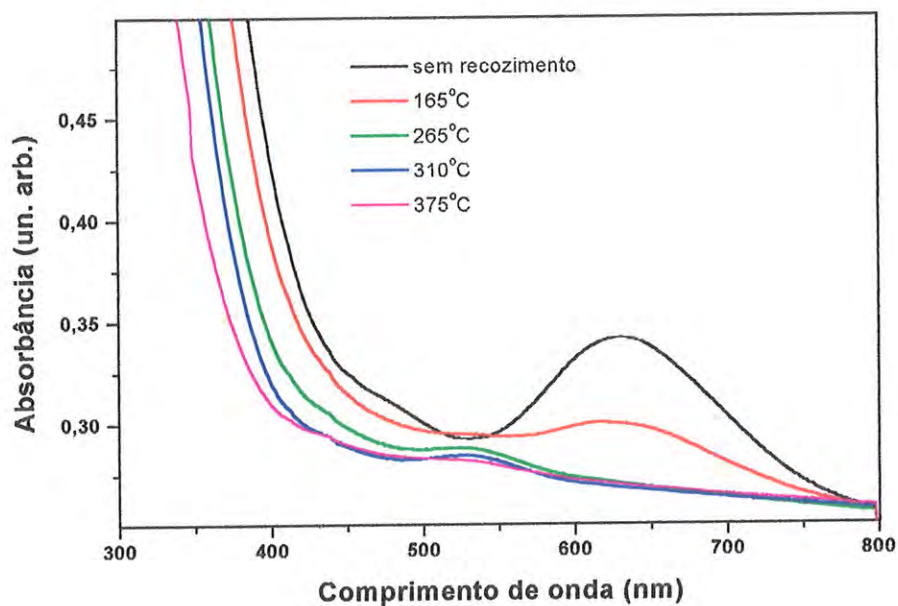


Figura V.3.17 – Bandas de absorção óptica da amostra natural (L1) recozida em 700°C por 30 min e irradiada com 5kGy e depois recozida com diferentes temperaturas de recozimento.

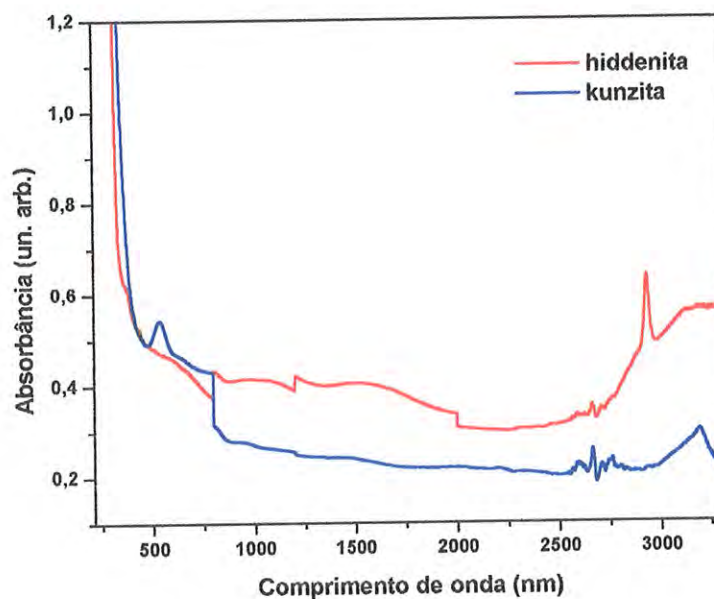


Figura V.3.18 – Espectros de absorção óptica da kunzita natural e da hiddenita natural.

A banda que surge em 630nm na kunzita irradiada não aparece na hiddenita, assim, a cor verde da kunzita irradiada provavelmente não é devido ao mesmo centro de cor que produz a cor verde na hiddenita natural.

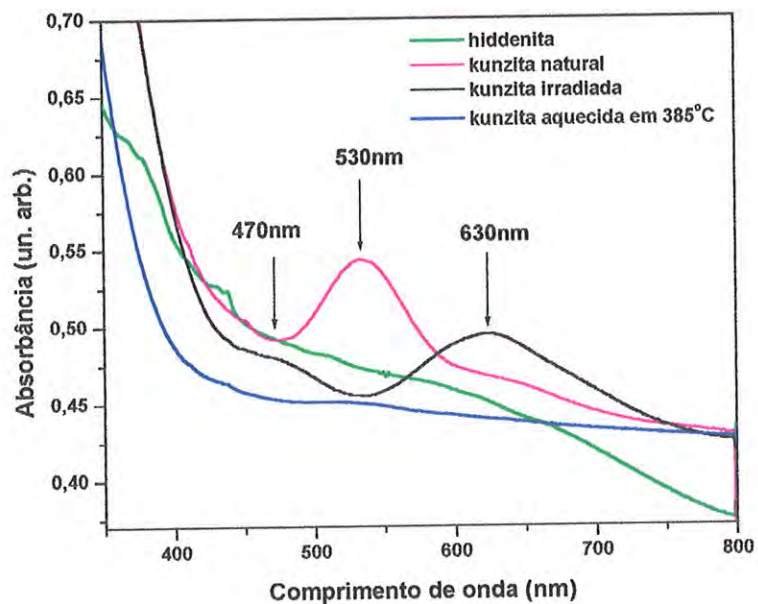


Figura V.3.19 – Detalhe dos espectros de absorção óptica da kunzita natural e da hiddenita natural.



#### V.4 – Ressonância Paramagnética Eletrônica da kunzita natural

As medidas de EPR feitas neste trabalho foram todas obtidas a partir de material na forma de pó e tomadas em temperatura ambiente, usando 20mW de potência de microondas, a não ser que estas apareçam explicitamente. No caso de pó somente as linhas correspondentes aos fatores  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  aparecem.

A Fig. V.4.1 apresenta os espectros EPR da kunzita natural A e da kunzita natural B em uma faixa de 7000 Gauss. Os espectros encontrados são bastante complicados devido à sobreposição de várias linhas.

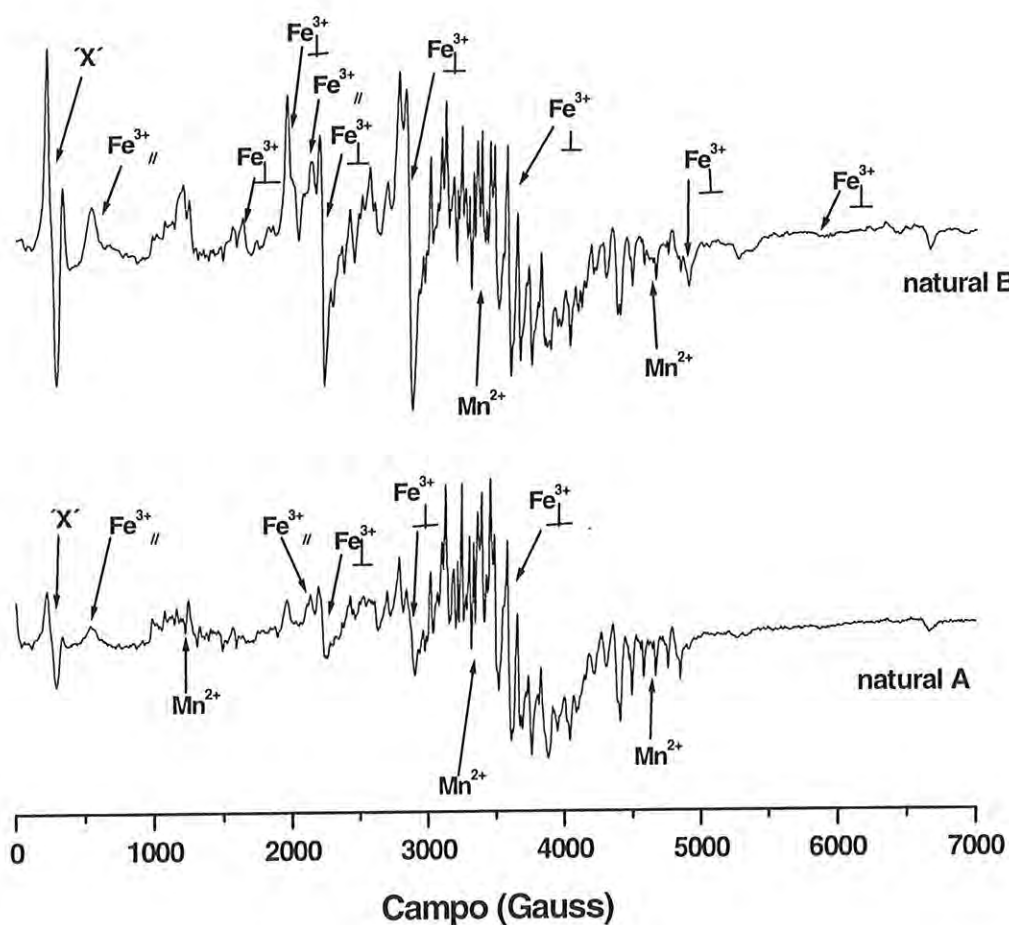


Figura V.4.1 – Espectros EPR das amostras de kunzita natural A e B.

A Fig. V.4.2 mostra um detalhe desses espectros entre 3000 e 5000 Gauss.

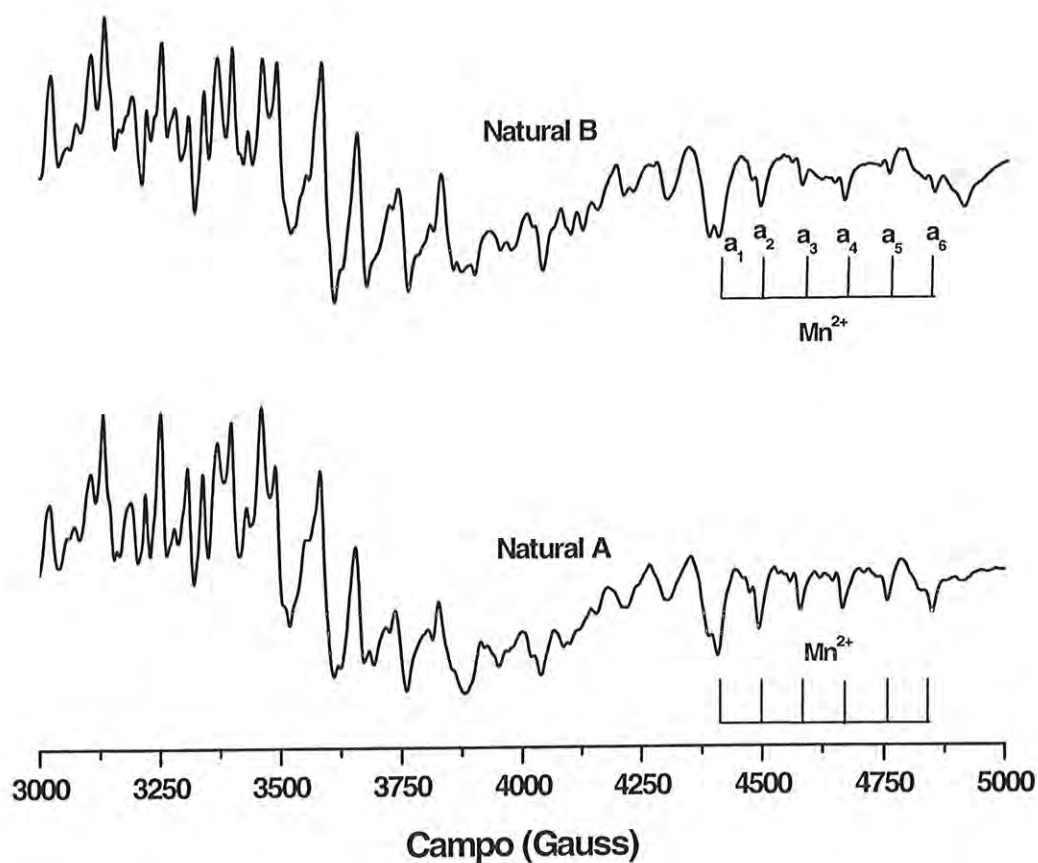


Figura V.4.2 – Detalhe dos espectros EPR das amostras de kunzita natural A e B, entre 3000 e 5000 Gauss.

Os espectros mostrados nas Figs. V.4.3 e V.4.4 e ainda o comportamento observado na Fig. V.4.5 foram obtidos pelo Dr. Gundu Rao do Bhabha Atomic Center, Índia (comunicação particular), utilizando um espectrômetro EPR Varian E-112 E-line Century, com 100kHz de modulação de campo. Tem-se na Fig. V.4.3 (a) o espectro da kunzita natural A em uma faixa de 4000 Gauss, mostrando um espectro complexo com as linhas dominantes do  $Mn^{2+}$ . Na Fig. V.4.3 (b) é mostrado o espectro do  $Fe^{3+}$  que está superposto às linhas do manganês. Para eliminar as linhas dominantes do  $Mn^{2+}$ , o espectro foi obtido através da técnica de ST-EPR citada no capítulo II.



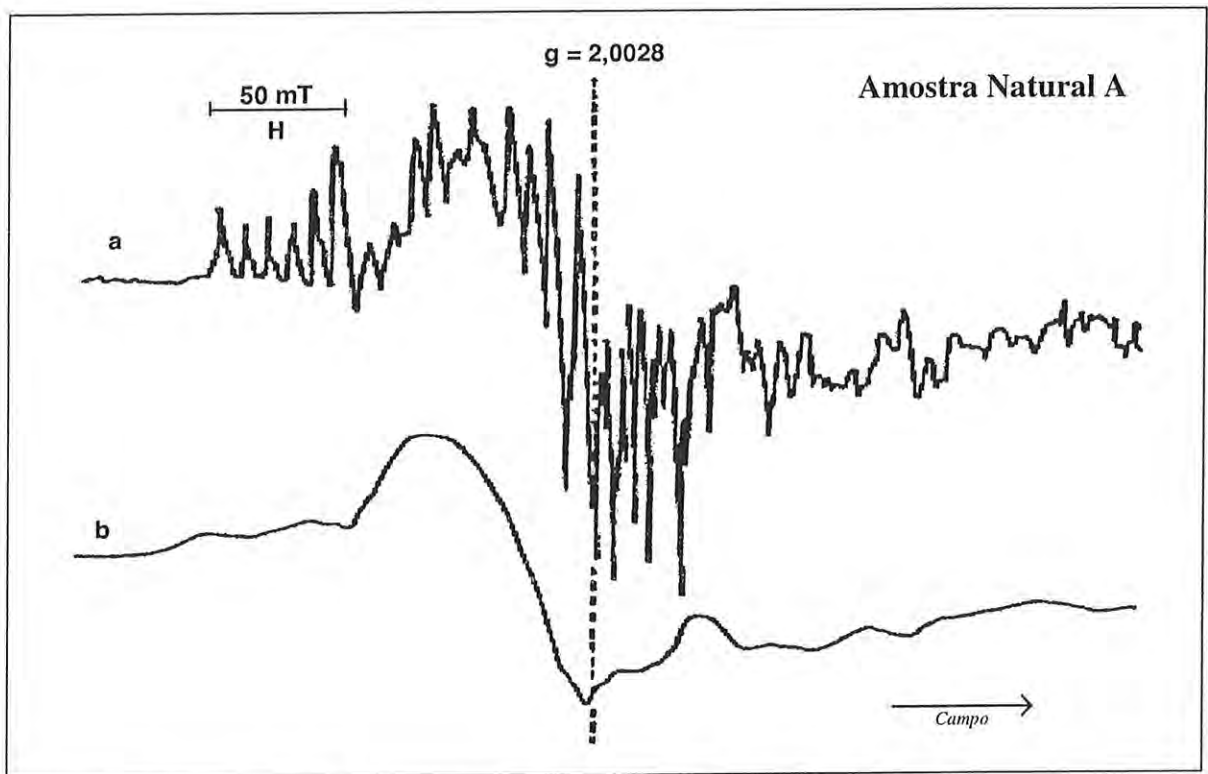


Figura V.4.3 – Espectro EPR da kunzita natural A. a)Mostrando um espectro complexo. b)Espectro obtido pela técnica de ST-EPR.

O espectro da kunzita realizado em 25°C após irradiação de 750 Gy com  $^{60}\text{Co}$  é mostrado na figura V.4.4. Tratamentos térmicos foram realizados para verificar o decaimento dos centros. Para temperaturas até 300°C estes foram feitos na própria cavidade EPR, usando um acessório de variação de temperatura da Varian. Para temperaturas mais altas eles foram realizados em um forno. Na figura V.4.4 são mostrados os espectros obtidos após recozimento em 460 e 500°C durante 56 minutos, todos feitos em uma região próxima à de ressonância do elétron livre ( $g = 2,0023$ ).

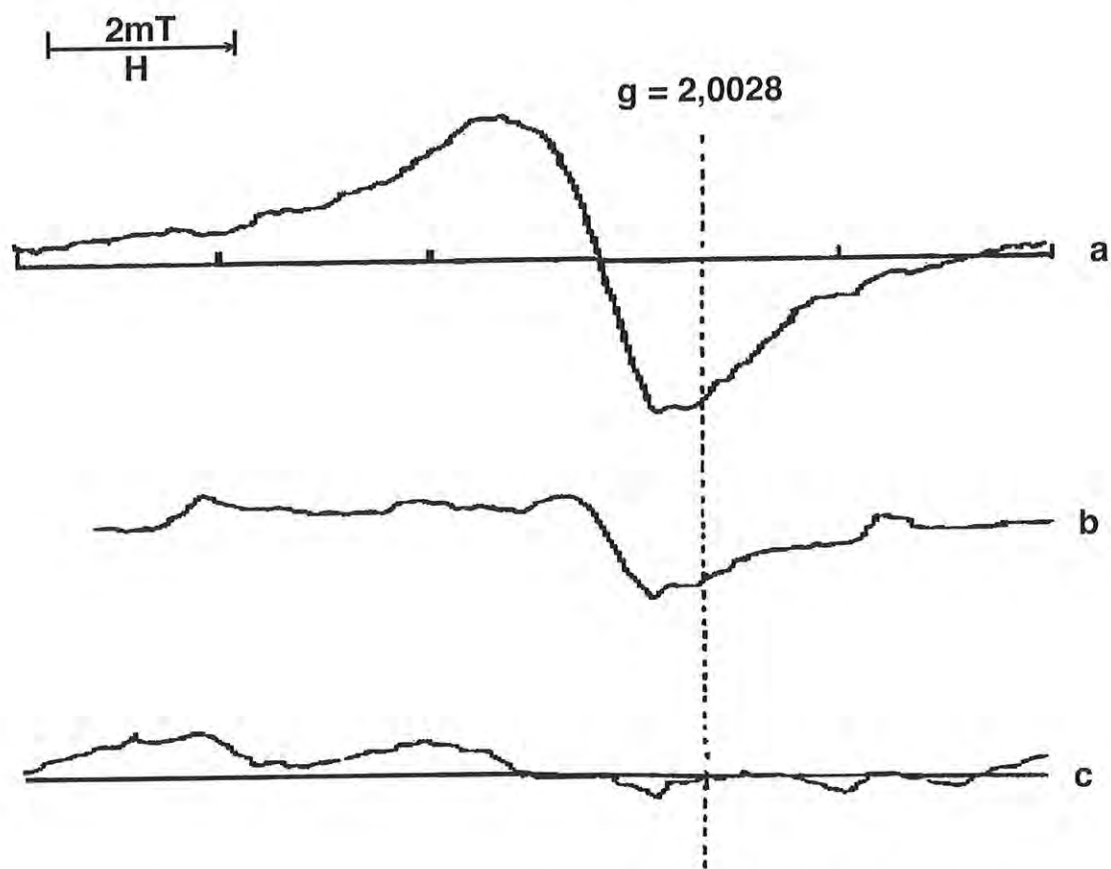


Figura V.4.4 – Espectro da kunzita natural A irradiada com  $^{60}\text{Co}$  até a saturação. a) temperatura ambiente. Após recozimento em: b)  $460^\circ\text{C}$ , c)  $500^\circ\text{C}$ .

O centro observado em torno de  $g = 1,997$  é caracterizado por uma única linha larga com largura de linha de 13 Gauss. A estabilidade deste centro foi examinada utilizando-se tratamento térmico isócrono. O comportamento obtido com esta técnica pode ser visto na figura V.4.5.

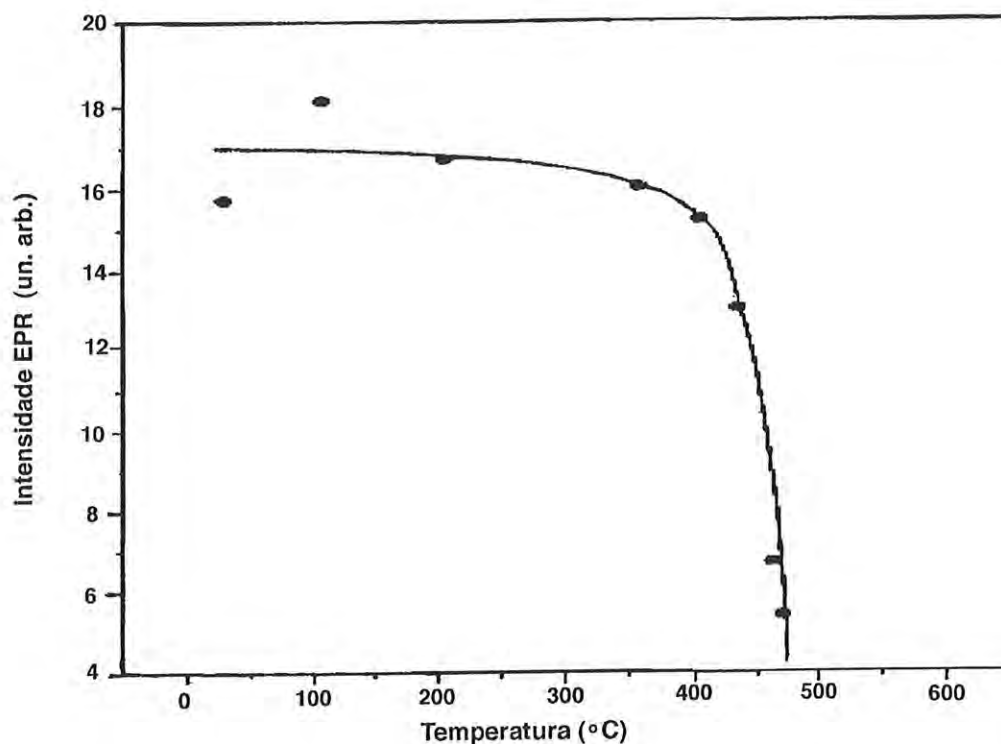


Figura V.4.5 – Comportamento com o tratamento isócrono da linha observada em  $g=1.997$  com o tratamento térmico isócrono de 5 min.

A Fig. V.4.6 mostra os espectros das amostras naturais A e B recozidas em  $600^{\circ}\text{C}$  por 1h sem doses de radiação adicional, a Fig. V.4.7 dá esses espectros em detalhe.

Na Fig. V.4.8 são mostrados conjuntamente os espectros da amostra A natural e recozida em  $600^{\circ}\text{C}$  por 1h sem dose adicional. Muitas linhas aparecem mais intensas na amostra recozida. Na Fig. V.4.9 pode ser visto, claramente, que as linhas do  $\text{Mn}^{2+}$  crescem com o tratamento térmico. O mesmo é feito para a amostra B (Fig. V.4.12 e V.4.13).

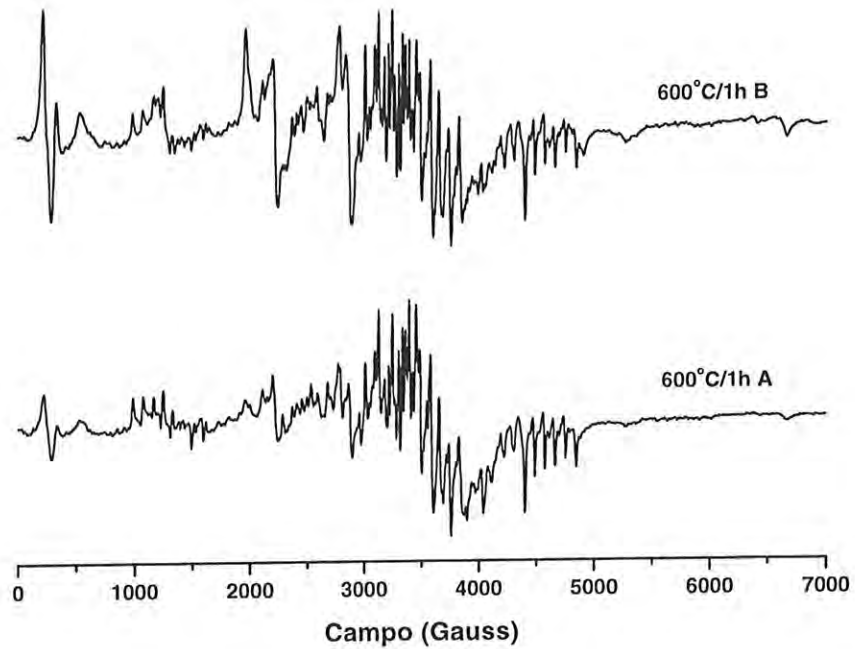


Figura V.4.6 – Espectros EPR das amostras de kunzita natural A e B recozidas em 600°C por 1h sem dose de radiação adicional.

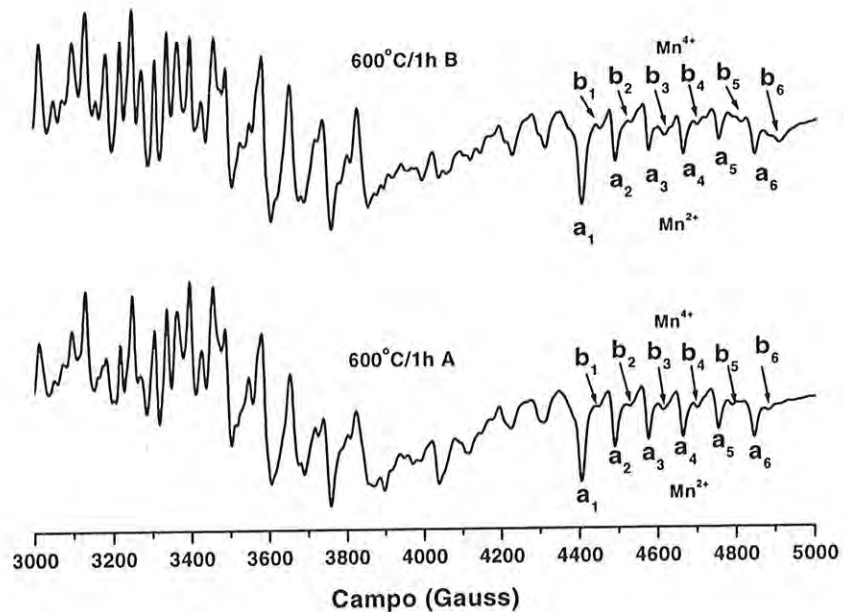


Figura V.4.7 – Detalhe dos espectros EPR, entre 3000 e 5000 Gauss, das amostras de kunzita natural A e B recozidas em 600°C por 1h sem dose de radiação adicional.

