

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

"Caracterização de Cristais Naturais de
Ametistas Brasileiras"

Salete Ugatti Cortezão

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências

SBI-IFUSP



Orientadora:

Profa. Dra. Ana Regina Blak

Ana Regina Blak

Banca examinadora:

Profa. Dra. Ana Regina Blak (orientadora - IFUSP)

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (IFUSP)

Prof. Dr. Máximo Siu Li (IFSC/USP)

Prof. Dr. José Fernandes de Lima (UFS)

Prof. Dr. Laércio Gomes (IPEN)

São Paulo

Armando Corbani Ferraz
Prof. Armando Corbani Ferraz
residente da Comissão de Pós Graduação

05/Junho/2001

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3571
ex-1

538.364
C828C
D
ex. 1

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

Cortezão, Salete Ugatti

Caracterização de Cristais Naturais de Ametistas
Brasileiras. São Paulo, 2001.

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

Orientador: Profa. Dra. Ana Regina Blak
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Ametista; 2. Quartzo;
3. Correntes de Despolarização Termicamente
Estimuladas (CDTE);
4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

USP/IF/SBI-051/2001

À minha filha,

Lia

que mudou a minha vida, meu modo de pensar, de agir,
tornou meu mundo mais bonito e me fez conhecer o amor
mais puro e sincero que pode existir entre duas pessoas.

Agradecimentos

À Ana Regina, meu eterno agradecimento pela orientação, pela oportunidade que me foi dada de participar do seu grupo e por tudo que me foi ensinado; agradeço principalmente à sua amizade, compreensão e dedicação, fundamentais para que eu chegasse até aqui;

a José Antonio, pelos valiosos esclarecimentos e sugestões em várias etapas deste trabalho, por sua dedicação em me ajudar nos estudos para os exames de qualificação e por seu apoio ao longo de todos esses anos;

ao CNPq, pelo apoio financeiro à realização desta pesquisa;

aos colegas do Laboratório de Dosimetria do IFUSP, pela ajuda e sugestões, em especial à Carla pela irradiação das amostras com raios-X e pelo companheirismo, à Nancy pelo incentivo e pela palavra amiga nas horas difíceis e à Emico pelas sugestões dadas na prévia da apresentação;

ao pessoal da oficina do Departamento de Física Nuclear, em especial a Otávio, Messias e Luiz Marcos, pela atenção e boa vontade em ajudar com os equipamentos;

ao Laboratório de Cristais Iônicos e Vidros do Departamento de Física Nuclear do IFUSP, pela utilização da cortadeira e, em especial, à Suzana pelas medidas de absorção óptica;

ao Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP, pela utilização do moinho/separador de partículas e da balança digital;

ao Prof. Pontuschka, pela ajuda na interpretação de resultados de RPE;

à Rozane, pela amizade sempre presente, apesar da distância, e pelas dicas na utilização do equipamento de RPE;

às Bibliotecas dos Institutos de Física e de Geociências, pelo auxílio às pesquisas realizadas;

à EMBRARAD, pela irradiação das amostras com raios γ ;

aos meus pais, à Fátima e a Ronaldo, pelo apoio e incentivo, por me ajudarem a cuidar da minha filha e por estarem sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis da minha vida;

à minha pequena Lia, por ficar ao meu lado, no laboratório, em tantos fins de semana e feriados para que eu pudesse trabalhar, por entender as vezes em que eu precisei me ausentar e por, mesmo sem perceber, me dar força e motivação para seguir em frente.

Resumo

Ametistas naturais brasileiras foram estudadas através das técnicas de Absorção Óptica (AO), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE).

O espectro de AO apresentou três picos principais na região espectral do visível (10500 , 18600 e 28200cm^{-1}) e um enorme pico na região do ultravioleta (45000cm^{-1}) atribuídos ao ferro em diferentes estados de valência. A presença de centros OH^- foi observada na região do infravermelho através das bandas em 3440 e 3580cm^{-1} .

O espectro de RPE, operando na banda X, exibe um conjunto de linhas centrado em 2000G , um pico intenso em 3000G e quatro picos pequenos em 4000 , 5000 , 6000 e 7000G , quando o campo magnético encontra-se paralelo a um dos eixos cristalograficamente equivalentes. Quando o campo magnético encontra-se paralelo ao eixo c do cristal, o espectro de RPE revela um conjunto de linhas centrado em 2000G , dois picos intensos próximos a 5000G e um pico pequeno em 6800G . Amostras em pó apresentam uma banda larga centrada em 3400G . Tratamentos térmicos mostram uma redução gradativa desta banda com o aumento do tempo de tratamento térmico e uma redução mais rápida para temperaturas maiores. Sabe-se que os centros de cor nas ametistas são produzidos pela ação de radiação ionizante natural sobre os centros precursores que surgem da substituição do Si^{4+} pelo Fe^{3+} na estrutura do quartzo- α . Esses centros de Fe^{3+} não se distribuem igualmente entre os sítios equivalentes no cristal natural e são responsáveis pelas características dominantes do espectro de RPE.

O espectro de CDTE obtido da polarização de uma amostra em 1000V apresenta uma banda em 215K , que vem a ser a composição de três bandas de menor intensidade (185 , 200 e 214K) e uma banda única em 260K . Foi confirmado o caráter dipolar dessas bandas. Tratamentos térmicos efetuados a diferentes temperaturas mostram um decaimento de área total e

uma redução da intensidade das bandas mais acentuada para temperaturas maiores. Iluminação ultravioleta restaura parcialmente o espectro de CDTE e demonstra o crescimento de uma banda na região da temperatura ambiente.

Devido ao comportamento semelhante dos espectros de CDTE e de RPE, e sendo o Fe^{3+} um elemento presente em grande quantidade nas amostras estudadas, acredita-se que o centro de dipolo responsável pelas bandas de CDTE observadas, seja do Fe^{3+} substituindo um Si^{4+} próximo a um O^- ou a um OH^- , e que as diferentes posições dos picos devem-se à população desigual do Fe^{3+} substitucional nos sítios cristalograficamente equivalentes do cristal.

Abstract

Brazilian natural amethyst samples have been studied through Optical Absorption (OA), Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Thermally Stimulated Depolarization Current (TSDC) Techniques.

The OA spectrum shows three main peaks in the visible region (10500, 18600 e 28200 cm^{-1}) and a huge peak in the ultraviolet region (45000 cm^{-1}). All these peaks were attributed to iron in different valence states. The presence of OH^- centres has been observed through the bands at 3440 and 3580 cm^{-1} in the infrared region.

The EPR spectrum shows a set of lines centered at 2000G, an intense peak at 3000G and four small peaks at 4000, 5000, 6000 and 7000G, when the magnetic field is parallel to one of crystallographically equivalent sites. When the magnetic field is parallel to the crystal *c*-axis, the EPR spectrum shows a set of lines centered at 2000G, two high peaks near 5000G and a small peak at 6800G. Powder samples present a broad band centered in 3400G. Thermal treatments reduce this band for increasing thermal treatments time intervals. The reduction increases for higher temperatures. It is well known that colour centres in amethyst are produced after natural ionizing radiation and that the centres are provided with the substitution of Fe^{3+} for Si^{4+} in the α -quartz structure. The Fe^{3+} centres are not equally distributed among the equivalent sites of the natural crystal and are responsible for the dominant features of the EPR spectra.

The obtained TSDC spectrum for polarization at 1000V shows a broad band at 215K, resulting from the superposition of three bands at 185, 200 and 214K and another band at 260K. The dipole origin of these bands has been confirmed. Thermal treatments at different temperatures produce a decay of the total area and a reduction of the band intensities. Thermal reduction increases for higher temperatures. Ultraviolet illumination partially restores the TSDC spectrum. A new band appears at room temperature. Due to the similar behaviour of

the TSDC and EPR spectra and taking into account that the Fe^{3+} is the most prominent impurity in the studied samples, we believe that the dipoles are substitutional Fe^{3+} near an O^- or an OH^- and that the different positions of the peaks, very near, but not the same, are a consequence of the unequal population of substitutional Fe^{3+} in crystallographically equivalent sites.

Trabalhos publicados

1. Cortezão, S. U. and Blak, A. R.; Optical Absorption (AO) and Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) in Brazilian Amethyst; *Radiation Effects and Defects in Solids*, 147, 1-10 (1997);
2. Cortezão, S. U. and Blak, A. R.; Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) in Brazilian Amethyst; *Revista Brasileira de Vácuo* (1999);
3. Cortezão, S. U. and Blak, A. R.; Electron Paramagnetic Resonance and Thermally Stimulated Depolarization Currents in Natural Brazilian Amethyst; *Radiation Effects and Defects in Solids* (aceito para publicação).

Índice geral

Índice das figuras.	11
Índice das tabelas	15
 <u>Capítulos</u>	
1. Introdução.	17
2. A ametista.	20
3. Análise composicional	
3.1. Difração de raios X.	51
3.2. Fluorescência de raios X	53
3.3. ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy).	55
3.4. Absorção Óptica (AO)	57
4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	
4.1. Introdução	64
4.2. Princípios básicos.	65
4.3. Equipamento utilizado	82
4.4. Amostra	83
4.5. Resultados experimentais e análise	83
5. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)	
5.1. Introdução	95
5.2. Princípios básicos.	95
5.3. A técnica de CDTE	98
5.4. Equipamento utilizado	116
5.5. Amostras	120
5.6. Resultados experimentais e análise	121
6. Conclusões.	133
7. Trabalhos futuros	141
8. Bibliografia	142

Índice das figuras

Capítulo 2 - A ametista

Figura 2.1. Cristais de quartzo enantiomorfos: a) levogiro e b) dextrogiro.	21
Figura 2.2. Formas de cristais de quartzo	21
Figura 2.3. Quartzo-cetro	22
Figura 2.4. Projeção da estrutura do quartzo- α dextrogiro sobre um plano perpendicular ao eixo c. . .	23
Figura 2.5. Estrutura do quartzo	24
Figura 2.6. Célula unitária do quartzo	25
Figura 2.7. Defeitos tipo Schottky e tipo Frenkel	26
Figura 2.8. Modelo de centro E' em quartzo- α	31
Figura 2.9. Esquema dos centros $[AlO_4/M^+]$	32
Figura 2.10. Formação do centro $[AlO_4]^\circ$ e liberação do alcalino M^+	33
Figura 2.11. Centro de buraco armadilhado em íon oxigênio: $[AlO_4]^\circ$	33
Figura 2.12. Sítios intersticiais no quartzo, em destaque . .	35
Figura 2.13. Representação esquemática dos centros: a) S_1 , b) S_2 e c) S_3	36
Figura 2.14. Modelo de centro I.	38
Figura 2.15. Mecanismos propostos para dissociação de íons alcalinos intersticiais do a) Al^{3+} e b) Fe^{3+} .	43
Figura 2.16. Mudanças provocadas por irradiação e tratamento térmico em ametistas [15]	49

Capítulo 3 - Análise composicional

Figura 3.1. Espectro de difração de raios X de uma amostra de ametista	53
Figura 3.2. Espectros de absorção óptica de ametista compreendendo a região espectral do infra-	

infravermelho	58
Figura 3.3. Espectro de absorção óptica de ametista compreendendo as regiões espectrais do visível e ultravioleta	59
Figura 3.4. Espectros de absorção óptica na região do infravermelho obtidos sob tratamento térmico de a) 673K, b) 773K e c) 873K, mostrando o decaimento térmico com o tempo [7,68]	60
Figura 3.5. Espectros de absorção óptica na região do visível e ultravioleta obtidos sob tratamentos térmicos de a) 773K e b) 873K, evidenciando o crescimento de uma banda na região de 23000cm^{-1} [7,68]	61
Figura 3.6. Espectros de absorção óptica de ametistas de diferentes tonalidades (denominadas AM1, AM2, AM3 e AM4) na região do infravermelho [7,68]	62
Figura 3.7. Espectros de absorção óptica de ametistas de diferentes tonalidades (denominadas AM1, AM2, AM3 e AM4) na região do ultravioleta [7,68]	63

Capítulo 4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Figura 4.1. Esquema da diferença dos níveis de energia sob ação do campo magnético externo	68
Figura 4.2. Orientação de um microcristal em relação ao campo $\mathbf{H}=\text{Hz}$, dada pelos ângulos θ e ψ	77
Figura 4.3. Esquema do espectrômetro para medidas de RPE	82
Figura 4.4. Espectro de RPE de uma amostra de ametista clara	85
Figura 4.5. Espectro de RPE de uma amostra de ametista escura	85
Figura 4.6. Superposição de vinte espectros de RPE com variação angular de 1° entre cada medida.	86

Figura 4.7. Variação angular de um cristal de ametista com campo magnético perpendicular ao eixo c . As linhas em vermelho são resultados em comum com o trabalho de Barry e colaboradores [40] e as transições foram identificadas por comparação a este trabalho. As linhas em azul são atribuídas aos seis sítios equivalentes do Fe^{3+} na rede do SiO_2 .	87
Figura 4.8. Superposição de três espectros de RPE, com variação angular de 120° , representativos de três sítios equivalente do Fe^{3+} . As setas indicam os picos coincidentes	89
Figura 4.9. Espectro de RPE com picos atribuídos a três sítios equivalentes do cristal por comparação ao trabalho de Barry e colaboradores [40].	90
Figura 4.10. Espectro de RPE de ametista com campo magnético perpendicular ao eixo c	91
Figura 4.11. Espectro de RPE de ametista com o campo magnético paralelo ao eixo c	91
Figura 4.12. Espectro de RPE de ametista em forma de pó	93
Figura 4.13. Espectro de RPE de ametista tratada a 673K por vários intervalos de tempo	93
Figura 4.14. Decaimento isotérmico das bandas de RPE	94

Capítulo 5 - Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)

Figura 5.1. Função de Langevin	102
Figura 5.2. Esquema de CDTE	103
Figura 5.3. Picos CDTE gerados com a equação teórica (5.18) (-----) e pela aproximação de Prakash (5.22) (- - - -). A curva (-.-.-) mostra a dependência, com a temperatura, da razão entre a aproximação de Prakash e a equação teórica	111

Figura 5.4. Exemplo de ajuste de curva de CDTE pelo método de Havriliak e Negami	116
Figura 5.5. Arranjo experimental esquemático dos sistemas a) de vácuo e b) elétrico	117
Figura 5.6. Esquema da câmara porta amostra: a) externo e b) interno	117
Figura 5.7. Ametista cortada: a) paralela e b) perpendicularmente ao eixo c.	121
Figura 5.8. Espectros de CDTE de ametistas	122
Figura 5.9. Separação das bandas de CDTE para uma tensão de polarização de 1000V	123
Figura 5.10. Comportamento da altura das bandas de CDTE com o aumento da tensão de polarização.	124
Figura 5.11. Curvas CDTE de amostra tratada a 673K	125
Figura 5.12. Decaimento da área da curva da amostra tratada a 673K	125
Figura 5.13. Comportamento das bandas de CDTE da amostra tratada a 673K	126
Figura 5.14. Decaimento de área das bandas de CDTE com tratamento térmico	126
Figura 5.15. Correlação entre a diminuição da área total do espectro de CDTE e a diminuição da área total do espectro da banda de RPE, ambas devido ao tratamento térmico de 673K com variações de tempos iguais.	127
Figura 5.16. Efeitos do tratamentos térmico e iluminação ultravioleta na curva de CDTE	128
Figura 5.17. Ajuste pelo método de Prakash (curvas em vermelho) dos picos em 185, 200, 214 e 260K	129
Figura 5.18. Ajuste pelo método de Havriliak e Negami (curvas em vermelho) dos picos em 185, 200, 214 e 260K	131

Índice das tabelas

Capítulo 2 - A ametista

Tabela 2.1. Bandas de AO em ametistas brasileiras [39] . . .	45
Tabela 2.2. Esquema do modelo de Cohen e Hassan [39]. . .	46

Capítulo 3 - Análise composicional

Tabela 3.1. Análise de ametista por fluorescência de raios X. Valores dados em %	54
Tabela 3.2. Análise de ametista por fluorescência de raios X elementos traço. Valores dados em ppm . . .	54
Tabela 3.3. Análise de ametista por ICP-MS	56

Capítulo 4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Tabela 4.1. Relações entre simetria da rede cristalina, fator-g e constante da estrutura hiperfina [19] .	73
Tabela 4.2. Relações entre os parâmetros B_l^m e b_l^m com os parâmetros D, E, F e a para o grupo do ferro [19]	74
Tabela 4.3. Relações entre os operadores O_l^m com os operadores J e S [69]	75

Capítulo 5 - Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)

Tabela 5.1. Valores das energias de ativação das bandas de CDTE obtidos pelo modelo de Prakash e respectivos tempos de relaxação calculados através da equação 5.20	129
--	-----

Tabela 5.2. Valores das energias de ativação das bandas de CDTE obtidos pelo modelo de Havriliak e Negami e respectivos tempos de relaxação calculados através da equação 5.20	131
--	-----

1. Introdução

O quartzo é um material extremamente estável e duro que apresenta um número variado de defeitos formados durante o seu crescimento e por irradiações subseqüentes. Apresenta simetria não cúbica, possui longos canais estruturais ao longo do eixo *c* e ligações químicas mistas, iônicas e covalentes. Suas inúmeras aplicações tecnológicas justificam estudos fundamentais dos defeitos e impurezas que ocorrem nesses cristais naturais [1].

O quartzo, estável à temperatura ambiente (quartzo- α), pode ser encontrado na sua forma relativamente pura em certas areias de praia, arenitos e quartzitos. Também pode ser minado como cristal em pegmatitos, freqüentemente acessíveis no centro de veios ígneos. Muitas das propriedades físicas do quartzo são únicas, como ser piezoelétrico¹ com valores de qualidade extremamente altos decorrentes do baixo atrito interno e possuir coeficiente de expansão térmica também extremamente alto para um material silicato. Além disso, o quartzo exibe excelente durabilidade química e é facilmente sintetizado na forma de monocristais grandes de alta pureza por técnicas hidrotermais. Seu uso estende-se desde um simples material bruto para vidros, cerâmicas e modelos de fundição até a produção de silício para aplicações altamente técnicas, tais como osciladores de quartzo e fibras ópticas de sílica fundida usados na indústria de telecomunicações. Dos vários polimorfos da sílica cristalina, somente o quartzo- α e, em menor dimensão, a cristobalita têm aplicação na forma de silício puro [2].

O quartzo natural tem quatro variedades coloridas: ametista (violeta), citrino (amarelo ou marron), enfumaçado e prasiolita (verde). Cada uma dessas variedades exibe uma impureza substitucional e/ou intersticial além do silício. As substituições iônicas que desenvolvem a cor em algumas dessas variedades necessitam de exposição à radiação ionizante ou ao

¹A piezoelectricidade é um fenômeno observado em cristais anisotrópicos nos quais deformações mecânicas provocam polarizações elétricas em determinadas direções.

calor. Além disso, uma dessas variedades pode ser produzida no quartzo natural de uma cor diferente, através de tratamento térmico ou irradiação.

A ametista é a variedade violeta do quartzo- α cuja cor se desenvolve somente em quartzo contendo ferro. Todavia, o ferro sozinho não pode ser responsabilizado pela cor da ametista, como evidenciado por outras variedades de quartzo contendo ferro, tais como o quartzo citrino e a prasiolita [3].

As impurezas que influenciam a cor e as propriedades físicas do cristal têm sido amplamente estudadas por Absorção Óptica (AO) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Sabe-se que as impurezas de ferro ocupam tanto posições intersticiais quanto substitucionais no lugar do Si^{4+} , sendo a carga positiva adicional fornecida por íons alcalinos em interstícios ou buracos armadilhados em íons de oxigênio [4].

Este trabalho consiste na caracterização de ametistas naturais brasileiras através das técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE), contribuindo assim para o conhecimento dos defeitos e impurezas que ocorrem nesses cristais naturais. Utilizando-se essas técnicas, foram estudadas amostras de ametistas naturais tratadas termicamente, irradiadas e iluminadas com ultravioleta para que fosse possível explicar os mecanismos responsáveis pela polarização dos portadores de carga e a sua migração através do cristal, entender a agregação e precipitação de defeitos com caráter dipolar comparando os resultados obtidos através das técnicas apresentadas, sistematizar as condições experimentais correlacionando os vários processos de relaxação dielétrica observados e, finalmente, caracterizar a ametista.

Para um melhor entendimento das propriedades do quartzo- α , em especial da ametista, são descritas no capítulo 2, as características gerais desse material, bem como os estudos mais significantes efetuados com esse propósito.

Para obter informação sobre a composição química da ametista estudada, foram utilizadas as técnicas de difração de

raios X, fluorescência de raios X e ICP-MS (Inductively Coupled Mass Spectrometry), relatadas no capítulo 3. Também neste capítulo é feito um breve estudo para ratificar alguns resultados já conhecidos de AO que abrangem as regiões espectrais do infravermelho, visível e ultravioleta.

Outra técnica de caracterização utilizada foi a RPE. Como será visto no capítulo 4, esta técnica tem sido muito utilizada nos estudos de defeitos em sólidos, permitindo a detecção de pequenas concentrações de impurezas e a distinção de tipos diferentes de defeitos, além de fornecer informação sobre possíveis defeitos na rede. A intensidade das linhas espectrais está diretamente relacionada com o valor da concentração dos defeitos presentes nas amostras. A RPE limita-se a materiais magnéticos que apresentem elétrons desemparelhados e, portanto, momento de dipolo magnético intrínseco. Tendo grande sensibilidade, a RPE mostra-se bastante eficiente para o estudo de defeitos paramagnéticos em cristais [3,4].

Já a técnica de CDTE, que será mostrada no capítulo 5, visa estudar o comportamento de defeitos que apresentam momento dipolar elétrico resultante. Esta técnica é pertinente ao estudo de ametistas, uma vez que cristais naturais apresentam uma grande variedade de impurezas que fornecem bandas de CDTE. Os processos de polarização e de despolarização dipolar possibilitam o conhecimento de mecanismos de armazenamento de cargas e do movimento dessas cargas dentro do cristal. São métodos sensíveis envolvendo energias muito próximas. Além disso, não há registro na literatura da utilização da CDTE no estudo de ametistas.

Pretende-se com esse trabalho ampliar o conhecimento de como os defeitos e as impurezas, que ocorrem em ametistas naturais, atuam, através de um estudo sistemático que se inicia pela composição da amostra, segue com a aplicação das técnicas de RPE e de CDTE, concluindo com uma sugestão de um modelo através da correlação entre os resultados obtidos dessas duas técnicas.

2. A ametista

Neste capítulo são apresentadas, de forma ampla, as principais características do quartzo, em especial da ametista, tendo em vista os resultados de pesquisas importantes já realizadas para o seu estudo. Algumas das propriedades já foram descritas em trabalho anterior [7] e são aqui retomadas por serem de fundamental importância para o entendimento da ametista.

Características gerais

O quartzo é um dos minerais mais abundantes na natureza, sendo um constituinte essencial de muitas rochas e depósitos metassomáticos [8].

Estável e quimicamente resistente a soluções ácidas (exceto ácido fluorídrico), o quartzo pode ser dissolvido por soluções cáusticas. Sua dureza* e a ausência de clivagem o ajudam a resistir a muitos agentes de meteorização [8,9,10]. São freqüentes inclusões sólidas ou líquidas, durante o crescimento do cristal ou, no caso de inclusões líquidas, através de rachaduras na superfície, fechadas posteriormente.

O enantiomorfismo[†] do quartzo dá origem a cristais dextrogiros e levogiros, tornando-o opticamente ativo, ou seja, capaz de girar o plano de polarização da luz que o atravessa (situado na direção do eixo principal do cristal), no sentido direto ou inverso, dependendo da simetria do cristal. Um exemplo desta característica pode ser vista na figura 2.1., onde, no cristal levogiro, a), a pirâmide trigonal (s) está situada

* A dureza de um material é a resistência que o mesmo oferece à arranhadura. O quartzo possui dureza 7 na escala de Mohs: escala não quantitativa que relaciona dez minerais em ordem crescente de dureza, que vai do 1 (talco) até o 10 (diamante), sendo que um mineral pode arranhar outro com numeração inferior à sua, mas não com numeração superior.

† A propriedade do enantiomorfismo é uma qualidade da classe do cristal, a qual o quartzo pertence, e refere-se à relação entre dois objetos idênticos, mas não possíveis de serem sobrepostos, podendo mostrar, dessa maneira, comportamento dextrogiro e levogiro.

acima, no canto esquerdo da face do prisma (m), abaixo do romboedro positivo (r). O inverso ocorre no cristal dextrogiro, b) [9].

Formas de cristais de quartzo características podem ser vistas na figura 2.2., onde existem combinações de prismas (m) e romboedros (r e z) - positivos e negativos, sendo os romboedros positivos (situados acima do prisma) normalmente mais desenvolvidos que os romboedros negativos (situados abaixo do prisma), ocorrendo mais freqüentemente e possuindo mais brilho, como em b) e c). Podem ocorrer também romboedros igualmente desenvolvidos, vistos em a) e d) e com secção de prisma pequena ou ausente, como em d) [9].

Geralmente, nas ametistas, só as pontas dos cristais são profundamente coloridas, tendo o restante uma extensão de cor muito ampla, variando de incolor à púrpura, cor predominante, sendo comum pequenas áreas de diferentes tonalidades lado a lado com a cor violeta. Em raros casos, os cristais mostram uma segunda cor (amarelo ou verde). Essa característica, das cores situarem-se

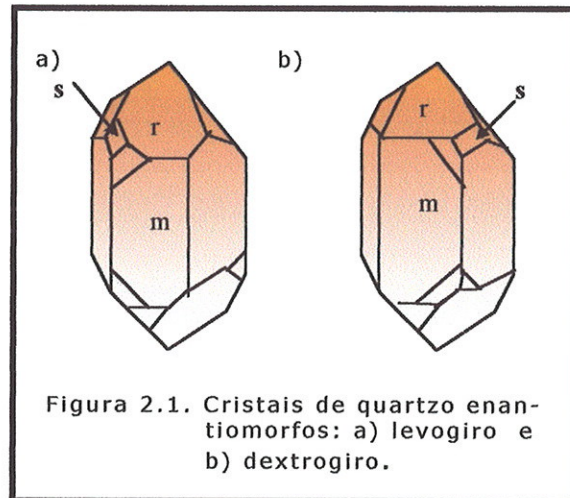


Figura 2.1. Cristais de quartzo enantiomorfos: a) levogiro e b) dextrogiro.