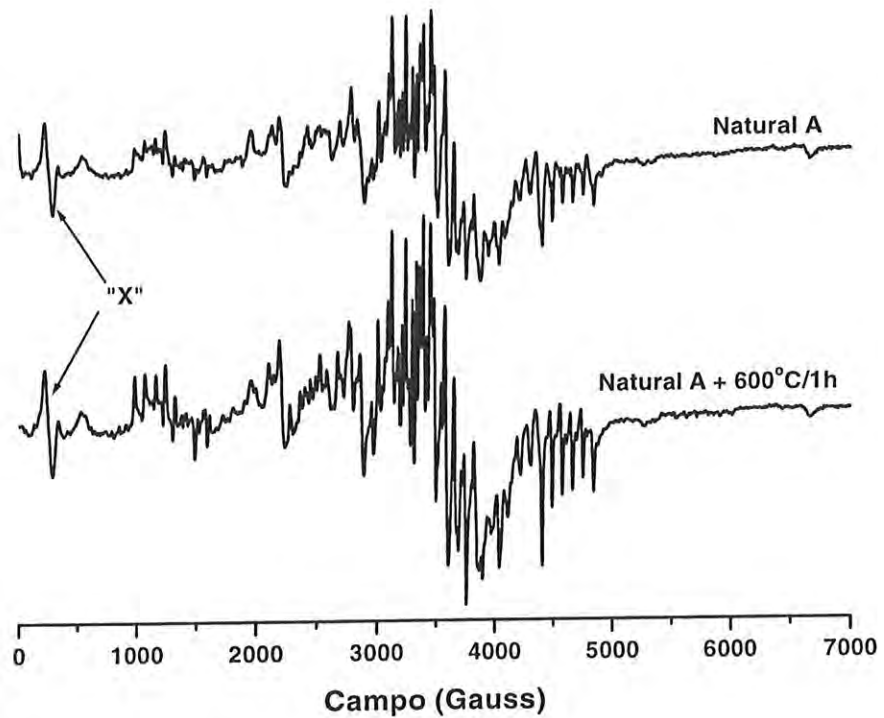


Figura V.4.8 – Espectros EPR das amostras de kunzita A natural e recozida em 600°C por 1h sem dose de radiação adicional.

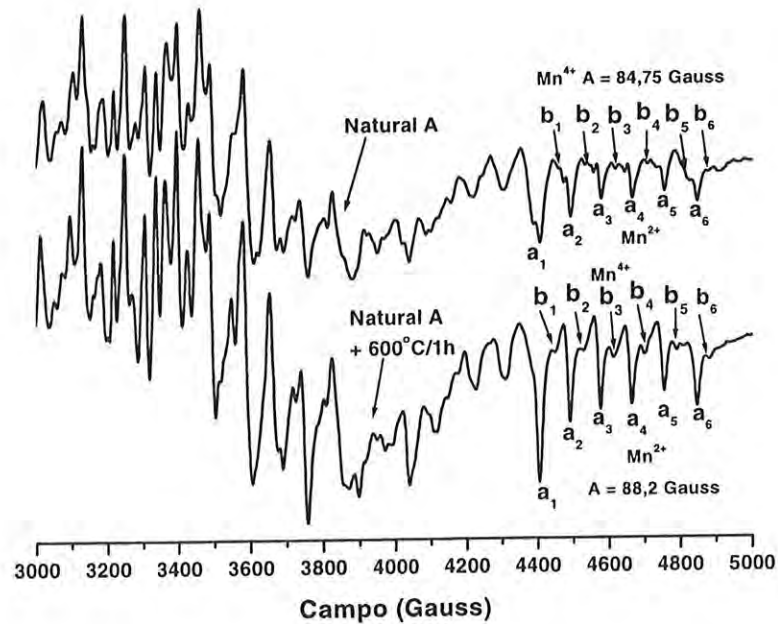


Figura V.4.9 – Detalhe dos espectros EPR, entre 3000 e 5000 Gauss, das amostras de kunzita A natural e recozida em 600°C por 1h sem dose de radiação adicional.



A Fig. V.4.10 mostra os espectros EPR obtidos da amostra natural A em temperatura do N<sub>2</sub> líquido: (a) da kunzita natural A e (b) da kunzita natural A tratada em 900°C por 30 minutos. O aumento das linhas devidas ao Mn<sup>2+</sup> seguiu-se ao recozimento. A Fig. V.4.11 mostra esses espectros em detalhe entre 3000 e 5000 Gauss.

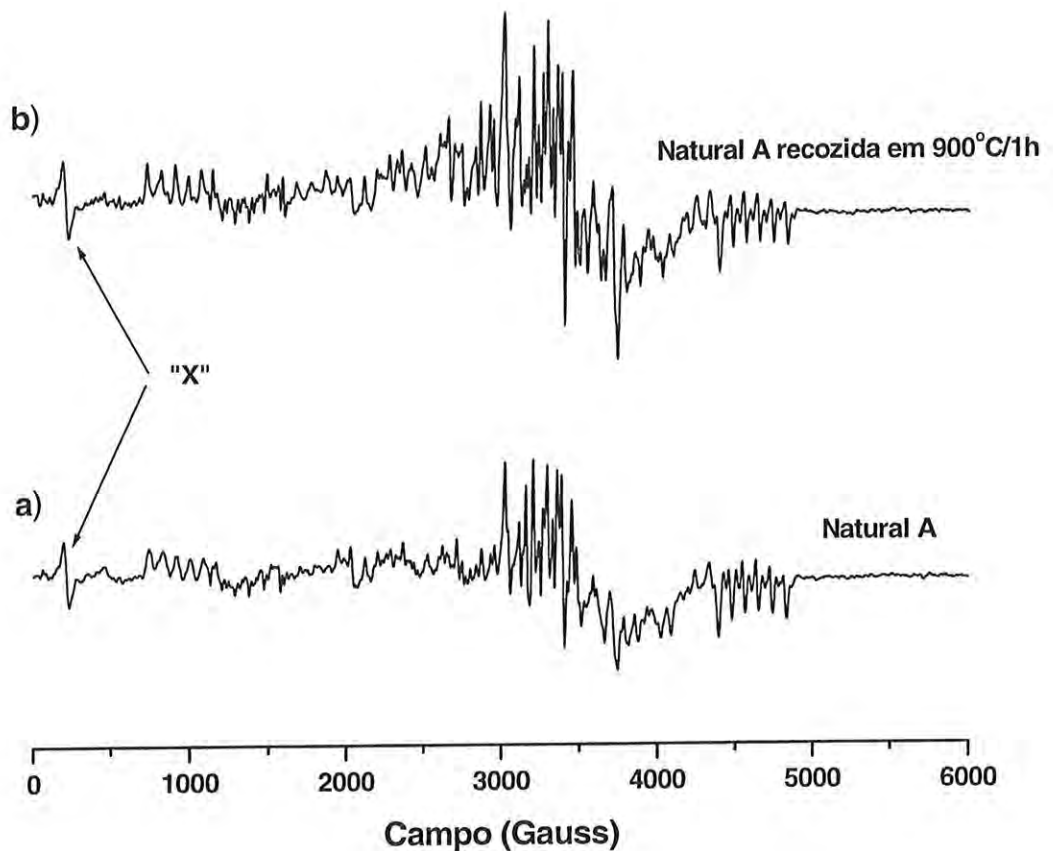


Figura V.4.10 – Espectros EPR da amostra natural A, obtidos em 77K: a) sem nenhum tratamento; b) recozida em 900°C por 60 minutos.

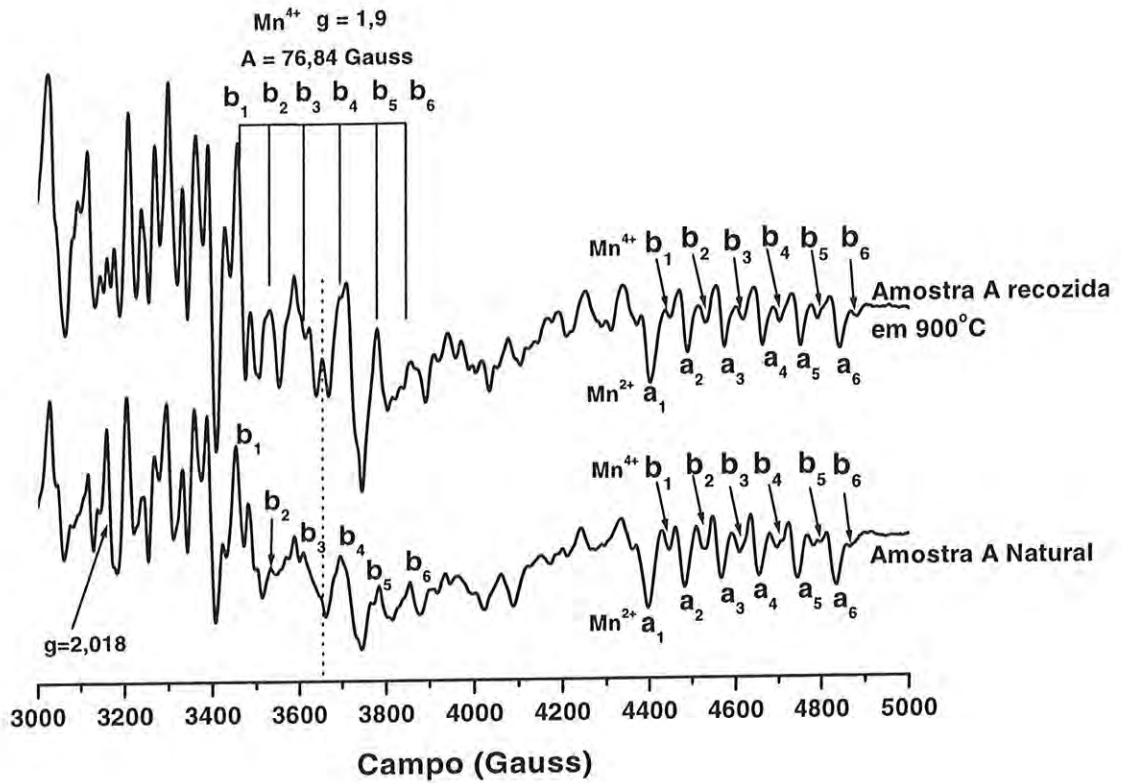


Figura V.4.11 – Detalhe dos espectros EPR, entre 3000 e 5000 Gauss, da amostra natural A, obtidos em 77K, sem nenhum tratamento e da recozida em 900°C por 60 minutos.

Os espectros mostrados nas Fig. V.4.12 e V.4.13 referem-se à amostra B “virgem” e recozida em 600°C por 1h sem dose de radiação adicional.

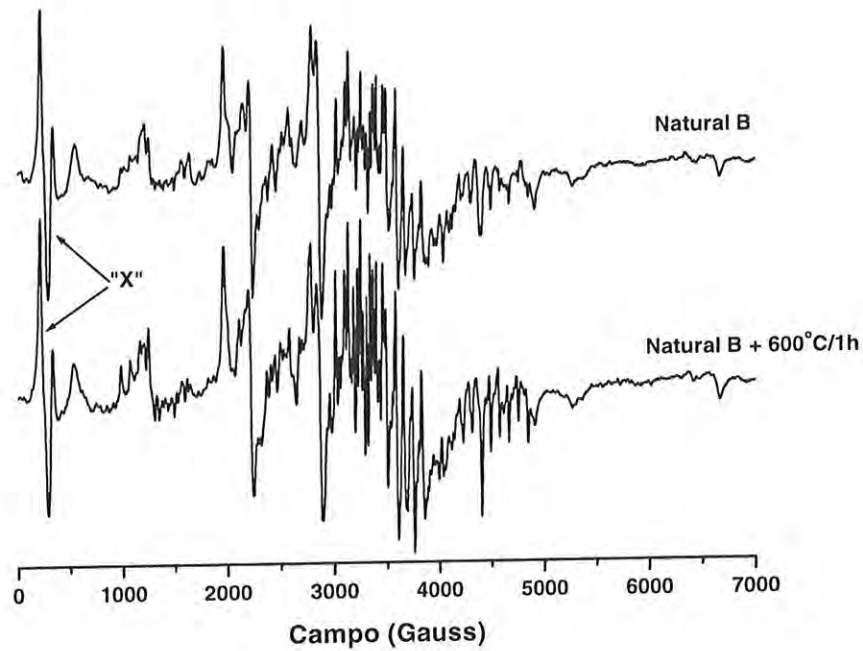


Figura V.4.12 – Espectros EPR das amostras de kunzita B natural e da recozida em 600°C por 1h sem dose de radiação adicional.

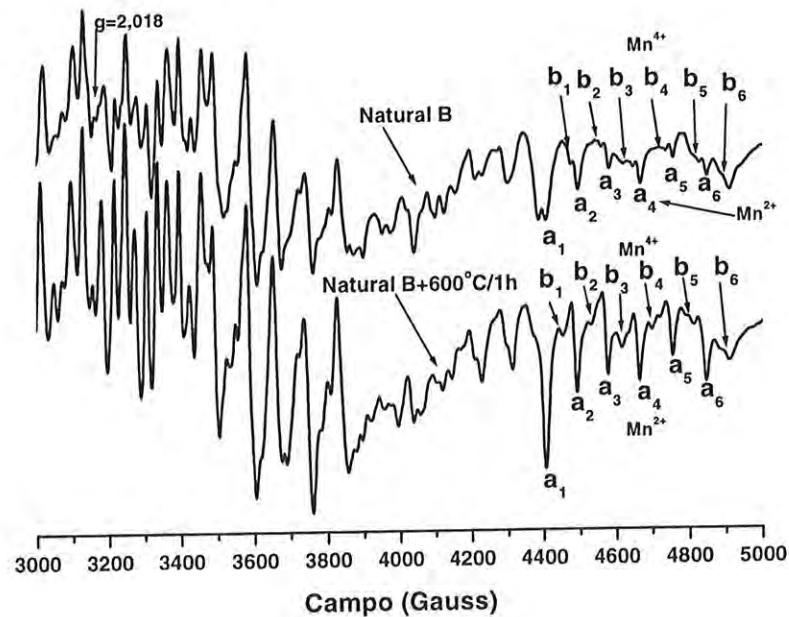


Figura V.4.13 – Detalhe dos espectros EPR, entre 3000 e 5000 Gauss, das amostras de kunzita B natural e recozida em 600°C por 1h sem dose de radiação adicional.

Para saber como as diferentes temperaturas de tratamento afetam a amostra B, foi realizado um estudo submetendo-a a vários tratamentos térmicos. A Fig. V.4.14 mostra os espectros obtidos, em temperatura ambiente, sobre a amostra aquecida em 600°C por 1 hora, em 800°C por 30 minutos e em 900°C por 30 minutos.

O comportamento dos sinais EPR na kunzita, em função da dose de radiação pode fornecer importantes informações sobre os defeitos pontuais na amostra. Com este propósito, as amostras naturais A e B foram irradiadas com diversas doses com raios gama de  $^{60}\text{Co}$ . As Figs.V.4.15 e V.4.16 mostram os espectros de EPR da amostra A recozida em 600°C e irradiada com doses adicionais de radiação gama.

As Figs. V.4.17 e Fig. V.4.18 mostram os espectros obtidos para a kunzita natural B com doses adicionais de radiação gama.

Outro fator importante na determinação comportamento dos sinais EPR na kunzita é a temperatura de recozimento, que pode indicar os defeitos responsáveis pelos picos TL, auxiliando a desvendar o mecanismo envolvido. Dessa forma, a amostra natural B com dose adicional de 5kGy foi aquecida em diversas temperaturas, durante 5 minutos em cada uma, e os espectros obtidos são mostrados nas Figs.V.4.19 e V.4.20.

A amostra natural B pré-recozida em 600°C por 1h também foi irradiada com diversas doses de radiação gama e os espectros EPR resultantes aparecem nas Figs. V.4.21 e V.4.22. Os espectros EPR obtidos para a kunzita pré-recozida em 600°C por 1h com dose adicional de 5kGy e submetida a várias temperaturas de recozimento durante 5 minutos aparecem nas Figs. V.4.23 e V.4.24.

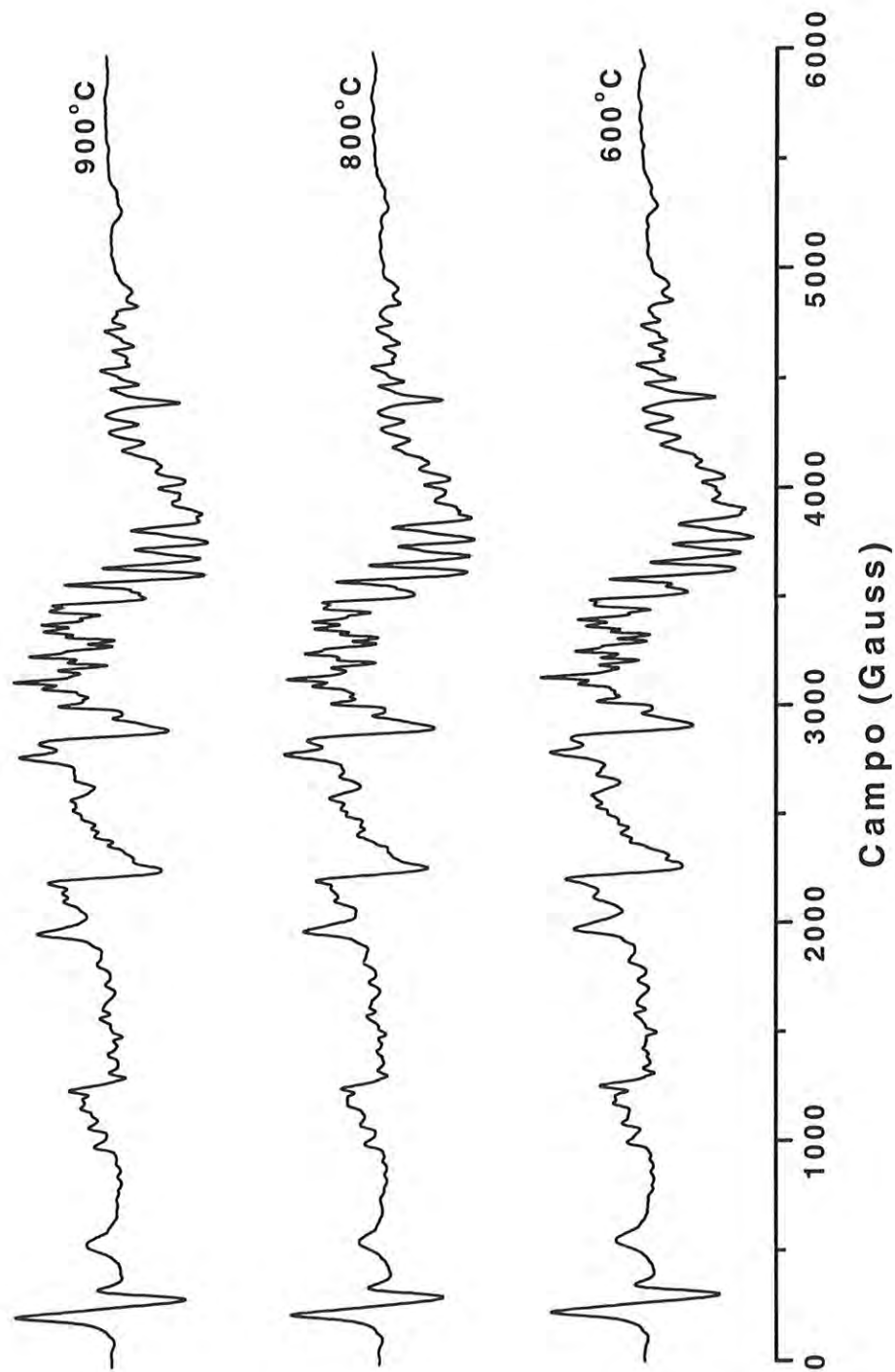


Figura V.4.14 – Espectro EPR da kunzita natural B recozida em 600°C por 1h, 800°C e 900°C por 30 minutos sem dose de radiação adicional.



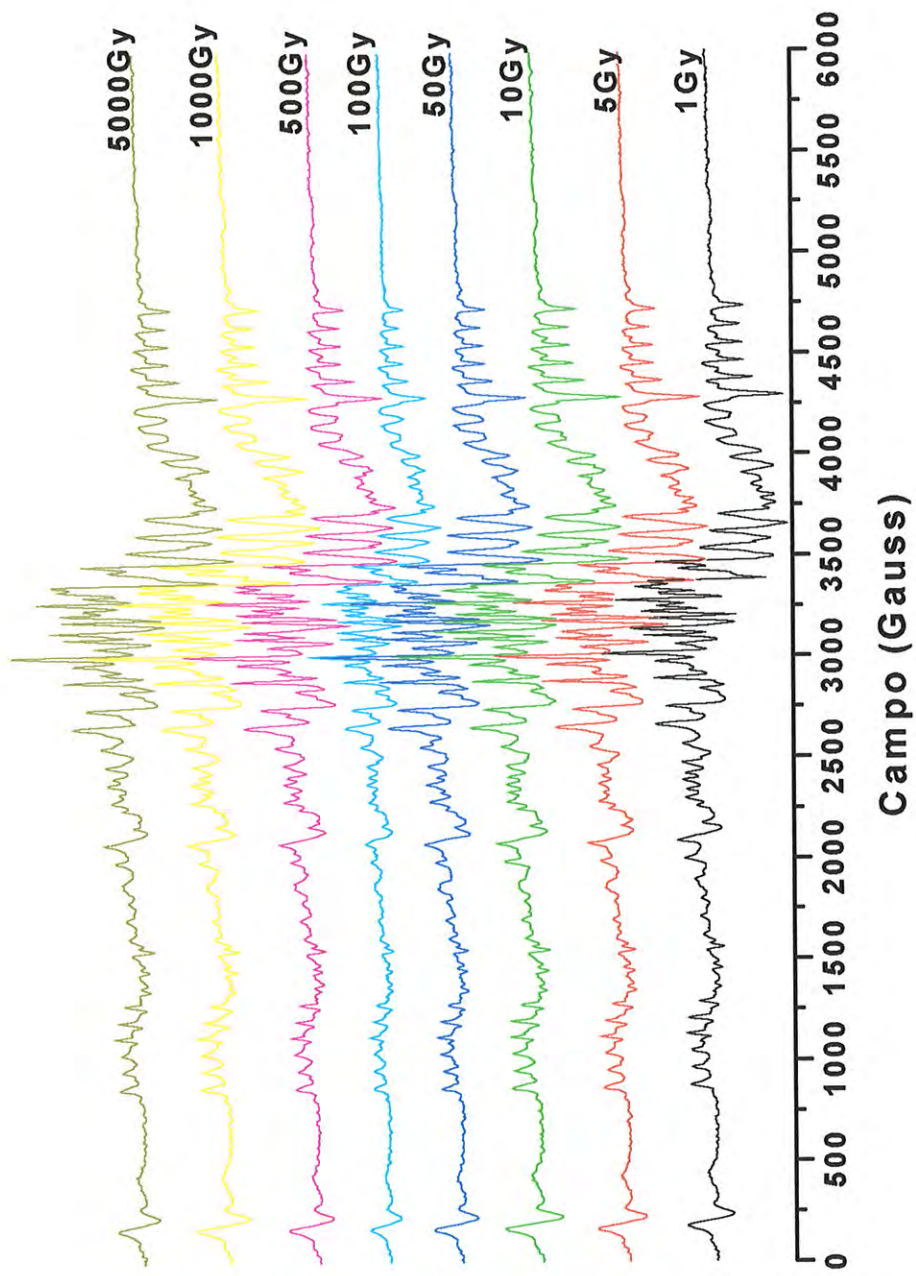


Figura V.4.15 - Espectros EPR da natural A recozida em 600°C por 1h com doses adicionais de radiação gama.

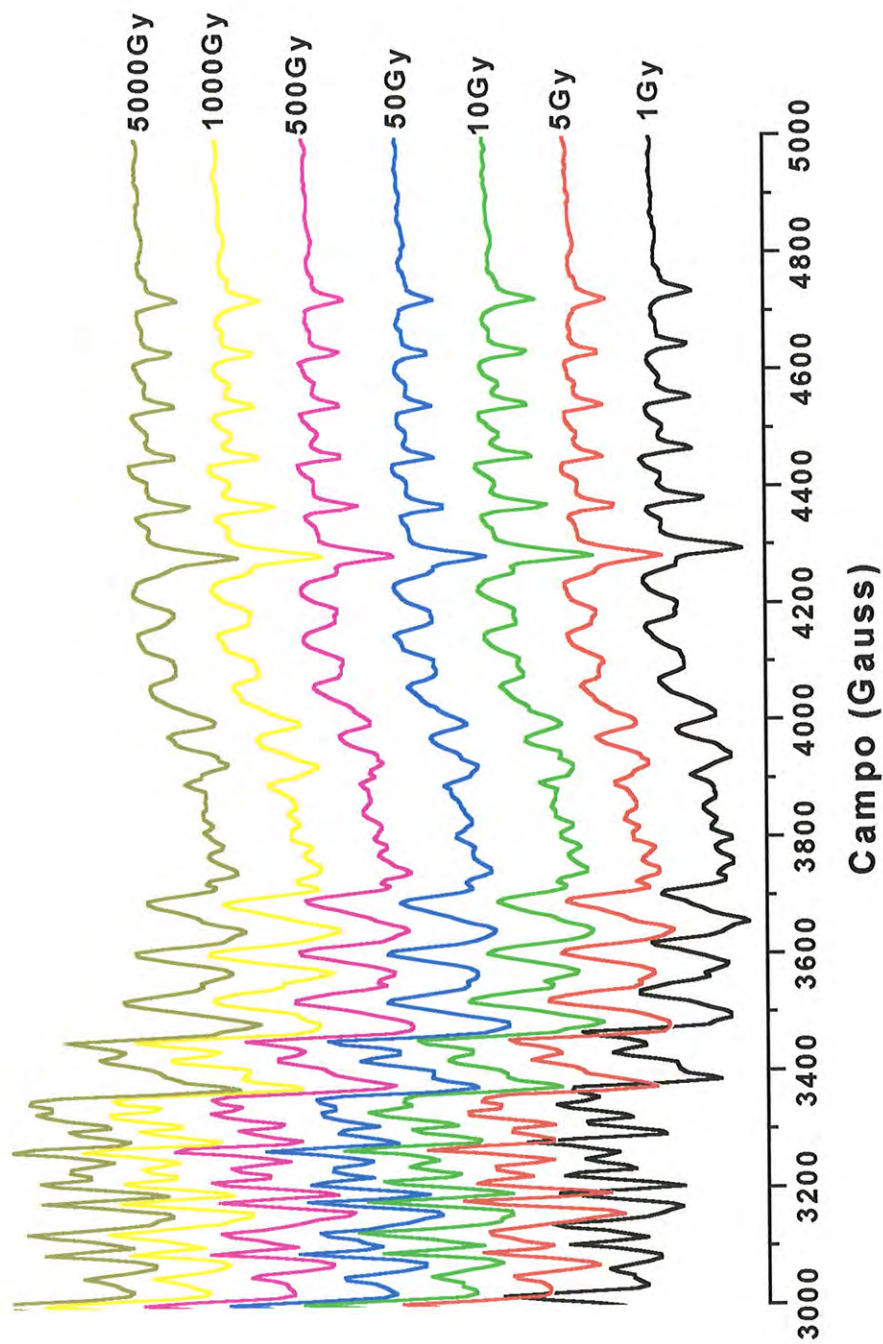


Figura V.4.16 – Detalhe dos espectros EPR, entre 3000 e 5000 Gauss, da kunzita natural A recozida em 600°C por 1h com doses adicionais de radiação gama.

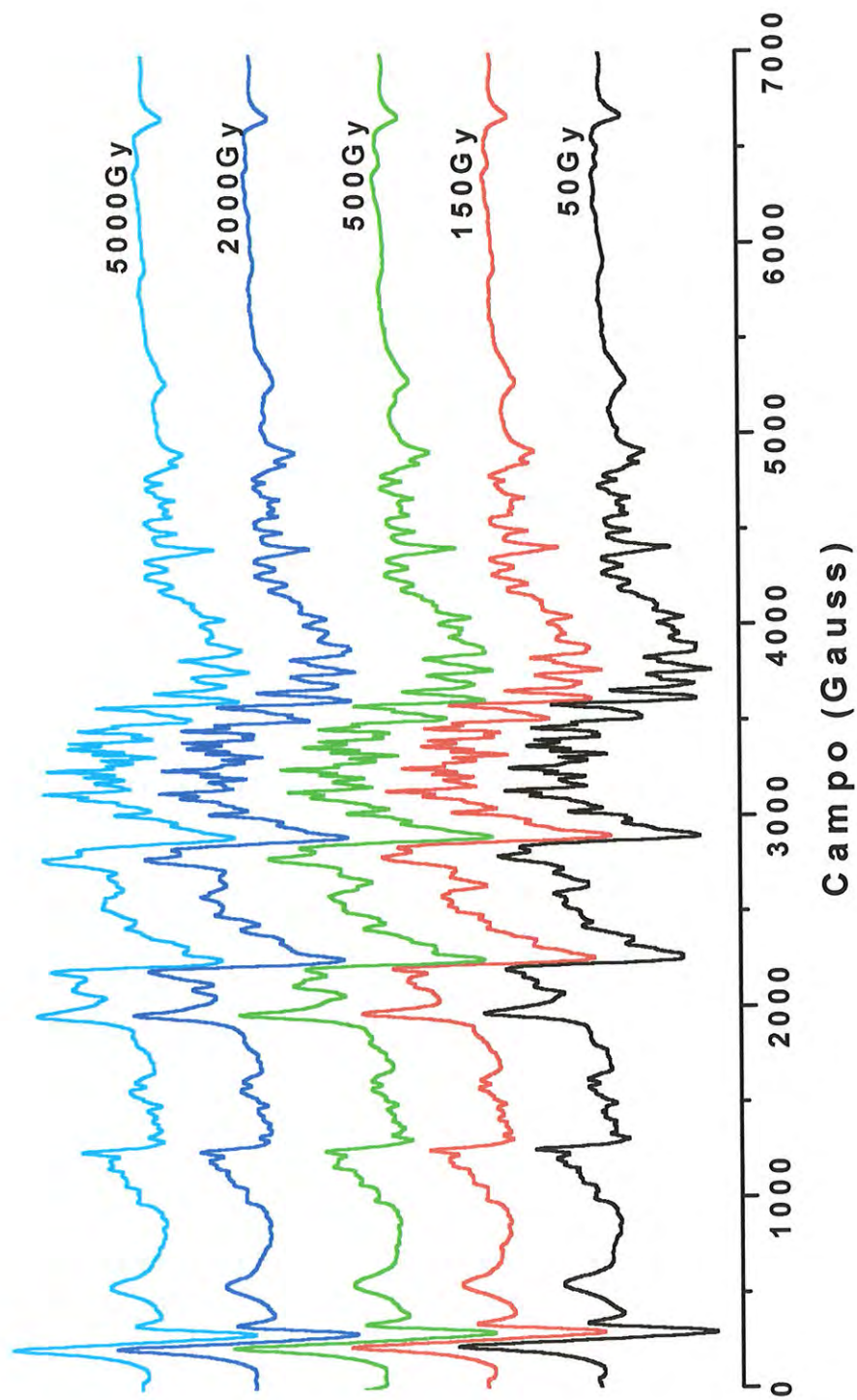


Figura V.4.17 – Espectros EPR da kunzita natural B com doses adicionais de radiação gama.



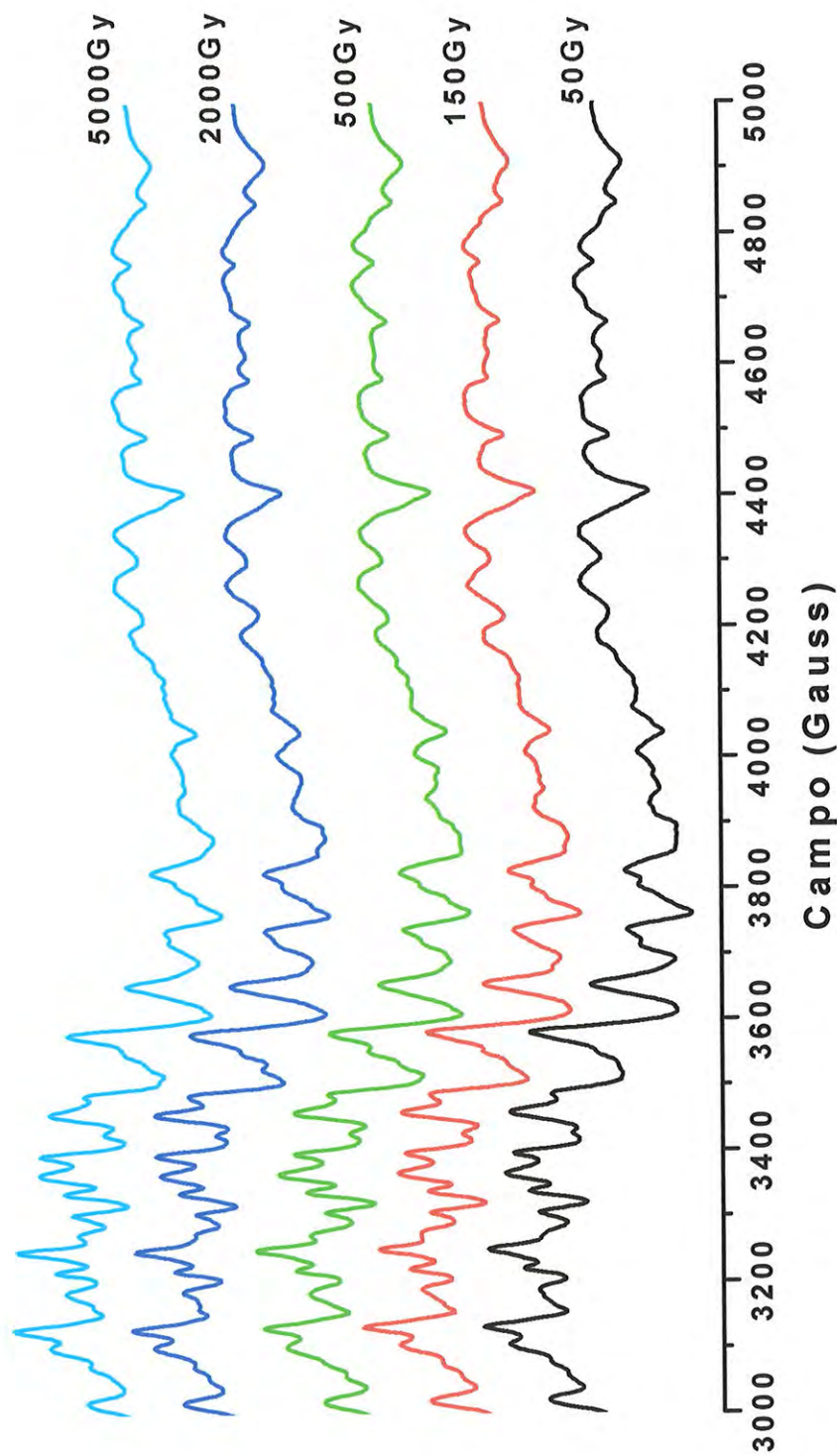


Figura V.4.18 – Detalhe dos espectros EPR, entre 3000 e 5000 Gauss, da kunzita natural B com diferentes doses de radiação gama.

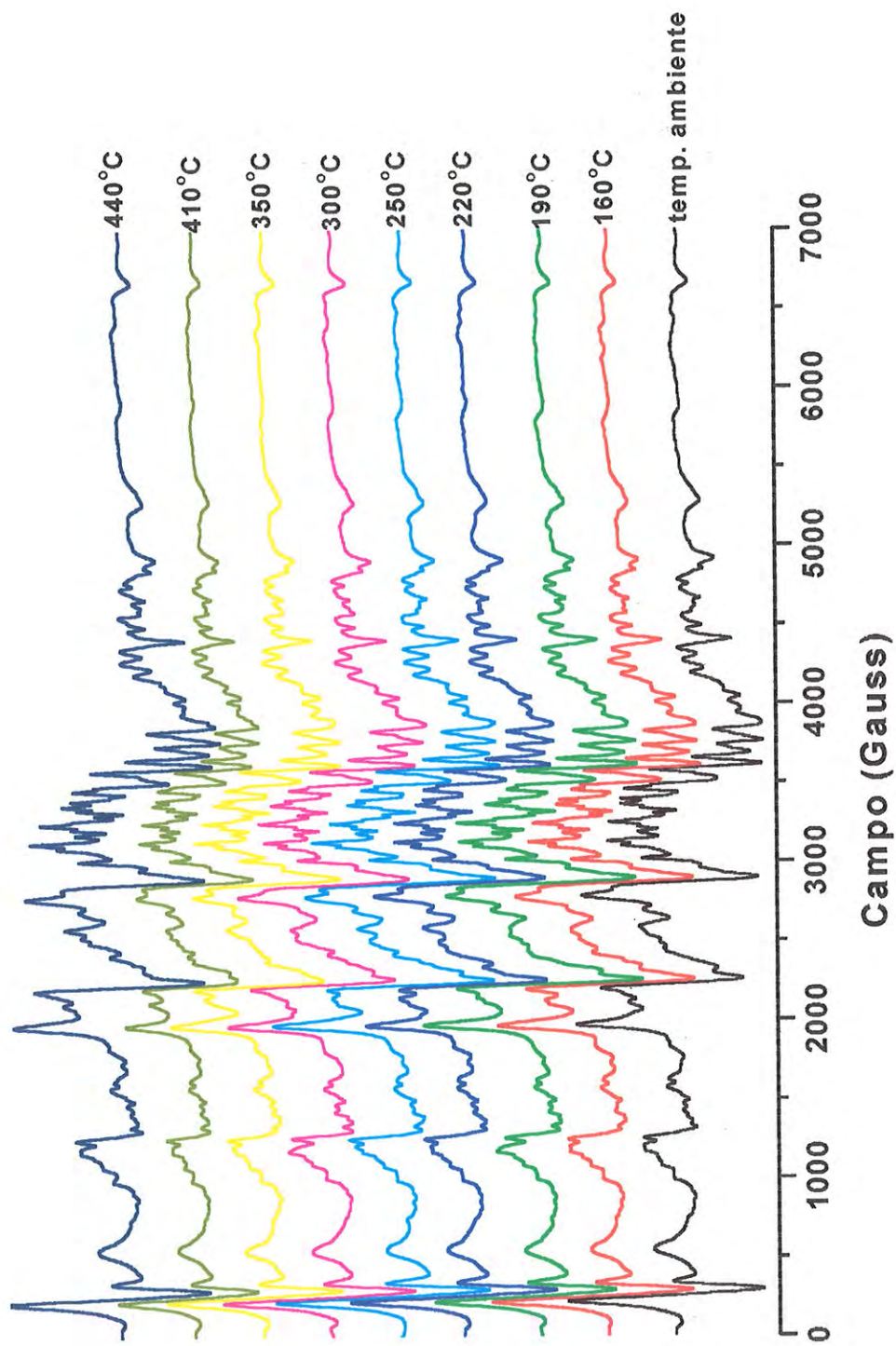


Figura V.4.19 – Espectros EPR da kunzita natural B + 5kGy recozida em diferentes temperaturas, por 5 minutos cada.



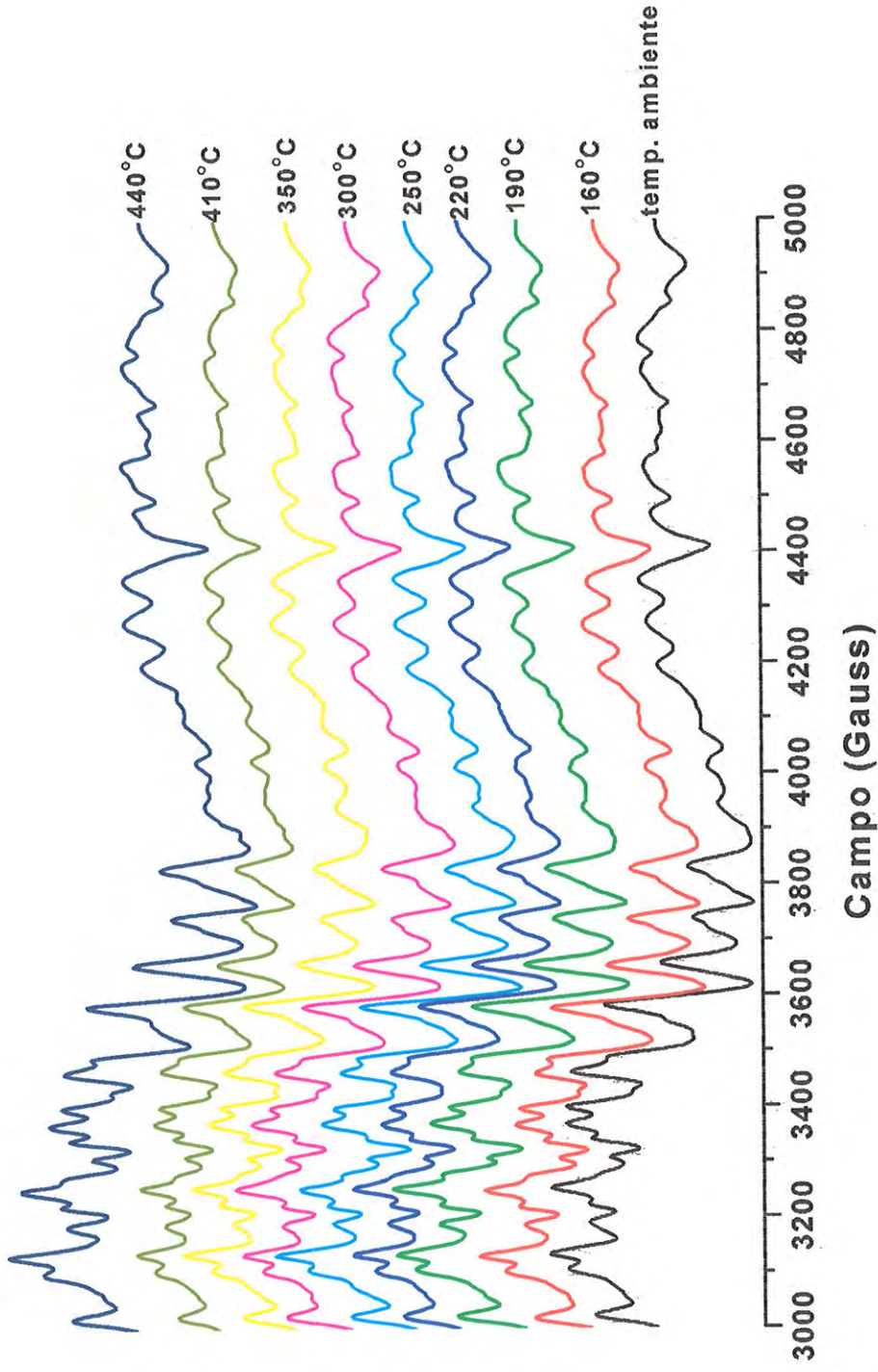


Figura V.4.20 - Detalhe dos espectros EPR, entre 3000 e 5000 Gauss, da kunzita natural B + 5kGy e depois recôzida em diferentes temperaturas, por 5 minutos cada.

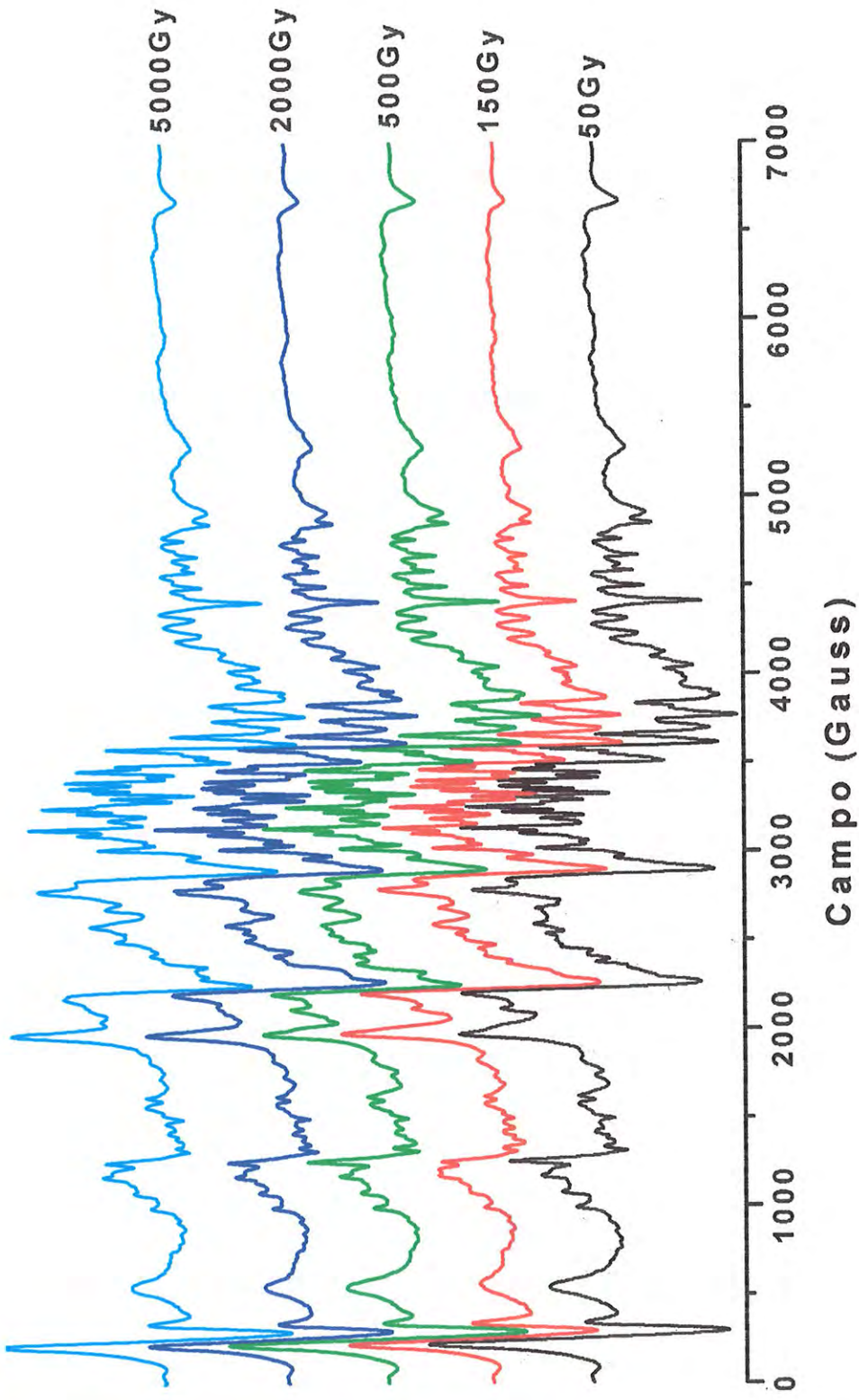


Figura V.4.21 – Espectros EPR da kunzita natural B recozida em 600°C por 1h com doses adicionais de radiação gama.

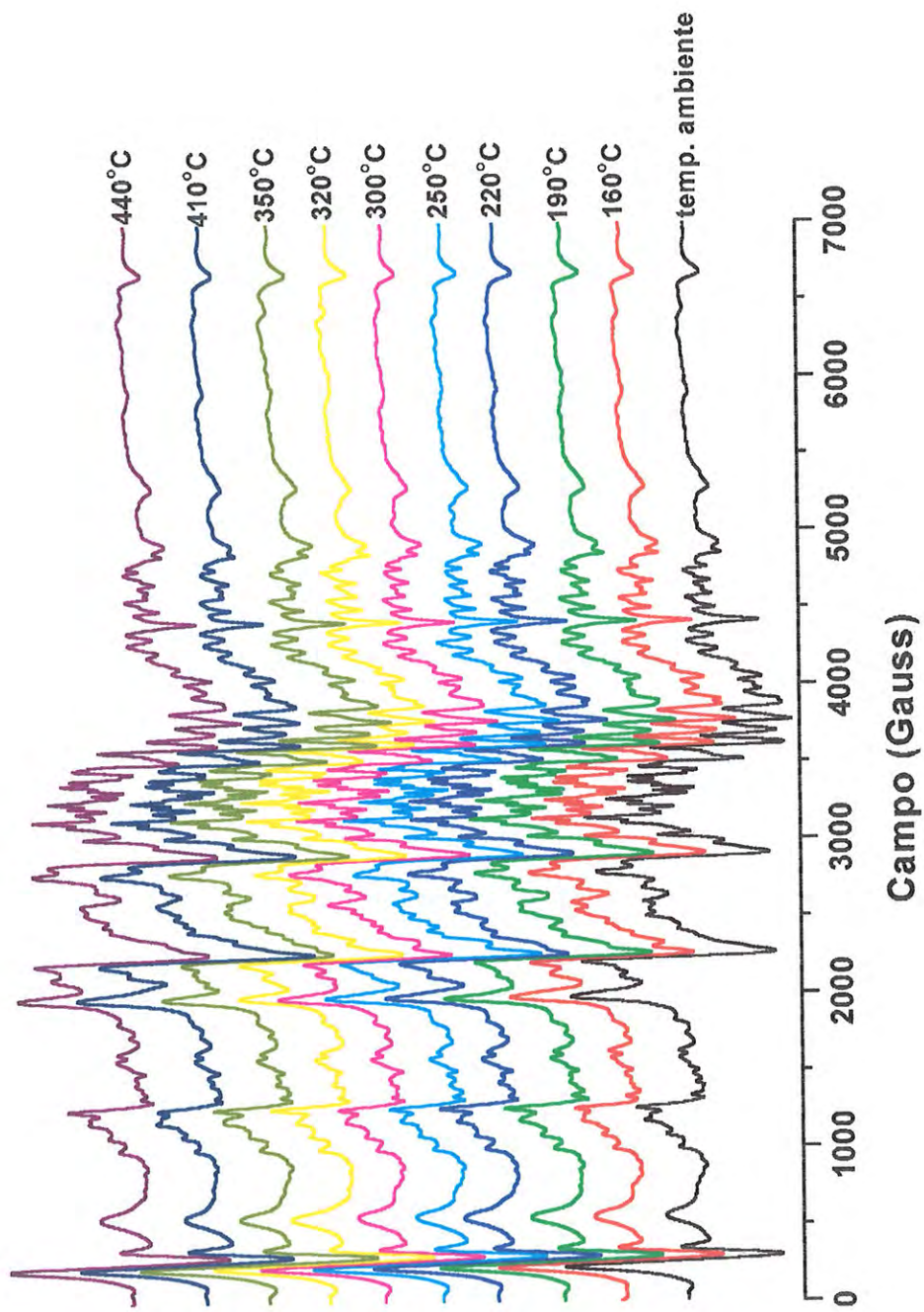


Figura V.4.23 – Espectros EPR da kunzita natural B recozida em 600°C por 1h + 5kGy e depois recozida em diferentes temperaturas, por 5 minutos cada.