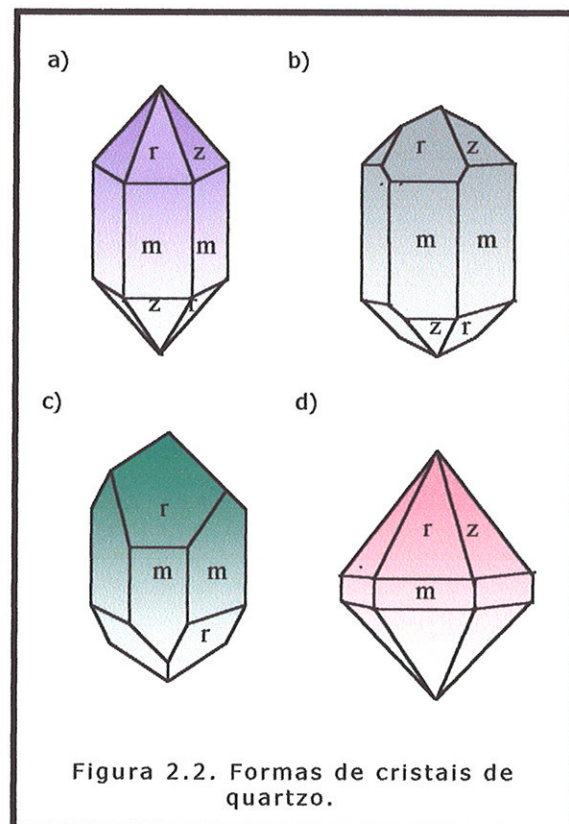


Figura 2.2. Formas de cristais de quartzo.

em certos locais é chamada de zoneamento interno[‡], e reflete a tendência de alguns íons permanecerem em alguns locais determinados do cristal.

O quartzo-cetro é uma forma peculiar da ametista, objeto do nosso estudo, que consiste de um prisma de quartzo longo, delgado, sem cor, transparente ou turvo, anexado a um cristal de quartzo mais denso, normalmente transparente e de cor violeta (figura 2.3).

A gemação, combinação de dois ou mais cristais individuais da mesma substância, é uma

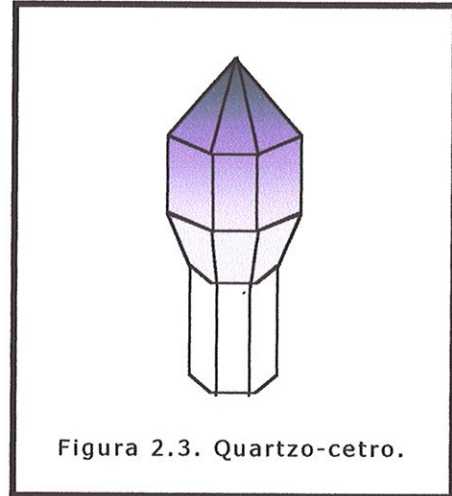


Figura 2.3. Quartzo-cetro.

característica comum no quartzo. Não é clara a relação entre a incidência da gemação com as condições de crescimento, mas tem sido observado que a gemação é uma característica muito freqüente de ametistas brasileiras [9].

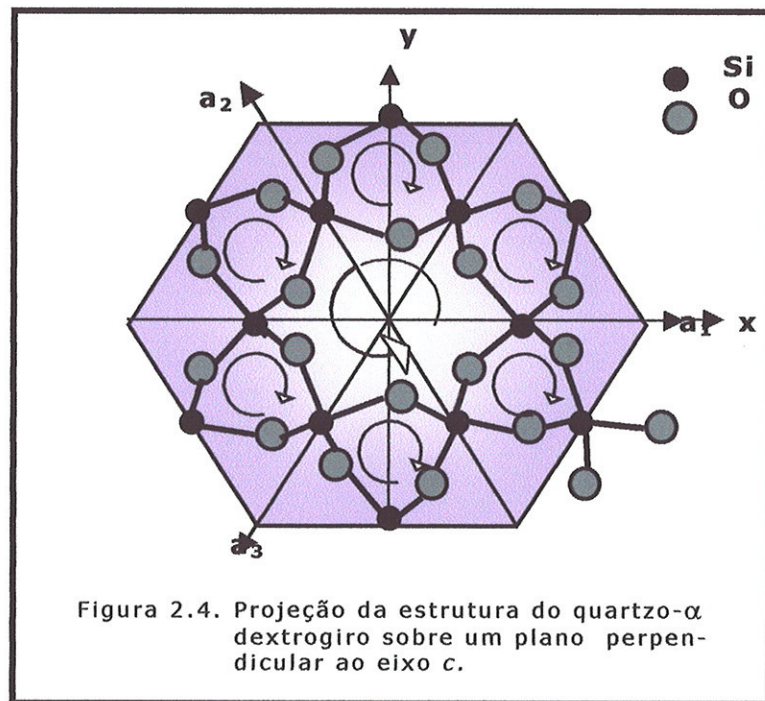
Sendo uma das principais formas do óxido de silício (SiO_2), o quartzo possui uma composição química de quase 100% deste composto, além de pequenas quantidades de outros óxidos devido às inclusões de diferentes minerais e líquidos que preenchem cavidades em seu interior. Análises químicas mostram que essas quantidades são mínimas (0,0004% de Al_2O_3 , de 0,004 a 0,35% de Fe_2O_3 , de 0,0004 a 0,001% de TiO_2 , de 0 a 0,008% de MnO_2) nos cristais de quartzo puros e de alta qualidade [8,12,13].

O quartzo possui dois polimorfos, um de baixa e outro de alta temperatura, designados por quartzo- α e quartzo- β , respectivamente. A estrutura de ambos é semelhante, porém, no quartzo- α os tetraedros de SiO_4 estão distorcidos. O quartzo- α é estável até 846K, passando a quartzo- β acima desta temperatura com mudança no grau de simetria e alteração de

[‡] No zoneamento interno, característica comum nos cristais de quartzo, as zonas estão arranjadas paralelas concentricamente às faces externas do cristal e são causadas por sucessivos estágios de crescimento.

várias das suas propriedades físicas. A 1143K passa a tridimida- β , a 1743K transforma-se em cristobalita- β , fundindo-se em, aproximadamente, 1993K. Amostras tratadas acima de 846K retornam à estrutura de quartzo- α sob resfriamento. A transformação α - β surge por movimentos atômicos relativamente pequenos sem rompimento das ligações Si-O ou troca de átomos. A ametista, objeto de nosso estudo, é uma variedade de quartzo- α (α -SiO₂), cujos cristais tanto podem ser encontrados na natureza quanto crescidos em laboratório com alta qualidade.

A estrutura do cristal de quartzo é baseada em uma rede hexagonal com eixos de simetria trigonal, como pode ser visto na figura 2.4, que mostra uma projeção da estrutura de um quartzo- α dextrogiro sobre um plano perpendicular ao eixo c . Os grandes canais abertos existentes



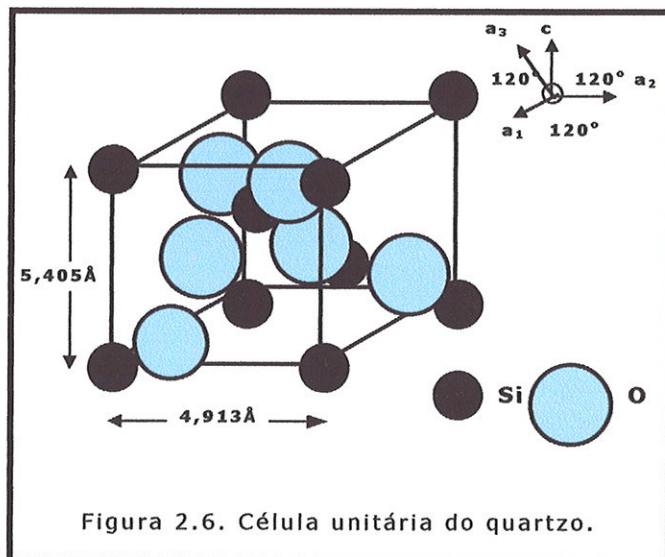
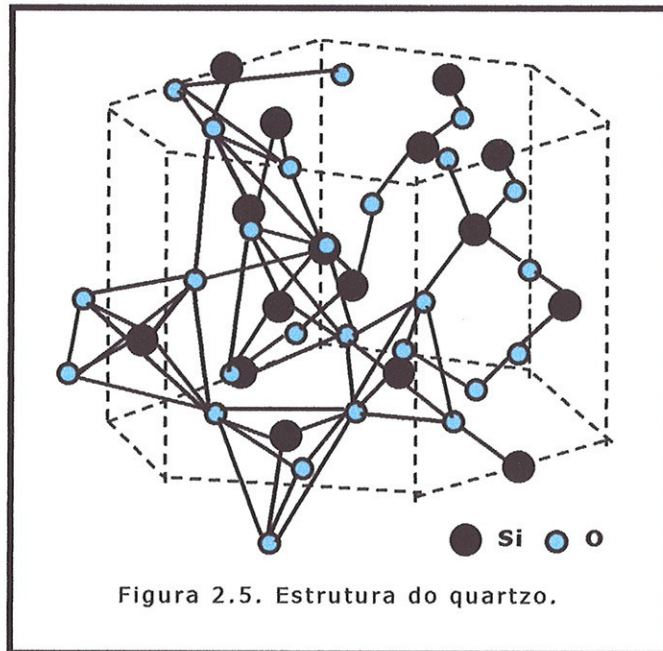
(menor diâmetro 3,55Å) na direção do eixo c propiciam, ao longo dos mesmos, a migração de íons intersticiais (H⁺, Li⁺, Na⁺, etc.) através, por exemplo, da técnica da eletrodifusão[§]. O quartzo pertence à classe cristalográfica^{**}

[§] A eletrodifusão é um processo que permite a troca de íons monovalentes de forma seletiva através da aplicação de um campo elétrico a altas temperaturas.

^{**} A classe cristalográfica agrupa cristais pela simetria, ou seja, pela combinação de planos, eixos e centros de simetria.

enantiomórfica 32 e aos grupos espaciais $P3_221$ (dextrogiro) e $P3_121$ (levogiro).

A estrutura do quartzo é formada por tetraedros de SiO_4 unidos por seus vértices de forma que, tridimensionalmente, todos os silícios têm quatro oxigênios e cada oxigênio dois silícios como vizinhos mais próximos (figura 2.5.). Dessa forma, dentro de uma unidade do SiO_4 , dois oxigênios formam ligações longas (1,616Å) com o silício central e outros dois oxigênios ligações curtas (1,598Å) com o mesmo silício. As duas ligações longas formam um ângulo de



44° com o eixo óptico, enquanto as duas ligações curtas formam um ângulo de 66°. A diferença de eletronegatividade entre silício e oxigênio dá origem a uma ligação, aproximadamente, 40% iônica e 60% covalente. A ligação covalente confere ao quartzo uma estrutura um tanto rígida, evitando a difusão macroscópica de átomos da rede. Nenhum plano ou centro de simetria está presente [16,17,18]. A célula unitária do quartzo é apresentada na figura 2.6.

O quartzo possui cores que variam entre incolor, amarela (quartzo citrino), rosa, violeta (ametista) e castanha acinzentada até negra (quartzo enfumaçado). Cada uma dessas variedades exibe, pelo menos, um componente tanto substitucional quanto intersticial diferente do silício. Além das substituições químicas, para que haja cor em algumas dessas variedades é necessária a exposição à irradiação e/ou a tratamentos térmicos [3].

Sabe-se que os metais de transição estão freqüentemente relacionados à formação da cor. No quartzo incolor, impurezas responsáveis pela cor, como ferro e titânio, não estão presentes [15]. O ferro, constituinte de 5% da crosta terrestre, é o metal de transição mais comumente encontrado. Sua variação de valência é um importante fator para a formação de compostos coloridos, não estando, porém, sua concentração relacionada com a intensidade da cor [14]. A cor citrina é produzida por ferro nos estado férrico e a cor verde pelo ferro no estado ferroso. Já a coloração rosa, pelo titânio e pelo ferro. O titânio também é responsável pela cor azul do quartzo. A cor do quartzo enfumaçado e do amarelo esverdeado são provenientes de impurezas de alumínio. A cor violeta da ametista está associada a impurezas de ferro nos estados ferroso e férrico [15].

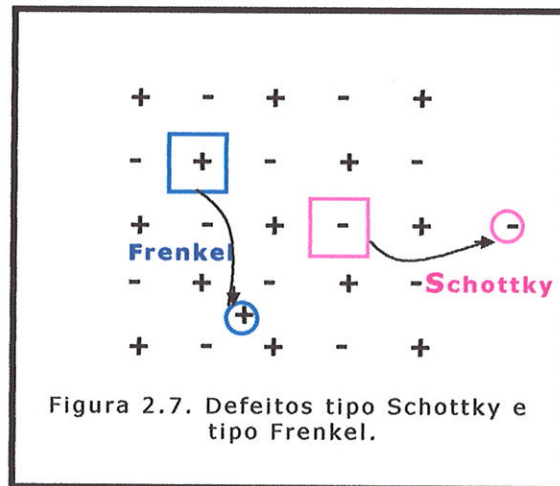
As cores em materiais à base de sílica foram revistos por Fröndel [16], Lehmann e Bambauer [17] e Hutton [18]. Embora a maioria das conclusões desses trabalhos já fosse conhecida e novas idéias não tenham sido introduzidas, um número grande de pesquisas foram conduzidas, resultando em um melhor entendimento da origem de algumas das variedades do quartzo e em uma completa revisão na interpretação dos resultados [3].

Defeitos

É considerado defeito qualquer posição na estrutura cristalina que represente uma violação da simetria descrita por um grupo espacial simétrico do cristal, como vacâncias de ânions e cátions, átomos intersticiais e moléculas, íons de impurezas

(isomorfos ou intersticiais); átomos em solução sólida desordenada, vacâncias e agregados de impurezas. Grandes agregados de defeitos formam grupos e, portanto, agregações coloidais, enquanto agregações de vacâncias, gradualmente, formam poros de dimensões crescentes [19].

Os defeitos mais simples são vacâncias e intersticiais que consistem da ausência ou presença extra de íons, respectivamente. Tais defeitos são totalmente responsáveis pela condutividade elétrica observada nos cristais iônicos e podem alterar profundamente suas propriedades ópticas e, em particular, sua cor. Além disso, como a presença desses defeitos ocorre em equilíbrio térmico, podem ser uma característica intrínseca do cristal, como os defeitos tipo Schottky (números iguais de vacâncias iônicas positivas e negativas) e defeitos tipo Frenkel (números iguais de vacâncias iônicas positivas e intersticiais), ilustrados na figura 2.7. [20,21].



Um defeito representa uma deficiência local de eletroneutralidade de carga, tornando este fenômeno um precursor de centro [19], que pode ser detectado por técnicas experimentais como, por exemplo, AO (no caso de centros de cor), RPE (centros paramagnéticos) e CDTE (centros dipolares).

Quando uma radiação ionizante (raios gama ou X) interage com um sólido, a transferência de energia resultante (aproximadamente 10eV em cristais iônicos) é suficiente para deslocar elétrons da banda de valência para a banda de condução. A maioria dos elétrons liberados retorna imediatamente ao estado fundamental, enquanto outros podem ser capturados em níveis de energia metaestáveis localizados na banda proibida. Esses níveis estão associados aos defeitos cristalinos e impurezas que capturam elétrons ou buracos. O

aquecimento ou iluminação com comprimento de onda apropriado pode liberar esses elétrons ou buracos que, ao migrarem pelo cristal, se recombinaem ao encontrarem um buraco ou um elétron capturado, respectivamente.

A falta de um elétron de uma posição normalmente ocupada produz um centro chamado centro de buraco. A presença de um elétron excedente produz um centro chamado de centro de elétron. O precursor de um centro de buraco ou elétron pode ser um átomo, um íon, uma molécula, uma impureza ou outro defeito que contenha um par de elétrons. No caso do centro de buraco, um elétron é liberado por irradiação energética, formando um centro de buraco. O elétron liberado, por sua vez, é capturado por qualquer um dos precursores citados, formando um centro de elétron, ou seja: a irradiação transfere um elétron, formando simultaneamente um centro de buraco e um centro de elétron. Em tais casos, existe quase sempre um elétron não emparelhado que dá origem ao aparecimento de uma banda de AO na região espectral normalmente transparente (visível ou ultravioleta), assim como a espectros de RPE e de fotocondutividade⁺⁺ [19].

Quase todos os materiais possuem um precursor de centro de buraco, todavia, se não houver um precursor de centro de elétron, o elétron liberado pela irradiação retorna imediatamente à sua posição original, permanecendo o material inalterado. Por outro lado, se luz ou aquecimento liberar um elétron capturado em um centro de elétron, este retorna à sua posição original e a cor é perdida. Se a armadilha é superficial, até mesmo no escuro, à temperatura ambiente, a energia fornecida (0,1eV) é suficiente para liberar um elétron capturado. Uma armadilha um pouco mais profunda necessita de 1 a 3eV de luz visível para provocar a perda da cor.

Uma armadilha profunda pode manter um elétron estável à luz, sendo necessário um aquecimento a altas temperaturas para ocasionar a perda da cor, como no caso da ametista, sendo que

quanto mais alta for a temperatura, menor será o tempo necessário para este efeito ocorrer.

Em um material com um precursor de centro de buraco e com diversos sítios de armadilhas de elétrons possíveis, o comportamento da radiação é sempre o mesmo, mas a temperatura em que a perda da cor ocorre pode variar consideravelmente dependendo de qual centro de elétron ou buraco capturou o respectivo portador de carga. Isto explica porque um mesmo tipo de quartzo de diferentes localidades perde a cor em temperaturas diferentes. Para um mesmo centro de elétron em uma armadilha que propicia a cor podem haver diversos tipos diferentes de centros de buraco, em espécimes de diferentes localidades, que necessitam de diferentes energias para produzir a cor [15].

Modelos de centros têm sido propostos por vários pesquisadores, porém, existem dificuldades na criação de experimentos para estabelecer a validade desses modelos. Entretanto, uma vez que as imperfeições estruturais têm grande influência sobre as propriedades físicas dos sólidos, é evidente que os defeitos estão relacionados à produção e constituição desses centros [20].

Defeitos no quartzo

Este assunto tem sido tema de estudos nos últimos trinta anos. Este progresso considerável foi resumido em alguns artigos de revisão, dentre os quais se destacam os de Halliburton [22], de Weil [23,24,25] e de Rossman [3].

Os defeitos podem ser classificados em centros de hidrogênio, centros de vacâncias de oxigênio, centros de alumínio e centros de ferro.

†† A fotocondutividade é o aumento na condutividade elétrica de um cristal isolante causado por radiação incidente [21].

Centros de hidrogênio

O hidrogênio é encontrado em todo tipo de quartzo, e na grande maioria, apresenta-se como um íon OH^- . Radiação ionizante ou energia térmica pode liberar o próton do íon OH^- permitindo a formação de defeitos relacionados ao hidrogênio, como átomos de hidrogênio ou centros E'_2 e E'_4 , que serão vistos posteriormente. Íons isolados de OH^- não são estáveis na rede de quartzo perfeito. Ao invés disso, o próton salta de um oxigênio para outro até alcançar um defeito que o capture. Os sítios de defeitos que estabilizam esses íons dão origem a vários picos na região do infravermelho ($3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$). Muitos desses picos surgem quando a temperatura é diminuída, sendo freqüentemente necessário obter dados na região do infravermelho à temperatura de 77K ou abaixo [22].

A variedade de sítios de defeitos que estabilizam íons de OH^- e dão origem a muitas bandas na região do infravermelho é foco de considerável atenção. As únicas bandas de absorção nessa região nas quais um modelo foi estabelecido são as bandas em 3306 e 3367cm^{-1} . Brown e Kahan [26] sugeriram que essas bandas são decorrentes de um íon de OH^- adjacente a um alumínio substitucional, formando o centro $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$. Eles concluíram que todos os íons de alumínio substitucional em quartzo sintético são inicialmente compensados por íons alcalinos intersticiais e que as bandas em 3306 e 3367cm^{-1} são criadas somente após irradiação à temperatura ambiente ou eletrodifusão em uma atmosfera contendo hidrogênio. Sibley e colaboradores [27] estenderam o estudo dessas bandas incluindo efeitos de irradiação e aquecimento. Eles observaram que a maior mudança na intensidade relativa para as duas bandas ocorreu durante aquecimento entre 230 e 270K, tendo o cristal sido previamente irradiado a, aproximadamente, 77K. Os autores propuseram que essas bandas seriam provenientes de íons OH^- adjacentes a sítios diferentes do alumínio, porém, relacionados entre si e que a transferência de um sítio para o outro (ou reorientação) ocorreria nessa região de temperatura. Halliburton

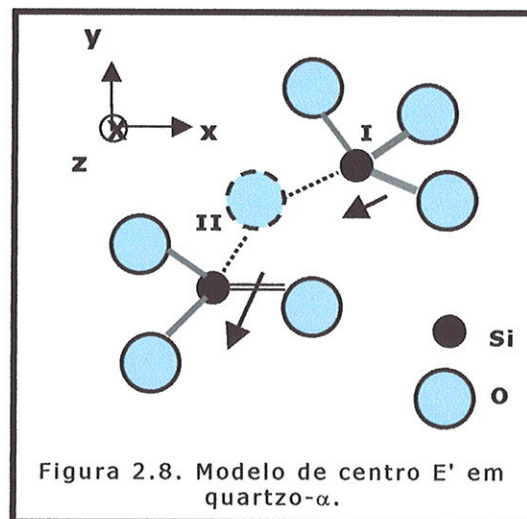
e colaboradores [22] forneceram evidências adicionais para o modelo do centro $[AlO_4/H^+]^0$ através de estudos de RPE e infravermelho.

Nuttall e Weil [28], através de estudos de RPE em cristais de quartzo- α à 77K, apresentaram um conjunto de centros de defeitos relacionados ao hidrogênio formados por radiação ionizante. Um dos defeitos é admitido ser um buraco estabilizado em um íon oxigênio adjacente a uma vacância de silício ocupada por quatro prótons: $[H_3O_4]^+$ e outro centro, semelhante a este, teria três prótons na vacância: $[H_3O_4]^0$. Antes da irradiação, quatro núcleos de hidrogênio estão associados em uma vacância de silício para preservar a neutralidade de carga. O primeiro centro é formado, durante a irradiação, pela captura de um buraco em um oxigênio associado a um dos hidrogênios. O segundo centro é formado a partir do primeiro, mediante um rearranjo eletrônico das posições dos hidrogênios, onde o hidrogênio situado próximo ao oxigênio com o centro de buraco, sai da sua posição substitucional para uma posição intersticial.

Centros de vacâncias de oxigênio

Os centros associados a vacâncias de oxigênio formam uma classe de defeitos conhecida como centros E' (E_1' , E_2' e E_4'), cujo conhecimento atual baseia-se, principalmente, em pesquisas de RPE [22].

O centro E_1' consiste em uma vacância de oxigênio (círculo pontilhado na figura



2.8.) com um elétron não emparelhado localizado em um dos dois átomos de silício não equivalentes (Si(I)). A relaxação assimétrica dos dois íons de silício adjacentes mais próximos à vacância é feita de modo que o silício com o elétron não

emparelhado (Si(I)) move-se em direção à vacância e o silício oposto (Si(II)) move-se para longe da vacância [29,30].

No centro E_2' a vacância de oxigênio está associada a um próton, estando o elétron não emparelhado localizado no sítio Si(II) [31].

Esses centros são produzidos em grande quantidade se o cristal for aquecido a 573K após irradiado à temperatura ambiente, aumentam entre 473-573K, e decaem entre 573-673K [22].

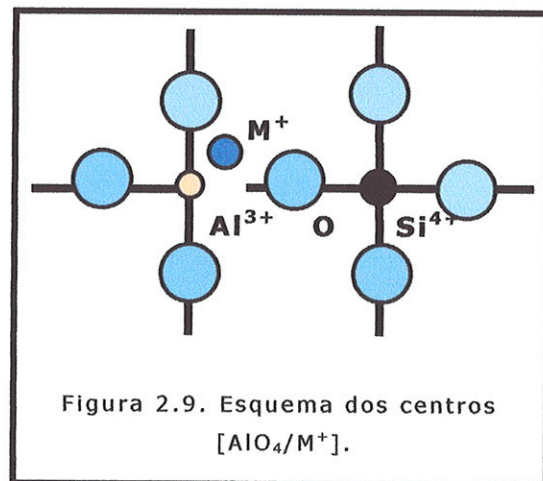
No centro E_4' a vacância de oxigênio está próxima a um íon hidreto ligado ao átomo de Si (Si(I)), sendo que o elétron capturado é compartilhado entre Si(I) e Si(II), passando a maioria do tempo no Si(II) [32].

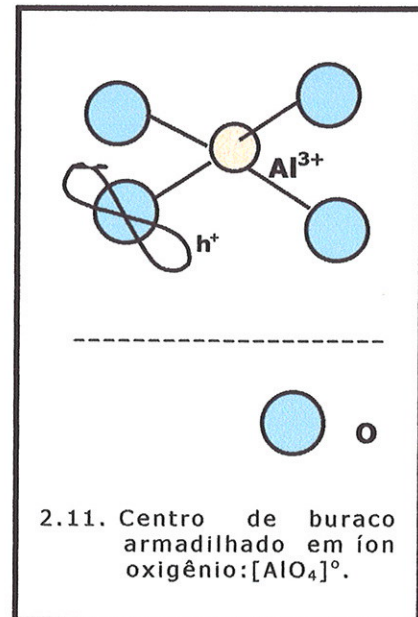
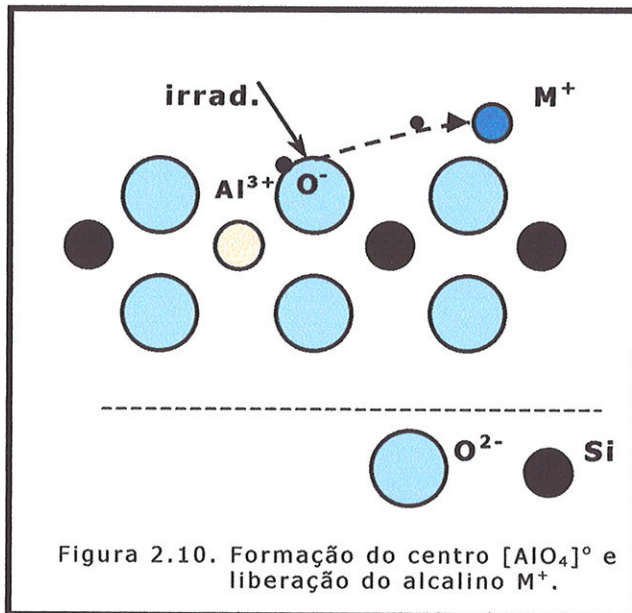
As bandas de AO localizadas em 42553 e 46512cm^{-1} estão relacionadas aos centros E_1' e E_2' , respectivamente. As bandas E' aparecem no quartzo- α somente após prévia irradiação. Além dos centros envolvendo vacâncias de oxigênio, centros de vacâncias de silício capturando buracos também foram relatados por Nuttal e Weil [28].