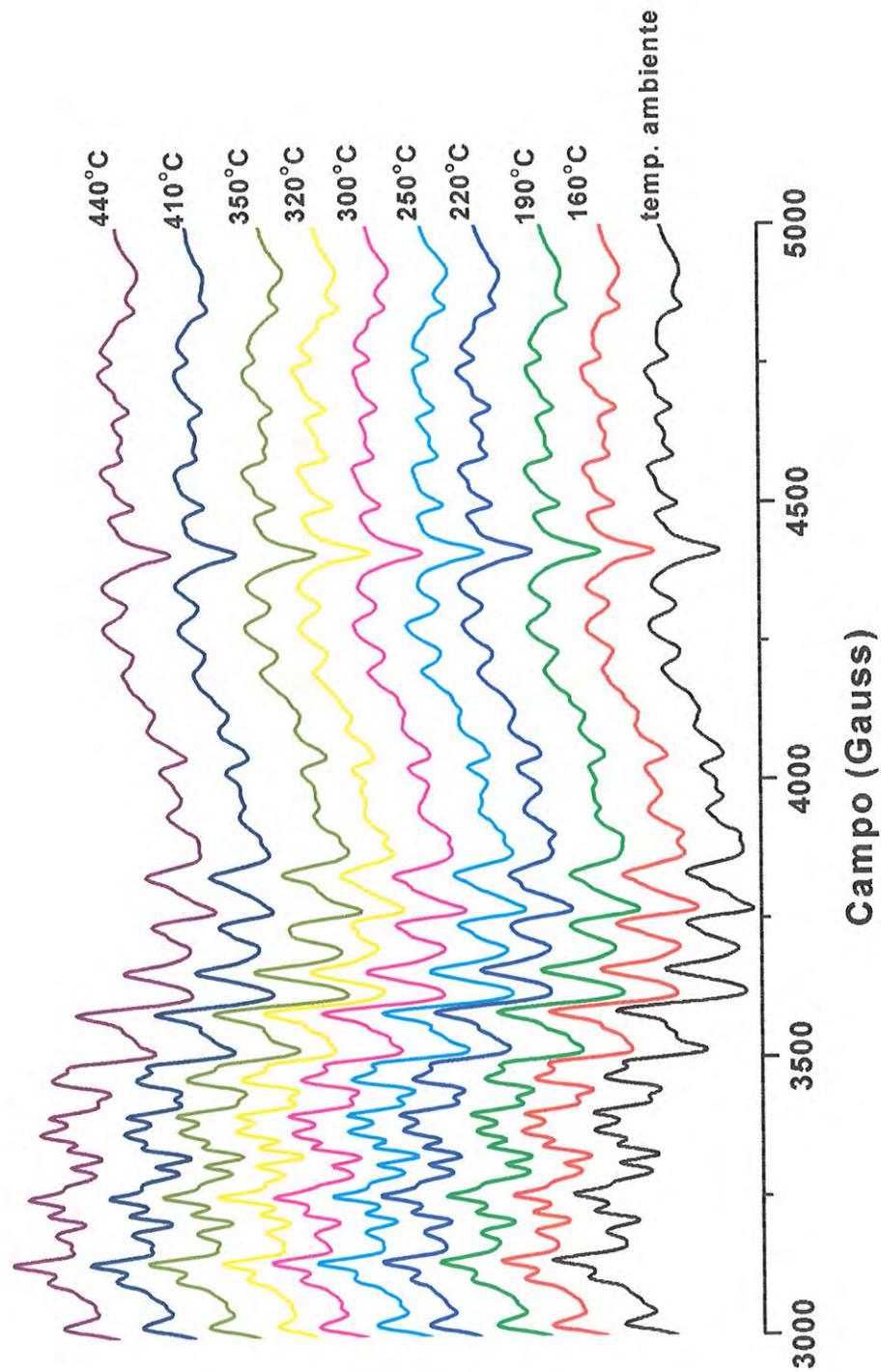


Figura V.4.24 – Detalhe dos espectros EPR, entre 3000 e 5000 Gauss, da kunzita natural B recozida em 600°C por 1h – 5kGy e depois recozida em diferentes temperaturas, por 5 minutos cada.

### V.5 – Ressonância Paramagnética Eletrônica da Amostra Artificial

A Fig. V.5.1 mostra o espectro EPR obtido da amostra sintética 3, que é um policristal de  $\beta$ -espodumênio, sem qualquer dose adicional e com 5kGy de radiação gama. Todos os sinais parecem não variar de intensidade com a dose, exceto o sinal em  $g = 2,01$ , que aumenta bastante na amostra irradiada.

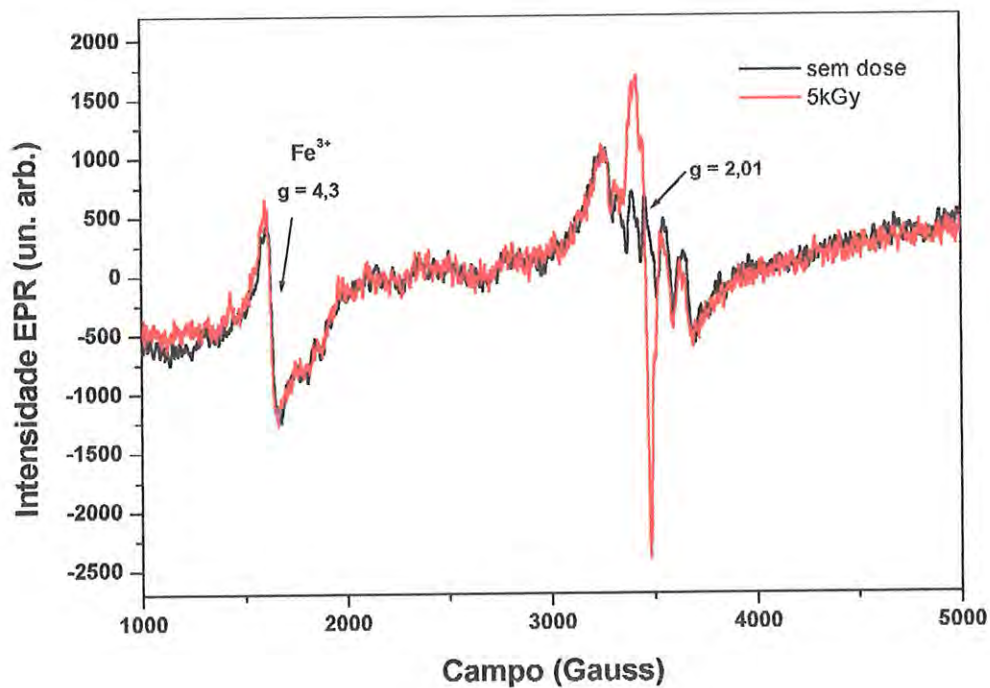


Figura V.5.1 Espectro EPR da amostra sintética 3 com doses de radiação gama.

O detalhe dos sinais em torno de  $g = 2,0$  desta amostra é mostrado na Fig. V.5.2. Na Fig. V.5.3 aparecem os espectros da amostra natural recozida em  $900^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos, juntamente aos espectros da amostra artificial com 5kGy e sem irradiação. Pode-se notar que os sinais que aparecem na amostra artificial estão presentes também na amostra natural.

Os espectros EPR que aparecem nas Fig. V.5.4 e V.5.5 são resultantes da diferença entre os espectros das amostras sintéticas sem dose de irradiação e o com 5kGy. Como se pode ver, o resultado é um único sinal em torno de  $g = 2,01$ .



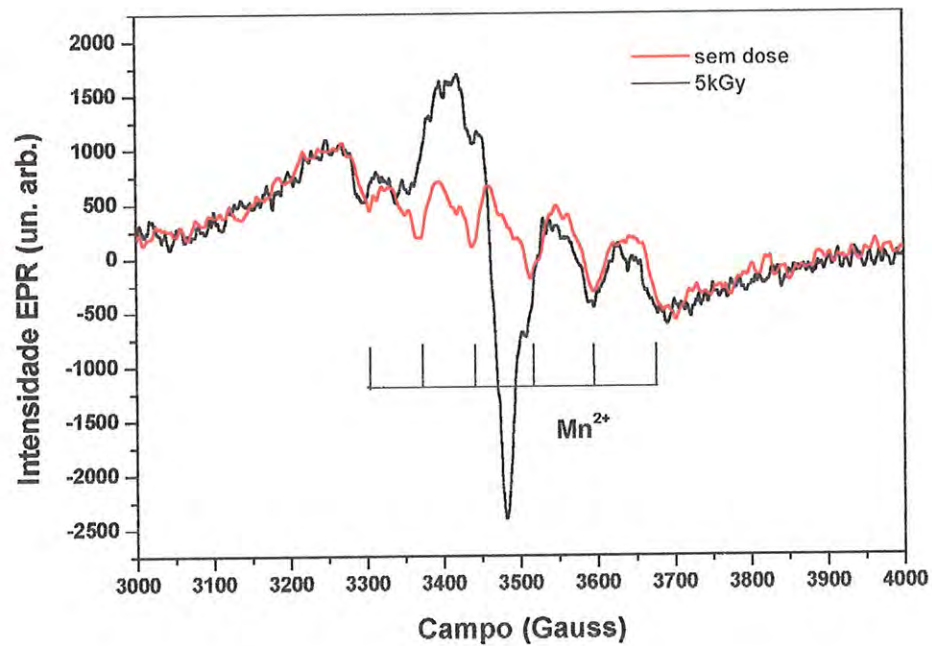


Figura V.5.2 – Espectro EPR da amostra sintética 3 na região de  $g=2,0$ .

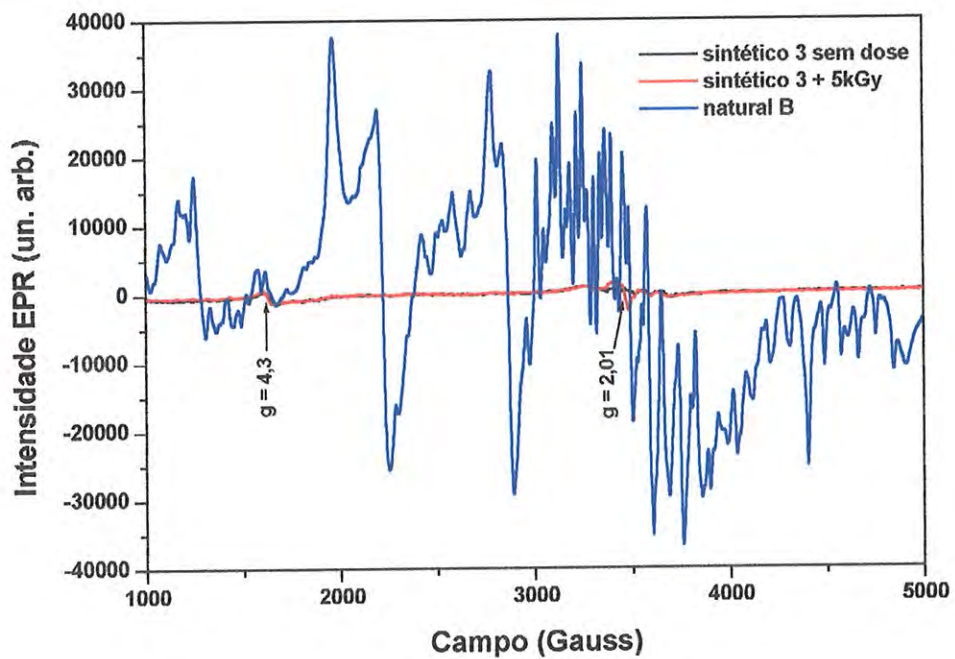


Figura V.5.3 Espectro EPR comparando a amostra sintética 3 sem irradiação e com 5kGy com a amostra natural B recozida em 900°C por 30 minutos com 5kGy.

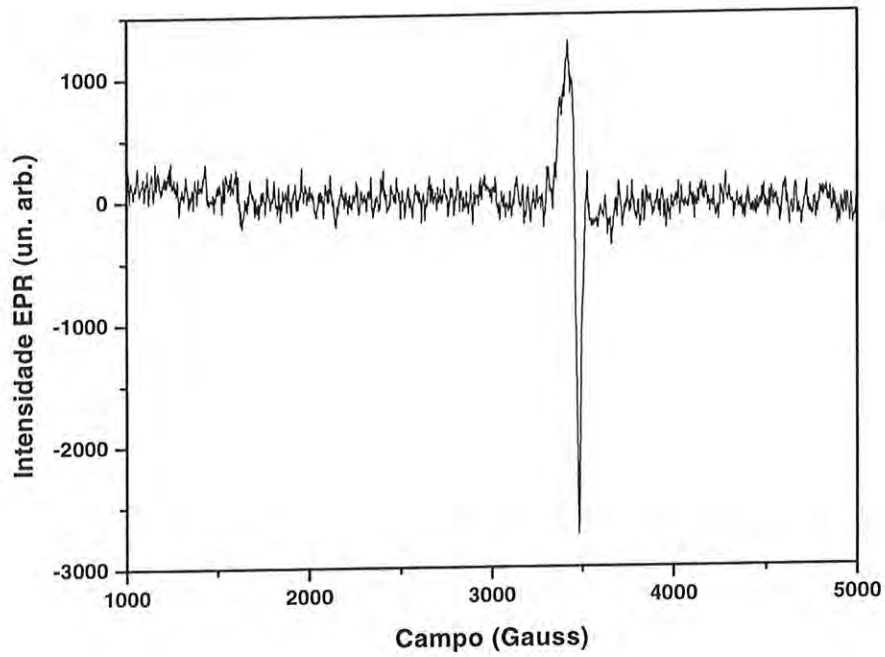


Figura V.5.4 – Espectro EPR resultante da diferença entre os espectros das amostras sintéticas sem dose de irradiação e o com 5kGy.

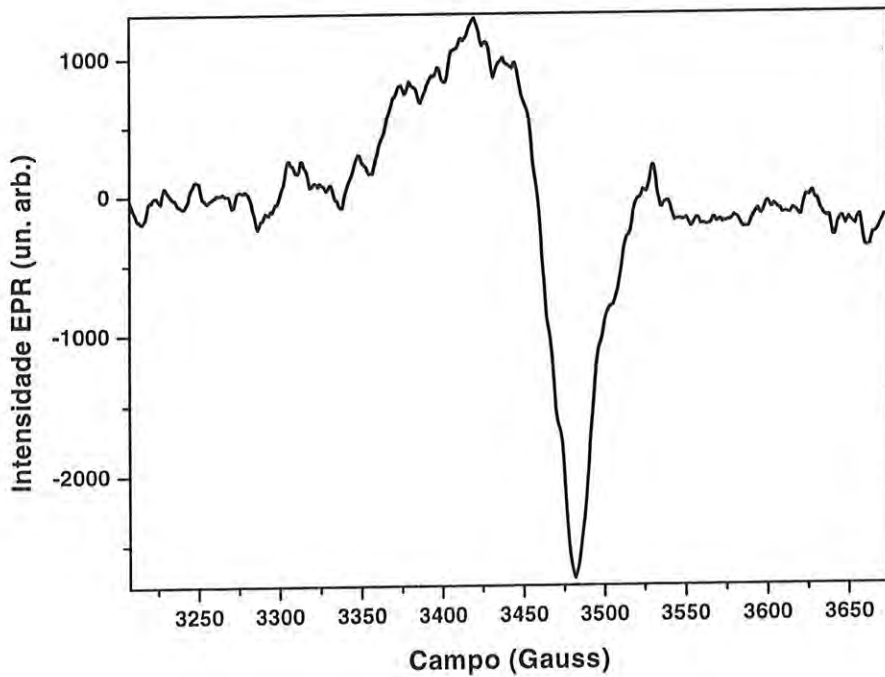


Figura V.5.5 – Espectro EPR expandido resultante da diferença entre os espectros das amostras sintéticas sem dose de

## V.6 – Discussão dos resultados

### V.6.1 – Método de produção de policristal puro

Os cristais minerais naturais, como o espodumênio natural, têm incorporado na sua rede cristalina durante a cristalização no subsolo, no decorrer de milhares ou milhões de anos, inúmeras impurezas. No estudo desses cristais naturais é, portanto, importante poder comparar suas propriedades com as de cristais puros ou dopados com impureza(s) cuja(s) concentração(ões) seja(m) controlada(s). Há métodos tradicionais como os de Bridgeman, Czochralski, etc, para haletos, sulfatos, carbonatos, etc, o método hidrotermal para a sílica e silicatos e o sol-gel.

No presente trabalho foi usado, pela primeira vez, o método de devitrificação de um vidro produzido, fundindo e esfriando rapidamente uma mistura apropriada de compostos químicos “puros”, embora por esse método não se obtenha *monocristal*. Porém, para o estudo comparativo de muitas das propriedades do cristal, a forma policristalina é mais do que suficiente. Outra vantagem desse processo consiste em poder incluir, na mistura inicial, impureza(s) desejada(s) com concentrações controladas.

### V.6.2 - Impurezas

Na amostra A, a quantidade de Mn (651 ppm), é bem superior que a quantidade de Fe (490 ppm), ( $[Mn]/[Fe]=1,33$ ), já na amostra B natural, ambos os compostos Mn (465 ppm) e Fe (420 ppm) aparecem com quantidades bem equivalentes ( $[Mn]/[Fe]=1,11$ ). A predominância de Mn sobre o Fe é a responsável pela cor da kunzita, embora tenha havido exemplares em que a quantidade de Fe é maior do que a de Mn. A Fig. V.1.1 mostra a presença de inúmeras outras impurezas, algumas em concentração nada pequena como Na, K, Ti e Mg. No presente trabalho e em outros investigados no laboratório LACIFID com outros cristais naturais de silicatos observou-se que as impurezas, exceto duas ou três (tais como Mn e Fe no presente caso), não afetam as propriedades aqui estudadas, a saber: absorção óptica, ressonância paramagnética eletrônica e termoluminescência. Além disso, observe-se a pequena variedade de terras-raras presentes e sempre em pequenas quantidades, fato encontrado em outros silicatos também. Porquê? É um tema futuro interessante.

A amostra sintética 3 apresenta-se com 54 ppm de Mn, o que representa cerca 10% do total encontrado nas amostras naturais, e 210 ppm de Fe, em torno da metade do total encontrado nas amostras naturais. Apesar de não ser completamente pura, ainda pode ser usada para comparação com as amostras naturais, pois a quantidade de impurezas que influem nas propriedades aqui estudadas é bem menor que as contidas nas amostras naturais, veja Fig. V.1.1.

### V.6.3 - Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X da kunzita natural B e do policristal de espodumênio produzido no laboratório por devitrificação de uma mistura apropriada de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  são mostrados na Fig. V.1.2. As linhas vermelhas provêm do padrão de  $\beta$ -espodumênio e as azuis de  $\alpha$ -espodumênio. As amostras foram comparadas com os dados da tabela JCPDS-ICDD de 1992, que possui os dados de difração de raios-X. O  $\alpha$ -espodumênio pode ser encontrado na ficha nº33-786 e o  $\beta$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  ( $\beta$ -espodumênio) na ficha 35-797. Na Fig. V.1.3 das amostras naturais e na Fig. V.1.4 das amostras sintéticas, as linhas de difração são relacionadas aos planos cristalinos, que aparecem entre parênteses. Enquanto as amostras naturais produzem linhas correspondentes ao  $\alpha$ -espodumênio, de estrutura monoclinica, a amostra artificial tem predominantemente linhas do  $\beta$ -espodumênio, de estrutura tetragonal. O produto final artificial depende de como o policristal sintético é produzido. O resultado obtido com irradiação gama mostrou que, apesar da presença da fase  $\beta$ , essa amostra não apresenta resultado muito diferente da amostra natural B, no que se refere a termoluminescência. Aparentemente os defeitos estruturais criados por raios gama, que parecem ser responsáveis pelos picos TL, encontram-se nos policristais de  $\alpha$  e  $\beta$  espodumênio e não dependem da natureza do sistema cristalino embora, é claro, dependam dos componentes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ . Um estudo mais aprofundado das estruturas cristalinas dos policristais artificiais será realizado em trabalhos futuros usando o método de Rietveld. O método de Rietveld é utilizado para a determinação e refinamento de estruturas cristalinas a partir da técnica de difração de raios-X de policristais. Entre outras coisas, é possível fazer a análise quantitativa de fases presentes, avaliar o grau de cristalização e determinar a partição de impurezas entre sítios cristalográficos.



A Fig. V.1.3 apresenta difratogramas da amostra de kunzita B natural e da natural B tratada em 500°C por 1h, 600°C por 1h e 900°C por 30 min. Nota-se que muitas das linhas aparecem nas três amostras naturais, tratadas ou não, algumas poucas linhas novas aparecem nas amostras recozidas. As linhas na amostra submetida a 600°C são bem mais intensas e as de 900°C menos, porém, algumas das linhas são mais intensas que na amostra natural sem tratamento. A análise por difração de raios-X revela que as amostras naturais recozidas entre 500 e 900°C têm sua estrutura cristalina afetada, mantendo a cristalinidade, mas produzindo um rearranjo nos planos de reflexão e no tamanho dos grãos. Um estudo mais aprofundado das estruturas cristalinas será realizado em trabalhos futuros usando o método de Rietveld. Na Fig. V.1.4 os difratogramas das amostras sintéticas mostram que diferentes modos de preparação do policristal afetam a estrutura cristalina. Em todos esses casos foi constatado que, a devitrificação de uma mistura apropriada de compostos, fundida e esfriada rapidamente, produz um policristal, cujas propriedades são semelhantes às da amostra correspondente natural. É um processo simples e rápido comparado ao de sol-gel ou hidrotermal e, embora não seja possível obter um monocristal, o produto serve para estudo de propriedades do cristal por EPR e TL. Certamente poderão e serão produzidos policristais de espodumênio com concentrações controladas de Fe, Mn, Ti e outras impurezas, uma em cada policristal, para serem comparadas às outras propriedades dessas amostras artificiais com as das amostras naturais. Isso será efetuado no projeto futuro, não só com espodumênio como com outros cristais de silicatos.

## V.6.4 - Termoluminescência

### V.6.4.1 - Espectro de emissão TL

Há na literatura pouquíssimas menções sobre o estudo da termoluminescência em espodumênio. Brovetto et al. (1993) estudaram a emissão TL em  $\beta$ -espodumênio e  $\beta$ -eucryptita ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) preparados pela técnica de sol-gel e irradiados até a saturação com raios-X. A  $\beta$ -eucryptita mostrou uma emissão TL em torno de 690nm em uma faixa de temperaturas indo desde 127°C até temperaturas maiores que 430°C. O  $\beta$ -espodumênio mostrou emissões em 480nm e em mais que 720nm, sendo a emissão em 480nm um pico



estreito com máximo em 287°C e a emissão em 720nm aparecendo como uma banda larga com uma faixa indo de 77 até 430°C. Segundo Broveto, a emissão em torno de 700nm que ambos,  $\beta$ -espodumênio e  $\beta$ -eucryptita, possuem é devido aos defeitos oriundos de trocas entre íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Já a emissão em 480nm em 280°C, que aparece somente no  $\beta$ -espodumênio, é devido aos diferentes posicionamentos do íon lítio nas estruturas. Na  $\beta$ -eucryptita ele está nos canais vazios dentro das espirais dos tetraedros de  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$  tendo grande mobilidade. Na estrutura do  $\beta$ -espodumênio o modo de ligação da rede de tetraedros de  $\text{SiO}_2$  é conservado enquanto alguns átomos de Si são trocados por átomos de Al. Os íons de  $\text{Li}^+$  são acomodados nos interstícios entre os anéis dos tetraedros  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$  mantendo o balanceamento de cargas e são, assim, impedidos de difusão através da rede. Desta forma, as vacâncias ou intersticiais de lítio, que podem originar armadilhas de elétrons e buracos, são armadilhas ativas no processo TL no  $\beta$ -espodumênio. Na  $\beta$ -eucryptita a grande mobilidade dos íons de lítio previne este comportamento.

Salis (1995) reportou experimentos de emissão TL de amostras naturais de  $\alpha$ -espodumênio incolor e verde claro. Ele encontrou para a amostra incolor uma emissão em 317°C e 615nm e para a amostra verde dois picos de emissão TL em 187°C e 307°C, ambos no mesmo comprimento de onda máximo da amostra incolor, 615nm. Os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e de  $\text{AlO}_4$  são ligados por íons de oxigênio que são partilhados, formando, assim, uma rede de anéis nas quais cátions intersticiais podem ser mantidos. Devido à equivalência estrutural dos tetraedros, defeitos da rede podem ser formados devido à troca de íons de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  de tetraedros pertencentes a células diferentes. Salis atribuiu a emissão TL em 615nm a esse tipo de troca, sugerindo que a emissão é devido a buracos armadilhados pela carga negativa dos tetraedros nos quais íons de  $\text{Al}^{3+}$  substituem íons de  $\text{Si}^{4+}$ .

No presente caso, tanto a amostra natural B (Fig.V.2.4) como a natural B recozida em 600°C por 1h (Fig. V.2.12) apresentam dois máximos em 480nm e 610nm, com o segundo em uma faixa que se estende de 520nm a 800nm, similar ao que foi obtido por Broveto (1993). A amostra artificial (Fig. V.2.23), também apresenta duas emissões, uma em torno de 410nm pouco intensa, estendendo-se em uma faixa que vai de 280 a 490nm e outra em torno de 610nm, bastante intensa, espectro esse bastante similar ao das amostras natural B e natural B recozida em 600°C por 1h, indicando que essas emissões dependem de armadilhas intrínsecas; as impurezas podem ter ações somente indiretas. A emissão das amostras naturais em 610nm tem um máximo em 280°C similarmente ao que foi obtido por Salis (1995). Essa emissão em

610nm, na amostra artificial, apresenta um deslocamento da temperatura máxima para 190°C e entre 350nm e 500nm a emissão máxima ocorre em torno de 160°C. Pode-se atribuir às vacâncias dos íons de lítio como responsáveis pela emissão em torno de 480nm. A emissão em 610nm, que é a responsável pela maior parte da emissão TL observada tanto na kunzita natural quanto no espodumênio sintético aqui estudados, é atribuída ao centro de recombinação devido à troca dos íons de  $\text{Si}^{4+}$  pelos íons de  $\text{Al}^{3+}$ , que armadilham um buraco.

#### V.6.4.2 - Curvas de emissão TL

Antonini (1987) obteve uma curva de emissão TL, para uma amostra de espodumênio natural de Minas Gerais, semelhante à da amostra natural B. Isotani et al. (1990) obtiveram a curva de emissão de uma amostra de kunzita irradiada com um pico em 200°C e outro em 400°C. A irradiação-gama da amostra natural B, bem como daquela que foi recozida em 600°C por 1h mostram, por outro lado, mais picos TL. O de 145°C aparece como ombro nas curvas de 500 e 2000Gy na amostra natural B recozida, Fig. V.2.8. O de 370°C é visível nas curvas de doses até cerca de 800Gy, mas para doses maiores fica escondido devido ao rápido crescimento do pico 345-350°C.

As Figs. V.2.5 e V.2.6 mostram um comportamento não esperado. Com o aumento da taxa de aquecimento há um deslocamento para temperaturas maiores na temperatura  $T_m$  do pico, o que era esperado. Mas, além disso, há uma diminuição da intensidade com o aumento da taxa de aquecimento. O esperado seria um aumento da intensidade, que é o previsto por todos os modelos de termoluminescência, como pode ser visto na figura 2.7 (c) de Chen e McKeever (1997) p. 32. Como a área sob as curvas TL diminui com o aumento da taxa de aquecimento, isto sugere a existência do efeito de "thermal quenching", citado no ítem II.4.7. Outros silicatos estudados pelo laboratório têm apresentado comportamento semelhante. Seria isso uma propriedade dos silicatos em geral? Essa é uma questão importante para futuros trabalhos.

O crescimento dos picos TL em função da dose tem sido objeto de estudos e debates por longo tempo, tendo dado origem a vários modelos. Não serão eles comentados aqui, mas vale dizer que, o que se aceita atualmente é o fato de durante a irradiação a concentração de centros TL crescer linearmente, enquanto que o comportamento da curva de crescimento da TL vs. dose é ditado pelas transições de carga durante o aquecimento para leitura TL. A Fig.