A absorção na região das bandas decorrentes dos centros E' é dependente da concentração de alcalinos [33].

Centros de alumínio

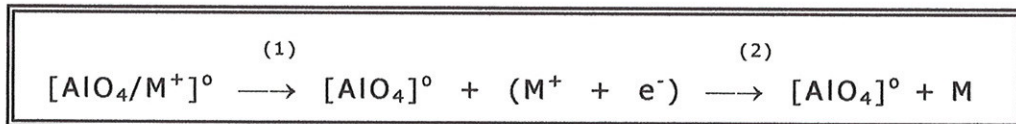
Nos centros associados ao alumínio, um silício é substituído por um íon alumínio trivalente e a compensação de carga é feita pelos íons alcalinos H^+ , Li^+ ou Na^+ , previamente situados em posições intersticiais. Esses compensadores de carga localizam-se em posições adjacentes ao alumínio





substitucional, originando os centros $[AlO_4/H^+]^\circ$, $[AlO_4/Li^+]^\circ$, $[AlO_4/Na^+]^\circ$, como pode ser visto no esquema da figura 2.9., onde M^+ representa, genericamente, o alcalino intersticial [22].

Quando a irradiação remove um elétron de um íon oxigênio (reação 1), este elétron pode ser capturado pelo íon intersticial compensador, convertendo-o em um átomo neutro (reação 2), que se difundirá através da rede.



Esse processo pode ser visualizado no esquema da figura 2.10. [15]. O centro de buraco assim formado pela ação da irradiação, $[AlO_4]^\circ$ (figura 2.11.), é o centro de cor que provê a cor do quartzo enfumaçado [15]. Foi demonstrado que, à temperatura ambiente, o buraco se move entre os quatro oxigênios ao redor do alumínio [20]. O aquecimento ou irradiação reverte a reação (2) - liberando o elétron que será novamente capturado - e a reação (1) - provocando a perda da cor enfumaçada no quartzo [15].

Iwasaki e Iwasaki [35], estudando espécies de quartzo natural brasileiro, através de espectroscopia de absorção atômica, afirmaram que a compensação de carga do íon substitucional Al^{3+} é principalmente feita por Li^+ ou H^+ , formando os centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}^+]^0$ e $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$. A taxa desses centros depende das condições do meio de crescimento do cristal. Os íons Na^+ são compensadores de carga menos freqüentes, sendo incorporados ao cristal com impurezas de água. O número de centros $[\text{AlO}_4]^0$, produzidos através de irradiação γ é, aproximadamente, proporcional ao número de centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}^+]^0$ e inversamente proporcional ao conteúdo de água.

A compensação de carga pelo íon alcalino K^+ também foi cogitada por Weil [36] e a substituição do Si^{4+} por Ge^{4+} foi sugerida por Mackey [37].

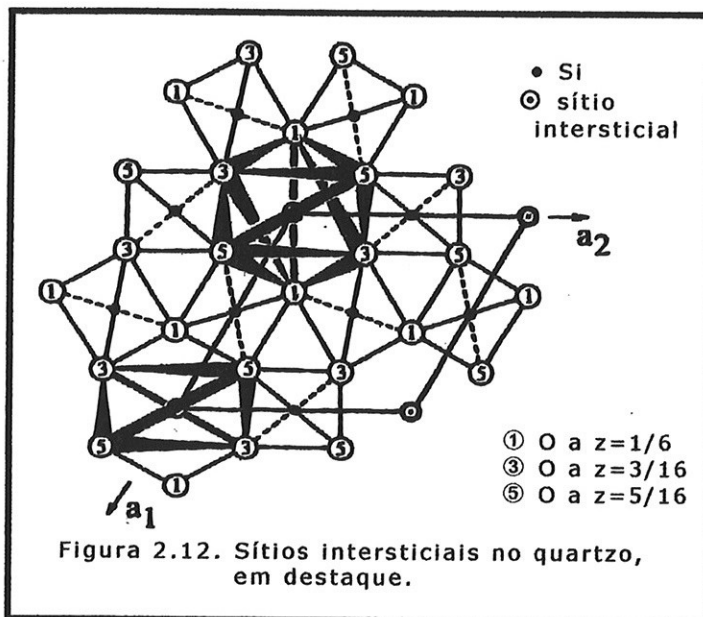
Medidas de AO em amostras contendo alumínio indicam a não correlação entre as bandas observadas e o conteúdo de alumínio. Alguns pesquisadores atribuíram essas bandas a outras impurezas, entre elas o Fe^{3+} [33]. A semelhança de diversos centros de cor às transições ópticas do ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) fortalece a idéia de que a maioria das bandas de absorção óptica, características de ametistas naturais e sintéticas, resultam de impurezas de ferro. Foi Hutton [38] quem concluiu, pela primeira vez, através de estudos de RPE em ametistas naturais, que somente a presença do ferro não era suficiente para o desenvolvimento da cor violeta, havendo necessidade de radiação de alta energia. Essa suposição fornece uma possível explicação para a ausência da correlação quantitativa da intensidade da cor com a concentração do ferro [39].

A natureza dos possíveis estados precursores de centros E_1' , o possível papel dos centros $[\text{AlO}_4]^0$ e outros detalhes dos mecanismos de formação desses centros ainda não estão bem compreendidos [22].

Centros de ferro

Inicialmente são descritos os possíveis sítios ocupados por impurezas de ferro e, em seguida, são apresentados os centros relacionados a esses sítios.

O ferro pode ocupar, no quartzo, tanto um sítio substitucional de

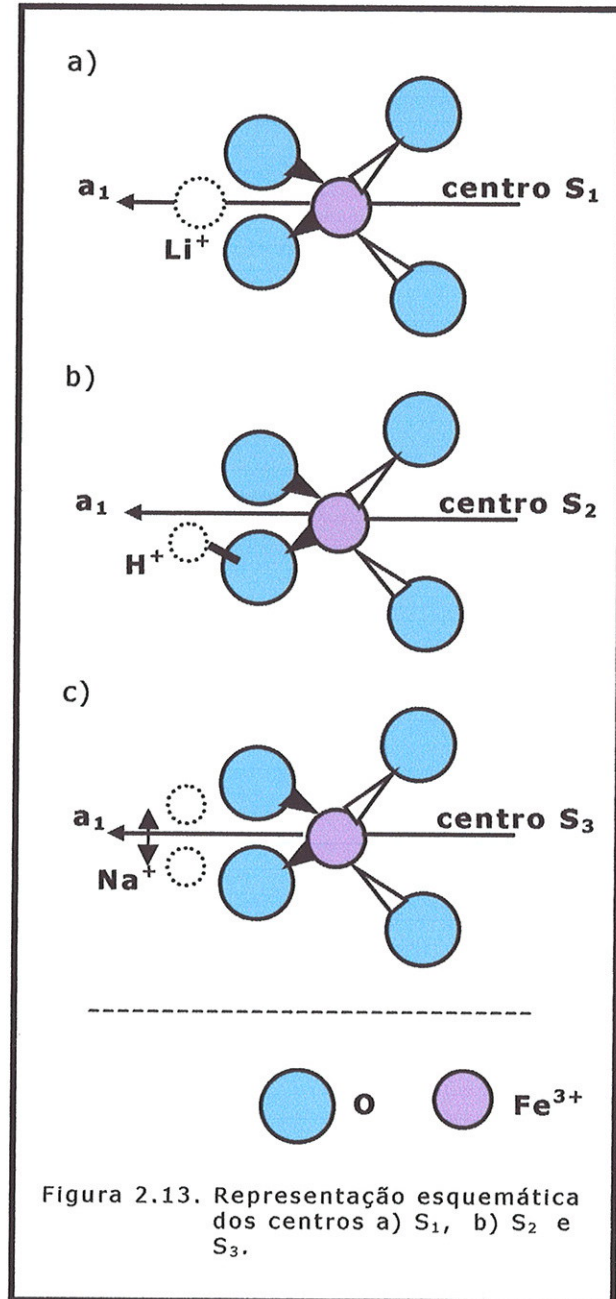


silício na configuração tetraédrica SiO_4 (sítio S), quanto sítios intersticiais (sítios I). Na figura 2.12. são mostrados dois possíveis sítios intersticiais. A posição I1 está sobre o eixo c , à meia distância, entre dois átomos de silício. Cátions I1 estão ligados a dois oxigênios a $1,92\text{\AA}$ e outros dois a $2,52\text{\AA}$. Dois ânions oxigênio adicionais estão dentro da distância de interação, formando um sítio com a configuração $[\text{FeO}_6]$. A posição I2 está sobre o eixo a em simetria tetraédrica quase regular com dois oxigênios a $1,99\text{\AA}$ e dois a $2,03\text{\AA}$ dando origem a um sítio $[\text{FeO}_4]$.+

O papel dos centros S e I tem sido motivo de controvérsias e vários modelos foram propostos na tentativa de relacioná-los com a origem da cor na ametista. Esses sítios têm sido estudados, principalmente, através de RPE e AO, e serão descritos a seguir.

As possíveis configurações de sítios de ferro dependem da identidade e da geometria do segundo vizinho. Essas configurações são chamadas de centros. Os centros substitucionais são designados por duas terminologias: S_j e $[\text{FeO}_4/\text{M}]^n$, onde j é um índice numérico, M é o cátion compensador e n é a carga local.

Os centros melhor compreendidos e mais estudados no quartzo são os centros Fe^{3+} substitucionais. Eles envolvem a substituição de uma unidade $[\text{SiO}_4]^0$, ou com uma substituição não compensada eletricamente formando um centro $[\text{FeO}_4]^-$, ou com uma variedade de cátions monovalentes funcionando como compensadores de carga, os centros $[\text{FeO}_4/\text{M}]^0$. Segundo Rossman [3], os centros de Fe^{3+} substitucional estão presentes em baixas concentrações e têm pouca influência direta sobre a cor das variedades do quartzo, mas podem ser importantes precursores para outros centros de cor.



No caso do Fe^{3+} substituindo um Si^{4+} , a compensação de carga é feita por íons intersticiais adjacentes, Li^+ , Na^+ , ou um íon OH^- adjacente, formando os centros $[\text{FeO}_4/\text{Li}^+]^0$, $[\text{FeO}_4/\text{Na}^+]^0$ e $[\text{FeO}_4/\text{H}^+]^0$, denominados de S_1 , S_3 e S_2 , respectivamente, segundo a notação adotada por Weil [23]. Um íon Fe^{3+} não compensado é denominado de centro S_0 , ou seja, $[\text{FeO}_4]^-$ [19,22].

Hutton [38], Barry e colaboradores [40], através de estudos de RPE, foram os primeiros a investigar o centro S_1 . Uma representação esquemática desse centro pode ser vista na figura 2.13.a). A 20K, dois centros de simetria distintos são representados por duas formas, denominadas $[\text{FeO}_4/\text{Li}]^{\circ\alpha}$ e $[\text{FeO}_4/\text{Li}]^{\circ\beta}$ por Minge e colaboradores [41] e Halliburton e colaboradores [22]. Essas formas diferem na localização do íon compensador, que pode estar posicionado ou sobre o lado da posição longa (α) ou sobre o lado da posição curta (β) do tetraedro FeO_4 . O espectro de RPE desse centro é complexo, tendo sido identificada uma família de centros $[\text{FeO}_4/\text{Li}]^{\circ}$ intimamente relacionados [42].

O centro S_2 foi inicialmente observado por Barry e colaboradores [40] e descrito por Lehmann e Moore [43,44], Lehmann [45] e Mombourquette e colaboradores [46]. Neste centro, um Fe^{3+} ocupa um sítio de Si com um íon H^+ ligado a um dos íons oxigênio mais próximo (figura 2.13.b). Mais freqüentemente, o hidrogênio se liga aos oxigênios mais distantes a $2,52\text{\AA}$, criando o centro $[\text{FeO}_4/\text{H}]^{\circ\alpha}$, também conhecido como centro $S_2(\text{D})$. No caso do centro menos abundante, $[\text{FeO}_4/\text{H}]^{\circ\beta}$ ou $S_2(\text{C})$, o hidrogênio está ligado aos oxigênios mais próximos a $1,92\text{\AA}$ [46,47].

O centro S_3 foi observado, inicialmente, por Keilson e colaboradores [48] e Mombourquette e colaboradores [46] através das técnicas de RPE e ENDOR, onde um íon de sódio intersticial ocuparia um dos dois potenciais superficiais equivalentes bem localizados de um lado ou de outro do eixo duplo (figura 2.13.c). Esse centro tem sido observado em quartzo sintético dopado com ferro eletrodifundido com íons de sódio, que substituem a maioria dos íons intersticiais de lítio [49]. O espectro de RPE é observado somente a temperaturas abaixo de 77K, quando surgem linhas decorrentes da movimentação dos íons de sódio a temperaturas mais altas [3].

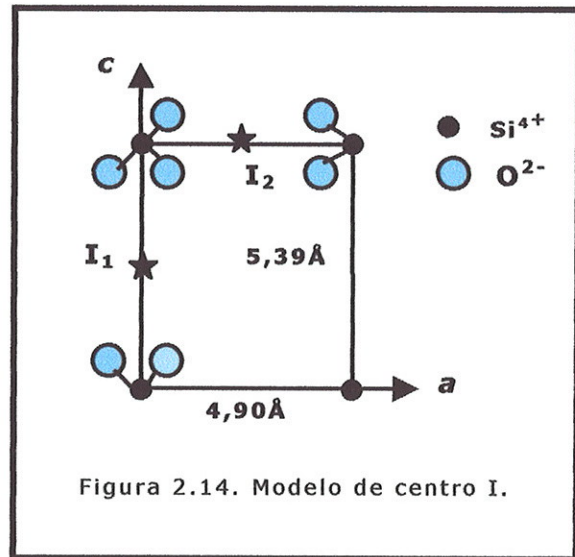
O centro $[\text{FeO}_4]^-$, ou S_0 , é decorrente de um Fe^{3+} sem compensação local de carga observada. A maioria dos estudos

desse centro é baseada em análises de espectros de RPE, mas existem interpretações divergentes em relação à posição do Fe^{3+} , não estando definida se é uma posição intersticial ou substitucional [3].

A interpretação do centro I foi feita por Lehmann e Moore [43] que

sugeriram como modelo, que um Fe^{3+} poderia ocupar dois sítios distintos na estrutura do quartzo- α : sobre o eixo c (centro I_1) e sobre o eixo a (centro I_2), como pode ser visto na figura 2.14. Segundo os autores, a compensação de carga do íon Fe^{3+} intersticial por íons alcalinos adjacentes Li^+ seria pouco provável devido à baixa concentração dos mesmos nas amostras por eles estudadas, não sendo suficiente para todas as compensações de carga. Os íons Na^+ e K^+ , seriam menos prováveis devido ao seu tamanho (raio iônico de $0,98\text{\AA}$ e $1,33\text{\AA}$, respectivamente). Devido à considerável quantidade de H^+ no cristal, foi sugerida a compensação de carga por esses íons. Os autores sugeriram também que uma quantidade considerável de Fe^{3+} substitucional poderia ser compensada por íons Fe^{3+} intersticiais formando complexos adjacentes $[\text{S}(\text{Fe}^{3+})\text{I}(\text{Fe}^{3+})]$.

Lehmann e Bambauer [17] apresentaram um modelo para um Fe^{2+} , denominado por $[\text{FeO}_6]$ ou I_6 , que é um Fe^{2+} intersticial em um sítio do canal de simetria octaédrica distorcida. Esse centro é importante no quartzo verde e é observado, ocasionalmente, em ametista e citrino. Os autores também apresentaram outro modelo para o Fe^{2+} intersticial, onde o Fe^{2+} estaria em um sítio intersticial de simetria aproximadamente tetraédrica. Este centro foi denominado de $[\text{FeO}_4]$ ou I_4 , e seria um centro intermediário na formação do sítio I_6 na ametista.



O íon Fe^{4+} é formado pela ação de radiação ionizante sobre o Fe^{3+} e é importante para a coloração da ametista [3]. Os espectros de RPE e AO desse sítio [50,51] são as bases para a determinação do estado de oxidação incomum Fe^{4+} . Este sítio permanece polêmico. Cox [51] designou este sítio como sendo um sítio substitucional e Cohen [52] sugeriu que ele fosse um sítio intersticial.

Muitos estudos têm sido realizados através de RPE e vários autores constataram que o Fe^{3+} no quartzo dá origem a um espectro de RPE com centenas de linhas [38,40,44,53].

Barry e colaboradores [40] foram os primeiros a estudar os centros substitucionais na ametista. Através de estudos de RPE os autores propuseram que o Fe^{3+} em um sítio de Si^{4+} seria o precursor da cor da ametista. O espectro de RPE obtido, utilizando-se um espectrômetro de banda X, foi de considerável complexidade, onde foram observados aproximadamente 100 picos a 293K e 240 picos a 77K. Através do espectro obtido à temperatura ambiente para um campo paralelo ao eixo a_3 , os autores identificaram, por exemplo, sinais referentes a íons Fe^{3+} situados em três sítios equivalentes do Si no cristal. Os autores observaram que a intensidade de cada conjunto de sinais referente a cada sítio era desigual, da ordem de 10:1,2:0,8, na maioria dos cristais estudados.

Medidas de RPE com campo paralelo ao eixo c de amostras coloridas e não coloridas mostraram que a intensidade de quase todos os picos era muito reduzida nas regiões incolores, na maioria das amostras estudadas. O espectro de RPE de ametista descolorida a 683K mostrou que somente dois picos de intensidade muito baixa foram perdidos, poucos picos foram gerados e a intensidade da maioria dos picos proeminentes aumentou em, aproximadamente, 20%. Esse aumento, segundo alguns autores, poderia, provavelmente, mas não necessariamente, representar uma mudança na concentração dos centros. Essa evidência e também o fato de que os centros paramagnéticos estariam presentes somente na região colorida

do cristal, sugeriu aos autores que haveria uma correlação entre esses centros e a cor.

Cox [51] estudou o espectro de RPE da ametista a fim de obter evidência direta da presença de Fe^{4+} . Para tanto, ele mediu o espectro da ametista sob certas condições (4K e alta potência de microonda) que saturariam as contribuições do Fe^{3+} . Desse modo, ele descobriu um centro que poderia ser causado por Fe^{4+} ou Fe^{2+} , localizado sobre cada um dos três sítios equivalentes do silício. Os resultados de RPE indicaram que esses três sítios não eram igualmente populados embora fossem equivalentes em um mineral de simetria trigonal. A concentração do centro paramagnético em um desses sítios mostrou ser de 10 a 100 vezes maior do que nos outros dois sítios, em um dado setor do cristal. A mesma distribuição desigual foi observada para o Fe^{3+} por Barry [40] e colaboradores e por Lehmann e Moore [44].

Na ametista, foram identificados três centros de Fe^{3+} através de medidas de RPE: os centros S1, S2 e I6. Segundo o modelo geralmente aceito de Lehmann [45], a ametista é formada através de um processo envolvendo irradiação, na qual um precursor contendo ferro (Fe^{3+} em um sítio de Si) interage com a radiação e dá origem a um novo centro de cor, Fe^{4+} , que produz a cor da ametista. A energia de um fóton de raio gama é grande comparada à energia de ligação de um elétron em um íon Fe^{3+} . O raio γ , efetivamente, tira o elétron do Fe^{3+} (desse modo, oxidando o Fe^{3+} para Fe^{4+}) e desloca o elétron através do cristal até ele desacelerar e tornar-se metaestavelmente capturado em uma armadilha de elétron. Acredita-se que esta armadilha seja um Fe^{3+} intersticial, que, então, é reduzido a Fe^{2+} .

Favacho e colaboradores [54], através de estudos de RPE, absorção atômica e óptica de infravermelho em ametistas brasileiras, afirmaram que o centro de cor $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}^-$ seria de fundamental importância na coloração das ametistas.

Cohen e Hassan [39] sugeriram que um Fe^{3+} substitucional seria compensado por um Fe^{3+} intersticial. Este centro seria o precursor da cor da ametista. A reação de formação, em termos

de um centro de buraco e seu elétron armadilhado associado, seria da seguinte forma:



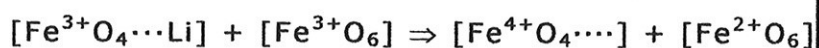
Cohen [52] propôs também, que quantidades menores de alumínio em ametista poderiam formar centros enfumaçados. Todavia, na natureza, a cor da ametista predomina até mesmo nos casos aonde o conteúdo de alumínio excede o conteúdo de ferro. Desse modo, Cohen sugeriu um mecanismo envolvendo alumínio substitucional, íons alcalinos intersticiais e Fe^{4+} . A seqüência postulada de eventos, quando o quartzo está sujeito à radiação ionizante, seria a seguinte:

- (1) $Al-O^- \Rightarrow Al-O^0 + e^-$ (formação de um centro de buraco armadilhado em um alumínio substitucional)
- (2) $Na^+ + e^- \Rightarrow Na^0$ (formação de um alcalino atômico que se difunde para formar um centro de elétron capturado)
- (3) $Fe^{3+} \Rightarrow Fe^{4+} + e^-$ (oxidação do ferro intersticial)
- (4) $Al-O^0 + e^- \Rightarrow Al-O^-$ (destruição do buraco por um elétron)

Porém, algumas dificuldades surgiram desse modelo, incluindo a ausência das linhas características do sódio atômico [3] nas medidas de AO e RPE.

Adekeye e Cohen [55] forneceram argumentos a favor da contribuição do Fe^{4+} intersticial baseados em resultados de AO utilizando os setores coloridos da ametista.

Stegger e Lehmann [47] postularam que o centro S_1 perderia um elétron para formar o centro Fe^{4+} substitucional, e que o centro I capturaria o elétron para formar Fe^{2+} :



Segundo Cressey e colaboradores [56] esses modelos são complicados, pois eles não encontraram indicações de Fe^{4+} em

espectros de absorção óptica. Os autores também concluíram que, aproximadamente, 68% da quantidade de ferro na ametista é de Fe^{2+} e 32% de Fe^{3+} .

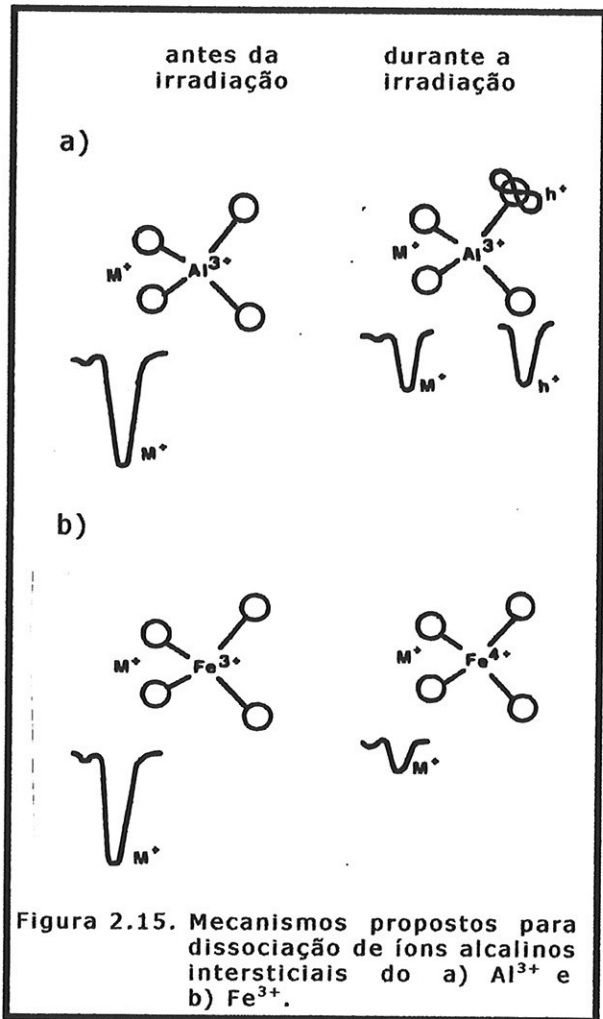
Segundo Weil [24], o centro não compensado $[\text{FeO}_4]^-$ tem sido bem caracterizado, porém, se o íon férrico ocorre substitucionalmente ao Si^{4+} ou intersticialmente, continua sendo objeto de controvérsia. Basicamente a discussão surgiu porque não houve evidência que os íons M^+ se difundiriam até o $[\text{FeO}_4]^-$ para neutralizá-lo. Todavia, análises de simetria sugeriram que o íon Fe^{3+} , realmente, estaria localizado em um sítio de Si.

Halliburton e colaboradores [22] mostraram, através de estudos de RPE, que a irradiação, a partir de determinadas temperaturas, provoca a destruição dos centros S_1 e S_3 e o surgimento de uma grande concentração de centros S_2 , o que mostra a existência de uma temperatura limite para o início deste processo.

No caso do alumínio substitucional, a temperatura limiar para a dissociação induzida por radiação de pares alumínio-alcalino seria de, aproximadamente, 200K. Abaixo desta temperatura, a radiação não afetaria o íon alcalino e acima desta temperatura a radiação o deslocaria para longe do alumínio, sendo o comportamento dos íons intersticiais Li^+ e Na^+ quase indistinguível durante a irradiação. No caso do íon substitucional Fe^{3+} , os íons alcalinos se comportariam da mesma maneira, sugerindo o mesmo mecanismo, tanto para o Fe^{3+} quanto para o Al^{3+} , diferenciando, apenas, por um significativo decréscimo no limiar de temperatura: de 200K, no caso do Al^{3+} , para 130K, no caso do Fe^{3+} .

Antes da irradiação, o íon alcalino estaria estabilizado em um poço de potencial profundo devido à força eletrostática proporcionada pela carga negativa efetiva desenvolvida quando um Al^{3+} substitui um Si^{4+} . Durante a irradiação, pares elétron-buraco seriam formados por toda a rede, sendo alguns desses elétrons, capturados momentaneamente, em defeitos superficiais não identificados, enquanto alguns buracos seriam capturados em complexos $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$. A presença de um buraco capturado em

um íon oxigênio adjacente ao íon alumínio reduziria significativamente a profundidade do poço de potencial que reteria o íon alcalino (figura 2.15.a). Se a temperatura fosse superior a 200K, a energia térmica disponível seria suficiente para permitir que o íon alcalino escapasse do poço e se soltasse do íon alumínio. Abaixo de 200K, o alcalino não conseguiria escapar e o complexo do defeito - consistido de alumínio, alcalino e buraco - aguardaria que um elétron, momentaneamente preso em algum defeito, retornasse e se recombinasse com o buraco.



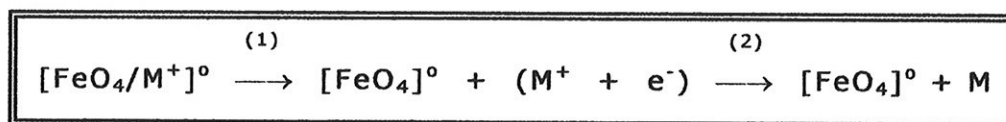
No caso do íon substitucional ser o Fe^{3+} , ao invés do buraco permanecer estabilizado em um íon de oxigênio adjacente, seria capturado diretamente por um Fe^{3+} , transformando-o em Fe^{4+} . Dessa forma, estando o buraco mais próximo do íon alcalino, provocaria uma maior redução da profundidade do poço de potencial que estivesse retendo o alcalino (figura 2.15.b). A temperatura de 130K seria suficiente para permitir ao alcalino superar a barreira de potencial e se difundir para longe do íon de Fe^{3+} , sendo substituído por um íon de hidrogênio.

O aquecimento entre 623 e 723K faria com que os íons alcalinos retornassem aos sítios dos íons substitucionais originais, tanto no caso do Al^{3+} quanto no caso do Fe^{3+} ,

restaurando o cristal ao seu estado pré-irradiado. Provavelmente, nos dois casos, é o mesmo tipo de armadilha que retém os íons alcalinos quando eles se distanciam dos íons trivalentes substitucionais. Essas armadilhas de elétrons seriam termicamente instáveis entre 623 e 723K, independente da presença dos íons Al^{3+} ou Fe^{3+} .

Irradiação a temperaturas superiores a 180K daria o início à formação dos centros S_2 . O aparecimento desses centros não ocorreria ao mesmo tempo em que os centros S_1 e S_3 estariam desaparecendo, sugerindo que uma outra configuração intermediária, não observada de Fe^{3+} , talvez estivesse envolvida.

Segundo Nassau [15], quando a irradiação remove um elétron de um oxigênio (reação 1, abaixo), este elétron pode ser capturado pelo íon intersticial compensador, convertendo-o em um átomo (reação 2), que se difunde através da rede, como no caso do alumínio:



Sob tratamento térmico, a reação 2 produziria o centro $[\text{FeO}_4]^\circ$ que daria origem à cor citrina, que poderia ser revertida à cor da ametista, sob irradiação, se a amostra não tiver sido superaquecida.

Lehmann [57], através do espectro óptico do Fe^{3+} com íons oxigênio como vizinhos mais próximos, atribuiu ao Fe^{3+} intersticial a banda de AO em 41000cm^{-1} . Supôs também, que a banda do quartzo em 46000cm^{-1} seria devido ao Fe^{3+} em sítios da rede (centros S), resultado que estaria de acordo com o trabalho de RPE de Barry e colaboradores [40] e com constatações anteriores de Tsinober e Chentsova [58]. O autor [43,44,45] verificou que raios X aumentaram a intensidade da cor na ametista natural, em concordância com Cohen [13].

Lehmann e Moore [44] verificaram que a intensidade do espectro de RPE do centro de cor obtido referente ao centro S_2

era proporcional à intensidade da banda de AO em, aproximadamente, 18550cm^{-1} . Esta banda mostrou três máximos: dois de intensidades semelhantes, em 17769 e 18590cm^{-1} , e outro mais fraco em 16750cm^{-1} . O aumento da intensidade do espectro de RPE do centro S_2 coincidiu com o decréscimo da intensidade dos centros S_1 e S_3 . Os autores atribuíram a cor da ametista à transição de transferência de carga: $\text{Fe}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^-$.

Segundo Lehmann e Moore [43], o espectro do centro I, já detectado em ametista natural, aumentou com o tratamento térmico que descoloriu o cristal e o tornou citrino em regiões que previamente possuíam a cor violeta. Os autores sugeriram que a cor citrina seria parcialmente decorrente do precipitado Fe_2O_3 na estrutura do quartzo, por ser alto o conteúdo local de ferro trivalente desigualmente distribuído, e também em parte à transferência de carga $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. De acordo com esse modelo, a banda de transferência de carga se desloca para comprimentos de onda maiores quando o Fe^{3+} está localizado em um sítio intersticial. Isso ocorre quando os centros S são convertidos em centros I. Segundo os autores, a conversão parcial de sítios de ferro substitucional em intersticial é suficiente para explicar o deslocamento observado na banda de transferência de carga que é responsável pela cor citrina.

Hantehzadeh e colaboradores [11] obtiveram bandas de absorção óptica de OH^- na região do infravermelho em 3400 , 3440 e 3585cm^{-1} . Como essas bandas decresceram com o aumento dos centros S_2 , seria esta uma possível explicação para a fonte de prótons necessária para a formação dos centros S_2 .

A partir de vários trabalhos de pesquisadores com ametistas brasileiras naturais, Cohen e Hassan [39] resumiram as principais bandas de AO encontradas nas diversas amostras estudadas (tabela 2.1.).

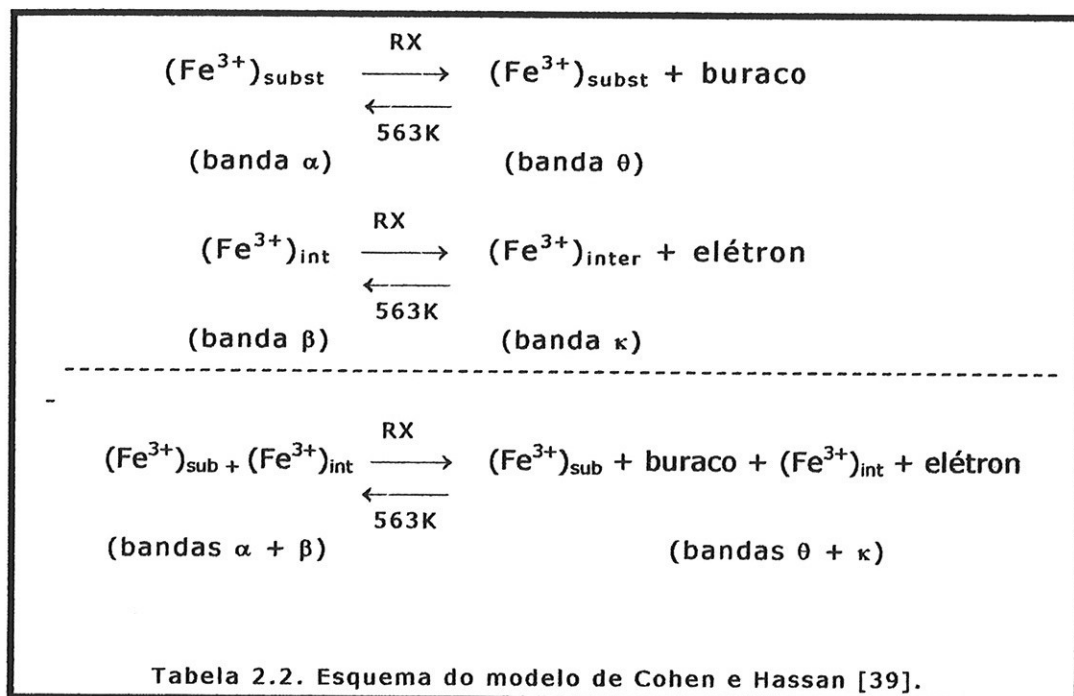
Banda	Referência	Posição (eV)	Máximo da banda (cm ⁻¹)
α	Hassan (1970)	6,2	49920
β	Cohen (1956)	5,6	45090
ξ	Arnold (1955)	~ 3,5	28180
η	Hassan (1970)	~ 3,0	24150
θ	Vedeneeva (1940)	~ 2,3	18520
κ	Hassan & Cohen (1969)	~ 1,3	10470

Tabela 2.1. Bandas de AO em ametistas brasileiras [39].

Os autores relacionaram a banda na região próxima ao infravermelho (κ) a uma transição eletrônica do Fe^{2+} intersticial, através da comparação com o espectro do quartzo sintético verde dopado com traços de Fe^{2+} .

As bandas na região do ultravioleta (α e β) foram atribuídas, por Cotton e Wilkinson [59], às transições de transferência de carga de compostos de ferro trivalente. Segundo Cohen e Hassan [39], a complexidade da absorção nessa região é atribuída à existência de Fe^{3+} em mais de um sítio na estrutura do quartzo- α . Os autores atribuíram a banda α ao Fe^{3+} substituindo Si^{4+} e a banda β ao Fe^{3+} intersticial nas regiões de crescimento do romboedro positivo, sendo este íon o precursor do centro de cor da ametista. A banda β cresce sob oxidação do Fe^{2+} , sua intensidade diminui com a formação dos centros de cor e aumenta com o desaparecimento dos mesmos.

A banda θ , que foi diretamente relacionada com a cor da ametista, deve-se a um Fe^{3+} substitucional com um buraco capturado associado a um Fe^{3+} intersticial com um elétron capturado. Esta banda aumenta com o desaparecimento da banda β . Na tabela 2.2. é apresentado um esquema do modelo sugerido pelos autores onde um Fe^{3+} intersticial está próximo a um Fe^{3+} substitucional:



Segundo os autores, a existência das bandas θ e κ é necessária para que a cor da ametista seja produzida, sendo os centros de cor responsáveis pela cor da ametista, uma mistura desses centros.

A banda η foi atribuída por Adekeye e Cohen [55] ao centro de buraco $[\text{AlO}_4]^0$. Os autores também sugeriram a eliminação simultânea de três centros de buracos produzidos com radiação ionizante, formando íons Fe^{4+} , que fornecem a cor da ametista, atribuindo as bandas de absorção θ e ξ a este íon.

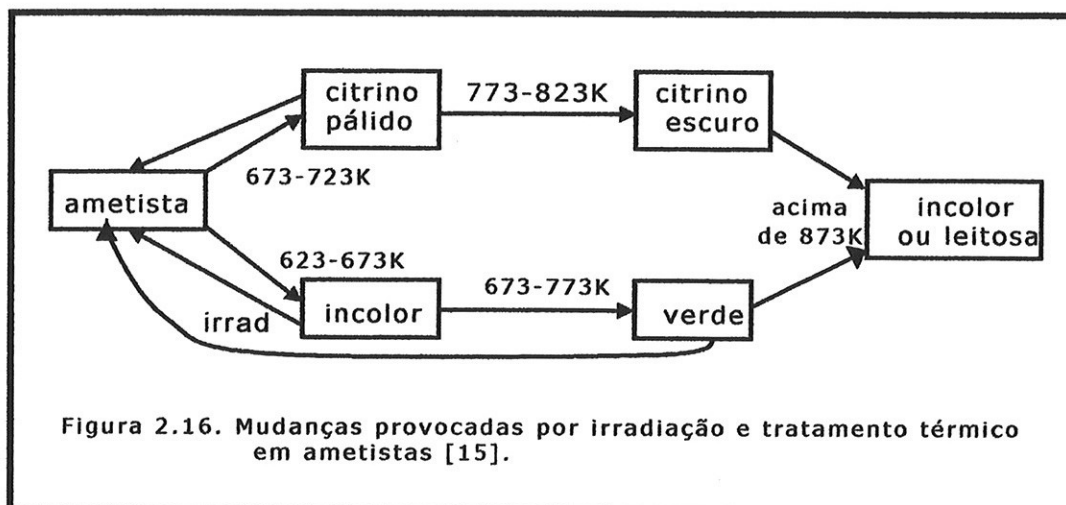
Cohen e Hassan [39] observaram também, que ametistas brasileiras descoloridas sob tratamento térmico readquiriram a cor original com irradiação X à temperatura ambiente. As bandas α e β , que cresceram sob o processo de descoloração, desapareceram sob irradiação X. A taxa de crescimento das bandas ξ , η , θ e κ foram maiores no início da irradiação, diminuindo gradualmente, exceto para a banda θ que continuou a aumentar enquanto a intensidade da cor da ametista aumentava.

O cálculo do número de spins por unidade de volume mostrou que nem todos os íons Fe^{3+} incorporados ao quartzo- α

são convertidos em centros de cor. Somente um terço desses íons, em meio apropriado, são precursores reais de centros de cor em ametistas [39].

A conversão de ametista em citrino tem sido registrada para temperaturas superiores (773K) às da perda da cor da ametista (673K), comportamento este que varia de um cristal para o outro, até mesmo dentro de diferentes partes de um mesmo cristal. Em geral, a conversão de ametista em citrino é uma função da temperatura e do tempo de aquecimento, sendo que um longo aquecimento a baixas temperaturas pode fornecer a mesma mudança de cor que um tratamento mais curto a altas temperaturas. O aquecimento da ametista, a temperaturas acima de 873K, acarreta a perda da cor citrina tornando o cristal opaco e provocando o desaparecimento quase completo dos espectros dos centros S e I. Lehmann e Moore [43] sugeriram que o cristal torna-se opaco devido à formação de um silicato de ferro em pequenas partículas dispersas no cristal.

Estudos mostram que ametistas submetidas a tratamentos térmicos entre 623 e 673K podem adquirir dupla coloração (violeta e citrina) ou perder a cor; entre 673 e 823K ficam totalmente citrinas. Algumas amostras após tratamentos entre 673 e 773K, perdem a cor e, posteriormente, tornam-se verdes. Acima de 873K, tanto a coloração citrina quanto a verde desaparecem, tornando a ametista incolor ou leitosa. Algumas amostras que tornam-se citrinas ou verdes, readquirem a cor original quando irradiadas. A cor citrina provém do Fe^{3+} presente antes da irradiação e a cor verde ao Fe^{2+} . Processo similar, descrito por Nassau [15], apresenta pequenas modificações em relação ao que foi descrito por Lehmann e está representado na figura 2.16.



Dotto e Isotani [60] estudaram ametistas brasileiras provenientes de duas localidades distintas (Minas Gerais e Rio Grande do Sul), sob tratamento térmico e irradiação, e detectaram bandas em 4600cm^{-1} (água), $10550\text{cm}^{-1}(\kappa)$, $18300\text{cm}^{-1}(\theta)$ e $28000\text{cm}^{-1}(\xi)$. As bandas θ e ξ foram atribuídas a um mesmo centro de cor e a banda κ a um outro centro diferente. As ametistas de Minas Gerais, quando submetidas a tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 673K, perdem a cor e as ametistas do Rio Grande do Sul, submetidas a tratamentos térmicos entre 673 e 773K, tornaram-se citrinas. A mudança de cor violeta para citrino foi atribuída a microcristais de Fe_2O_3 formados durante a migração de íons Fe^{3+} pelo cristal e a vacâncias de oxigênio. Os autores sugeriram que, tendo em vista a região de formação das ametistas, as vacâncias de oxigênio estariam presentes somente nas ametistas do Rio Grande do Sul, podendo ser induzidas em ametistas de Minas Gerais através de tratamento térmico em atmosfera altamente reduzida.

Controvérsias e questões pendentes

A interpretação do centro Fe^{3+} permanece ainda como um assunto que dá margem a muita discussão. Reconhecido através de medidas de RPE é encontrado tanto em ametista quanto em

quartzo citrino e marron. A controvérsia está na posição em que este Fe^{3+} ocupa na rede do quartzo. Seria um sítio substitucional ou seria um sítio intersticial?

Descoberto por Matarrese e colaboradores [61] em quartzo marron sintético, foi inicialmente sugerido por Lehmann e Moore [44] estar localizado em um sítio intersticial, pois o sítio do silício seria muito pequeno para abrigar um Fe^{3+} . Desse modo, estaria localizado em posições dos canais estruturais maiores, criando, dessa forma, o centro I. Matarrese e colaboradores [62] estabeleceram que o Fe^{3+} estaria localizado sobre um eixo duplamente degenerado, substituindo o Si^{4+} . Todavia, os autores não puderam excluir a possibilidade do Fe^{3+} estar localizado em um sítio intersticial no canal. Por outro lado, Lehmann [63,64], baseado em espectros ópticos, argumentou a favor do sítio intersticial tetraédrico (I4). Scala e Hutton [65] reanalisaram os dados de Matarrese e colaboradores e concluíram que o Fe^{3+} deveria estar localizado em um sítio de Si^{4+} . Mombourquette e colaboradores [46] examinaram o quartzo marron sintético e concluíram que o centro I4 seria, na verdade, um centro substitucional em um sítio de Si^{4+} , e propuseram a notação $[\text{FeO}_4]^-$ para o centro. Behner e colaboradores [66] mostraram que medidas de RPE confirmam a posição intersticial. Stegger e Lehmann [47] ressaltaram que a estrutura hiperfina observada no espectro de RPE não é consistente com um sítio substitucional, mas até certo ponto indica que o Fe^{3+} está em um sítio intersticial, possivelmente associado a dois ânions adicionais (ou O ou OH^-) no canal do eixo c $[\text{FeO}_6]$. Publicações dos laboratórios dirigidos por Lehmann e Weil reconhecem que a questão do sítio $[\text{FeO}_4]^-$ não está resolvida.

Além disso, embora os papéis do Fe e da irradiação na formação da ametista estejam, de um modo geral, determinados, esses estudos mostram que os detalhes com relação ao sítio Fe^{4+} e sua localização não estão claramente estabelecidos, e trabalhos adicionais se fazem necessários [3].

Muitas questões também permanecem em aberto para serem resolvidas com relação ao quartzo cristalino no domínio

dos defeitos paramagnéticos. Por exemplo, a ausência de conhecimento sobre íons de valência 2+ e 5+ substituindo um Si^{4+} , sobre íons substituindo O^{2-} , ou íons intersticiais M^{2+} . Muito trabalho é necessário para esclarecer a estrutura de muitos dos centros observados por RPE e do ponto de vista do estudo de defeitos em quartzo [24].

3. Análise composicional

Neste capítulo estão resumidamente descritas as técnicas empregadas na análise composicional da ametista e são apresentados os resultados obtidos. As técnicas utilizadas foram: difração e fluorescência de raios X, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) e Absorção Óptica (AO). As análises de difração e fluorescência de raios X foram realizadas nos Laboratórios de Difração e Fluorescência de Raios X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências da USP, a análise por ICP-MS realizada no Laboratório de ICP-MS do Departamento de Química da PUC-RJ, a medida de AO foi realizada no Laboratório de Cristais Iônicos e Vidros do Departamento de Física Nuclear da USP.

3.1. Difração de raios X [34,67]

O mais importante uso desta técnica está na identificação qualitativa de fases cristalinas ou compostos, uma vez que a maioria dos métodos químicos de análise dão informação somente sobre os elementos presentes na amostra.

A difração de raios X por cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo à sua identificação e ao estudo de sua estrutura, uma vez que cada composto tem seu espectro de emissão característico.

Para o estudo realizado, foi utilizada a técnica de difração de raios X através do método do pó, onde um feixe de raios X monocromático atinge uma amostra em forma de pó muito fino, distribuído uniformemente sobre um porta-amostra. Os cristais, dispostos aleatoriamente, e os vários planos da rede presentes, encontram-se em todas as orientações possíveis. Desta forma, para cada conjunto de planos, pelo menos alguns cristais devem difratar

os raios, satisfazendo à lei de Bragg. Os feixes difratados são interceptados por um detector móvel conectado a um registrador gráfico.

A amostra utilizada para análise foi moída e peneirada em um moinho/separador de partículas da Fritsch, pertencente ao Laboratório de Mössbauer do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP e prensada em um porta-amostra adequado sem nenhum aditivo.

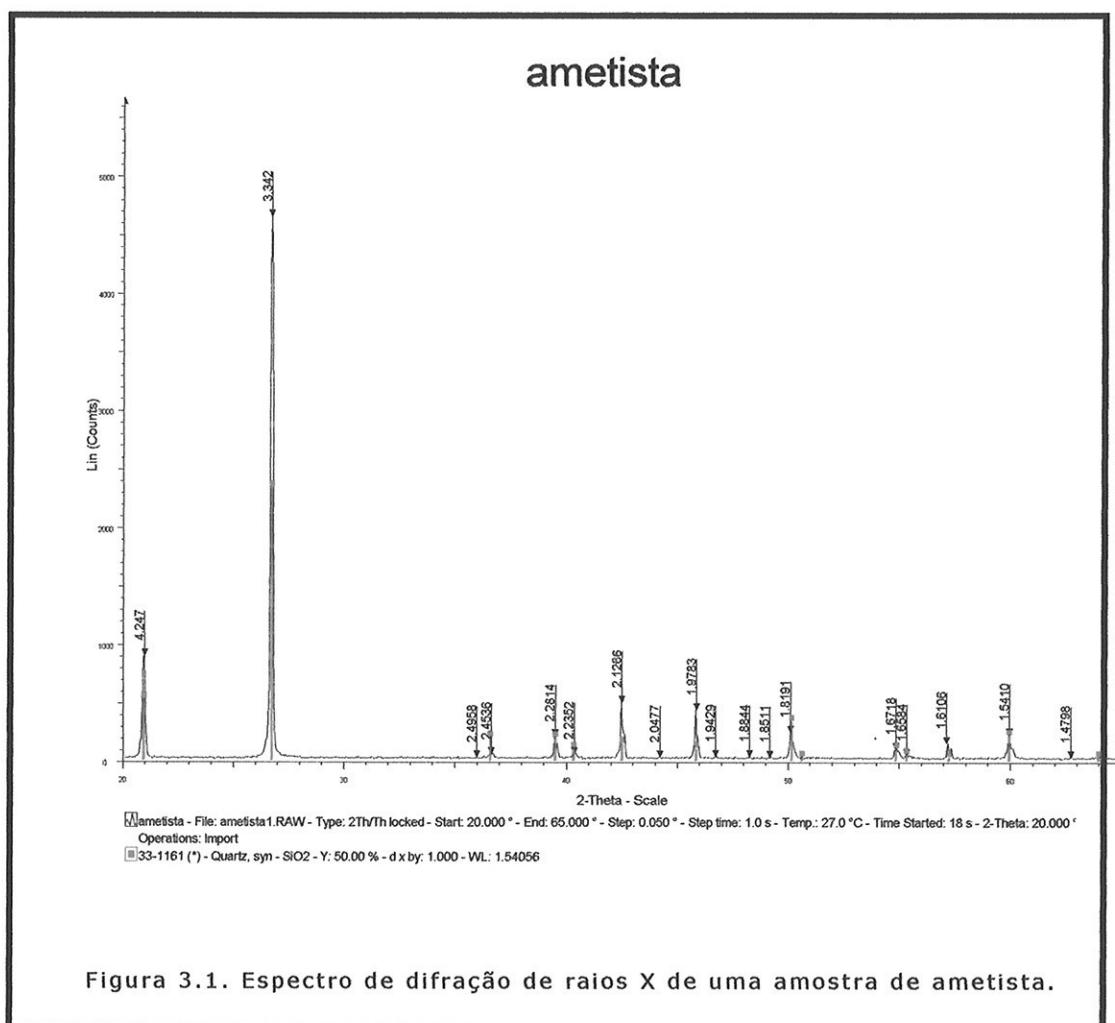


Figura 3.1. Espectro de difração de raios X de uma amostra de ametista.

Uma vez posicionada a amostra no equipamento de difração de raios X, foi feita uma varredura angular de 20° a 65° em passos de 0,05° entre as medidas, para intervalos de tempo de 1s, à temperatura de 300K. O espectro obtido é mostrado na figura 3.1., em linha preta. As linhas em vermelho indicam as posições dos

picos de difração do SiO_2 . Pode-se verificar, nitidamente, a coincidência das posições dos picos do SiO_2 com os do difratograma. Constata-se, desse modo, tratar-se de uma amostra de quartzo altamente puro e que os picos de outros compostos, que possam existir na amostra, não são visíveis por terem intensidade igual ou menor que a flutuação observada na linha de fundo do difratograma obtido.

3.2. Fluorescência de raios X [67]

A fluorescência de raios X é de grande utilidade na análise de rochas e minerais, sendo especialmente recomendada para a determinação dos constituintes presentes em grande quantidade, muito embora avanços tecnológicos tenham permitido estender sua aplicação a níveis de traço.

Esta técnica consiste na irradiação e na excitação de uma dada substância por meio de um feixe de raios X emanado de um tubo operado em condições de alta voltagem. Conseqüentemente, o resultado é a produção de uma radiação secundária (fluorescente) característica dos elementos presentes na fase. Conhecendo-se os ângulos de reflexão e as intensidades dessa radiação, é possível não apenas identificar os elementos componentes, como determinar sua quantidade. Como o espectro de raios X é muito simples e portador de pequeno número de linhas, as determinações qualitativas são, em geral, fáceis e seguras. Uma análise semiquantitativa pode ser processada por comparação das alturas dos picos com espectros-padrão previamente preparados ou por meio de curvas analíticas.

A amostra utilizada foi transformada em pó e peneirada como na preparação para a análise de difração de raios X e briquetada com tetraborato e metaborato de lítio.

O resultado analítico composicional da amostra analisada pode ser visto na tabela 3.1., onde os compostos são dados em % e na tabela 3.2. onde são relacionados elementos traço, em ppm. O sinal <n indica valor obtido abaixo do limite de detecção (n).

SiO ₂	99.4	P ₂ O ₅	0.008
Al ₂ O ₃	0.37	TiO ₂	0,006
Fe ₂ O ₃	0.02	MgO	<0.050
CaO	0.01	NaO ₂	<0.010
K ₂ O	0.01	MnO	<0.001

Tabela 3.1. Análise de ametista por fluorescência de raios X. Valores dados em %.

Ce	129	Zr	19	La	< 17
S	76	Sc	16	V	< 5
Nd	46	Y	15	Pb	< 4
Cr	30	Co	14	Ga	< 3
Cu	29	Zn	9	Th	< 3
Nb	21	Ni	4	U	< 3
Sr	20	Ba	< 19	Rb	< 1

Tabela 3.2. Análise de ametista por fluorescência de raios X - elementos traço. Valores dados em ppm.