V.2.8 mostra a variação do comportamento do crescimento TL vs. dose de pico para pico. Não resta dúvida de que os picos em 215-220°C e 345-350°C crescem muito com a dose, e de modo supralinear, como é chamado. Na Fig. V.2.9 estão representadas as curvas de TL vs. dose de vários picos. A superposição dos picos torna difícil ler as suas alturas reais em doses abaixo de 50-100Gy. Por exemplo, o pico em 145°C, que aparece na Fig. V.2.9, possivelmente tem o comportamento correto representado, mas a altura deve ser bem menor para cada dose. Um estudo rigoroso deve ser feito reproduzindo, teoricamente, a curva do pico de 215-220°C e a subtração desta curva experimental deixando o pico 145°C isolado, cujo comportamento deve descrever o comportamento real. O mesmo se aplica ao pico de 345°C. Eventualmente esse cálculo será feito.

Blak e McKeever (1993) mostraram que o tratamento pré-irradiação em 900°C aumentou a sensibilidade TL da morganita, um berilo cor de rosa. Não foi dada explicação a esse efeito. Neste trabalho foram feitos recozimentos pré-irradiação entre 500 e 900°C, de 100 em 100°C. O resultado apresentado na Fig. V.2.7 revela o tratamento mágico em 900°C, no caso por 60 minutos. Foi pensado na mudança de fase de  $\alpha$  para  $\beta$  no espodumênio para explicar esse resultado, mas essa se dá entre 500 e 600°C. Por outro lado, acima de 900°C tem-se o espodumênio- $\gamma$ , sobre o qual pouquíssimo se sabe. Como entre 500 e 800°C a sensibilidade não se alterou, a mudança de fase não parece ser responsável pelo efeito acima.

Por outro lado, a Fig. V.2.24 revela que a amostra natural B recozida em 600°C apresenta curvas TL muito mais intensas que as da amostra natural B e da amostra natural B recozida em 900°C. Para tentar confirmar os resultados obtidos, as amostras tratadas em 600°C por 1h e 900°C por 30 min foram tomadas separadamente e irradiadas com doses de 200Gy e 500Gy. O resultado obtido, Figs. V.6.1 e V.6.2, foi diferente realizando leituras no aparelho Daybreak e na leitora montada no LACIFID. O pico em torno de 220°C é maior para o tratamento térmico em 900°C por 30 min do que em 600°C por 1h no resultado obtido na leitora montada no LACIFID, já na leitora Daybreak, as intensidades parecem ser praticamente as mesmas. Pequenas diferenças entre os aparelhos podem ser as responsáveis pelos resultados discordantes. A contagem de fótons é o método utilizado na leitora Daybreak para a luz que sai da fotomultiplicadora. Já na leitora montada no LACIFID os sinais são transformados eletronicamente. Com isso, parece prevalecer o resultado da Fig. V.6.2, ou seja, o tratamento em 900°C provoca maior sensibilização na amostra de kunzita. Serão necessários outros experimentos para uma conclusão definitiva.

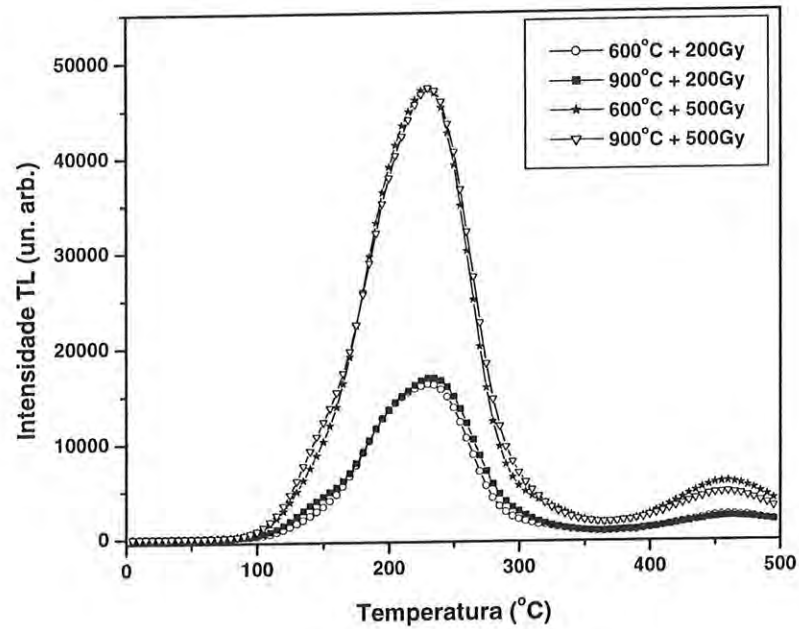


Fig. V.6.1 - Leitura obtida no aparelho Daybreak da amostra tratada em 600°C por 1h e da tratada em 900°C por 30 min com doses adicionais de 200 e 500Gy.

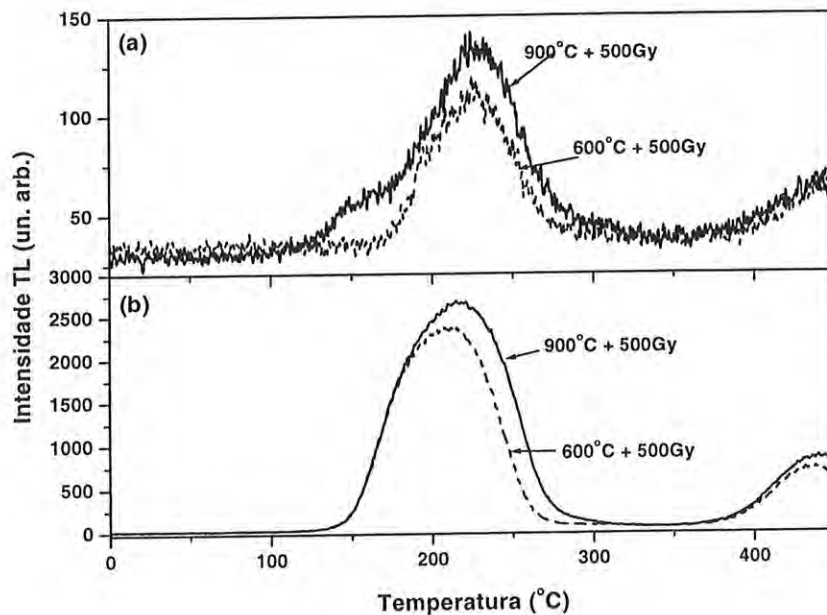


Fig. V.6.2 - Leitura obtida no aparelho leitor TL montado no LACIFID. Curva de emissão TL da amostras tratadas com 600°C por 1h e 900°C por 30 minutos com dose adicional de: (a) 200 e (b) 500Gy. Taxa de aquecimento 4°C/s.



Os tratamentos térmicos isócronos, cujos resultados estão nas Figs. V.2.10 e V.2.11 indicam como a intensidade TL decresce na vizinhança dos picos. Esses resultados serão depois relacionados aos de AO e de EPR. O comportamento obtido no estudo do decaimento isócrono dos picos TL de 345, 370 e 460°C na amostra pré-recozida em 600°C por 1h, Fig. V.2.11, não é comum de ser observado. As intensidades dos picos decrescem na faixa de temperaturas entre 80 e 125°C, a partir daí crescem muito até cerca de 175°C e depois decrescem novamente até cerca de 225°C, para baixo do valor em 80°C, e finalmente entre 250 e 450°C apresentam decaimento definitivo. Não foi encontrada explicação porque do decréscimo dos picos entre 80 e 125°C e na região de 220°C. Do mesmo modo o crescimento anormal desses picos em torno de 175°C é difícil de ser explicado. Esse comportamento pode estar ligado à transferência de cargas de outras armadilhas, que são liberadas com aquecimento e recapturadas pelos defeitos responsáveis por esses picos TL.

#### V.6.4.3 - Efeitos da luz UV

Observe que a luz da lâmpada de Hg tem um espectro com muitas linhas fortes de 240 a 600nm, cujos fótons têm energia inferior a 3,5eV, insuficiente para promover elétrons da BV à BC e induzir centros de cor, de EPR e de TL. Por outro lado, na seção I.8.1 foi mencionado que em cristais de haletos alcalinos foi mostrado que há absorção simultânea de dois fótons, o que proporciona ao elétron que os capturou, transitar da BV à BC. Na experiência presente, cujo resultado aparece nas Figs. V.2.13 e V.2.14, tem-se curvas de emissão da kunzita irradiada com luz de uma lâmpada de fluorescência e com uma lâmpada de Hg, respectivamente. Jorge S. Arenas Ayala, do LACIFID, mostrou que a luz da lâmpada de Hg filtrada com uma lente "flint" que absorve a luz UV, porém transmite a luz visível, não promove elétrons da BV à BC na morganita por mais longamente que a irradie (comunicação particular). Comparando o resultado mostrado nas Figs. V.2.13 e V.2.14 com o da Fig. V.2.8 nota-se uma diferença grande, pois enquanto a radiação gama produz pico muito proeminente em 220°C e pouco acentuado em 350-370°C, a luz UV produz picos proeminentes em 350 e 450°C e extremamente fraco em 200-220°C. Isso pode ser mais bem visto na Fig. V.2.17, com a comparação das curvas de emissão TL obtidas das amostras irradiadas com radiação UV e beta (que tem efeito similar ao da radiação gama sobre a amostra). Não há ainda explicação porque a termoluminescência induzida por UV é diferente da de raios gama e de beta. Nem o modelo de bandas de energia com as armadilhas na banda proibida, nem a fototransferência



explicam a preferência de alguns picos TL por este ou aquele tipo de radiação de excitação. Lembre-se que as irradiações X, gama, beta ou UV promovem elétrons da banda de valência à banda de condução, daí os elétrons procuram armadilhas. Por que os elétrons promovidos por radiação energética para a BC são capturados mais por certas armadilhas e, os elétrons promovidos pela luz UV preferem outras armadilhas, é ainda um mistério.

Ainda nas Figs. V.2.13 e V.2.14 vê-se que de 4h à 22h de incidência o pico 450°C cresce e a partir de algum tempo após 22h ele decresce, reduzindo sua intensidade drasticamente com a irradiação. Uma interpretação possível é o conhecido processo de TL fototransferida (TLFT) mais o fotoesvaziamento. Por TLFT, alguns elétrons do pico de 450°C, na medida que este cresce, são transferidos para os centros mais rasos e por fotoesvaziamento por irradiação prolongada os picos 350 e 450°C são esvaziados.

A Fig. V.2.15 mostra um resultado ainda mais diferente do efeito dos raios UV comparado com o de raios gama. Os fótons de luz VUV do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron de Campinas (que possuem energias superiores a 12eV) induzem termoluminescência com picos visíveis em torno de 200°C e 300°C. A irradiação com fótons VUV do LNLS com energias 22, 32, 42 e 52 eV por 1 hora, Fig. V.2.16, produziu um resultado também diferente. A dificuldade operacional no uso de raios VUV de síncrotron, comparada com a irradiação gama, não permite obtenção de um número desejável de dados para qualquer explicação razoável de seus efeitos. Nesse estágio do estudo só se pode afirmar que os fótons de energia extremamente baixa (comparado com a dos fótons de raios-X ou gama) produzem uma termoluminescência diferente num mesmo cristal, no sentido de os centros TL criados serem diferentes. É necessário efetuar experiências adicionais que possam mostrar onde e porque os fótons da região de UV e VUV atuam diferentemente dos fótons de raios-X, gama e beta, no que se refere a termoluminescência.

#### V.6.4.4 - Policristal sintético

Do policristal de espodumênio sintético, produzido no laboratório, as Figs. V.2.18, V.2.19, V.2.20 e V.2.21 apresentam, respectivamente, as curvas de emissão da amostra artificial sem irradiação gama, irradiada com raios gama de 500Gy e 5000Gy, as da amostra irradiada com 500Gy e tratada termicamente em 116°C e 192°C antes da leitura TL e da amostra irradiada com raios gama de 5000Gy e recozida em 170, 250 e 350°C antes da leitura TL. Um pico TL muito intenso é observado em 180°C, além dos picos em 115, 245, 345 e

450°C, todos de baixa intensidade. São praticamente os mesmos picos TL observados no cristal natural, exceto pelo de 180°C. Ademais, esse pico cresce muito com a dose, indicando que a radiação cria defeitos intrínsecos, populando-os em seguida. Esse pico tem um crescimento com a dose muito maior do que o pico de 220°C na kunzita natural, como é mostrado nas Figs. V.2.24. Uma hipótese para explicar essa diferença é que os elétrons na BC sejam parcialmente capturados por armadilhas devido a alguma impureza na amostra natural, diminuindo, assim, a emissão TL devido aos defeitos intrínsecos. O pico TL em 340-350°C também cresce com a dose de radiação, mas muito menos do que o de 180°C. O pico TL em 180°C é tão largo que parece estender-se até a região de 350°C, fazendo com que o pico em 350°C pareça mais alto do que seria na realidade.

Assim, o pico TL em 180°C que, na amostra natural aparece deslocado para 220-230°C, possivelmente devido à influência de alguma(s) da(s) impureza(s) presente(s), é devido a defeitos intrínsecos, isto é, a emissão TL só depende da estrutura do cristal e a(s) impureza(s) provoca(m) pequeno deslocamento na posição do pico. O efeito da radiação observado no pico TL em 450°C na amostra natural, Fig. V.2.2, é incomparavelmente maior do que o encontrado na amostra artificial (v. Fig. V.2.24), o que significa que os defeitos intrínsecos não têm papel na emissão TL em temperaturas maiores que 350°C, caso contrário, os picos TL nessa região deveriam ser intensos na amostra artificial.

A Fig. V.2.22 mostra que a luz UV de lâmpada de Hg induz, na amostra artificial, picos TL em 220°C e na região de 400°C a 470°C. Nessa figura, o pico de 350°C aparece pouco intenso. Medidas adicionais são necessárias.

De qualquer modo, é importante o fato de que praticamente todos os picos TL observados na kunzita natural são também induzidos no policristal sintético (com quantidade bem inferior de impurezas). Uma conclusão disso é que os defeitos intrínsecos têm um papel muito importante na indução de termoluminescência e que a participação das impurezas na indução de TL diretamente com luz UV é mínima nesse caso.

O espectro de emissão da luz TL indica o número de centros de recombinação responsáveis pela captura de elétrons liberados à banda de condução por aquecimento. A Fig. V.2.12 mostra que uma grande parte dos elétrons se recombina com um centro, emitindo luz TL de comprimento de onda centrado em torno de 600nm. Essa banda de emissão é larga, com largura à meia altura de cerca de 100nm. Há uma fraca emissão entre 300 e 500nm. Na amostra sintética, Fig. V.2.23, praticamente o mesmo resultado se observa. A banda fraca está

centrada em torno de 480nm, mas se estende de 300 a 500nm como na kunzita natural. Isso mostra que o centro de recombinação é, também, intrínseco.

## V.6.5 - Absorção Óptica

### V.6.5.1 – Aspectos gerais

Isotani e seus colaboradores (v. as várias referências listadas) efetuaram medidas e estudos extensivos de absorção óptica em espodumênio incolor, lilás (kunzita) e esverdeado (hiddenita). Em particular, a cor verde foi atribuída à banda de absorção em 640nm e a lilás à de 540nm na kunzita. Ito (1980), além da absorção óptica, fez medidas de EPR em kunzita em pó, bem como, em cristal com campo  $\vec{H}$  formando ângulo de  $25^\circ$  com o eixo-c, e que corresponde à orientação em que  $\vec{H}$  é paralelo ao eixo-z do  $Mn^{2+}$  [Holuj (1967)]. Esses autores têm observado, em amostras de kunzita, bandas de absorção em  $18600\text{ cm}^{-1}$  (530nm) e limiar da banda no ultravioleta em  $29000\text{ cm}^{-1}$  (345nm). Observaram, também, que uma irradiação intensa faz crescer uma banda em  $15600\text{ cm}^{-1}$  (640nm), que cobre a de  $18600\text{ cm}^{-1}$  tornando a kunzita de cor verde. O aquecimento entre  $120^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  faz a cor verde desaparecer, restaurando o lilás. O tratamento térmico acima de  $300^\circ\text{C}$  torna o cristal incolor, mas a cor lilás é recuperada por irradiação seguida de aquecimento entre  $120^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ . Citam ainda, bandas muito fracas na região de azul/ UV em 440nm, 434nm, 400nm e 386nm. Ambas as bandas 540 e 640nm são atribuídas a íons de  $Mn^{3+}$  em dois sítios diferentes, que surgiriam devido à redução de  $Mn^{4+}$  em  $Mn^{3+}$ . Ito (1980) associou as transições eletrônicas do  $Mn^{3+}$   $d_{x^2-y^2} - d_{z^2}$  à banda em 950nm e  $d_{yx} - d_{z^2}$  à banda 640nm em um centro de inversão. Fujji e Isotani (1988) comparando amostras incolor e lilás com diferentes razões de  $[Fe]/[Mn]$ , indicaram que a banda em 540nm seria devido ao íon  $Mn^{3+}$  e, ainda, que estaria associada à banda em 345nm. A maior concentração de ferro inibiria o aparecimento desta banda.

No presente trabalho, as medidas de absorção óptica concentram-se na região do visível e, em alguns casos, na região de infravermelho. Além das bandas em 530nm e 640nm, foram observadas bandas em 310nm ( $32260\text{cm}^{-1}$ ), 360nm ( $22780\text{cm}^{-1}$ ) e 470nm ( $21300\text{ cm}^{-1}$ ) e várias estreitas na vizinhança de 2700nm, Figs.V.3.1 e V.3.9. Devido à banda intensa em 640nm, após a irradiação, e a forte absorção UV, a banda fraca em 530nm só é visível em

amostra natural fracamente irradiada. A Fig. V.3.2 mostra os espectros de absorção da kunzita natural e irradiada até 5kGy, num intervalo de 400 a 800nm, com as bandas em 470nm e 630-640nm crescendo com a dose de radiação. O efeito da dose de radiação sobre a banda em 530nm sofre interferência das duas bandas vizinhas e não é visível, a não ser que das curvas experimentais fossem subtraídas as curvas de absorção da luz UV e das bandas de 470nm e 640nm.

#### V.6.5.2 - Banda em 630-640nm

Segundo Isotani et al. (1991) a banda de absorção em 630-640nm cresce com a irradiação, saturando-se na região de 6 a 7kGy. Ela estende-se de 550nm a 770nm dando a cor verde [v. Fig. 2 de Ito e Isotani (1991)]. Essa banda decai com o aquecimento na região de 170 a 225°C. Ainda segundo Isotani, o sinal EPR de  $g = 2,0$  cresce linearmente com a dose de radiação, pelo menos até 7kGy, porém não decai com aquecimento entre 170 e 225°C e, não há outro centro EPR que tenha o comportamento da banda em 630-640nm. Portanto, pode-se dizer que esse centro de cor não é paramagnético. Rudra e Fowler (1987) mostraram que, no  $\text{SiO}_2$ , a irradiação produz vacância neutra de O com uma relaxação significativa dos átomos vizinhos de Si, formando uma ligação forte Si – Si, com uma separação de 0,25nm. Essa configuração pode capturar uma carga negativa formando o centro  $E_1'$ . Akselrod et al. (1993) produziram  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  de alta sensibilidade TL, e foi mostrado que isto se deve à condição de crescimento que favorece uma concentração grande de centros de vacância de O. Os centros F (vacância de oxigênio que capturou dois elétrons) e  $F^+(E_1')$ , que têm lugar, servem de centros de recombinação. Em suma, a banda em 630nm é o centro F do espodumênio.

A figura V.6.3 mostra os comportamentos das intensidades da banda de AO em 630nm e do pico TL em 220°C em função da temperatura na amostra natural.



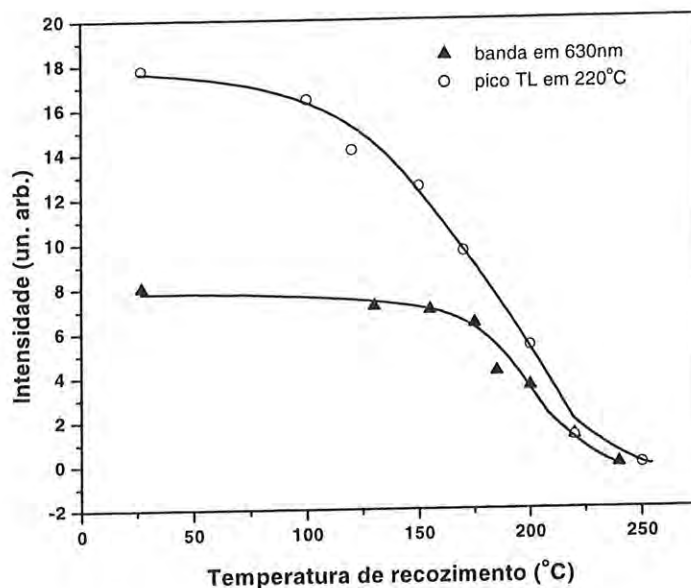


Figura V.6.3 - Comportamentos das intensidades da banda de AO em 630nm e do pico TL em 220°C em função da temperatura de tratamento térmico isócrono na amostra natural B.

O comportamento dessa banda e desse pico na amostra natural em função da dose de radiação gama é mostrado na figura V.6.4.

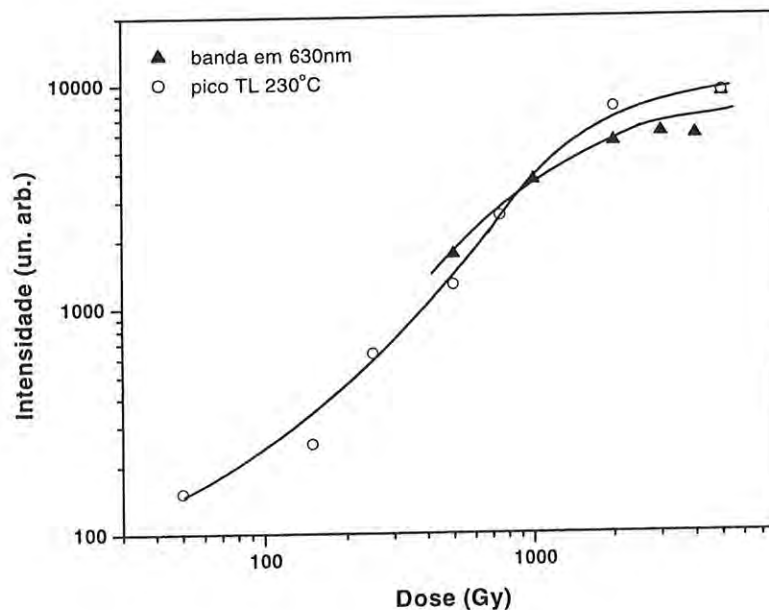
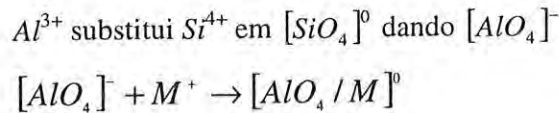


Figura V.6.4 – Comportamentos da banda de AO em 630nm e do pico TL em 220°C, na amostra natural B, em função da dose de radiação.

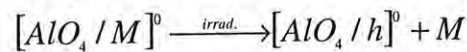


Ambas as figuras mostram comportamentos similares da banda em 630nm e do pico TL em 220°C, podendo, por isso, afirmar que se trata de um mesmo centro.

Por outro lado, sabe-se que o íon de  $Al^{3+}$  tem certa tendência de substituir o íon de  $Si^{4+}$  no tetraedro  $SiO_4$ . O desequilíbrio de carga é neutralizado por um íon alcalino  $M^+$  intersticial vizinho que, no caso pode ser  $Na^+$  ou  $K^+$ , encontrados na amostra B em estudo com concentrações respectivas de 1039 ppm e 415 ppm. A formação desse defeito de alumínio pode ser descrita assim:



A irradiação remove o átomo alcalino deixando buraco  $h$ :



O defeito  $[AlO_4 / h]$  é chamado de centro de alumínio. A Fig. V.6.5 representa esquematicamente o centro  $[AlO_4 / M]$  e o centro  $[AlO_4 / h]$ .

Lembrando ainda, que no espectro TL, a troca de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  na estrutura do espodumênio é considerada responsável pela maior parte da emissão do pico em torno de 220°C. Assim, para a emissão da luz TL em torno do pico 220°C propõe-se o seguinte mecanismo:

- 1) Durante a irradiação formam-se os centros F e os centros de alumínio.
- 2) Durante o aquecimento entre 170 e 220°C para a leitura TL:
  - 2.a) Centro  $F \xrightarrow{\text{calor}} \text{Vacância de } O + 2e^- \text{ (ou } E_1' + e^-)$
  - 2.b)  $[AlO_4 / h] + e^- \xrightarrow{\text{calor}} [AlO_4]^- + h\nu_{TL}$

onde  $\nu_{TL}$  é a frequência de luz TL emitida que dá origem ao pico TL em 220°C.

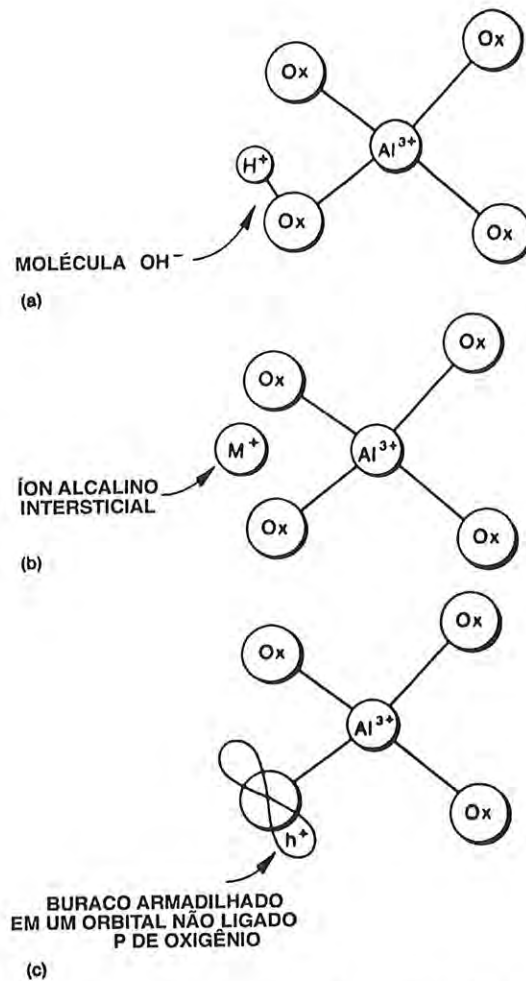


Figura V.6.5 – Representação esquemática de (a) centro  $Al-OH$ ; (b)  $[AlO_4 / M^+]$  e (c)  $[AlO_4 / h]$ , [retirado de Halliburton et al. (1981)].