Podemos observar através da tabela 3.1 que, após o SiO₂, constituinte da rede, o Al₂O₃ está presente em maior quantidade. A presença deste composto já era esperada, pois a maioria dos cristais de quartzo apresentam Al em sua composição.

O Fe elemento essencial para a formação dos centros de cor nas ametistas foi detectado no composto Fe₂O₃.

A presença de Ce, Nd e La deve-se ao fato cristais naturais sempre apresentarem terras raras em sua constituição.

Há uma perda volátil de 0.1% de H₂O, Cl e F quando efetuada a fusão do material.

O valor relativo à determinação do elemento S, na tabela 3.2. deve ser tomado com ressalvas devido a possibilidade de grandes erros nessa determinação, face às limitações da técnica em relação a esse elemento leve que, normalmente, ocorre em baixa concentração.

3.3. ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) [9]

A ICP-MS constitui um dos avanços mais significativos na história da espectroscopia de emissão. É uma técnica multielementar podendo determinar até 48 elementos em uma única operação e com uma cobertura de concentração muito mais ampla que outras técnicas. Apresenta sensibilidade aumentada, principalmente para elementos onde falham os métodos de absorção atômica, como Be, B, P, Ge, Zr, Nb, Sn, Sb, La, Hf, W e U.

A produção do espectro se dá por nebulização da amostra no interior de um plasma, geralmente de argônio, que é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência. Para formar o plasma no início da operação, o argônio é ionizado, para tornar-se condutor, com auxílio de uma centelha de alta voltagem, o que desencadeia uma avalanche de colisões com um rápido aumento da temperatura. O plasma se forma, tornando-se auto-sustentado. Como a temperatura pode atingir 10000K é necessária a introdução de um fluxo circular de argônio para resfriamento.

Nesse tipo de excitação predomina uma população de átomos ionizados sobre os átomos neutros, favorecendo os limites de detecção muito mais baixos que nas outras fontes convencionais.

Toda a seqüência das operações instrumentais é controlada por computador, como também todas as leituras de intensidade, correção de interferências, cálculos de concentrações e resultados finais.

A amostra utilizada, na forma de pó, foi solubilizada com HNO_3/HF .

Os elementos detectados na análise efetuada foram agrupados em ordens de grandeza, em ppb, conforme a tabela 3.3.:

quantidade (ppb)	elementos detectados
1000 a 10000	Li, Na, Mg, Ca, Ti, Cr, Zn, Mo, Pb
11000 a 30000	C, Al, I, La
acima de 50000	Fe

Tabela 3.3. Análise de ametista por ICP-MS.

Podemos observar uma quantidade muito alta de Fe na amostra analisada, o que era esperado, uma vez que este é o elemento responsável pela cor da ametista.

A presença do Al, em quantidade significativa, também era esperada pois, como já citado, este elemento está presente na maioria das amostras de quartzo.

A grande quantidade de La, já comentada, deve-se ao fato de cristais naturais sempre apresentarem terras raras em sua constituição.

A presença do Ti deve-se, provavelmente, ao rutilo (TiO_2), inclusão facilmente encontrada na ametista, apresentando-se visivelmente como tubos cristalinos muito pequenos de cor dourada ou marron-avermelhada.

O elemento Si não consta dessa análise, pois na solubilização da amostra com HF/HNO_3 o elemento é eliminado como SiF_4 .

Na e Li são elementos também esperados, pois servem de compensadores de carga para os casos em que o Fe^{3+} substitui o Si^{4+} na rede do quartzo.

O e N não foram medidos, pois não é possível distinguir a quantidade desses elementos presentes no ar e na amostra.

Os elementos Cl, S, e P não foram analisados.

3.4. Absorção Óptica (AO)

Medidas de AO permitem o estudo de defeitos e impurezas responsáveis pelas diferentes cores observadas num mesmo cristal. Na região espectral do infravermelho, são identificados grupos moleculares por rotação ou vibração dos átomos como um todo, tanto daqueles pertencentes à rede, quanto das impurezas presentes nas amostras. Na região espectral do visível e do ultravioleta são observadas as excitações eletrônicas, que incluem os processos em que a absorção de energia provoca alteração nos estados eletrônicos de valência e cargas são deslocadas sem envolver o deslocamento dos átomos.

Como átomos e moléculas possuem níveis de energia, determinadas transições entre esses níveis correspondem à emissão ou absorção de radiação eletromagnética de frequência definida. O conjunto dessas transições constitui o espectro característico de emissão ou de absorção da substância, que pode ser utilizado na sua identificação.

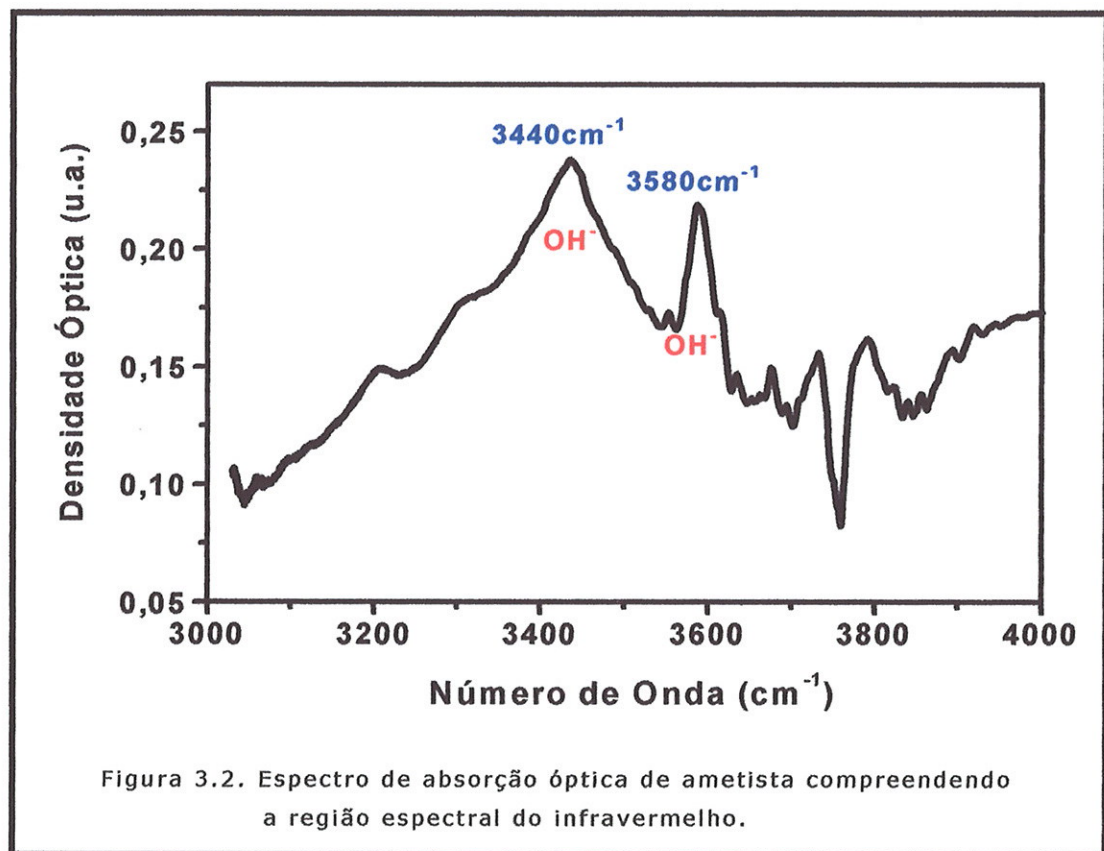
Supondo que os centros que dão origem à absorção não interagem entre si, a área sob a curva obtida é diretamente proporcional à concentração de centros absorvedores presentes na amostra.

Para realizar medidas de AO foi utilizado um espectrofotômetro Varian - modelo Cary 500, que opera nas regiões espectrais do infravermelho, visível e ultravioleta (3000 a 50000cm^{-1}).

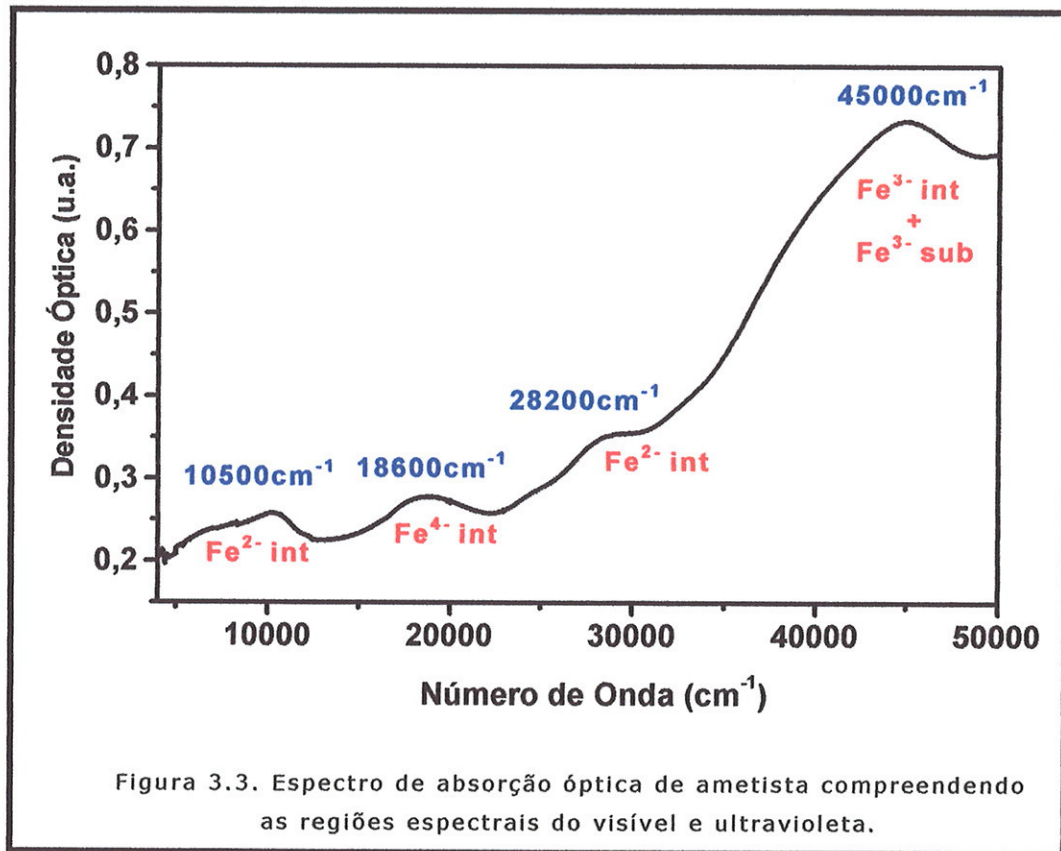
A amostra utilizada para as medidas de AO foi cortada, perpendicularmente ao eixo c , em uma Isomet®, com serra adiamantada e, a seguir, polidas em uma Minimet®, com lixas de várias granulações. A politriz, a serra e as lixas utilizadas são de fabricação da Buehler Ltd. e encontram-se no Laboratório de Dosimetria do IFUSP. Após o polimento, a amostra apresentava, em média, 1mm de espessura.

A amostra utilizada, como toda amostra de ametista, apresenta diferentes regiões coloridas. O espectro de AO foi obtido favorecendo uma região colorida.

O espectro de absorção óptica de uma amostra virgem na região espectral do infravermelho (3000 a 4000 cm^{-1}) apresenta bandas de absorção em 3440 e 3580 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 3.2. Essas bandas confirmam que a presença de íons OH^- está relacionada à cor da ametista [54].



A figura 3.3. mostra as regiões espectrais do visível e ultravioleta (4000 a 50000 cm^{-1}), apresentando três picos principais na região espectral do visível (10500, 18600 e 28200 cm^{-1}) e um enorme pico na região do ultravioleta (45000 cm^{-1}) atribuídos ao ferro em diferentes estados de valência.



Trabalhos anteriores [7,68] mostram que as bandas na região do infravermelho somente sofrem redução com tratamentos térmicos a partir de 773K, como pode ser visto na Figura 3.4., indicando que esta é a temperatura mínima para a dissociação desses íons. A quebra do OH^- e a conseqüente produção de H^+ favorece a formação de centros $[\text{FeO}_4/\text{H}^+]^0$, mediante a redução dos centros $[\text{FeO}_4/\text{Na}^+]^0$ e $[\text{FeO}_4/\text{Li}^+]^0$, devido à liberação dos íons Na^+ e Li^+ provocada pelo tratamento térmico. Os centros não compensados, $[\text{FeO}_4]^-$, podem capturar um buraco que se difunde através da rede devido ao tratamento térmico, e formar os centros $[\text{FeO}_4]^0$, causando a cor citrina, juntamente com precipitados de Fe_2O_3 , dando origem a uma banda na região de 23000cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 3.5.

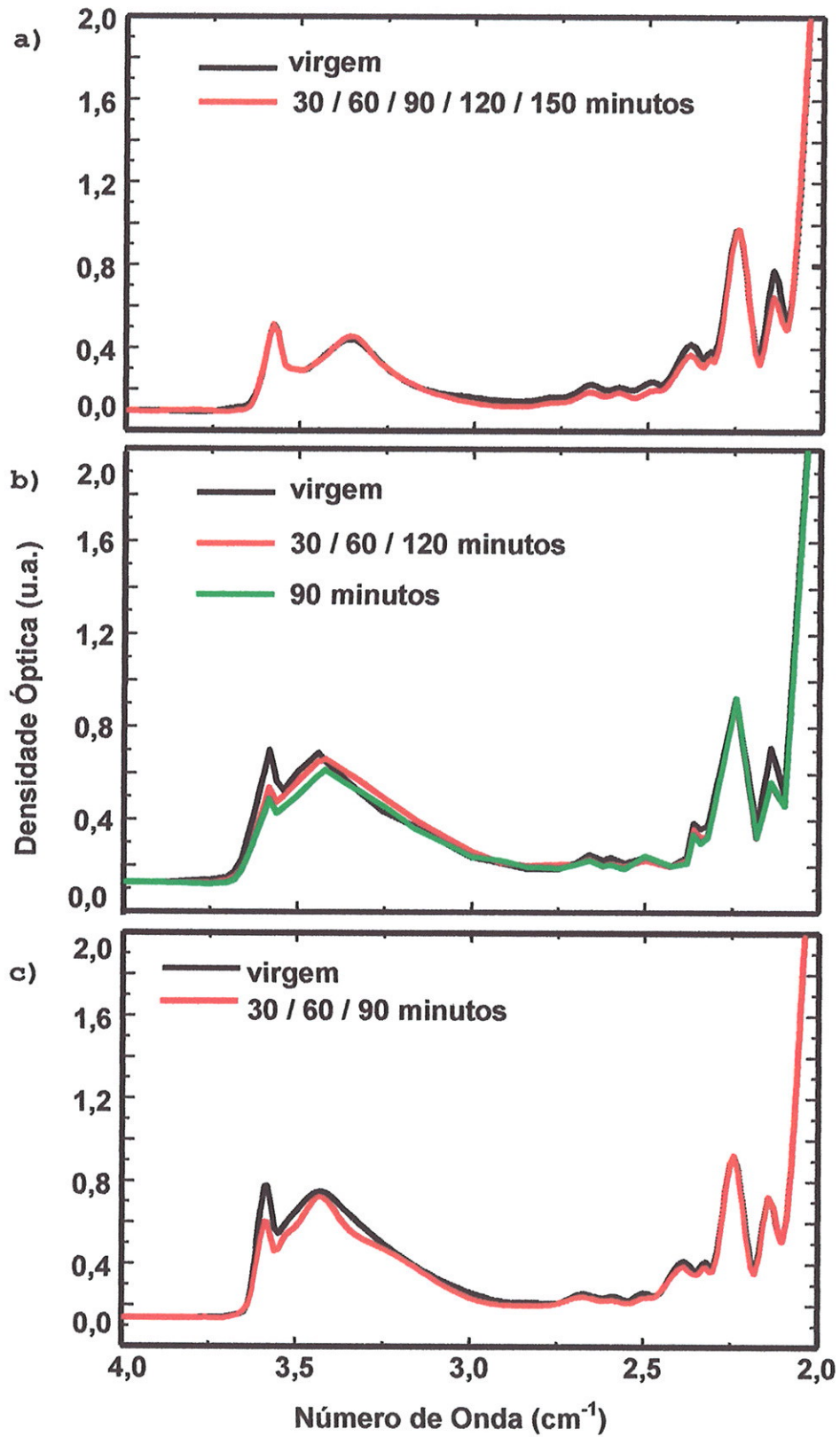


Figura 3.4. Espectros de absorção óptica na região do infravermelho obtidos sob tratamentos térmicos de: a) 673K, b) 773K e c) 873K, mostrando o decaimento térmico com o tempo [7, 68].

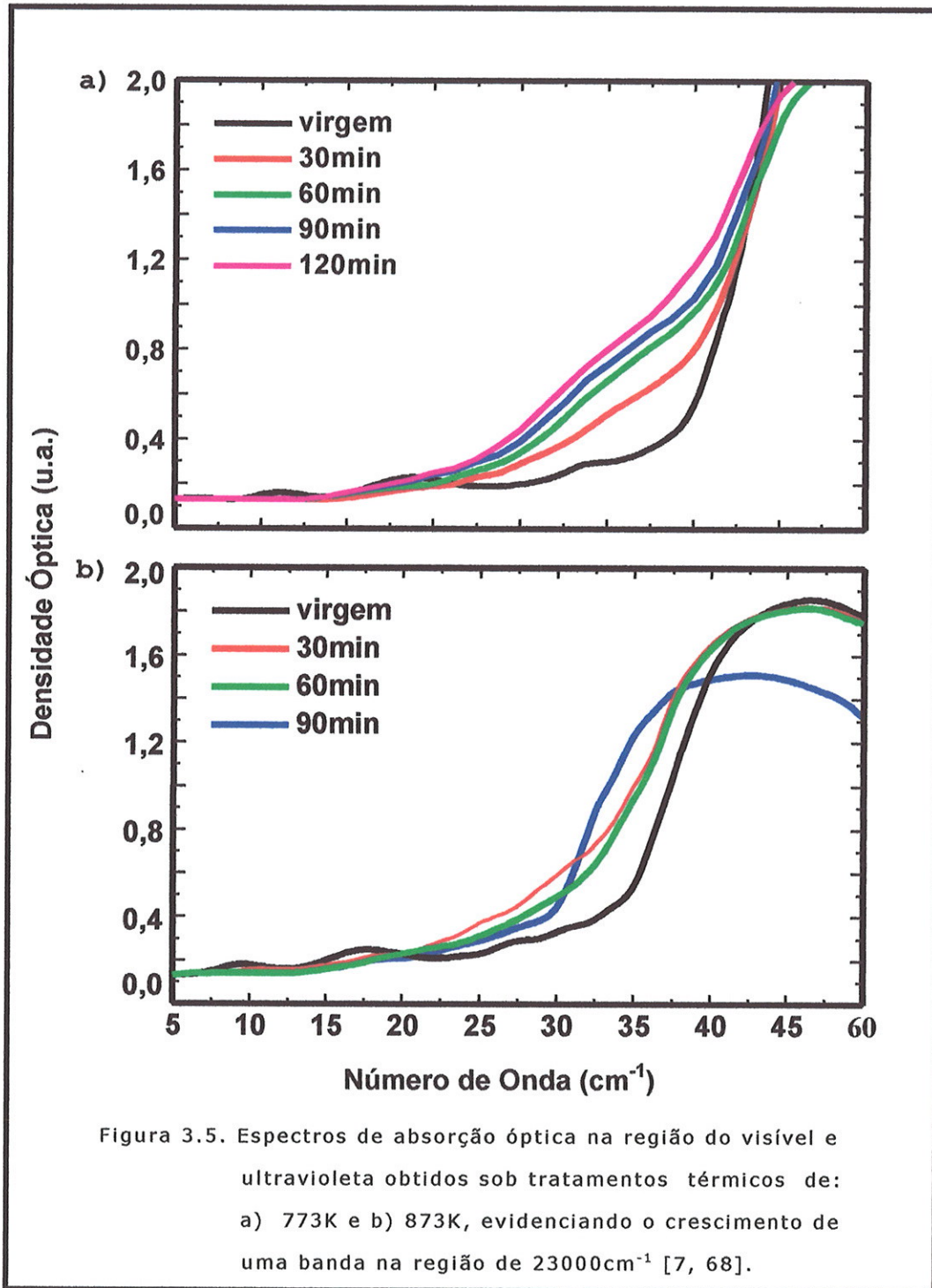
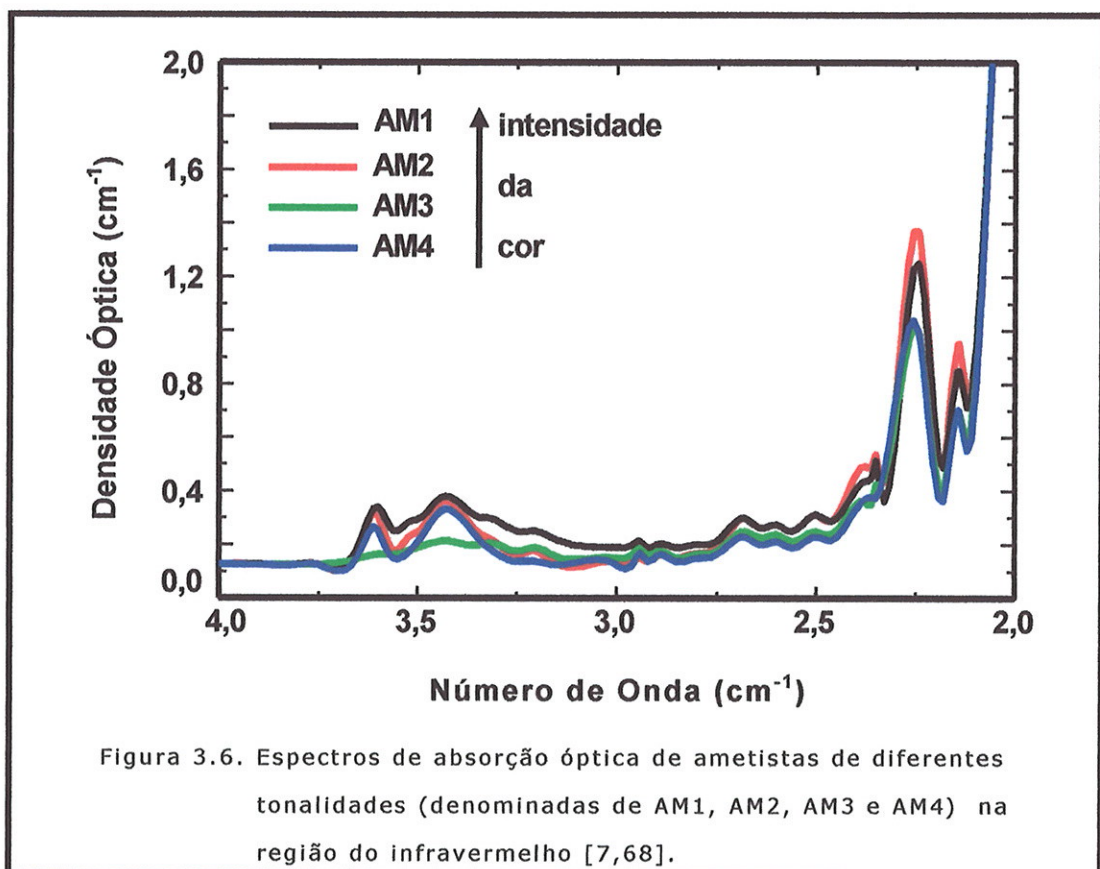


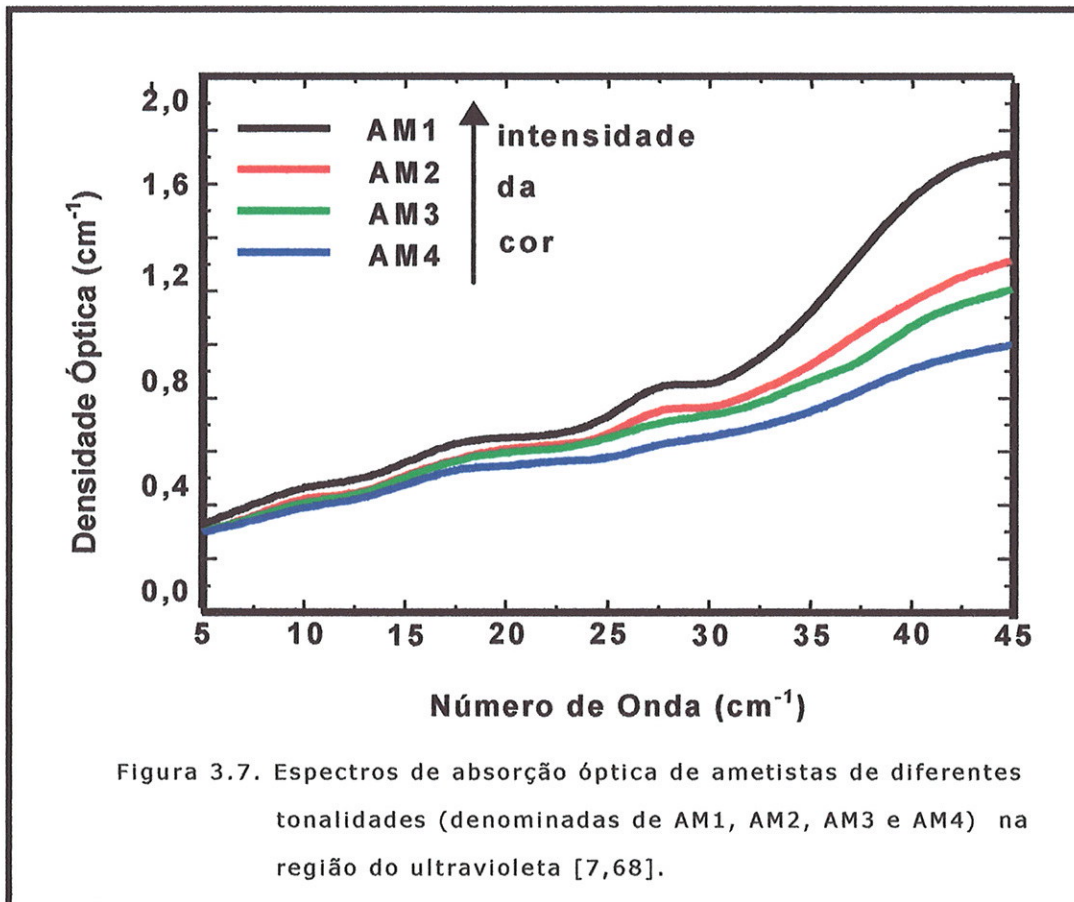
Figura 3.5. Espectros de absorção óptica na região do visível e ultravioleta obtidos sob tratamentos térmicos de: a) 773K e b) 873K, evidenciando o crescimento de uma banda na região de 23000cm^{-1} [7, 68].

Estudos anteriores [3,7,9] mostram que a banda na região de 10500cm^{-1} está relacionada às transições eletrônicas do Fe^{2+} intersticial. A redução desta banda com o tratamento térmico sugere a liberação deste íon dos sítios intersticiais e a sua oxidação. Uma banda em 18600cm^{-1} deve-se a um Fe^{3+} substitucional com um buraco capturado associado a um Fe^{3+}

intersticial com um elétron capturado. Essas duas bandas colaboram juntas para a origem da cor da ametista. O aquecimento também destrói esse centro através da redução do Fe^{4+} . Desse modo, tanto a oxidação do Fe^{2+} quanto a redução do Fe^{4+} , estão acopladas à perda da cor da ametista. Ao mesmo tempo, foi observado um aumento de uma banda na região de 45000cm^{-1} . Esta banda foi relacionada ao Fe^{3+} , sendo a complexibilidade da absorção nessa região atribuída à existência de Fe^{3+} em mais de um sítio na estrutura do quartzo- α . Uma banda em 28200cm^{-1} foi atribuída ao Fe^{4+} (Figuras 3.4 e 3.5.).

Também foi observado através dos espectros de AO de amostras virgens de diferentes tonalidades, que as bandas de absorção são mais intensas para amostras que possuem a cor mais acentuada, como pode ser visto nas Figuras 3.6. e 3.7. [7,68].





Os resultados descritos anteriormente foram obtidos de um estudo aprofundado da aplicação da técnica de AO em ametistas naturais brasileiras apresentado em uma dissertação de mestrado [7] e motivo de uma publicação [68]. Por isso, o propósito do estudo de AO neste trabalho é apenas de confirmar a existência do ferro e a presença de centros OH⁻ na amostra estudada e comparar com os resultados já obtidos anteriormente.

4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Neste capítulo é feita uma descrição das principais características da técnica de RPE, do equipamento utilizado e dos resultados obtidos. Pretende-se, a partir desses resultados, fazer um estudo comparativo com os resultados experimentais encontrados na literatura, sem uma maior preocupação com cálculos teóricos, visando uma correlação com os resultados de CDTE.

4.1. Introdução

A técnica de RPE tem sido amplamente utilizada no conhecimento dos estados microscópicos de uma variedade de materiais que possuem íons paramagnéticos em suas estruturas. Dentre esses materiais, constituem um ramo importante aqueles com íons de elementos de transição. A presença desses íons paramagnéticos possibilita estudos de uma série de propriedades, não só dos próprios íons, mas também da rede que os contém.

Uma experiência de RPE consiste basicamente na observação das transições entre níveis de energia cuja separação seja compatível com o quantum de microonda a ser absorvido.

As aplicações desta técnica abrangem estudos de campo cristalino, de transições de fase, de centros de cor, de danos de radiação, de radicais livres, etc.

Um átomo ou molécula que contenha elétrons não emparelhados possui momento angular diferente de zero e um correspondente momento magnético. Na presença de um campo magnético externo, ocorre a quantização dos níveis de energia correspondentes às diferentes posições do momento de dipolo magnético dos elétrons (spin). O eixo de quantização será dado pela direção do campo externo aplicado, e a componente do spin eletrônico desemparelhado poderá estar paralela ao campo externo ou antiparalela a ele. Incidindo uma radiação

eletromagnética, ainda com o campo externo aplicado, é possível induzir transições entre os níveis de energia. A técnica da RPE é baseada nas transições do elétron desemparelhado em presença desse campo magnético externo.

Nos espectrômetros de ressonância magnética convencionais as frequências de ressonância ocorrem na região das frequências de rádio para spins nucleares e na frequência de microondas para spins eletrônicos.

Podendo detectar de 10^{11} a 10^{12} centros paramagnéticos presentes em concentrações muito baixas no quartzo, a RPE tem-se mostrado o método mais informativo para examinar a origem detalhada da cor neste material [3].

4.2. Princípios básicos

Campo cristalino

O entendimento teórico das propriedades dos íons paramagnéticos em redes cristalinas consiste no cálculo dos níveis de energia permitidos desse íon na presença de um campo magnético. Normalmente, isso é feito através do cálculo da energia para um íon livre e depois considerando as modificações introduzidas na energia pela ação do cristal ao seu redor.

Para qualquer íon, os elétrons emparelhados quase sempre ocorrem em uma única camada e têm energias apropriadas a ela. Cada elétron é caracterizado por um número quântico l de momento angular orbital ($l=2$ para elétrons d, $l=3$ para elétrons f) e um número quântico de spin s ($s=1/2$). Para cada elétron existem $(2l+1)$ possíveis estados orbitais disponíveis, cada qual caracterizado por um número quântico magnético m_l . Desse modo, o número total de estados permitidos é $(2s+1)(2l+1)$, ou seja, $2(2l+1)$, que é o número máximo de elétrons que a camada pode conter como consequência do princípio de exclusão de Pauli.

Considerando o caso de um íon paramagnético localizado em um sítio da rede no cristal, rodeado por uma variedade de

íons diamagnéticos* e separado de todos os outros íons paramagnéticos por uma distância suficiente para que a interação magnética seja desprezível, é assumido que a influência dos íons vizinhos ocorre apenas através do campo elétrico por eles produzido no sítio do íon magnético. Os elétrons não emparelhados enfrentam forças devido a esse campo que modifica seu movimento orbital normal e desloca os níveis de energia dependendo do grau de afastamento da simetria local.

A ordem de grandeza da energia envolvida pode ser estimada considerando-se um elétron livre a uma distância típica de um íon vizinho mais próximo ($\sim 2\text{\AA}$), assim, $E \sim e^2/r \sim 6 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$, que é da mesma ordem de grandeza das energias de acoplamento entre elétrons, sendo da maior importância na determinação das propriedades do íon magnético. Todavia, essa estimativa simples pode ser consideravelmente modificada por blindagem eletrostática dos elétrons não emparelhados se as camadas eletrônicas externas estiverem ocupadas.

Condição de ressonância

As diferenças de energia estudadas em espectroscopia de RPE são predominantemente decorrentes da interação de elétrons não emparelhados na amostra com um campo magnético produzido por um ímã no laboratório (efeito Zeeman).

Considerando-se um elétron livre com spin $s = \frac{1}{2}$ em presença de um campo magnético, a quantização do momento angular faz com que sejam possíveis somente duas projeções do spin no eixo de quantização, que tem a direção do campo magnético externo. Assumindo o campo magnético na direção z ($\mathbf{H} = H\mathbf{z}$), temos que a componente do vetor de momento angular de spin do elétron na direção S_z é:

* O diamagnetismo é uma propriedade básica de todas as substâncias e está associado com a tendência das cargas elétricas se protegerem, parcialmente, no interior de um corpo, contra um campo magnético aplicado, originando, desse modo, um momento magnético induzido negativo, ou seja, um momento antiparalelo ao campo aplicado [21,69]

$$\boxed{S_z = m_s \hbar} \quad (4.1) \quad \text{para} \quad \boxed{m_s = \pm 1/2} \quad (4.2)$$

onde m_s é o número quântico angular de spin do elétron livre. A energia de cada estado é dada por:

$$\boxed{E = -\mu H} \quad (4.3) \quad \text{para} \quad \boxed{\mu = -g\beta S} \quad (4.4)$$

onde μ é o momento magnético, H o campo aplicado, g é um fator de correção quântico, que para o elétron livre é $g_e = 2.0023$, e $\beta = e\hbar/2m$ é o magneton de Bohr.

A energia do sistema pode ser escrita em função dos autovalores da energia, assumindo, como anteriormente, que o campo externo tem a direção do eixo z :

$$\boxed{E = g\beta HS = g\beta HS_z = \pm 1/2 g\beta H} \quad (4.5)$$

O estado de menor energia é obtido quando o momento angular de spin do elétron está antiparalelo ao campo, ou seja, $m_s = -1/2$. No entanto, incidindo radiação eletromagnética sobre o sistema podemos induzir uma transição para o nível correspondente a $m_s = +1/2$. A energia necessária para a transição será dada pela diferença de energia (ΔE) entre esses níveis, que pode ser medida através da relação entre ΔE e a absorção de radiação eletromagnética. De acordo com a Lei de Planck, a radiação eletromagnética será absorvida se $\Delta E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação. Nos experimentos de RPE são medidas essas diferenças de energia. Desse modo,

$$\boxed{h\nu = g\beta H} \quad (4.6)$$

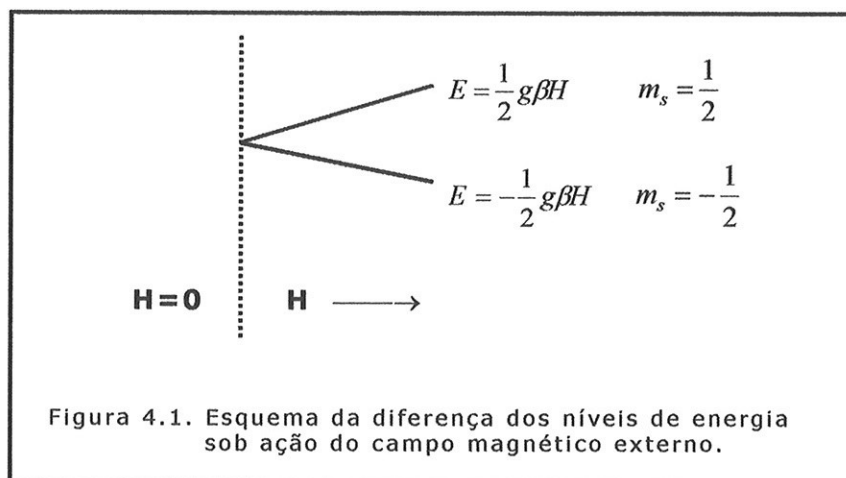
que é a condição de ressonância. Para obter-se esta condição é possível variar tanto H quanto ν . Por motivos técnicos, geralmente, opta-se por variar o campo externo. Um pico de

absorção ocorrerá quando o campo magnético induzir uma separação entre os níveis dos dois estados de spin, tal que suas diferenças de energia correspondam à energia da radiação. Esse campo é chamado de campo de ressonância.

A expressão (4.6) estabelece uma dependência tripla:

1. 1a. O momento de spin acarreta o aparecimento de subníveis degenerados do particular estado eletrônico;
- 1b. O campo magnético H determina a separação entre esses subníveis como será visto mais adiante (efeito Zeeman).
2. A componente magnética H_1 da rádio-freqüência, ao interagir com o momento de spin causa a transição do subnível de spin mais baixo para o mais alto, às custas da energia de microondas, produzindo um sinal de absorção;
3. O fator g define a mudança na posição da linha de absorção no espectro para um dado $h\nu$ e H , dependendo das características particulares do estado do elétron paramagnético no espécime estudado, representando, desse modo, as características da substância em condições de ressonância.

A diferença entre os níveis de energia é tanto maior quanto maior for o campo magnético externo aplicado, como pode ser visto na figura 4.1.



Parâmetros espectrais de RPE

O espectro de RPE é descrito por três grupos de parâmetros:

1. parâmetros de efeito Zeeman, correspondendo ao desdobramento produzido pelo campo magnético aplicado;
2. parâmetros de estrutura fina ou de desdobramento inicial, devido ao efeito do campo cristalino;
3. parâmetros da estrutura hiperfina e superhiperfina, devido à interação com o momento magnético dos núcleos.

O espectro de RPE registra somente os valores do campo magnético através dos quais é observado um sinal de absorção de ressonância, normalmente registrado na forma de uma derivada da linha de absorção. Essas linhas que correspondem a valores de ressonância do campo magnético e constituem o espectro de RPE estão associadas com as propriedades do íon paramagnético no cristal [19].

Para entender a essência do método de RPE é necessário encontrar as relações entre as configurações eletrônicas do íon, o diagrama dos níveis de energia proveniente de interações elétricas e magnéticas do elétron não emparelhado, o espectro de RPE resultante desse diagrama e o conjunto de parâmetros deduzidos a partir do espectro [19].

O desdobramento dos níveis de energia de elétrons não emparelhados, presentes em um espectro de RPE, pode ocorrer sob o efeito do campo cristalino interno (estrutura fina ou desdobramento inicial), do campo magnético externo (efeito Zeeman), interações com o seu próprio núcleo (desdobramento hiperfino) e com o núcleo magnético dos íons da rede ao seu redor (desdobramento superhiperfino), que serão, resumidamente, vistos a seguir.

Efeito Zeeman

O efeito ou desdobramento Zeeman, já citado no item "condição de ressonância", surge da interação magnética do spin

não emparelhado com um campo magnético aplicado. Para campos menores do que vários décimos de 1T, a separação é proporcional à intensidade do campo. O desdobramento em tais campos é menor que o desdobramento inicial ou estrutura fina que, por sua vez, é proporcional à intensidade do campo interno do átomo, bem mais intenso [70].

Estrutura fina

A estrutura fina é um conjunto de linhas que surge do efeito do desdobramento dos níveis de energia pelo campo cristalino em defeitos paramagnéticos com $S > 1/2$. Sua origem física é a influência do campo cristalino elétrico "sentido" pelos spins [71]. Esta interação permite registrar com sensibilidade e exatidão as características das distorções específicas da coordenação do poliedro ao redor de um dado íon, que são descritas por parâmetros que expandem a contribuição feita por componentes de diferentes simetrias na distorção [19]. Por exemplo, para um íon em um campo cristalino cúbico, uma única linha de ressonância está em evidência, cuja posição é determinada da condição de ressonância dada pela equação 4.6, ou seja, conhecendo-se a frequência, e tendo-se medido o campo de ressonância H , obtém-se o valor do *fator-g*, que é o único parâmetro para um íon em um campo de simetria cúbica e na ausência de um núcleo magnético. Com a redução da simetria do campo cristalino, diversas linhas surgem no lugar de uma linha de ressonância única, decorrentes do desdobramento dos níveis de spin pelo campo cristalino. A magnitude desse desdobramento pelo campo cristalino é obtida das posições das linhas no campo magnético e é descrita por meio de parâmetros que dependem da simetria do campo cristalino. A posição das linhas muda dependendo da orientação do cristal em relação ao campo magnético e, por isso, ao invés de um único valor isotrópico do *fator-g*, o espectro é descrito por três valores principais g_x , g_y e

g_z , ou, no caso de sistemas trigonais e tetragonais, por dois valores: $g_{//}$ e g_{\perp} .

A observação de um desdobramento de estrutura fina em um espectro de RPE fornece informações sobre a multiplicidade do spin e, conseqüentemente, sobre a carga de um defeito, bem como sobre a simetria da função de onda do defeito.

O número de linhas em um espectro de RPE é determinado, sobre tudo, pelo spin S e pela simetria (cúbica ou não cúbica). O número de linhas no espectro de RPE de um mesmo íon é 1 (para $S=1/2$ em qualquer campo e para $S<2$ em campo cúbico) ou 2 (para $S<2$ em um campo não cúbico e com $S\geq 2$ em qualquer campo). Normalmente, observam-se desdobramentos de estrutura fina em íons de metal de transição com configurações $3d^n$, tais como Mn^{2+} e Fe^{3+} . No caso do Fe^{3+} ($S=5/2$) são observadas cinco linhas em campo com qualquer simetria [19,71].

Na presença do momento magnético de núcleos do íon paramagnético ou de núcleos de íons vizinhos, cada uma das linhas da estrutura fina sofre um desdobramento adicional devido à interação com o íon de um elétron não emparelhado. Esse desdobramento é descrito por parâmetros de estrutura hiperfina.

Estrutura hiperfina e superhiperfina

A interação hiperfina é a interação magnética entre o momento magnético do elétron não emparelhado e o momento magnético do próprio núcleo. As interações magnéticas entre spins eletrônicos e nucleares causam um espectro de RPE com um grupo de linhas únicas, que é chamado de estrutura hiperfina do espectro de RPE. Os mesmos íons que exibem espectros com estruturas hiperfinas devido à interação com seus próprios núcleos, podem também interagir com o núcleo de átomos vizinhos. Em tais casos, pode-se observar um desdobramento adicional de cada linha da estrutura hiperfina, causada pela chamada estrutura superhiperfina [19].

A partir do número de linhas e de suas intensidades relativas pode-se deduzir o número e os spins dos núcleos com os quais o elétron está interagindo. As separações entre as linhas são determinadas pelos momentos magnéticos dos núcleos envolvidos e a força de interação entre o spin eletrônico e cada spin nuclear.

Uma maneira de estudar a origem das estruturas hiperfina e superhiperfina é pensar que um núcleo magnético vizinho, dá origem a um campo magnético local (H_{local}) sobre os elétrons magnéticos, que deve ser adicionado ao campo magnético aplicado H_0 , a fim de satisfazer a condição de ressonância. Assim, a condição de ressonância é modificada para:

$$h\nu_0 = g\beta(H_0 + H_{local}) \quad (4.7)$$

e, logicamente, o valor de H_0 , necessário para alcançar a ressonância, dependerá de H_{local} . Desse modo, o spin nuclear está orientado em um campo magnético total composto de H_0 e de um campo devido ao elétron, e existem $2I+1$ estados de spins nucleares distintos, cada um dando origem a um valor diferente de H_{local} . Em uma amostra macroscópica, os estados de spin nuclear são igualmente populados e, portanto, existem $2I+1$ valores diferentes de H_0 que irão satisfazer à equação 4.7 com igual peso. O espectro fica assim dividido em $2I+1$ linhas de igual intensidade [72].

Hamiltoniana de spin

A Hamiltoniana de spin descreve todas as interações que determinam o espectro de RPE. Dela são derivadas expressões para cálculo de parâmetros que descrevem o comportamento do íon paramagnético no cristal. Uma forma de hamiltoniana de spin depende, acima de tudo, da simetria local, do fator-g e da estrutura hiperfina.

Primeiramente, considera-se a interação de um spin de elétron não emparelhado no íon com o campo cristalino (desdobramento inicial), com o campo magnético externo (efeito Zeeman) e com o momento magnético dos núcleos (desdobramento hiperfino e superhiperfino). Geralmente, a RPE resulta de manifestações simultâneas de todas essas interações, determinando a energia dos níveis e os valores de ressonância do campo magnético. Desse modo, a Hamiltoniana de spin descreve completamente o comportamento do spin do elétron no íon paramagnético de um cristal em um campo magnético, e pode ser escrita como [19]:

$$H = b_l^m O_l^m + g\beta H + ASI$$

desdobramento inicial
(estrutura fina)

desdobramento pelo
campo magnético
externo
(efeito Zeeman)

interação com o momento
magnético dos núcleos
(estrutura hiperfina e
superhiperfina)

(4.8)

A forma da hamiltoniana de spin depende, acima de tudo, da simetria local que determina os operadores de simetria b_l^m e O_l^m , do fator-g e da constante de estrutura hiperfina A:

tipo de simetria	fator-g	constante da estrutura hiperfina
cúbica	g	A
trigonal e tetragonal	$g_{//} + g_{\perp}$	$A_{//}$ e A_{\perp}
rômbica	$(g_x + g_y + g_z)$	A_x, A_y e A_z

Tabela 4.1. Relações entre simetria da rede cristalina, fator-g e constante da estrutura hiperfina [19].

Muitos autores utilizam os parâmetros B_l^m ao invés dos b_l^m , porém, ambos têm o mesmo significado, diferindo somente por uma constante, como: $b_2^m = 3 B_2^m$, $b_4^m = 60 B_4^m$, etc.

Por exemplo, Han e Song [73] definiram para o íon Fe^{3+} , cujo spin eletrônico é $S=5/2$ devido a camada semi-cheia $3d^5$, uma Hamiltoniana da seguinte forma:

$$H = \beta B g S + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 \quad (4.9)$$

Os parâmetros B_l^m ou b_l^m estão relacionados a outros parâmetros, como por exemplo, D , E , F e a , para o grupo do ferro. Os parâmetros D e F referem-se a termos axiais de segunda e quarta ordem, respectivamente, E ao termo rômboico e a ao termo cúbico. As relações se dão da seguinte forma:

$D = b_2^0 = 3 B_2^0$	campos axiais	grupo
$E = 1/3 b_2^2 = B_2^2$	campo rômboico	do
$a = 2 b_4^0 = 2,60 B_4^0$	campo cúbico	ferro
$F = 3 b_4^0 = 3,60 B_4^0$		

Tabela 4.2. Relações entre os parâmetros B_l^m e b_l^m com os parâmetros D , E , F e a para o grupo do ferro [19].

Analogamente, os operadores O_l^m estão relacionados aos operadores J e conseqüentemente a S . Para os termos da Hamiltoniana do Fe^{3+} , temos:

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) = 3S_z^2 - S(S+1)$$

$$O_2^2 = 1/2(J_+^2 + J_-^2) = S_+^2 + S_-^2$$

$$\begin{aligned} O_4^0 &= 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 = \\ &= 35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O_4^2 &= 1/2\{[7J_z^2 - J(J+1) - 5](J_+^2 + J_-^2)\}s = \\ &= 1/4\{(7S_z^2 - S(S+1) - 5)(S_+^2 + S_-^2) + (S_+^2 + S_-^2)[7S_z^2 - S(S+1) - 5]\} \end{aligned}$$

$$O_4^4 = 1/2(J_+^4 + J_-^4) = S_x^4 + S_y^4 - 6S_x^2S_y^2$$

Tabela 4.3. Relações entre os operadores O_l^m com os operadores J e S [69].

Desse modo, a Hamiltoniana de spin para o Fe^{3+} pode ser escrita como foi feito por Barry e colaboradores [40]:

$$\begin{aligned} H &= g\beta(H_zS_z + H_xS_x + H_yS_y) + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + \\ &+ \frac{1}{6}a[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)] + \\ &+ \frac{1}{180}F[35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] \end{aligned}$$

(4.10)

Segundo os autores, para H paralelo ao eixo z , quando o termo a calculado for desprezível, a Hamiltoniana pode ser escrita da seguinte forma:

$$H_z = g\beta S_z + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + \frac{1}{2}E(S_+^2 + S_-^2) + \frac{7}{36}F\left(S_z^4 - \frac{95}{14}S_z^2 + \frac{81}{16}\right)$$

(4.11)

Para um campo magnético paralelo à direção x ou y , o termo Zeeman não é diagonal. Para fazer a diagonalização desse termo deve-se fazer uma transformação de coordenadas através dos ângulos de Euler, Φ , θ e ψ [40].

Os primeiros dados para os cálculos são obtidos durante a observação do espectro, da seguinte maneira:

1. variando a intensidade do campo magnético e, conseqüentemente, causando o aparecimento sucessivo de linhas com diferentes valores de ressonância do campo magnético (H_{res}) que satisfazem a condição de ressonância;
2. mudando a orientação do cristal com relação ao campo magnético gerado pelo eletroímã.

A dependência de H_{res} sobre a orientação permite que cada sistema de linhas corresponda a um dado íon paramagnético em uma posição estrutural definitiva.

Observações sobre o número de linhas da estrutura fina e da estrutura hiperfina, bem como da dependência de orientação, permite a determinação do spin S do íon, do spin I dos núcleos e da simetria local, conseqüentemente, do tipo de Hamiltoniana de spin. Isso, normalmente, ajuda na identificação do íon paramagnético.

No caso específico de amostras pulverizadas, o espectro de RPE fornece menos informação do que no caso de amostras cristalinas, porém, mesmo assim, na maioria dos casos, ainda é possível determinar os principais parâmetros do espectro e, com isso, identificar íons ou centros cujos parâmetros tenham sido previamente medidos em monocristais.

Sólidos orientados aleatoriamente - espectro do pó

O pó é composto de muitos microcristais e cada um deles possui um conjunto de centros de spins que podem assumir todas as orientações possíveis sob a presença de um campo magnético. Desse modo, assim como a linha de ressonância de um monocristal depende da sua orientação com relação ao campo, em uma amostra em pó, o espectro depende da distribuição de todos os possíveis campos de ressonância, dando origem a uma linha composta. A

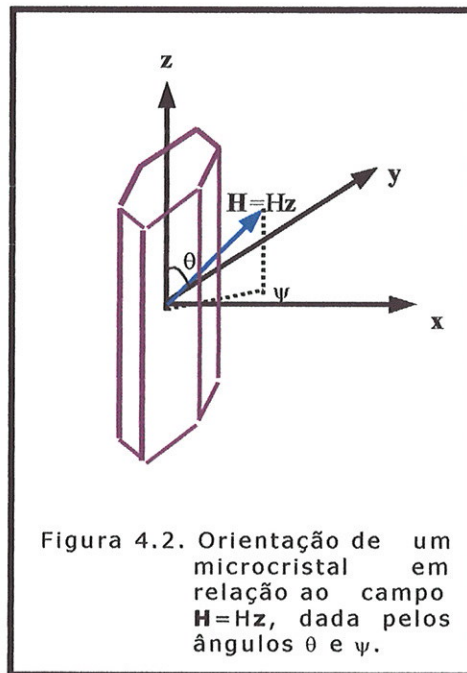


Figura 4.2. Orientação de um microcristal em relação ao campo $H = Hz$, dada pelos ângulos θ e ψ .

linha obtida é assimétrica devido aos efeitos anisotrópicos da amostra em pó que fazem com que os spins interajam somente com os vizinhos de um mesmo microcristal, dando origem a um espectro com um campo magnético de extensão ΔB .