### V.6.5.3 - Bandas em 310, 360 e 470nm

Como pode ser visto na Fig. V.3.8, a banda em 470nm decai completamente em torno de 250°C, o mesmo acontece com as bandas 310 e 360nm, vistas na Fig. V.3.12. As três bandas mostram, ainda, um comportamento similar com a dose de radiação, como é mostrado na Fig. V.3.10. A Fig. V.3.3 mostra que as bandas em 470nm e em 630nm têm crescimento similar em função da dose de radiação. A Fig. V.6.6 mostra o comportamento da banda em 470nm e do pico TL de 220°C, com a temperatura de recozimento. Tudo isso leva a supor que essas bandas de absorção, 310nm, 360nm, 470nm e 630nm, pertencem a um mesmo centro, o que difere do que proposto por Fujii e Isotani (1988) (que banda de UV estaria associada à banda 540nm).

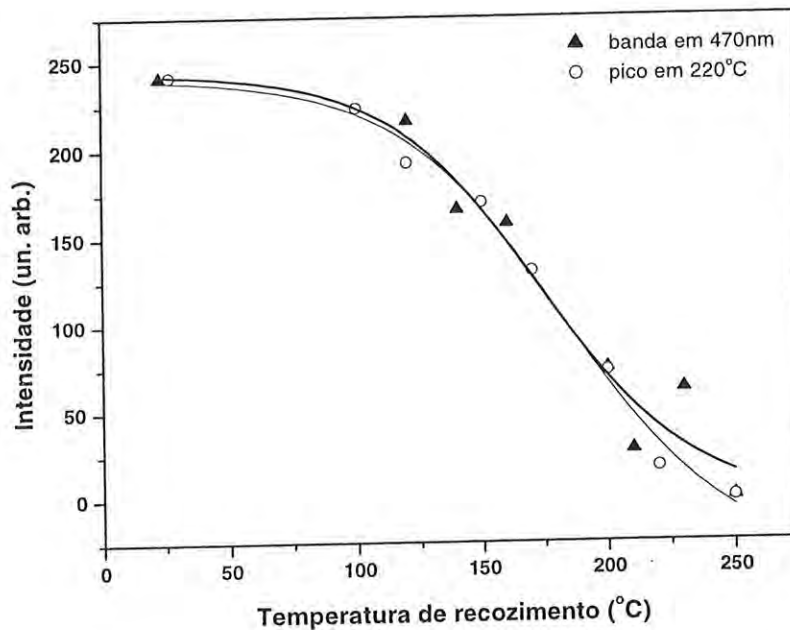


Figura V.6.6 – Comportamento da banda em 470nm e do pico TL em 220°C em função da temperatura de recozimento na amostra natural B.

#### V.6.5.4 - Banda em 530nm

A banda de absorção óptica em 530nm é a que está relacionada à cor característica da kunzita, cor esta que se deve aos íons de  $Mn^{3+}$ . Como Isotani et al. (1991) havia observado, a cor lilás desaparece com o aquecimento entre 300 e 400°C e pode ser recuperada com a irradiação mais aquecimento entre 100 e 200°C. No presente trabalho observou-se que a banda em 530nm cresce entre 200 e 300°C, decaindo além dessa temperatura e desaparecendo quase completamente em 400°C. A Fig. V.2.12 mostra o decaimento isócrona dos picos TL em 345, 370 e 460°C, dos quais o de 345°C (ou 350°C) é o mais proeminente. A banda em 530nm pode estar relacionada ao pico TL em 345°C e/ou em 370°C. Como a banda em 530nm não cresce muito com a irradiação e o mesmo acontece com o pico TL em 370°C, assim, é possível existir uma relação entre os dois. A Fig. V.6.7 mostra o comportamento da banda em 530nm e dos picos TL em 345, 370 e 460°C em função da temperatura de recozimento.

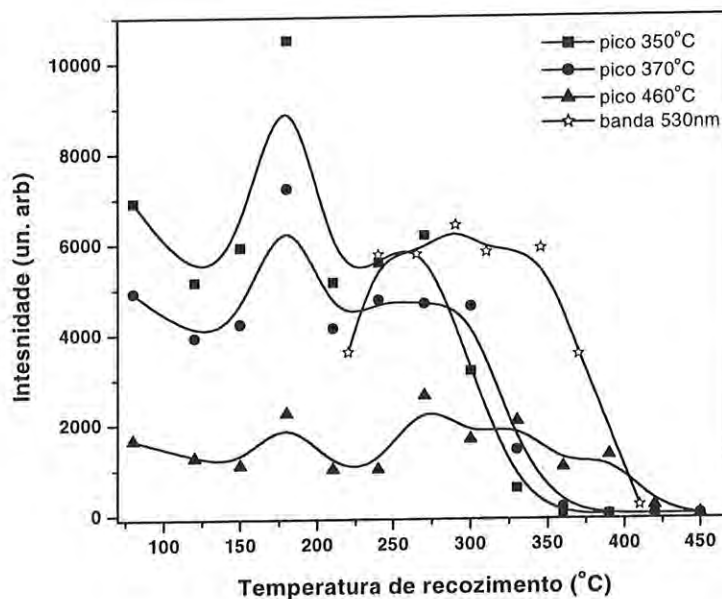
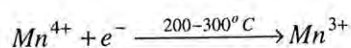
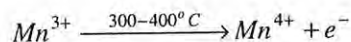


Figura V.6.7 – Comportamento da banda em 530nm e dos picos TL em 345, 370 e 460°C em função da temperatura de recozimento na amostra B natural irradiada com 5kGy.

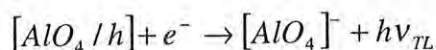
Poder-se-ia propor a existência de  $Mn^{4+}$  na amostra B natural (que pode ser comprovado com os resultados de EPR). O recozimento entre 200 e 300°C provoca um aumento na banda em 530nm, portanto a quantidade de  $Mn^{3+}$  na amostra deve aumentar. Assim, parte dos elétrons que são liberados do centro F seria capturada pelos íons de  $Mn^{4+}$  presentes na amostra:



aumentando a concentração de  $Mn^{3+}$ . Porém, acima de 300°C o aquecimento faria liberar elétrons de  $Mn^{3+}$ :



Os elétrons assim liberados poderiam recombinar-se com o restante dos centros de alumínio que não participaram da reação com os centros F, e emitiriam a luz TL do pico 370°C (ou 350°C).



onde  $\nu_{TL}$  é a frequência de luz TL emitida que dá origem ao pico TL em 370°C (ou 350°C).

## V.6.6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica

### V.6.6.1 – Os espectros observados

No presente trabalho foram usadas amostras em pó para as medidas de EPR, isto é, sem correlação entre a direção do campo magnético estático e o eixo-c do cristal.

Como as amostras são naturais, muitas impurezas são nelas encontradas, além do mais, é possível que essas impurezas não estejam distribuídas homogeneamente dentro de uma mesma peça do cristal. As principais impurezas encontradas nas amostras A e B são Fe, Mn e Ti. Como pode ser visto na tabela V.1.1 a quantidade de Fe é a mesma nas duas amostras naturais e a de Mn, na amostra A, é 1,4 vez a que aparece na amostra B. A amostra B, por sua vez, apresenta uma pequena quantidade de Ti em relação à amostra A.

As Figs. V.4.1 e V.4.2 mostram os espectros das amostras naturais A e B. Ambos são bastante complexos, mostrando algumas características distintas: algumas linhas devido aos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  são mais fortes na amostra B do que na amostra A (v. Fig. V.4.1), e algumas linhas devido aos íons de  $\text{Mn}^{2+}$  são mais destacadas na amostra A do que na amostra B (v. Fig. V.4.2).

Dr. Gundu Rao do Bhabha Atomic Research Center, Índia, obteve os espectros mostrados nas Figs. V.4.3 e V.4.4 com amostra A (a mesma aqui estudada) pulverizada. Sua interpretação é que o espectro tomado na região de ressonância do elétron livre ( $g=2,0023$ ), que aparece na Fig. V.4.3 (a), é devido ao grande número de linhas das interações fina e hiperfina dos íons de  $\text{Mn}^{2+}$ . O valor  $g$  por ele encontrado é de 1,9905 com  $A = -77 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . O segundo espectro obtido pela técnica de ST-EPR, Fig. V.4.3 (b), que aparece superposto às linhas do  $\text{Mn}^{2+}$  é atribuído ao  $\text{Fe}^{3+}$  e possui uma largura de linha de 700 Gauss e  $g=1,96$ .

Na Fig.V.4.4 é mostrado o espectro obtido pelo Dr. Rao, na mesma região de  $g = 2,0023$ , mas em uma faixa menor. O comportamento do centro mostra que ele é proveniente de um defeito distinto. Ele é caracterizado por uma única e larga linha EPR, e tem valor  $g=1,997$  e 13 Gauss de largura de linha. O seu comportamento com o recozimento térmico (Fig. V.4.5) mostra que ele se torna instável a partir de  $350^\circ\text{C}$ , decaindo a partir dessa temperatura. O decaimento continua até um pouco mais de  $470^\circ\text{C}$  desaparecendo por completo. Isso não pôde ser reproduzido aqui. Mas levando-se em conta esses resultados, o pico TL de alta temperatura em torno de  $450^\circ\text{C}$  pode estar relacionado a esse centro



observado por EPR, o qual apresenta as características do centro  $E_1'$ , isto é, pequena variação do valor  $g$  e grande largura de linha, além de não exibir linhas de estrutura hiperfina resolvidas. Com isso, o centro responsável pelo pico TL em torno de  $450^\circ\text{C}$  é atribuído ao centro  $E_1'$ .

Os centros que aparecem nas amostras A e B exibem espectros típicos das impurezas Fe e Mn. É por isso importante saber os diferentes estados de valência e configurações eletrônicas do manganês e do ferro, e em que condições seus espectros EPR são observáveis.

#### V.6.6.2 – Configurações eletrônicas do manganês e do ferro e seus espectros EPR

A configuração  $d^5$  tem um estado fundamental  $^6S$  no íon livre e não há interação spin-órbita de primeira ordem; o valor  $g$  esperado está perto daquele para o elétron livre 2,0023. Porém, valores de  $g$  muito maiores que 2 ocorrem freqüentemente, em particular um valor de  $g$  isotrópico em 4,28. Estes  $g$  invariavelmente surgem quando certos elementos de simetria estão presentes. A teoria destes valores de  $g$  grandes é usualmente baseada na Hamiltoniana de spin:

$$\mathcal{H} = \beta H \cdot g \cdot S + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

onde  $D$  é o parâmetro relacionado ao espalhamento pelo campo axial e  $E$  é o parâmetro relacionado ao espalhamento pelo campo romboédrico.

A situação de interesse aqui é quando  $D$  (parâmetro que reflete a distorção do poliedro de coordenação ao longo de um dos eixos de simetria) ou  $E$  (parâmetro que descreve uma distorção adicional normalmente para o formador dos eixos de simetria) são grandes comparados a  $g\beta H$ . Para os dois caso limites  $D \neq 0, E = 0$  e  $D = 0, E \neq 0$  os níveis de energia no campo magnético zero são três dubletos de Kramer como mostrados na Fig. V.6.8. No primeiro caso o dubleto mais baixo tem os valores efetivos de  $g$  em  $g_{\parallel} = 2$  e  $g_{\perp} = 6$ . No segundo caso, o dubleto do meio tem um valor  $g$  isotrópico de 4,29 [Loveridge e Parke (1971)]. Este último é de particular interesse, pois uma ressonância isotrópica muito próxima do valor teórico foi observada tanto nas amostras naturais, quanto na amostra artificial. Transições que surgem devido aos outros dois dubletos de Kramer produzem um “background” largo com valor efetivo de  $g$  variando de 1 a 10 [Loveridge e Parke (1971)].

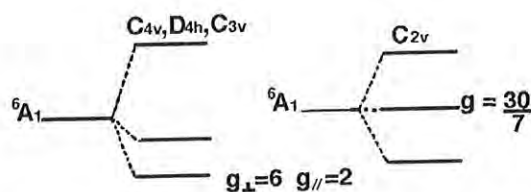


Figura V.6.8 –Dubletos de Kramer correspondentes a  $D \neq 0, E = 0$  e  $D = 0, E \neq 0$  [Loveridge e Parke (1971)].

A configuração eletrônica  $3d^5$ , correspondente à camada d meio cheia, é bastante estável, sendo os íons mais estáveis, tais como  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , pertencentes a ela. Na Fig. V.6.9, abaixo, é mostrado o esquema dos níveis de energia em  $Fe^{3+}/Mn^{2+}$  com as transições possíveis.

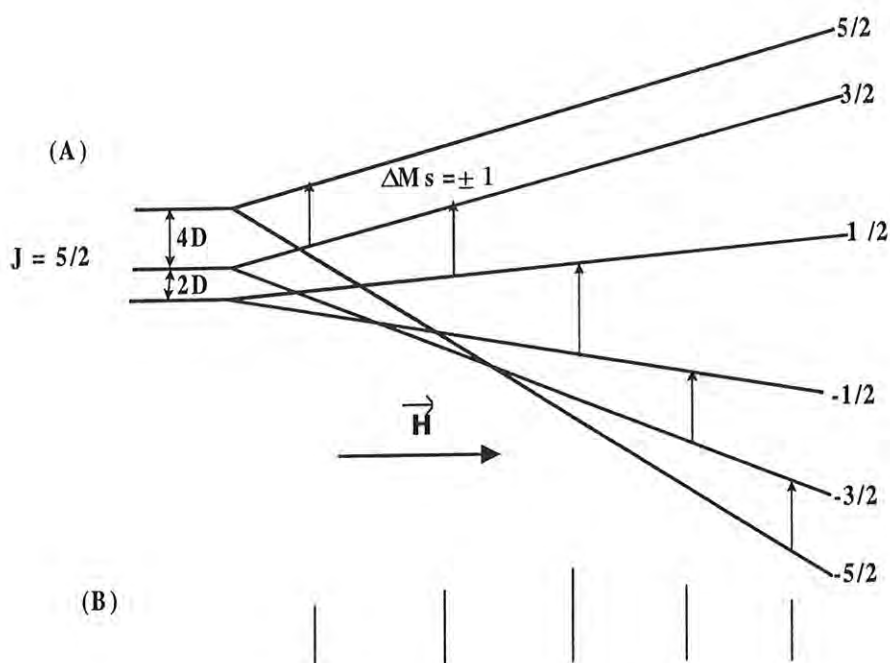


Figura V.6.9 - Esquema dos níveis de energia em  $Fe^{3+}/Mn^{2+}$  (A) com as transições possíveis observadas como em (B).

A configuração eletrônica do Fe é:  $[Ar] 3d^6 4s^2$ .

O  $Fe^{2+}$ , com configuração  $3d^6$ , tem sinais EPR observáveis apenas em temperaturas abaixo de 20K. Quando possui baixo-spin ele é diamagnético e com alto-spin é paramagnético.

O  $Fe^{4+}$ , com configuração  $3d^4$ , tem os sinais EPR observáveis somente em temperaturas abaixo de 20K.

O  $\text{Fe}^{3+}$ , com configuração  $3d^5$ , é isoeletrônico do  $\text{Mn}^{2+}$ . Ele tem 5 elétrons desemparelhados, o que dá um momento angular de spin total de  $5/2$ , resultando em 5 linhas de transição da estrutura fina. Portanto, o  $\text{Fe}^{3+}$  tem 5 linhas no espectro EPR, sendo altamente sensível à força e simetria do campo cristalino. Em um monocristal a posição das linhas muda com o ângulo que o campo magnético faz com o eixo de simetria. No caso de pó, somente as linhas correspondentes a zero e 90 graus irão aparecer. As linhas a zero graus, chamadas linhas paralelas são menos intensas, tendo um formato típico de "bell-like". As linhas a 90 graus têm a forma da derivada. Rappaz et. al (1980) obteve o espectro do  $\text{Gd}^{3+}$  em cristais em pó e em monocristais. As formas das linhas obtidas por ele são diferentes para as componentes paralelas e perpendiculares.

Assim, o  $\text{Fe}^{3+}$  que pode ser aparecer em EPR em:

- (i) Sítios com alta distorção local.
- (ii) Separação de campo zero  $\cong hv$  em que uma única linha aparece em campo zero (ou em um campo próximo de zero).
- (iii) Separação de campo zero  $< hv$ , em que 5 linhas da estrutura fina como Fe em  $[\text{FeO}_6]^{9-}$  [Bazan et al. (2000)].

A configuração eletrônica do Mn é:  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ . Seu spin nuclear é  $I=5/2$ , por isso seu espectro EPR tem 6 linhas características resultantes da estrutura hiperfina.

O estado de valência usual do manganês em minerais é  $\text{Mn}^{2+}$ . Nos campos cristalinos o estado de alto-spin é comum, isto é, a configuração  $t_{2g}^3 e_g^2$  com um elétron desemparelhado em cada um dos orbitais. O estado de baixo-spin não foi observado em  $\text{Mn}^{2+}$ . Devido às suas linhas intensas, o  $\text{Mn}^{2+}$  freqüentemente encobre as linhas EPR de outros centros. Ele é observável facilmente por EPR sobre uma vasta faixa de temperaturas.

O  $\text{Mn}^{3+}$ , com configuração  $3d^4$  e estado fundamental  ${}^5D$ , é observável por EPR somente em baixíssimas temperaturas (abaixo de 77K).

O  $\text{Mn}^{4+}$ , com a configuração  $3d^3$  e estado fundamental  ${}^4A_{1g}$  em campo cristalino octaédrico, é observável em temperatura ambiente. O  $\text{Mn}^{4+}$  foi observado em kunzita, com  $\text{Mn}^{3+}$ , irradiada [Platonov, A. N. (1976)]. Na configuração eletrônica  $d^3$ :  $t_{2g}^3$  os elétrons estão em órbitas ligadas; na configuração  $d^5$ :  $t_{2g}^3 e_g^2$  os elétrons pertencem a órbitas não ligadas. Com

isso a constante de acoplamento hiperfina do  $Mn^{2+}$  é maior que a do  $Mn^{4+}$  (cerca de 8–10% de diferença).  $g_{Mn^{2+}} \cong 2,0$  e  $g_{Mn^{4+}} < 2,0$  (tipicamente 1.98 – 1.99).

O  $Mn^{5+}$  foi observado em apatita azul escura na forma de  $MnO_4^{3-}$  [Marfunin (1979a)].

Com essas informações pode-se, então, concluir algumas características dos espectros das amostras naturais A e B.

### V.6.6.3 -Comparação entre os espectros EPR das amostras A e B

A linha marcada com 'X' na Fig.V.4.1 pertence ao  $Fe^{3+}$  em sítios de mais baixa simetria comparados ao grupo de linhas proeminentes. Há somente uma linha, pois, quando o espalhamento do campo cristalino é muito grande somente os dubletos de spin mais baixos são acessíveis para a ressonância. Seu spin efetivo é  $1/2$ , daí, há somente uma transição. Como pode ser visto na Fig. V.4.1 em ambas as amostras naturais A e B aparece essa linha próxima a 200 Gauss.

$$\left[ g \cong \frac{3400 \times 2}{200} = 34 \right]$$

$g = 34$  é absurdamente grande para qualquer dubleto de Kramer de  $Fe^{3+}$ . É o caso de  $Fe^{3+}$  em um sítio altamente distorcido. Essa linha 'X' é mais intensa na amostra B que na amostra A.

As linhas do espectro de  $Fe^{3+}$  também podem ser vistas em ambas as amostras, porém em menor intensidade na amostra A. Na amostra B o espectro de  $Fe^{3+}$  chama bastante atenção, com 5 linhas de estrutura características de transição. O  $Fe^{3+}$  está provavelmente em um sítio octaédrico, pois seus valores estão próximos dos encontrados para o  $Fe^{3+}$  em  $BaTiO_3$ . [Sastry et. al (2001)].

O espectro de  $Mn^{2+}$ , com as linhas assinaladas com  $a_i$ , com  $i=1, \dots, 6$ , pode ser visto nas amostras naturais A e B, Figs. V.4.2, V.4.7, V.4.9, V.4.11 e V.4.13, sendo ele bem destacado na amostra A.

No caso do  $Mn^{4+}$  há três elétrons desemparelhados no orbital 3d. Todos os três estão em orbitais ligados. Então, a força de ligamento é grande e os d-elétrons mais fixos que os vizinhos. Por outro lado, o  $Mn^{2+}$  tem cinco d-elétrons com 2 deles em orbitais não-ligados, assim, eles contribuem para a força repulsiva e, a força de ligação é menor comparada à força de ligação do  $Mn^{4+}$ . Conseqüentemente, os elétrons são mais fixos no metal, resultando em uma maior constante de acoplamento hiperfina. As seis linhas que aparecem entre o sinal de



$Mn^{2+}$  nas Figs. V.4.7 V.4.9, V.4.11 e V.4.13, assinaladas com  $b_i$ , com  $i=1, \dots, 6$ , são atribuídas ao  $Mn^{4+}$ . O espectro de  $Mn^{4+}$  pode ser identificado com valor de  $g = 1,978$ , e a separação das suas linhas devido à interação hiperfina é cerca de 10% a 15% menor comparada a do espectro do  $Mn^{2+}$ , que está predominantemente presente. Deveriam aparecer dois outros grupos devido ao  $Mn^{4+}$ , mas, provavelmente estão encobertos pelos espectros mais intensos. A interpretação do espectro de  $Mn^{4+}$  é uma conjectura baseada nos dados da interação hiperfina.

Com base nestas interpretações, os espectros podem analisados em relação à dose de radiação e aos tratamentos térmicos.

#### V.6.6.4 - Recozimentos em 600°C e em 900°C

A linha 'X' tem um pequeno aumento em ambas as amostras com o recozimento em 600°C; cerca de 20% na amostra A (Fig. V.4.8) e 5% na amostra B (Fig. V.4.12).

Nas mesmas figuras, pode ser visto que o espectro de  $Fe^{3+}$  tem uma pequena diminuição com o tratamento térmico.

Com o recozimento o espectro de  $Mn^{2+}$  fica cerca de 2 vezes maior em ambas as amostras. O  $Mn^{4+}$  também cresce com o tratamento térmico.

Na amostra A virgem (não irradiada), o aquecimento em 900°C deve fazer com que todos os elétrons e buracos capturados sejam termicamente removidos (v. Figs. V.4.10 e V.4.11). As principais diferenças encontradas nos seus respectivos espectros EPR são mostradas na tabela V.6.1.

Tabela V.6.1 - Principais diferenças encontradas nos espectros EPR da amostra A "virgem" e recozida em 900°C, Figs. V.4.10 e V.4.11.

Espectro	Amostra A virgem	Amostra A com tratamento térmico de 900°C/30 min
$Mn^{2+}$	Presente	Presente - com um aumento na intensidade (v. a linha em 1000 Gauss)
'X'	Presente	Presente - (com um leve aumento de intensidade, em torno de 20%)
Linha em torno de 3170 Gauss ( $g \cong 2,018$ )	Presente	Ausente
Um grupo de seis linhas em torno de $g \cong 1,9$	Bastante fraca	Presente $A \cong 76$ Gauss } $Mn^{4+}$ (?) $g \cong 1,9$



### V.6.6.5 - Uma possível interpretação para o sinal em $g=2,018$

Segundo Marfunin (1979b) p. 258, o centro presente na amostra “virgem” antes do aquecimento em  $900^{\circ}\text{C}$ , com  $g_{\perp} = 2,018$ , pode ser ou  $\text{O}_2^{3-}$  ou  $\text{SiO}_3^-$ .

O centro  $\text{SiO}_3^-$  não é esperado ser formado em silicatos [Marfunin (1979b) p.264], mas o centro  $\text{O}_2^{3-}$  foi encontrado em quartzo. No quartzo as vacâncias de  $\text{Si}^{4+}$  [cátion] conduzem ao compartilhamento de  $\text{O}_2^{3-}$  entre íons vizinhos de  $\text{SiO}_4$  tetraédrico [Marfunin (1979b) p. 261],  $(\text{SiO}_3^-) \text{O}_2^{3-} (\text{SiO}_3^-)$ . Isso significa que esse centro foi formado durante um longo período de irradiação na escala geológica, podendo ser usado para datação.

### V.6.6.6 - Principais características observadas

Como já foi dito, as amostras A e B tem a mesma quantidade de ferro e, a amostra A possui maior quantidade de Mn que a amostra B. Ambos  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  devem ocupar os sítios de  $\text{Al}^{3+}$  no espodumênio. O espectro de  $\text{Fe}^{3+}$  é muito menos evidente na amostra A, assim deve haver uma preferência na troca de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mn}^{2+}$  maior do que por  $\text{Fe}^{3+}$ .

As duas principais mudanças observadas são:

- (i) Na amostra natural o espectro de  $\text{Mn}^{2+}$  é bem menos intenso, Fig. V.4.9 e V.4.13, se comparado à amostra recozida.
- (ii) Algumas linhas do espectro de  $\text{Fe}^{3+}$  aparecem com intensidade menor na amostra recozida B, Fig. V.4.12.

O ferro está presente nas amostras naturais em diversas valências e sítios:

$\text{Fe}^{3+}$  - em sítios de  $\text{Al}^{3+}$ ;

$\text{Fe}^{2+}$  em sítios de  $\text{Al}^{3+}$ ;

$\text{Fe}^{4+}$  provavelmente como  $[\text{FeO}_4]^{4-}$ .

O manganês aparece nas amostras nos seguintes sítios e valências:

$\text{Mn}^{2+}$  em sítios de  $\text{Al}^{3+}$ ;

$\text{Mn}^{3+}$  provavelmente em sítios de  $\text{Al}^{3+}$ ;

$Mn^{4+}$  em sítios de  $Al^{3+}$  vizinho a um sítio onde um  $Mn^{2+}$  substituiu um  $Al^{3+}$ , aparecendo como um compensador de cargas, isto é, surgindo como o complexo  $[Mn^{2+} + Mn^{4+}]$  em 2 sítios de  $Al^{3+}$  como compensador de cargas.

Os espectros da amostra A não sofreram grandes alterações com a dose de irradiação, como pode ser visto nas Figs. V.4.13 e V.4.14. Os espectros EPR da kunzita B submetida a tratamentos térmicos em 600, 800 e 900°C, Fig. V.4.12 bem como os das amostras naturais com doses adicionais de 50, 150, 500, 2000 e 5000Gy e com a temperatura de recozimento, praticamente não sofreram alterações, a não ser pequenas variações que foram registradas nas Figs. V.4.15 a V.4.18. O mesmo pode ser afirmado com os espectros EPR da kunzita B recozida em 600°C por 1h e 900°C por 30 minutos e irradiadas com doses de 50, 150, 500, 2000 e 5000Gy, Figs. V.4.19 a V.4.26. No caso do sinal EPR em  $g \cong 2,0$  na kunzita irradiada com uma dose de 5kGy, o tratamento térmico entre a temperatura ambiente e 350°C diminuiu a intensidade do sinal de  $3 \times 10^4$  a  $2 \times 10^4$  (un. arb.) e a partir de 350 até 450°C o sinal cresceu por um fator de 1,8. Devido à complexidade do espectro nessa região não foi possível identificar o defeito responsável.