Talpe [74] discutiu o formato da linha do pó considerando vários centros de spins em um microcristal, em várias situações, de modo que o *n-ésimo* centro de spin em um microcristal, corresponde à *n-ésima* situação. Cada centro de spin tem um certo campo de ressonância $H_{(n)}$ e um certo formato de linha $\chi_{(n)}$, e existem $N_{(n)}$ spins no *n-ésimo* centro de spin. A linha $\chi_{(n)}(H_{(n)})$ desses spins contribui para a linha total do microcristal, da forma:

$$\chi(\mu) = \frac{1}{\sum_n N_{(n)}} \sum_n N_{(n)} \chi_{(n)}(H_{(n)}) \tag{4.12}$$

onde $\mu(\theta, \psi)$ é a orientação de cada centro de spin em um microcristal em relação ao campo magnético. A figura 4.2 mostra a orientação de um microcristal em relação ao campo $H = Hz$, dada pelos ângulos θ e ψ . A definição de θ e ψ , $H_{(n)}$ e $\chi_{(n)}$

depende da orientação de cada centro, qualquer que seja n . Portanto, deve-se escrever $H_{(n,\mu)}$ e $\chi_{(n,\mu)}$. A fim de obter a linha de ressonância total, deve-se somar todos os microcristais. Considerando-se que a fração $f(\mu)$:

$$f_{(\mu)} = \frac{dN_{\mu}}{\int_{\text{todo } \mu} dN_{\mu}} \quad (4.13)$$

fornece todas as orientações entre $\theta, \theta+d\theta, \psi$ e $\psi+d\psi$, então, a forma da linha total será dada por:

$$\chi_{\text{total}} = \int_{\text{todo } \mu} f_{(\mu)} \chi_{(\mu)} dN_{(\mu)} = \frac{1}{\int_{\text{todo } \mu} dN_{(\mu)}} \int_{\text{todo } \mu} \chi_{(\mu)} dN_{(\mu)} = \frac{1}{\int_{\text{todo } \mu} dN_{(\mu)}} \int_{\text{todo } \mu} \sum_n \frac{1}{N_{(n)}} N_{(n)} \chi_{(n,\mu)} (H_{(n,\mu)}) dN_{\mu} \quad (4.14)$$

Para simplificar a equação, o autor supõe que a distribuição angular dos microcristais (dN_{μ}) é isotrópica, ou seja, é assumido que qualquer direção é igualmente provável para um microcristal. Desse modo, em coordenadas esféricas, tem-se:

$$dN_{\mu} = \text{sen } \theta d\theta d\psi \quad (4.15); \quad \int_{\text{todo } \mu} dN_{\mu} = \int_0^{\pi} \text{sen } \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi = 4\pi \quad (4.16)$$

Mas, supondo também que o cristal tem simetria axial, a linha $\chi_{(n)}$ fica independente de ψ , ou seja, $\chi_{(\mu)} = \chi(\theta)$. Em uma distribuição isotrópica, a fração $f_{(\mu)} = f_{(\theta)}$ de microcristais tem uma orientação entre θ e $\theta+d\theta$ com relação ao campo. Desse modo:

$$f_{(\theta)} = \frac{dN_{\theta}}{\int_{\text{todo } \theta} dN_{\theta}} \quad (4.17); \quad dN_{\theta} = \text{sen } \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi = 2\pi \text{sen } \theta d\theta \quad (4.18)$$

$$\int_{\text{todo } \theta} dN_{\theta} = 2\pi \int_0^{\pi} \text{sen } \theta d\theta = 4\pi \quad (4.19)$$

A forma da linha total é:

$$\chi_{total} = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sum_n N_{(n)}} \sum_n N_{(n)} \chi_{(n,\theta)}(H_{(n,\theta)}) \text{sen } \theta d\theta \quad (4.20)$$

Outra restrição fundamental feita pelo autor, foi assumir um único comportamento de relaxação para todos os spins e a forma da linha dos centros de spins isotrópica. A razão para fazer esta suposição, segundo o autor, é que obtém-se bons resultados e sem ela o problema seria muito complicado.

Além disso, outra suposição feita é que a forma de linha tem a forma de uma Lorentziana ou de uma Gaussiana:

$$\frac{cte}{\frac{\tau^2}{4} + t^2} \quad (4.21)$$

ou

$$e^{-(\pi/4)(t/\tau)^2} \quad (4.22)$$

respectivamente. Desse modo, a linha composta total é da forma:

$$\chi_{total} = \frac{1}{4\pi} \int_{esfera} \frac{1}{\sum_n N_n} \sum_n N_n \chi(H_{(n,\theta,\psi)}) \text{sen } \theta d\theta d\psi \quad (4.23)$$

com χ da forma Lorentziana ou Gaussiana. Essa expressão contém os níveis de energia do espectro do monocristal e sua dependência com a orientação. Se esse espectro é conhecido, em princípio, é possível determinar χ_{total} , embora enfrentando dificuldades matemáticas.

Uma vez admitida a dependência angular de cada campo de ressonância $H_{(n)}$ no espectro, primeiro determina-se quantos spins da amostra total têm um campo de ressonância entre H e $H + dH$, e então, transforma-se a distribuição angular em uma distribuição de campo. Assim, desdobra-se essa distribuição na

forma $\chi(H)$ para obter a linha total. A vantagem está no fato de χ ser o mesmo para todos os centros de spin. Se a fração $dN/N=f(H)dH$ de spins tem um campo de ressonância H , a linha total é:

$$\chi_{total} = \int_0^{\infty} \chi(H) f(H) dH \quad (4.24)$$

A assimetria da linha espectral é resultado da anisotropia do *fator-g*. Uma vez que o *fator-g* surge de uma mistura de interações spin-órbita com a componente z do spin, no campo magnético externo, isso explica porque diferentes valores de g serão obtidos dependendo se o campo externo está na direção do eixo x , y ou z . Conseqüentemente g é dito ser anisotrópico. Considerando este fato, mas sem qualquer desdobramento inicial de níveis eletrônicos e sem estrutura hiperfina, uma Hamiltoniana de spin apropriada seria dada por:

$$H = \mu\beta(g_{xx}H_xS_x + g_{yy}H_yS_y + g_{zz}H_zS_z) \quad (4.25)$$

Se o campo H está em tal direção que tem as direções dos cossenos (l,m,n) com relação aos eixos principais (x,y,z) do tensor- g^{**} , então, pode-se escrever:

$$g^2 = g_{xx}^2 l^2 + g_{yy}^2 m^2 + g_{zz}^2 n^2 \quad (4.26)$$

Para uma simetria axial, g é dado por:

$$g^2 = g_{||}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (4.27)$$

Dessa relação tem-se:

** Em uma molécula não simétrica ou cristal pode haver outros componentes do fator g além de $g_x=g_{xx}$, $g_y=g_{yy}$, $g_z=g_{zz}$. Esses outros componentes são representados por g_{xy} , g_{yx} , g_{xz} , g_{zx} , g_{yz} , g_{zy} . Esse grupo de nove fatores é o chamado tensor g .

$$\cos \theta = \left(\frac{g^2 - g_{\perp}^2}{g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{H^{-2} - H_{\perp}^{-2}}{H_{\parallel}^{-2} - H_{\perp}^{-2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.28)$$

onde os símbolos H , H_{\parallel} e H_{\perp} referem-se aos campos nos quais as linhas apropriadas dos valores g , g_{\parallel} e g_{\perp} podem ocorrer. Diferenciando com relação a θ , obtém-se:

$$\text{sen } \theta d\theta = \frac{H^{-3} dH}{\{(H^{-2} - H_{\perp}^{-2})(H_{\parallel}^{-2} - H_{\perp}^{-2})\}^{1/2}} = \frac{H_{\perp}^2 H_{\parallel} dH}{H^2 \{(H^2 - H_{\perp}^2)(H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2)\}^{1/2}} \quad (4.29)$$

Essa função de distribuição considera somente a orientação aleatória dos microcristais e foi modificada por Bleaney [69] para considerar que a probabilidade de transição também como uma função do ângulo. Desse modo, a intensidade da distribuição, fica sendo:

$$\text{intensidade do pó} \propto \frac{H_{\perp}^2 (H^2 + H_{\parallel}^2) dH}{H_{\parallel} H^2 \{(H^2 - H_{\perp}^2)(H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2)\}^{1/2}} \quad (4.30)$$

A principal característica dessa função é a divergência que pode ocorrer quando $H=H_{\perp}$, por não ter sido incluída a largura da linha. Algumas tentativas foram feitas para remediar esse problema, apesar de funcionar bem para experimentos envolvendo pouca anisotropia. Para anisotropias maiores é necessário um conhecimento correto da forma da linha, que pode ser uma função do ângulo. Essa consideração torna-se muito mais importante, particularmente no caso de substâncias concentradas.

Em alguns casos, efeitos devido à estrutura hiperfina podem ser observados em amostras na forma de pó quando cada linha hiperfina tem seu próprio limite para campos máximos e mínimos. Sands [99] encontrou, em um grande número de amostras, linhas correspondendo a valores de g anisotrópicos

aparentes, que trabalhos posteriores sugeriram ser devido a íons Fe^{3+} com desdobramentos de campo cristalino um tanto grandes. Para um íon com $S=5/2$, o espectro, em campo nulo, consiste de três dubletos bem espaçados, correspondendo a $S_z=\pm 5/2$, $\pm 3/2$ e $\pm 1/2$, respectivamente. Em um campo magnético fraco, somente a ressonância devido ao último dubleto é observável.

4.3. Equipamento utilizado

Para realizar as medidas de RPE foi utilizado um espectrômetro Bruker EMX, que opera na banda X (frequência 9,75GHz), localizado no Departamento de Física Geral do IFUSP, adquirido através de um projeto multiusuário.

O equipamento, esquematizado na figura 4.3., consiste de uma caixa chamada câmara de microonda onde estão localizados a fonte de radiação eletromagnética e o detector. A amostra é colocada dentro de uma caixa de metal chamada cavidade de microondas, que entra em ressonância com as microondas emitidas por um magnetron. Um ímã sintoniza os níveis de energia eletrônica. Além disso, existe um console que contém o processamento dos sinais e controles eletrônicos e um computador para análise dos dados e coordenação de todas as unidades para aquisição de um espectro [75].

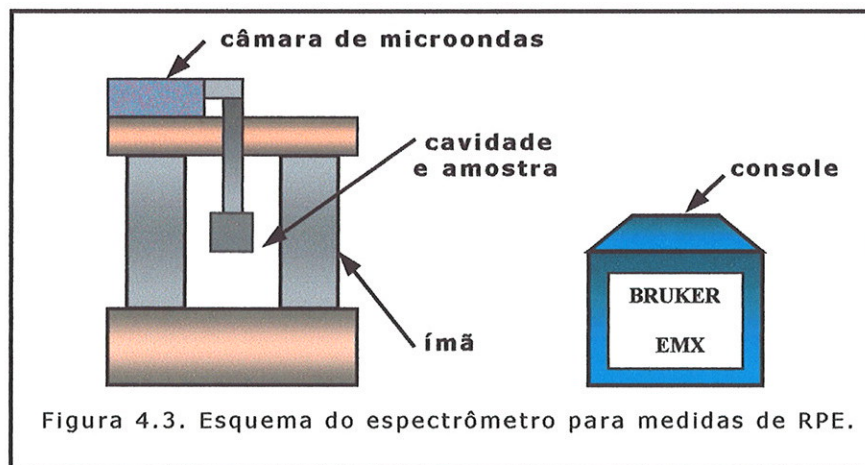


Figura 4.3. Esquema do espectrômetro para medidas de RPE.

As medidas foram feitas na banda X com modulação de campo magnético de 100kHz e modulação de amplitude de 1G à temperatura ambiente.

4.4. Amostras

As amostras utilizadas para medidas de RPE foram todas extraídas de um mesmo geodo e preparadas em forma de pó e cristal. Para obtenção das amostras em pó, pequenos cristais foram moídos e peneirados em um moinho/separador de partículas da FRITSCH e pesados em uma balança Mettler Toledo PB/53, ambos pertencentes ao Laboratório de Mössbauer do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP. As amostras assim obtidas, possuíam granulação com diâmetro $\leq 0,16\text{mm}$ e peso de, aproximadamente, 160mg. Para a realização de uma medida de RPE cada amostra foi colocada em um tubo porta-amostra de quartzo puro de diâmetros interno e externo 4 e 5mm, respectivamente, e comprimento de 120mm.

As amostras em forma de cristal foram cortadas perpendicular e paralelamente ao eixo *c*, utilizando, para tanto, a morfologia externa do cristal. Os cortes procuraram favorecer as áreas coloridas, pois a cor violeta não está distribuída de forma homogênea no cristal. Para cortar as amostras foi utilizada a cortadeira ISOMET®, com serra adiamantada, já descrita no capítulo anterior. As amostras assim obtidas possuíam a forma de um paralelepípedo com medidas de, aproximadamente, 1,5x0,2x0,2mm. Essas amostras também foram colocadas nos tubos porta-amostra já descritos.

4.5. Resultados experimentais e análise

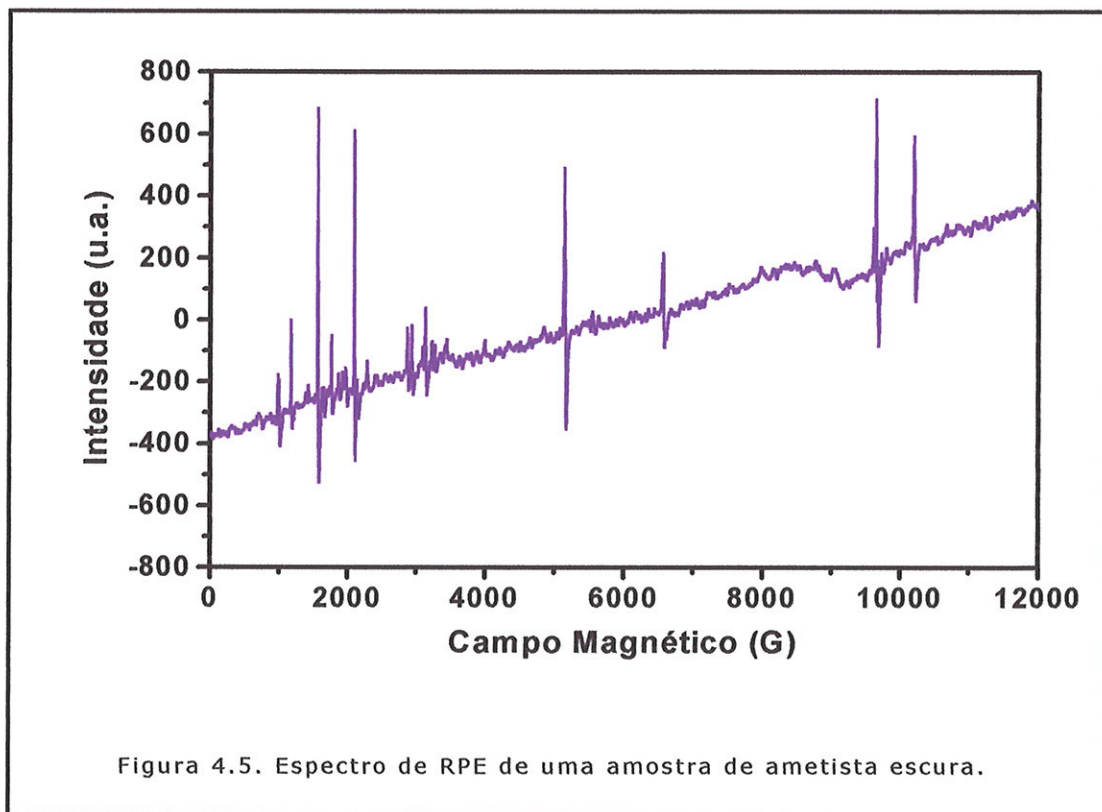
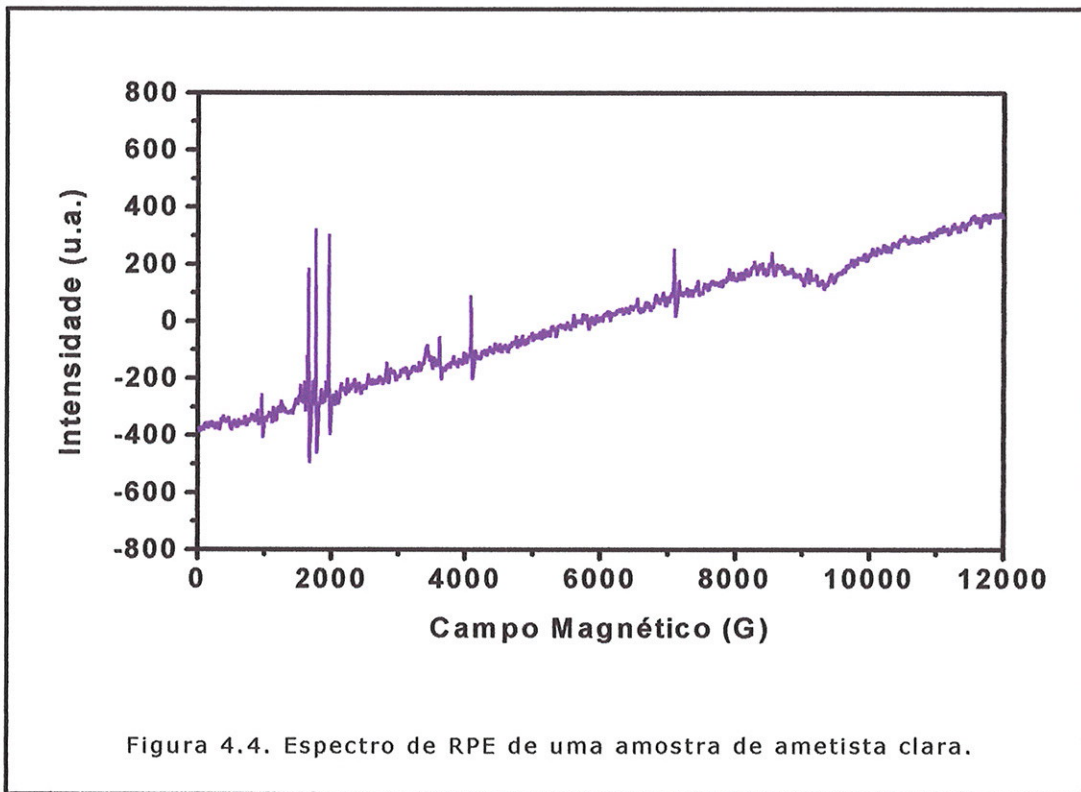
A primeira etapa desta fase foi exploratória, visando tanto o conhecimento do melhor funcionamento do espectrômetro quanto das limitações relativas às amostras.

Com relação ao equipamento, os parâmetros foram variados para a obtenção de espectros com boa resolução e linhas bem definidas. No caso das amostras, por se tratarem de cristais naturais, as medidas envolveram dificuldades técnicas tais como: fixação da amostra no suporte, tratamentos térmicos sistemáticos e iluminação das amostras.

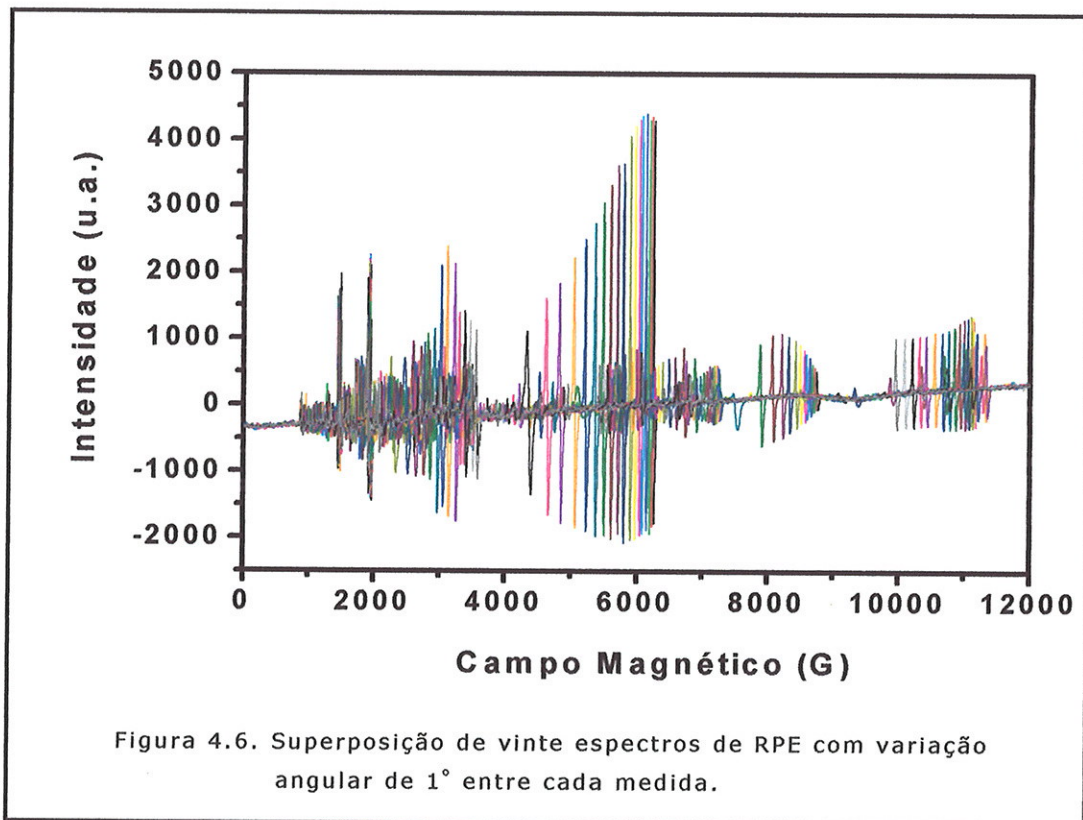
Uma vez definidos os parâmetros de medida e solucionados os problemas relativos às amostras, foram efetuadas medidas de RPE em amostras em forma de cristal e em pó, cujos resultados são descritos a seguir.

Primeiramente, foram realizadas medidas de RPE em ametistas em forma de cristal, com o campo magnético perpendicular ao eixo c e à temperatura ambiente.

Medidas de ametistas de diferentes tonalidades forneceram espectros de considerável complexidade, cuja intensidade dos picos principais, em geral, é menor nas amostras menos coloridas. Também foi observado que as amostras mais claras, em geral, apresentam menor quantidade de picos que as amostras escuras. Este fato evidencia que os centros que dão origem aos sinais de RPE estão presentes em maior quantidade nas regiões coloridas do cristal o que sugere a sua correlação aos centros responsáveis pela cor. Um exemplo de espectros de RPE de amostras cristalinas de diferentes tonalidades pode ser observado nas figuras 4.4. e 4.5.



Verificamos também que a dependência da posição dos picos com a colocação da amostra na cavidade é crítica e que os espectros de RPE mostram picos cuja localização e intensidade variam sensivelmente com a rotação da amostra. Na figura 4.6 observa-se a superposição de vinte espectros de uma amostra rotacionada ao redor do eixo *c* com variação de 1° entre cada medida.



Pode-se notar nitidamente o deslocamento das posições dos picos conforme é feita a rotação do cristal. Essa característica mostra que o estudo da variação angular é de fundamental importância no conhecimento de como o defeito encontra-se na rede cristalina. Por esse motivo, efetuou-se uma rotação completa do cristal com variação angular de 1° . O espectro da variação angular pode ser observado na figura 4.7.

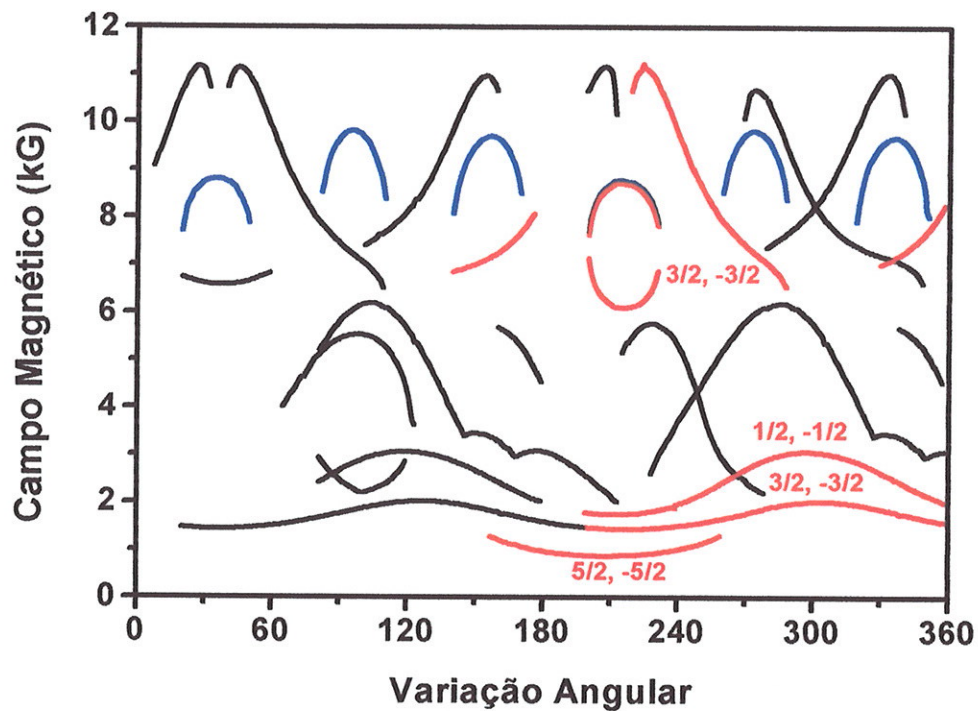


Figura 4.7. Variação angular de um cristal de ametista com campo magnético perpendicular ao eixo c . As linhas em vermelho são resultados em comum com o trabalho de Barry e colaboradores [40] e as transições foram identificadas por comparação a este trabalho. As linhas em azul são atribuídas aos seis sítios equivalentes do Fe^{3+} na rede do SiO_2 .

Todas as linhas observadas no gráfico acima foram obtidas acompanhando-se o deslocamento individual de cada pico, em relação à variação angular, desde o seu surgimento até o seu desaparecimento. Por ter sido utilizado um método puramente visual, picos de menor intensidade ou muitos conjuntos de picos sobrepostos não puderam ser visualizados. Somente os picos mais intensos e os menos intensos com poucas superposições puderam ser acompanhados.

Comparando estes resultados com um gráfico obtido por Barry e colaboradores [40], que mostra parte da variação angular do espectro de RPE de uma amostra de ametista também rotacionada ao redor do eixo c , considerando os picos mais

proeminentes, foi possível identificar linhas em comum entre os dois gráficos. Essas linhas estão destacadas em vermelho no gráfico 4.7., e algumas delas foram identificadas, pelos autores, como sendo referentes às transições $1/2, -1/2$; $3/2, -3/2$ e $5/2, -5/2$, como indicadas no gráfico. As demais linhas não foram por eles identificadas.