Com a irradiação uma linha larga com a estrutura hiperfina superposta aparece entre 1000 – 1700 Gauss, Figs. V.4.8 e V.4.15. A estrutura não é aquela do  $Mn^{2+}$  presente na amostra A virgem.

O espectro de  $Mn^{2+}$  tem um pequeno aumento com o tratamento térmico entre 250 e 320°C na amostra natural, diminuindo a partir daí, o espectro de  $Mn^{4+}$  aumenta entre 190 e 250°C e diminui entre 250 e 320°C, quase desaparecendo com o recozimento em torno de 300°C, veja um detalhe dos espectros na região entre 4200 e 5000 Gauss na Fig. V.6.10. Esta diminuição dos sinais de  $Mn^{4+}$  entre 250 e 320°C pode indicar a captura de um elétron pelo  $Mn^{4+}$ , que se transformaria em  $Mn^{3+}$ , aumentando a cor da banda de absorção ótica em 530nm na mesma faixa de temperaturas. A partir de 320°C o espectro de  $Mn^{4+}$  volta a surgir com maior intensidade e a banda de AO em 530nm decai em intensidade, o que indica que o  $Mn^{3+}$  libera um elétron, transformando-se em  $Mn^{4+}$ .

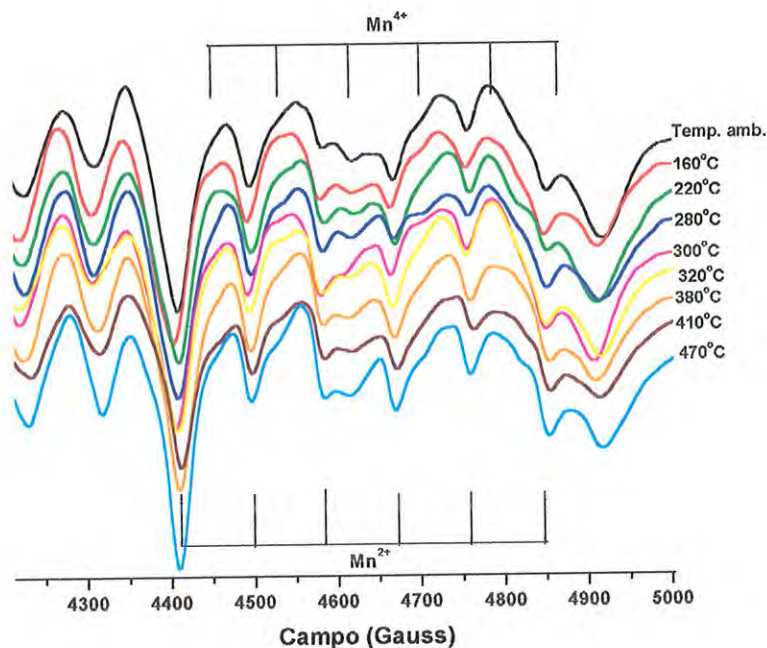
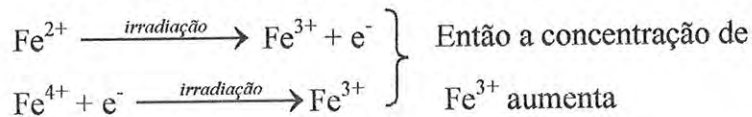


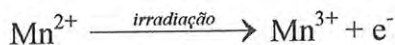
Figura V.6.10 Espectro EPR da amostra natural B irradiada com 5kGy e tratada termicamente em várias temperaturas por 5 min.

Na amostra recozida com 600°C e irradiada com 5kGy o espectro de  $Mn^{2+}$  aumenta entre 280 e 320°C, diminuindo a partir daí, Fig. V.4.24. Na mesma figura o espectro de  $Fe^{3+}$  apresenta uma diminuição, não muito regular, a partir de 190°C até 380°C.

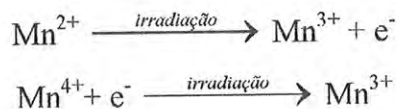
Comparando a amostra natural com as recozidas em 600°C e 900°C, da Fig. V.4.8 até Fig. V.4.13, pode-se concluir que com a irradiação pode acontecer:



O  $Mn^{2+}$  em sítios de  $Al^{3+}$  oxida-se em  $Mn^{3+}$  provavelmente para balancear a redução de  $Fe^{4+}$  em  $Fe^{3+}$ . Assim,



diminuindo o espectro de  $Mn^{2+}$  observado na amostra natural. Além disso, o  $Mn^{4+}$ , que ocupa um sítio de  $Al^{3+}$  com um  $Mn^{2+}$  ocupando outro sítio de  $Al^{3+}$  próximo para equilíbrio de cargas, com a irradiação transforma-se em  $Mn^{3+}$ , dando a cor lilás ao material natural. Isto é:



## V.6.6.7 - Centro de Alumínio

O íon de alumínio trivalente  $\text{Al}^{3+}$  tem a tendência de substituir o íon de  $\text{Si}^{4+}$ , dando origem ao defeito  $[\text{AlO}_4]^-$ . Para compensar a carga, um íon monovalente catiônico, em geral,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ , associa-se a ele formando  $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$ . A irradiação na temperatura ambiente remove o íon  $\text{M}^+$  deixando um buraco no defeito  $[\text{AlO}_4/\text{h}]^0$ , que é conhecido como o centro de alumínio, com notações alternativas  $[\text{AlO}_4]^0$ ,  $[\text{Al}^{3+}\text{h}]^0$ ,  $\text{AlO}_4^{4-}$  ou  $=\text{Al}-\text{O}^0$ . O espectro EPR desse centro foi primeiro obtido por Nutall & Weil (1981) em cristais de  $\text{SiO}_2[\text{AlO}_4]^0$  na temperatura de 77K. Aqui, foram reproduzidos os espectros de grãos de quartzo da falha de Fugioka [Ikeya (1993)], Fig. V.6.11.

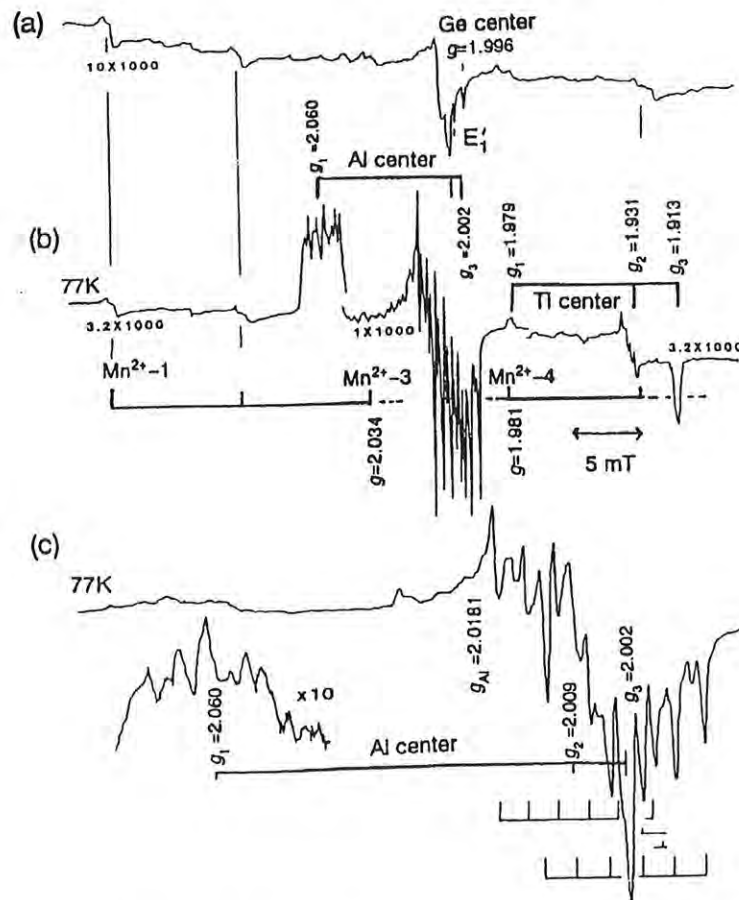


Figura V.6.11 - Espectros de grãos de quartzo da falha de Fugioka, Japão central. (a) Centros de Ge e  $\text{Mn}^{2+}$  em temperatura ambiente; (b) centros de Ti e Al em 77K; (c) espectro expandido do centro de Al [retirado de Ikeya (1993)].



Na região de 3000 Gauss a 4000 Gauss, o espectro da kunzita em pó apresenta uma semelhança muito grande com os de  $[AlO_4]^{0-}$  (v. Fig. V.4.10), encontrados no quartzo e no topázio, [Yukihara (2001)]. Por outro lado, as linhas do  $Mn^{2+}$  tornam o espectro extremamente complexo. É necessário calcular, teoricamente, o espectro de  $Mn^{2+}$  e subtrair do espectro experimental para se observar melhor o comportamento desse centro como centro EPR.

#### V.6.6.8 - Amostra artificial

A amostra artificial apresenta um espectro EPR com intensidade extremamente pequena comparada ao espectro observado das amostras naturais, mesmo depois de irradiada com uma dose de 5000Gy, Figs. V.5.1 a V.5.3. Há o sinal característico do  $Fe^{3+}$  em torno de  $g \cong 4,3$ , além das 6 linhas da interação hiperfina do manganês em torno de  $g \cong 2,0$ . É muito provável que estas impurezas tenham entrado no processo de fabricação do material puro, pois isso é muito fácil de ocorrer, mas o manganês provavelmente não entrou na estrutura cristalina. É interessante observar um sinal em torno de  $g \cong 2,0$ , que é típico do centro  $E_1'$ , crescendo com a radiação, porém, sua intensidade também é diminuta. Um estudo do comportamento dos sinais EPR da amostra artificial com tratamentos térmicos será efetuado em um trabalho futuro. Na Fig. V.5.3 se vê a predominância dos sinais de  $Mn^{2+}$  da amostra natural comparados aos sinais EPR da amostra artificial. O pico TL em 220°C, na amostra natural, foi atribuído à liberação de elétrons do centro F que se recombinam com centros de alumínio. O pico em 180°C, na amostra sintética estaria relacionado ao mesmo processo. O centro F descrito neste silicato é devido à vacância de um íon de oxigênio que captura dois elétrons, não sendo paramagnético, portanto não pode ser observado por EPR. O sinal em torno de  $g = 2,0$ , que surge na amostra sintética irradiada, atribuído ao centro  $E_1'$  estaria ligado a outros picos TL. Para comprovar estas hipóteses, estudos do material artificial devem ser feitos com recozimentos da amostra previamente irradiada e, em baixa temperatura (77K) para tentar observar-se o centro de alumínio e, ainda, verificar a destruição dos centros com a temperatura.



V.6.7 - Comentário sobre o modelo de Isotani et al. (1991)

Isotani et al. (1991) discutiram processos envolvendo íons de  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e outros no plano LiAl paralelo ao plano bc. Esses íons entram na rede substituindo  $Al^{3+}$ . As Figs. V.6.12 e V.6.13 dão as posições relativas dos íons  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $X^{2+}$ .

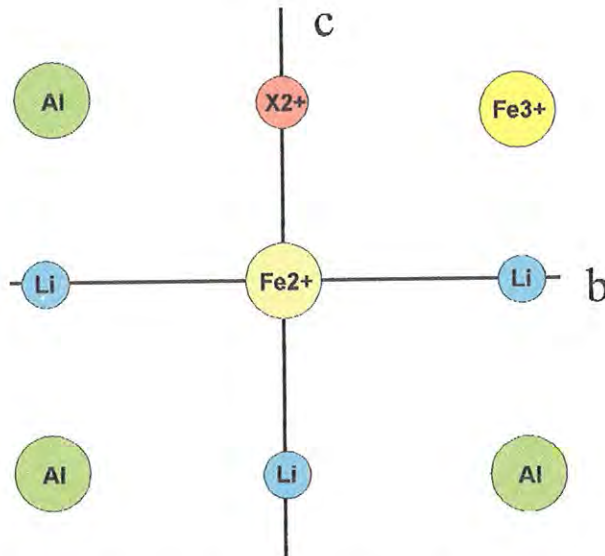


Figura V.6.12 – Esquema do defeito  $X^{2+} : [Fe^{2+}]$ .

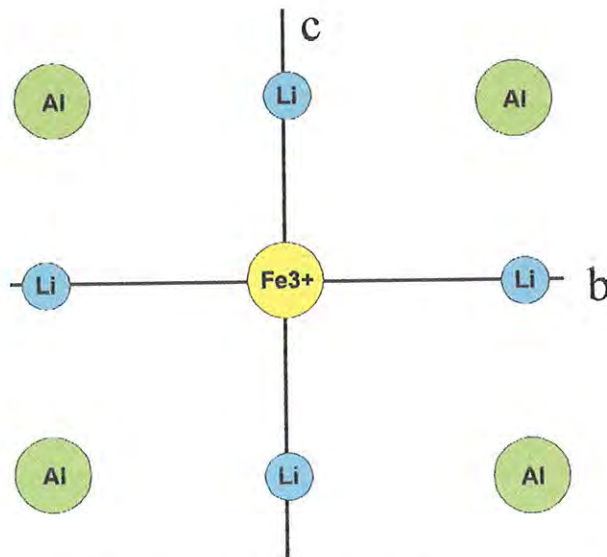


Figura V.6.13 – Esquema das posições do íon  $Fe^{3+}$ .

Na seqüência, os esquemas envolvendo  $Mn^{4+}$  na posição de  $Al^{3+}$  e estabilizado por uma vacância de  $Li^+$  ou por um íon divalente  $Z^{2+}$  são apresentados nas Figs. V.6.14 e V.6.15.

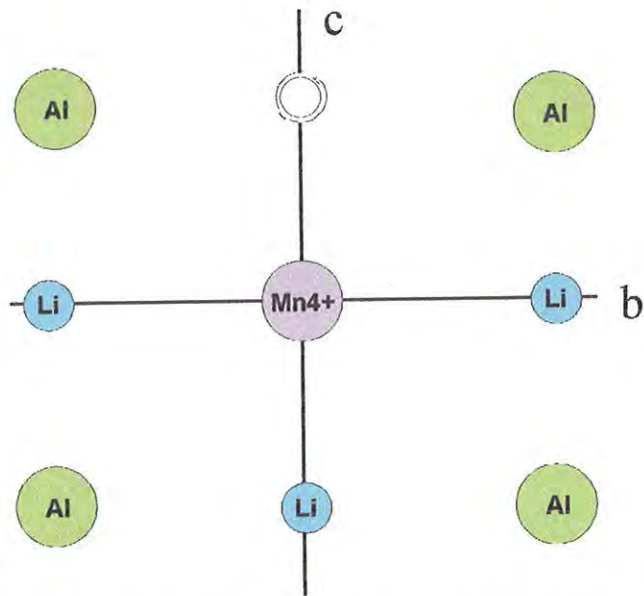


Fig. V.6.14 – Esquema da vacância de  $\text{Li}^+$  estabilizando o defeito  $[\text{Mn}^{4+}]$ , ( $v^0$ :  $[\text{Mn}^{4+}]$ ).

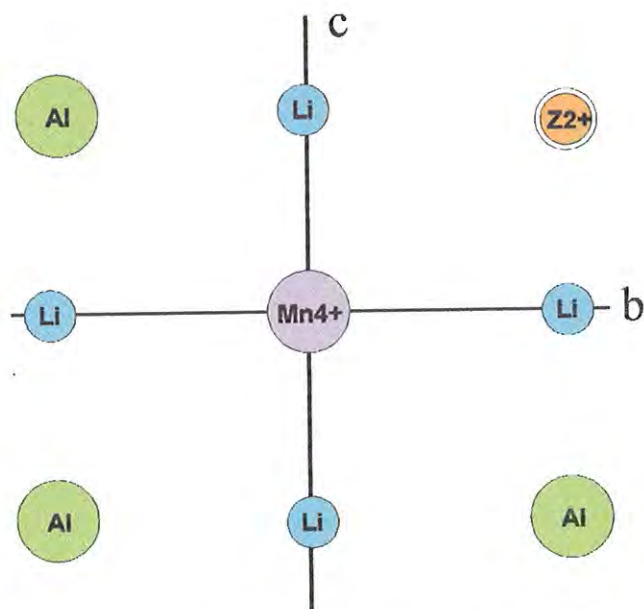


Fig. V.6.15 Esquema do defeito  $\text{Z}^{2+}$ :  $[\text{Mn}^{4+}]$ .

Clark et al. (1969) obtiveram as posições dos íons de  $\text{Li}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  na rede espacial. A Fig. V.6.16 mostra a distribuição de Li e Al no plano yz com  $x = 0$  e no plano // yz com  $x = 5$ . A Fig. V.6.17 dá a distribuição espacial dos íons de  $\text{Li}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  no primeiro octante na vizinhança de  $x = y = z = 0$ . As distribuições dos íons de  $\text{Li}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  nos planos  $x=0$  e  $x=5$  diferem entre si e diferem do modelo de Isotani et al. (1991). O plano Si-Si paralelo ao de

LiAl fica intercalado entre os planos de Li e Al. No que isso importa? Certamente os campos cristalinos em torno do Mn e Fe no plano  $x=0$  e  $x=5$  são diferentes podendo afetar os níveis de energia de Mn e Fe. Em segundo lugar, a compensação de carga pode ter lugar não por substituição de  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Al}^{3+}$  por íons mono ou divalentes, mas, atraindo para sua proximidade íons de carga apropriada na posição intersticial.

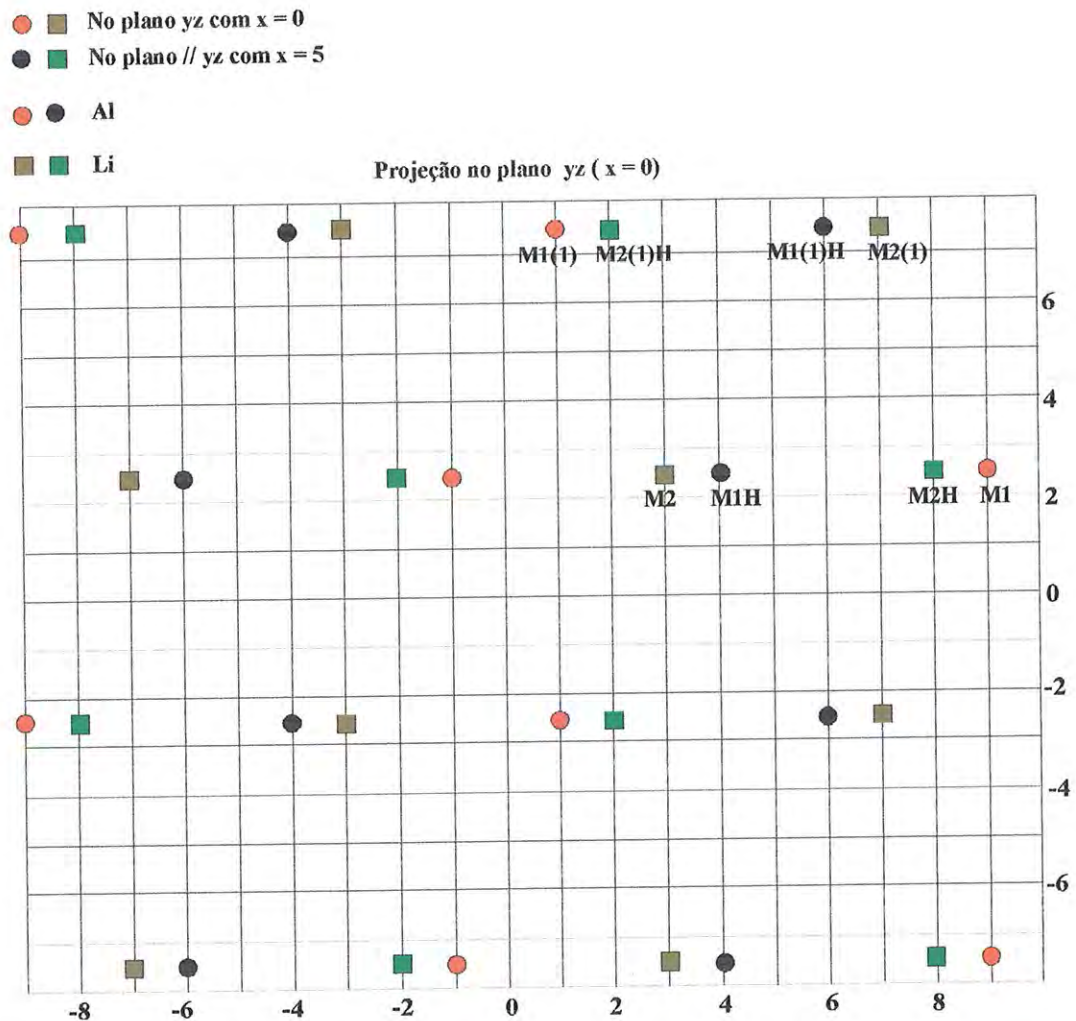


Figura V.6.16 - Distribuição de Li e Al no plano  $yz$  com  $x = 0$  e no plano  $//yz$  com  $x = 5$ .

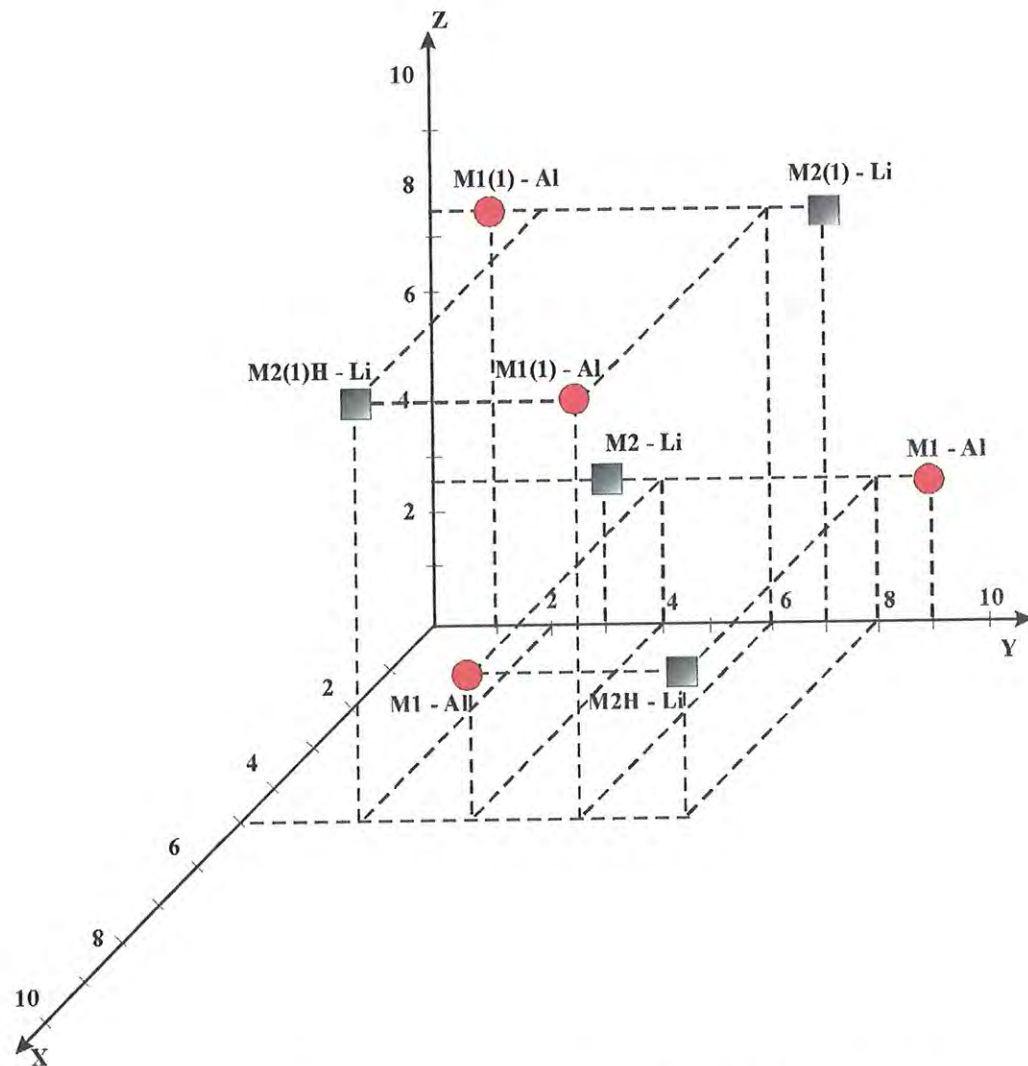


Figura V.6.17 – Distribuição espacial dos ions de  $Li^+$  e  $Al^{3+}$  no primeiro octante na vizinhança de  $x = y = z = 0$ .

**Capítulo VI**  
**Conclusões**



### V.6.1 - Conclusões

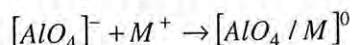
1. Tendo em vista a importância da comparação entre as propriedades de um cristal natural de silicato, contendo várias impurezas, e as de um poli ou monocristal puro ou dopado com concentrações controladas de determinadas impurezas, utilizou-se, pela primeira vez na história do estudo de propriedades de cristais naturais, o método de devitrificação para obtenção de policristal puro. Esse método é pouco dispendioso e a obtenção do produto desejado é muito rápida, comparada com as técnicas de sol-gel ou hidrotermal. A impossibilidade de se obter um monocristal não afeta o estudo comparativo da maioria das propriedades de interesse, mesmo da absorção óptica, pois é possível a obtenção do espectro de material opaco por refletância.
2. No caso presente, o método de devitrificação produziu  $\beta$ -espodumênio policristalino.
3. Um cristal natural, como a kunzita aqui estudada, como é de se esperar, encerra na sua rede cristalina variedades de impurezas, algumas com centenas de ppm de concentração. No presente estudo e de outros trabalhos do grupo, envolvendo cristais naturais de silicatos, ficou evidente que somente duas ou três, quando muito, quatro impurezas tomam parte na definição das propriedades ópticas, paramagnéticas e de luminescência térmica ou opticamente estimuladas. As terras raras que têm um papel muito importante nos haletos, sulfatos e carbonatos de alcalinos ou alcalinos terrosos, além de não terem papel, são encontradas em relativamente pequena quantidade nos cristais de silicatos naturais.
4. A análise por difração de raios-X das amostras de kunzita natural submetidas a tratamentos térmicos entre 500 e 900°C têm sua estrutura cristalina afetada, mantendo a cristalinidade, mas produzindo um rearranjo nos planos de reflexão e no tamanho dos grãos. Essa reordenação na sua rede cristalina, principalmente, de alguns planos de reflexão, não é só visível no difratograma de raios-X, mas afeta as propriedades de termoluminescência e de EPR.
5. Assim como tratamentos térmicos em altas temperaturas influem na estrutura cristalina da kunzita natural, visto através de difração de raios-X, a devitrificação que se opera em altas temperaturas produz espodumênio artificial com variada

ordenação da rede cristalina, isto é, a rede cristalina varia, por exemplo, com a velocidade de resfriamento.

6. Amostra natural B (e também A) apresenta na sua curva de emissão picos TL em 145, 215, 350, 370 e 460°C. Aumentando a taxa de aquecimento na leitura TL, a temperatura  $T_m$  do pico se desloca para temperaturas mais altas, como a teoria prevê, mas a altura do pico em torno de 220°C diminui, contrariamente à afirmação de Chen e McKeever (1997). Este resultado indica que há o efeito de “thermal quenching” na amostra. Outros silicatos, até agora estudados no laboratório, apresentaram resultados semelhantes.
7. Recozimentos de 100 em 100°C, entre 500 e 900°C, mostraram que 900°C de tratamento térmico aumenta a sensibilidade TL em torno de 220°C. O resultado apresentado na Fig. V.2.24 indica o contrário, pois a amostra recozida em 600°C por 1h e irradiada com 500Gy e 5kGy produziu picos, na região de 220°C e 360°C, mais intensos do que aqueles produzidos pela amostra pré-recozida em 900°C por 30 min. As Figs. V.6.1 e V.6.2 mostram, para amostras pré-recozidas em 600°C por 1h e 900°C por 30 min e irradiadas com doses de 200 e 500Gy, o pico em torno de 220°C maior com tratamento em 900°C do que com tratamento em 600°C. O resultado da Fig. V.6.1 foi obtido na leitora TL da Daybreak e, a da Fig. V.6.2 no aparelho leitor TL montado no laboratório. Assim, parece prevalecer a afirmação de que, o tratamento em 900°C provoca maior sensibilização. Mais medidas serão necessárias para se concluir, sem deixar dúvidas, qual é o tratamento térmico que produz uma sensibilização maior.
8. A luz de uma lâmpada fluorescente, bem como de uma lâmpada de bulbo de Hg, induzem termoluminescência na kunzita. Com a baixa energia dos fótons, inferior a 3,5eV, e a grande largura da banda proibida, da ordem de 7eV, a indução TL foi interpretada como sendo devido à absorção de dois fótons.
9. A luz produz na kunzita picos TL proeminente, em torno de 350 e 460°C, e um pico TL pouco intenso em 220°C, enquanto que a radiação gama faz o contrário. Não foi, ainda, encontrada uma explicação para o fato.
10. A irradiação UV de 4 à 22h faz o pico em 460°C crescer, porém, para tempos acima de 22h esse pico decresce, indicando que no início predomina o acúmulo de transportadores de carga nas armadilhas, prevalecendo depois o processo de

fototransferência, para picos TL em mais baixa temperatura, acompanhado de fotoesvaziamento.

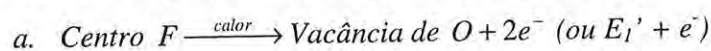
11. A luz UV de vácuo (VUV) de synchrotron do LNLS induz TL com picos em torno somente de 200 e 300°C, efeito diferente tanto da luz UV de Hg e dos fótons energéticos de raios-X ou gama. O complexo sistema de ativação e produção de raios VUV, que requer muito tempo para poucas medidas, não permitiu a obtenção de suficiente quantidade de dados para entender o que se sucede com essas irradiações VUV.
12. Isotani e colaboradores citam duas bandas principais de absorção em 540 e 640nm no caso da kunzita, além de bandas fracas na região de UV. No presente trabalho, além dessas bandas, foi detectada outra em 470nm.
13. A banda de AO em 640nm, normalmente não visível na kunzita natural, cresce com a irradiação, saturando-se na região de 7kGy. O cristal torna-se predominantemente verde, mas, o aquecimento em torno de 220°C ou exposição à luz solar, por mais de 2h, faz com que a cor verde desapareça. A irradiação gama intensa cria vacâncias de oxigênio que recebem, em seguida, elétrons da ionização dando origem aos centros F, responsáveis pela cor verde. Em um aquecimento isócrono, essa banda decai entre 150 e 250°C, comportamento esse paralelo ao do pico TL em 220°C, indicando que a banda em 640nm está intimamente ligada ao centro TL que dá origem a esse pico TL. Aliás, os crescimentos dessa banda e desse pico em função da dose se dão, também, paralelamente.
14. Há forte evidência, como no quartzo contendo alumínio como impureza, que o íon de  $Al^{3+}$  tem a tendência de substituir o íon de  $Si^{4+}$  no tetraedro  $SiO_4$ , dando origem ao centro  $[AlO_4]^-$ . Este é neutralizado por um íon alcalino ( $Li^+$  ou  $Na^+$ ). Na kunzita em estudo foram detectados 1335ppm de  $Na^+$  e 1079ppm de  $K^+$ .

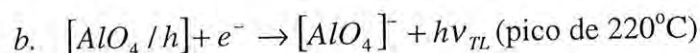


A irradiação remove M e o radical resultante captura um buraco, dando origem ao centro de alumínio  $[AlO_4/h]$ . Foi aqui proposto, por isso, o seguinte mecanismo de emissão da luz TL em torno de 220°C:

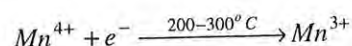
i) Durante a irradiação formam-se os centros F e os centros de alumínio.

ii) Durante o aquecimento na região de 150°C a 220°C para a leitura TL, tem-se:



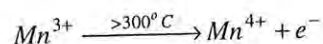


15. As bandas fracas em 310, 360 e 470nm, também decaem na região de 150 a 250, por isso, conclui-se que essas bandas pertencem ao centro que dá origem à banda em 640nm.
16. Isotani et al. (1991) observaram que o aquecimento entre 300 e 400°C faz desaparecer a cor lilás da kunzita e que a irradiação acompanhada de aquecimento entre 100 a 200°C recupera a cor lilás. No presente trabalho, foi constatado que a banda de AO em 530nm cresce entre 200 e 300°C, decaindo além de 300°C, para tornar a kunzita incolor em torno de 400°C. Como o  $Mn^{3+}$  é suposto ser o responsável pela cor lilás, ele dá origem à banda em 530nm. Por outro lado, o tratamento térmico isócrono mostra que os picos TL em 345°C e 370°C decaem entre 320 e 375°C, mostrando que há forte correlação entre a banda de absorção em 530nm e os picos TL em 345 e 370°C.
17. Foi, então, proposto o seguinte mecanismo da emissão da luz TL em 350°C e 370°C:

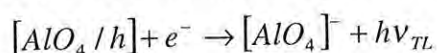


aumentando a concentração de  $Mn^{3+}$  e a cor lilás.

Acima de 300°C, tem-se:



O elétron assim liberado pode recombinar-se com o centro de alumínio



18. Gundu Rao do Bhabha Atomic Research Center, Índia, em colaboração conosco, mostrou que o espectro EPR na região de  $g=2,0023$ , tomado pela técnica de ST-EPR, é de  $Fe^{3+}$ . Somado ao espectro de  $Mn^{2+}$  resulta no espectro complexo observado neste trabalho e por outros autores. Ainda na região de  $g=2,0023$ , em escala ampliada, foi possível observar um sinal em  $g=1,997$  com uma largura de 13 Gauss, que decai entre 350 e 470°C. Comparando-se o comportamento térmico do pico TL em 460°C, pode-se afirmar que os dois centros têm uma relação íntima. Esse centro paramagnético tem semelhança ao centro  $E_1'$ , porém, nenhuma indicação definitiva dessa identificação foi encontrada.

19. A principal banda de emissão TL ocorre em torno de 610nm, indicando que há, praticamente, um só centro de recombinação, o qual, conforme o modelo de emissão TL proposto nos itens 15 e 16 das conclusões, é o centro de alumínio  $[AlO_4/h]$ .



## V.2 - Trabalhos Futuros

- 1) Tentar entender, por meio de algum tipo de experimento, porque a TL induzida por raios UV é diferente daquela devido a raios-X,  $\beta$  ou  $\gamma$ .
- 2) Se algum tipo de “rate equations” pode explicar a TL induzida por raios UV, no que concerne o tempo de irradiação.
- 3) Se puder irradiar com Luz Synchrotron de uma dada energia por tempos bastante diferentes e, também, para um dado tempo de irradiação variando-se a voltagem, o que poderia aprender?
- 4) Estudar as características do policristal artificial puro.
- 5) Produzir policristal dopado com Fe, Mn, Ti ou Cr em concentrações crescentes para observar que efeitos essas impurezas introduzem e comparar com a amostra natural. Em particular, estudar se uma dessas impurezas influi na posição e na altura do pico de 180°C na amostra artificial.
- 6) Estudar as mudanças estruturais provocadas pelo aquecimento das amostras naturais, bem como dos policristais produzidos no laboratório usando o método de Rietveld.
- 7) Irradiar as amostras com lâmpadas de luz UV filtrando-se a luz para escolher determinados comprimentos de onda.
- 8) Das amostras irradiadas com luz UV estudar a AO e os sinais EPR resultantes, identificando os centros criados.
- 9) Estudar o EPR em baixa temperatura, de amostras, naturais e artificiais, irradiadas para observar o comportamento dos sinais sob essas condições. Além de simular teoricamente os espectros para comparação com os dados experimentais.
- 10) Estudar o comportamento dos picos TL vs. dose de radiação e vs. temperatura de recozimento da amostra pré-recozida em 900°C.
- 11) Estudar, reproduzindo teoricamente, a curva do pico TL 215-220°C e a subtração dessa curva para observar melhor o comportamento do pico 145°C. Fazer o mesmo com o pico 345°C.
- 12) Usando cristais naturais com diferentes concentrações de algumas impurezas, relacionar essas concentrações com as intensidades de AO, EPR, TL, etc, a fim de identificar qual impureza se associa à qual banda de absorção ou qual sinal EPR, ou ainda, qual pico TL.

- 13) Investigar porque os silicatos preferem metais de transição e não terras-raras, contra os haletos, sulfatos e carbonatos que optam pelo contrário.
- 14) Estudar a variação na intensidade dos picos TL com a taxa de aquecimento.

**Capítulo VII**

**Referências**

- Akselrod, M. S., Kortov, V. S. and Gorelova, E. A. (1993), "Preparation and properties of  $\alpha$ - $Al_2O_3:C$ ", Radiat. Prot. Dosim., 47(1-4), 159-164.
- Akselrod, M. S., Agernap Larsen, N., Whitley, V. and McKeever, S. W. S. (1998), "Thermal quenching of F-center Luminescence in  $Al_2O_3:C$ ", J. Appl. Phys., 84(6), 3364-3373.
- Andrade, L. H. C. (1999), "Criação e caracterização óptica de centros de cor em cristais de KI", Dissertação de Mestrado - Instituto de Física – Universidade São Paulo - São Carlos.
- Antonini, R. (1987), "Fluorescência e Absorção Óptica em Espodumênio". Dissertação de Mestrado - Instituto de Física – Universidade de São Paulo – São Paulo.
- Antonini, R., Isotani, S., Furtado, W. W., Pontuschka, W. M. and Rabbani, S. R. (1990), "Study of decay kinetics of irradiation induced green color in Brazilian spodumene", An. Acad. Bras. Cie., 62(1), 39-43.
- Aitken, M. J., Alldred, J. C. and Thompson, J. (1968), "A photon-ratemeter system for low-level termoluminescence measurements", In: Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Luminescence Dosimetry, Gatlinburg, CONF-680920, 281-290. U.S. national Bureau of Standards, Washington D.C.
- Barrer, R. M. and White, E. A. D. (1951), "The hydrothermal chemistry of silicates . I. synthetic lithium aluminosilicates", J. Chem. Soc., 1267-1278.
- Baskerville, C. and Kunz, G. F. (1904), "Kunzite and its unique properties", Am. J. Sci., 18, 25-28.
- Baskerville, C. (1903), "Kunzite, a new gem", Science, 18, 303-304.
- Bayley, P. L. (1928), "The coloration of kunzite and hiddenite by X-rays", J. Opt. Soc. Am., 17, 350-355.

- Bazan, B., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Arriortua, M. I. and Rojo, T. (2000), "A new inorganic-organic hybrid iron(III) arsenate:  $(C_2H_{10}N_2)[Fe(HAsO_4)(2)(H_2AsO_4)](H_2O)$ . Hydrothermal synthesis, crystal structure, and spectroscopic and magnetic properties", *Inorganic Chemistry*, 39(26), 6056-6060.
- Becker, R. and Döring, W. (1935), *Ann. der Phys.*, 24, 719.
- Beiser, A. (1969), "Conceitos de física moderna", Polígono: São Paulo, p. 316.
- Bělár, M. (1923), "Spektrophotometrische Untersuchung der Verfärbungsercheinung durch Becquerelstrahlen" *Akad. Wiss. Wien*, 12, 45-54.
- Blak, A. R., and McKeever, S. W. S. (1993), "Optical absorption and thermoluminescence in natural beryl", *Radiat. Prot. Dosim.*, 47(1-4), 95-98.
- Bragg, W. L. (1937), "Atomic Structure of Minerals", Cornell University: London.
- Bräunlich, P. and Scharmann, A. (1966), "Approximate solution of schons balance equations for thermoluminescence and thermally stimulated conductivity of inorganic photoconducting crystals", *Phys. Stat. Sol.*, 18(1), 307.
- Braunstein, R. and Ockman, N. (1964), "Optical double-photon absorption in CDS", *Phys. Rev. A*, 134(2A), A499.
- Braunstein, R. (1962), "Nonlinear optical effects", *Phys. Rev.*, 125(2), 475.
- Brovetto, P., Maxia, V., Salis, M., Spano, G., Lucco-Borlera, M. and Mazza, D. (1993), "Thermoluminescence experiments to study lattice defects in aluminosilicates", *Nuovo Cimento D*, 15(7), 1017-1022.



- Cameron, M., Sueno, S., Prewitt, C. T. and Papike, J. J. (1973), "*High- temperature crystal-chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyite*", *Am. Miner.*, 58(7-8), 594-618.
- Chen, R. and Kirsh, Y. (1981), "*Analysis of Thermally Stimulated Process*", Pergamon: Oxford.
- Chen, R. and McKeever, S. W. S. (1997), "*Theory of thermoluminescence and related phenomena*", World Scientific: New Jersey.
- Chen, R., McKeever, S. W. S. and Durrani, S. A. (1981), "*Solution of the kinetic-equations governing trap filling – consequences concerning dose dependence and dose-rate effects*", *Phys. Rev. B*, 24(9), 4931-4944.
- Claffy, E. W. (1953), "*Composition, tenebrescence and luminescence of spodumene minerals*", *Am. Miner.*, 38(11-1), 919-931.
- Clark, J. R., Appleman, D. E. and Papike, J. J. (1969), "*Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements*", *Min. Soc. Am. Spec. Pap.*, 2, 31-50.
- Clarke, P. T. and Spink, J. M. (1969), "*Crystal structure of beta spodumene, LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-II*", *Z. Kristallogr.*, 130(4-6), 420-426.
- Cruickshank, D. W. J. (1961), "*The role of 3d-orbitals in  $\pi$ -bonds between (a) silicon, phosphorus, sulphur or chlorine and (b) oxygen or nitrogen*", *J. Chem. Soc.*, 96, 5486-5504.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1992), "*An Introduction to the Rock-Forming Minerals*", Longman: Harlow, 2 Ed..
- Ford, W. E. (1932), "*Dana's Textbook of Mineralogy*", John Willey & Sons: New York.

- Fowler, W. B. (1968), "*Physics of Color Centers*", Academic: New York, 1<sup>a</sup> ed., capítulos 1 e 2.
- Fujii, A. T. and Isotani, S. (1988), "*Optical absorption of varieties of spodumene*", An. Acad. Bras. Cie., 60, 127-135.
- Gamarra, L. Z. (1996), "*Estudo do pico TL de 325°C no quartzo relacionado aos defeitos pontuais*", Dissertação de Mestrado – Instituto de Física – Universidade de São Paulo - São Paulo.
- Garlick, G. F. J. and Gibson, A. F. (1948), "*The electron trap mechanism of luminescence in sulphite and silicate phosphors*", Proc. Roy. Soc. Lond., 60, 574-590.
- Göppert-Mayer, M. (1931), "*Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen*", Ann. der Physik, 9, 273.
- Halliburton, L. E., Koumvakalis, N., Markes, M. E. and Martin, J. J. (1981), "*Radiation effects in crystalline SiO<sub>2</sub> – The role of aluminum*", J. Appl. Phys., 52(5), 3565-3574.
- Halperin, A. and Braner, A. A. (1960), "*Evaluation of thermal activation energies from glow curves*", Phys. Rev., 117(2), 408-415.
- Holuj, F. and Manoogian, A. (1968), "*EPR of Mn<sup>++</sup> in spodumene. II. Heated crystals*", Can. J. Phys. 46(4), 303-306.
- Holuj, F. (1968), "*EPR of Mn<sup>++</sup> in spodumene. I. Natural crystals*", Can. J. Phys. 46(4), 287-302.
- Hopfield, J. J. and Worlock, J. M. (1965), "*2-Quantum absorption spectrum of KI and CsI*", Phys. Rev., 137(5A), 1455-1464.

- Hopfield, J. J., Park, K. and Worlock, J. M. (1963), “2-Quantum absorption spectrum of KI”, Phys. Rev. Letters, 11(9), 414.
- Hutchison, C. A. (1949), “Paramagnetic Resonance Absorption in Crystals Colored by Irradiation”, Phys. Rev., 75, 1769-1770.
- Ikeya, M. (1993), “New Applications of Electron Spin Resonance – Dating, Dosimetry and Microscopy”, World Scientific: Singapore, 1<sup>a</sup> ed..
- Ioffe, V. A. and Zonn, Z. N. (1970), “Growth of single crystals of  $\beta$ -eucryptite and  $\beta$ - and  $\gamma$ -spodumene”, Sov. Phys. Crystallography, 15(2), 342-343.
- Isotani, S., Fujii, A. T., Antonini, R., Pontuschka, W. M., Rabbani, S. R. and Furtado, W. W. (1991), “Optical absorption study of radiation and thermal effects in Brazilian samples of spodumene”, An. Acad. Bras. Cie., 63(2), 127-139.
- Ito, A. S. and Isotani, S. (1991), “Heating effects on the optical absorption spectra of irradiated, natural spodumene”, Rad. Effects and Defects in Solids, 116(4), 307-314.
- Ito, A. S. (1980), “Estudo de Danos de Radiação e Tratamentos Térmicos no Espodumênio”. Tese de Doutorado – Instituto de Física – Universidade de São Paulo - São Paulo, 1980.
- Jablonski, A. (1935), “Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren”, Zeitschr. f. Phys., 94, 38-46.
- Jahns, R. H. and Wright, L. A. (1951), “Gem and Lithium-bearing pegmatites of the Palo District”, Div. Of Mines, State of Calif.. Special Rept., 7A.
- Johnson, R. P. (1939), “Luminescence of sulphide and silicate phosphors”, J. Opt. Soc. Am., 29, 387.

- Jong, W. F. (1959), "*General Crystallography*", Freeman: S. Francisco.
- Kaiser, W. and Garrett, C. G. B. (1961), "2-photon excitation in  $\text{CaF}_2:\text{Eu}_2$ ", *Phys. Rev. Letters*, 7(6), 229.
- Kauzmann, W. (1948), "*The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures*", *Chem. Rev.*, 43(2), 219-256.
- Kneubühl, F. K. (1960), "*Lineshapes of electron paramagnetic resonance signals produced by powders, glasses and viscous liquids*", *J. Chem. Phys.* 33, 1074-1078.
- Las, W. C. and Stoebe, T. G. (1982), "*Thermoluminescent mechanisms involving transition-metal ion impurities and V-type centers in MGO crystals exposed to ultraviolet radiation*", *J. Mat. Science*, 17(9), 2585-2593.
- Laudise, R. A. (1970), "*The Growth of Single Crystals*", Prentice – Hall Inc., Englewood Cliffs: New Jersey.
- Lefebvre, R. and Maruani, J. (1965), "*Use of computer program in the interpretation of electron paramagnetic resonance spectra of dilute radicals in amorphous solid samples*", *J. Chem. Phys.*, 42, 1480-1502.
- Li, C. T. (1968), "*The crystal structure of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -III (high-quartz solid solution)*", *Z. Kristallogr.*, 127, 327-348.
- Li, C. T. and Peacor, D. R. (1968), "*Crystal structure of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II ( $\beta$ -spodumene)*", *Z. Kristallogr.*, 126(1-3), 46-65.
- Liebau, F. (1980), "*Classification of silicates*", *Rev. Mineralogy*, 5, 1-24.

- Liebau, F. (1985), "*Structural Chemistry of Silicates*", Springer-Verlag: Berlin, cap. 3 e 4.
- Lind, S. C. and Bardwell, T., J. (1923), "*Coloring and thermoluminescence product in transparent minerals and gems by radium radiation*", J. Franklin Inst., 390.
- Loveridge, D. and Parke, S. (1971), "*Electron spin resonance of  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  in glasses*", Phys and Chem. of Glasses, 12, 19-27.
- Manoogian, A., Holuj, F. and Carswell, J. W. (1965), "*Electron spin resonance of  $Fe^{+3}$  in single crystals of spodumene*", Can. J. Phys. 43(12), 2262-2275.
- Marfunin, A. S. (1979a), "*Physics of Minerals and Inorganic Materials*", Springer-Verlag: Berlin.
- Marfunin, A. S. (1979b), "*Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*", Springer-Verlag: Berlin.
- May, C. E. and Partridge, J. A. (1964), "*Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides*", J. Chem. Phys., 40(5), 1401.
- McKeever, S. W. S. (1985), "*Thermoluminescence of solids*", Cambridge University: Cambridge.
- Mittani, J. C. R. (1998), "*Mecanismo de emissão TL do pico de 310°C no feldspato potássico*" – Dissertação de Mestrado – Instituto de Física – Universidade de São Paulo - São Paulo.
- Nassau, K (1980), "*Gems Made by Man*", Chilton Book Company: Radnor.
- Nuttall, R. H. D. and Weil, J. A. (1981), "*The magnetic-properties of the oxygen-hole aluminum centers in crystalline  $SiO_2 [AlO_4]^0$* ", Can. J. Phys., 59(11), 1696-1708.



- Platonov, A. N. (1976), "*The nature of the colours of minerals*", Nankova Dumka: Kiev.
- Poldervaart, A. and Hess, H. H. (1951), "*Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma*", *J. of Geol.*, 59(5), 472-489.
- Przibram, K. (1932), "*Radiolumineszenz und Radiophotolumineszenz, III*", *Sitzb. Akad. Wiss. Wien*, 141, 283-289.
- Przibram, K. (1923), "*Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen*", *Zeitschr. f. Phys.*, 20, 196-208.
- Przibram, K. (1924), "*Zur Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen*", *Zeitschr. f. Phys.*, 25, 640-642.
- Przibram, W. and Kara-Michailova, E. (1922 - 1923), "*Über Radiolumineszenz und Radiophotolumineszenz*", *Sitab. Akad. Wiss. Wien*, 131, 511-530; 132, 285.
- Randall, J. T. and Wilkins, M. H. F. (1945a), "*Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions*", *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 184(999), 366-389.
- Randall, J. T. and Wilkins, M. H. F. (1945b), "*Phosphorescence and electron traps . II. The interpretation of long-period phosphorescence*", *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 184(999), 390-407.
- Rappaz, M., Boatner, L. A., Abraham, M.M. (1980), "*Electron-paramagnetic-res investigations of  $GD^{3+}$  in single-crystals and powders of the zircon-structure ortho-phosphates  $YPO_4$ ,  $SCPO_4$ , and  $LUPO_4$* ", *J. Chem. Phys.*, 73(3), 1095-1103.
- Rink, W. J. and Shimoyama, Y. (1991), "*Improved detection of EPR signals used in quartz dating*". *Ancient TL* 9(3), 33-36.

- Roy, R., Roy, D. and Osborn, E. F. (1950), "Compositional and stability relationships among the lithium alumino-silicates, eucryptite, spodumene and petalite", J. Amer. Ceram. Soc., 33, 152-159.
- Rudra, J. K. and Fowler, W. B. (1987), "Oxygen vacancy and the  $E'_1$  center in crystalline  $\text{SiO}_2$ ", Phys. Rev. B, 35(15), 8223-8230.
- Salis, M. (1995), "Lattice defects in natural  $\alpha$ -spodumene", Nuovo Cimento D, 17D(6), 649-651.
- Sastry, M. D., Moghbel, M., Venkateswarlu, P. and Darwish, A. (2001), "Experimental evidence of photoinduced valence change of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{BaTiO}_3$  and mechanism for growth of new grating in depleted pump condition: An EPR investigation", Pramana J. of Phys, 56:(5), 667-684.
- Schomaker, V. and Stevenson, D. P. (1941), J. Am. Chem. Soc., 63, 37.
- Schön, M. (1956), "Le modele des bandes dans les sulfures phosphorescents cristallins", J. de Physique et le Radium , 17(8-9), 689-693.
- Shapiro, E. G. (1970), "A wide-dynamic current-to-frequency converter", IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-17, no. 1, 335.
- Slichter, P. C. (1996), "Principles of Magnetic Resonance", Springer-Verlag: Berlin, 3<sup>a</sup> ed..
- Stuhlman, O. Jr. and Daniel, A. F. (1928), "The X-ray phosphorescent and thermophosphorescent radiations of kunzite", J. Opt. Soc. Am., 17, 289-293.
- Svec, H. J. and Anderson, A. R. Jr. (1965), "The absolute abundance of lithium isotopes in natural sources", Geochim. Cosmochim. Acta, 29(6), 633-641.

- Turnbull, D. and Cohen, M. D. (1958), “*Concerning Reconstructive Transformation and Formation of Glass*”, J. Chem. Phys., 29, 1049-1054.
- Volmer, M. and Weber, A. (1925), Z. Phys. Chem., 119, 277.
- Warren, B. E. and Biscoe J. (1931), “*The crystal structure of the monoclinic pyroxenes*”, Z. Kristallogr., 80, 394-401.
- Warren, B. E. and Bragg, W. L. (1928), Z. Kristallogr., 69, 168.
- Wedepohl, K. H. (1971), “*Geochemistry*”, Holt, Reinhart Winston: New York.
- Yukihara, E. G. (2001), “*Desvendando as Cores no Topázio*”, Tese de Doutorado – Instituto de Física – Universidade de São Paulo – São Paulo.
- Zarzycki, J. (1982), “*Glasses and the Vitreous State*”, Cambridge University: Cambridge.
- Zekert, B. (1927), “*Zur Verfärbung des Steinsalzes und des Kunzits durch Becquerelstrahlen*”, Sitzb. Akad. Wiss. Wien, 136, 337-365.