Ainda analisando o gráfico 4.7, são observadas seis linhas semelhantes, em azul, que podem ser atribuídas às ressonâncias do Fe^{3+} ocupando as seis posições possíveis do Si^{4+} na rede cristalina, com uma variação de 60° ao redor do eixo c . A existência desses seis sítios equivalentes do Fe^{3+} na ametista natural foi comprovada por Barry e colaboradores [40], Han e Choh [53] e Hutton e Troup [98]. A distância aproximada em graus dessas linhas, variando em torno de 60° deve-se à perda da simetria da rede do SiO_2 quando o Fe^{3+} substitui o Si^{4+} e também à perda do eixo duplamente degenerado devido à possível compensação de carga por um átomo de hidrogênio ligado a um dos átomos de oxigênio [40].

A partir dos 360 espectros obtidos desta rotação, foram montados grupos de seis espectros com variação angular de 60° entre eles (variação angular entre os seis sítios equivalentes). Dentre esses grupos, foi selecionado aquele que possuía um maior número de picos coincidentes. Para uma melhor visualização desses picos, somente três espectros foram sobrepostos, com variação de 120° entre eles, que podem ser observados na figura 4.8.

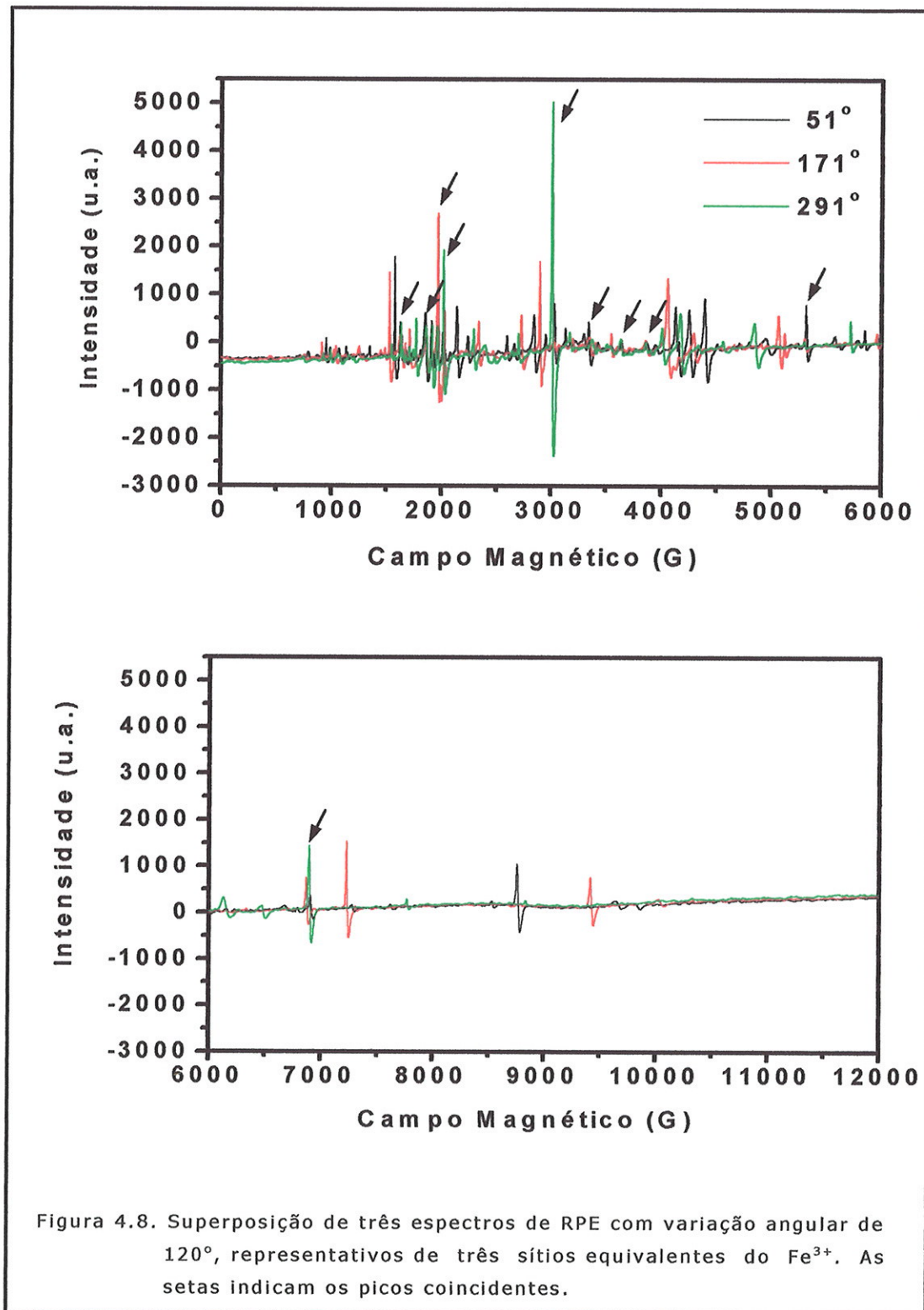
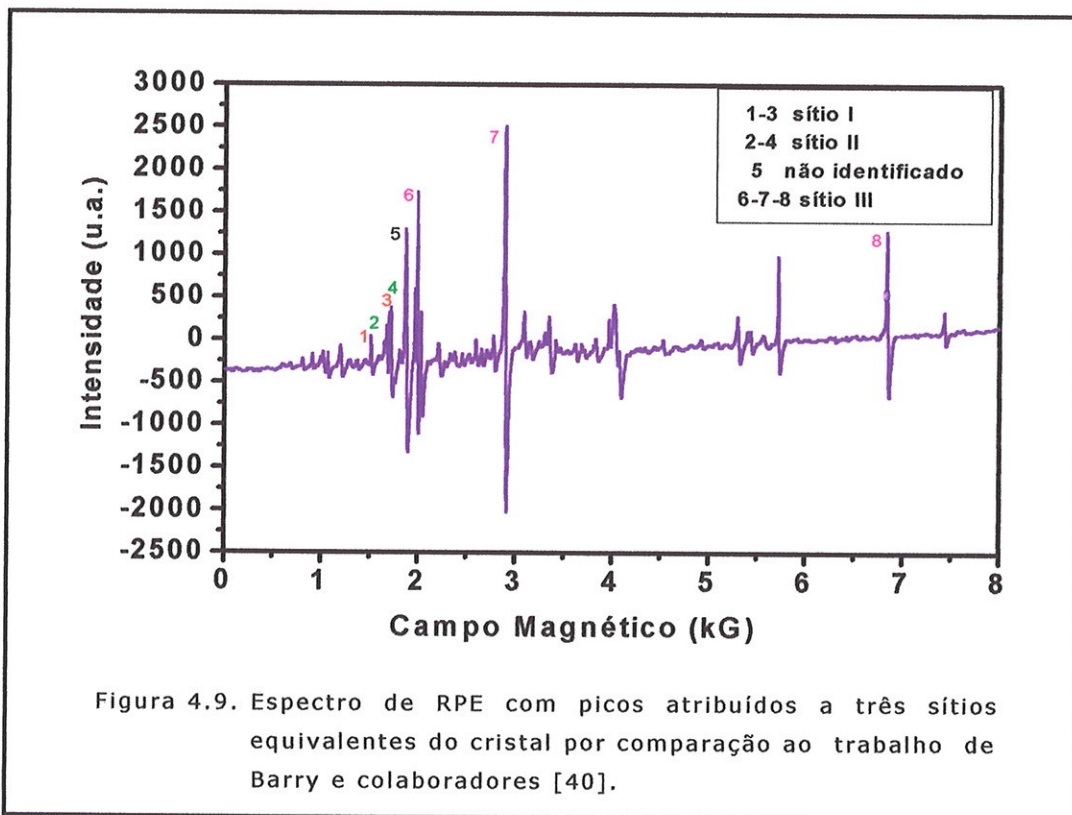


Figura 4.8. Superposição de três espectros de RPE com variação angular de 120°, representativos de três sítios equivalentes do Fe³⁺. As setas indicam os picos coincidentes.

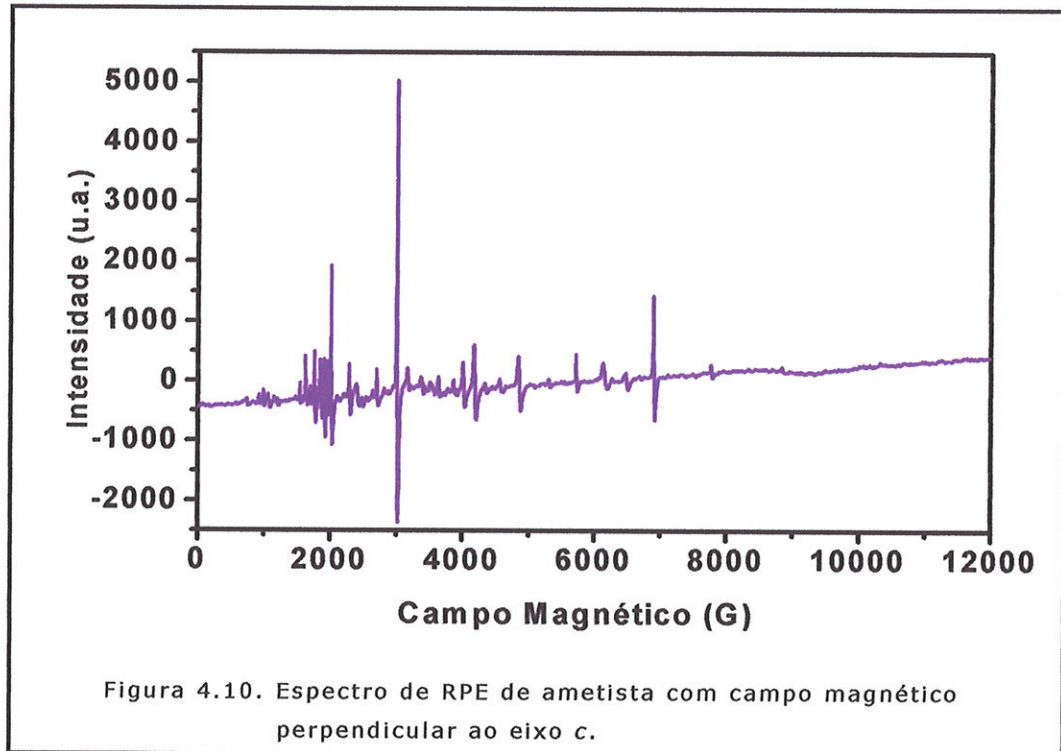
Este conjunto é representativo de três sítios equivalentes do ferro na rede do quartzo. As setas ressaltam os picos coincidentes. A diferença na intensidade dos picos coincidentes deve-se ao fato dos três sítios equivalentes estarem ocupados de forma desigual.

A figura 4.9. mostra um espectro de RPE com picos atribuídos a três sítios equivalentes identificados por comparação ao trabalho de Barry e colaboradores [40].

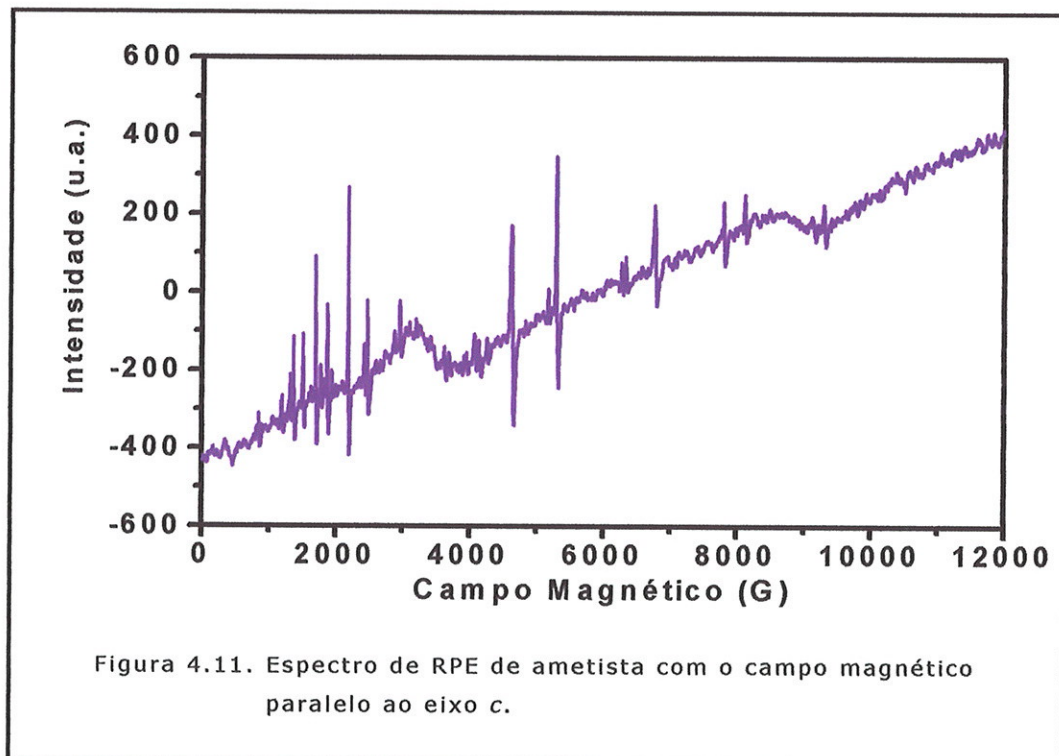


Esses picos foram atribuídos ao Fe^{3+} substituindo um Si^{4+} com compensação de carga sendo feita por um íon alcalino intersticial.

A figura 4.10. mostra um dos espectros obtidos da rotação total efetuada, com campo magnético perpendicular ao eixo c , onde pode-se observar um conjunto de linhas na região de 2000G, um pico intenso em 3000G e outros picos menores na região de 4000, 5000, 6000 e 7000G.



Quando o espectro de RPE da amostra é obtido com o campo magnético paralelo ao eixo *c*, observa-se um conjunto de linhas em 2000G, dois picos intensos em, aproximadamente, 5000G e um pico pequeno em 6800G, como pode ser visto na figura 4.11.

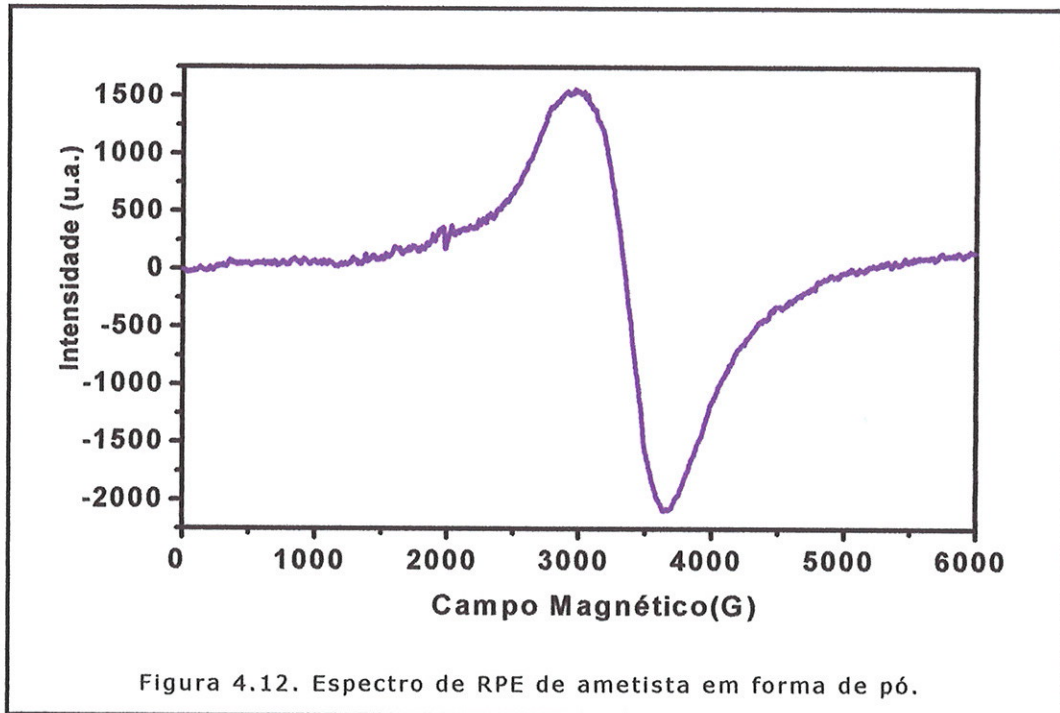


Podemos notar que tanto no espectro obtido com o campo magnético perpendicular ao eixo c da amostra quanto no espectro obtido com o campo paralelo, há um conjunto de linhas situadas na região de 2000G. Essas linhas que apresentam estrutura local, mostram que a rede atua sobre a impureza de Fe^{3+} , sendo indicativo que o Fe^{3+} encontra-se em posição substitucional. Já as linhas isoladas, podem ser atribuídas ao íon Fe^{3+} intersticial ou a outras impurezas presentes no cristal.

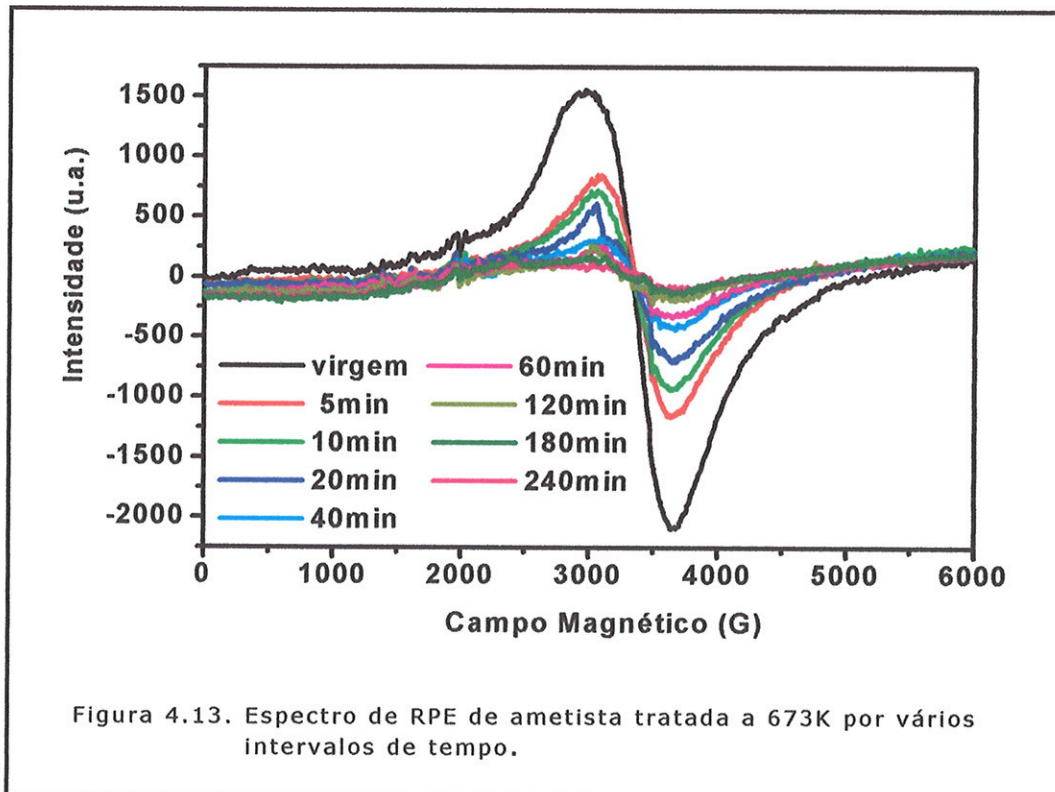
Devido à complexidade dos espectros de RPE obtidos das amostras em forma de cristal, iniciou-se o estudo de RPE em amostras em forma de pó e optou-se pela sistematização dos tratamentos térmicos em amostras desse tipo.

Nos tratamentos térmicos efetuados foi utilizado um forno EDG modelo F-3000 no Laboratório de Dosimetria do IFUSP. As amostras foram colocadas em um cadinho de alumínio introduzido no interior do forno com o auxílio de uma pinça. Ao ser retirado, o cadinho era colocado sobre uma placa de metal, à temperatura ambiente, para resfriamento rápido. A temperatura do forno, selecionada digitalmente, pode atingir um máximo de 1100°C . O valor da temperatura é monitorado por um termopar de cromel-alumel de ponta, introduzido no forno através de um orifício, e o valor da temperatura obtido através de um termômetro digital. O tratamento térmico de todas as amostras foi realizado no ar.

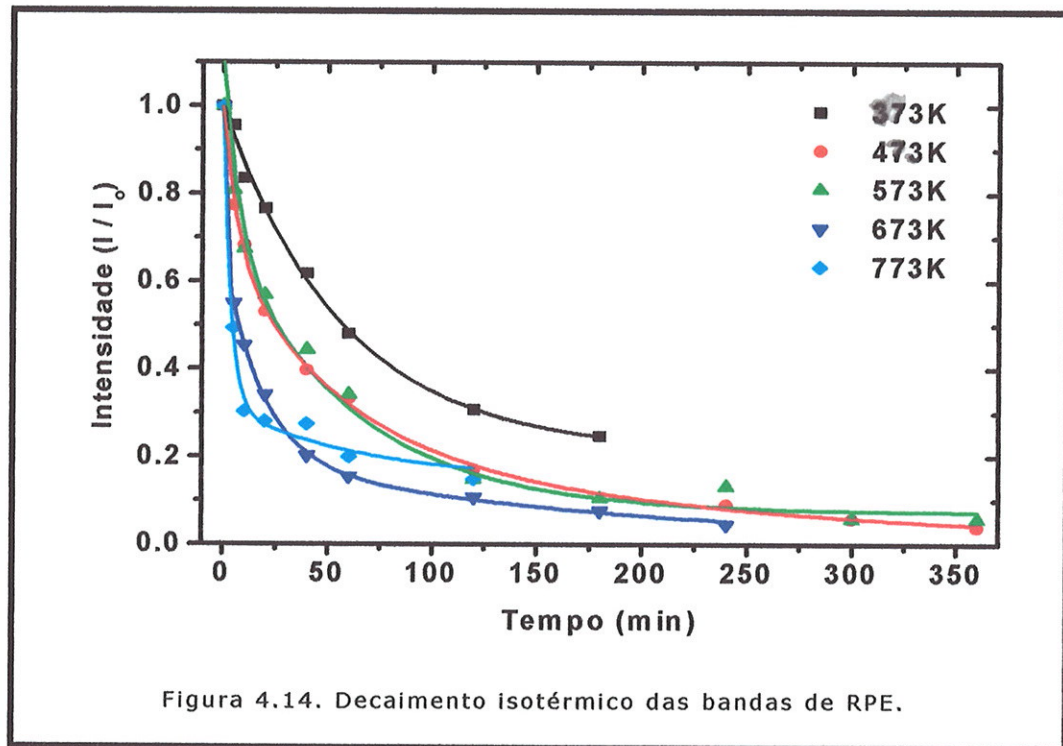
Os espectros de RPE das amostras em pó mostram uma banda larga única centrada em 3400G, como pode ser visualizado na figura 4.12.



Os tratamentos térmicos foram efetuados em várias temperaturas e por diversos intervalos de tempo e mostram uma redução gradativa da banda centrada em 3400G. A figura 4.13. mostra este efeito para o tratamento térmico de 673K.



Podemos notar que a temperatura age sobre o centro responsável pela banda de RPE de modo a tornar esta redução mais acentuada conforme o tempo do tratamento térmico aumenta, sendo que esta redução se dá mais rapidamente quanto maior for a temperatura do tratamento (figura 4.14).



Na tentativa de restaurar o espectro de RPE das amostras tratadas termicamente, essas amostras foram irradiadas com raios X no Laboratório de Dosimetria do IFUSP e raios γ com 1500kGy na EMBRARAD. As amostras também foram iluminadas com luz ultravioleta utilizando-se uma lâmpada de xenônio ORIEL de 1000W de potência, no Laboratório de Dosimetria do IFUSP, porém, nenhum dos espectros foi restaurado após esses tratamentos.

5. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)

Neste capítulo é feita uma descrição dos princípios básicos da técnica de CDTE, do procedimento experimental utilizado, da preparação das amostras e dos resultados obtidos.

5.1. Introdução

A utilização da técnica de CDTE tem por objetivo estudar o comportamento de defeitos de origem dipolar e a natureza de agregação dos dipolos. Esta técnica permite a caracterização de ametistas, uma vez que cristais naturais apresentam uma grande variedade de impurezas que podem fornecer bandas de CDTE. Além disso, na literatura, não há registro da utilização desta técnica para o estudo de ametistas, embora muitas questões envolvendo suas principais características, continuem sendo levantadas e investigadas por outras técnicas [51,76,77,78]. Desse modo, considera-se importante para complementar o estudo da ametista, a aplicação da técnica de CDTE, já amplamente empregada no estudo de diversos materiais como, por exemplo, sólidos iônicos, polímeros, óxidos e semicondutores [79,80,81].

5.2. Princípios básicos

Medidas de relaxação dielétrica estimuladas termicamente têm sido realizadas em vários materiais cristalinos, isolantes, amorfos e semicondutores e fornecem informações úteis com relação às propriedades dielétricas e à estrutura interna das amostras [82].

Mecanismos de polarização e despolarização de dielétricos

Um material não condutor pode originar um deslocamento de carga se estiver sob a ação de um campo elétrico aplicado.

Materiais com essa característica são chamados de dielétricos. No dielétrico os elétrons de um átomo são deslocados pelo campo elétrico aplicado em relação aos núcleos, dando origem a um dipolo (duas cargas iguais e opostas separadas por uma certa distância), que tem um momento de dipolo elétrico na direção do campo. A polarização elétrica (P) resultante dentro do dielétrico é definida por [83]:

$$P = D - E\epsilon_0 \quad (5.1)$$

onde D é o deslocamento, E o campo elétrico e ϵ_0 a constante elétrica.

A polarização pode ser decorrente de vários processos microscópicos diferentes:

1. Polarização de dipolo induzido: deslocamento de elétrons dentro de átomos (ou íons) e pequenos deslocamentos de íons dentro de moléculas ou células unitárias. O deslocamento de elétrons é o processo mais rápido, acontece em cerca de 10^{-15} s. O deslocamento de íons ocorre entre 10^{-14} s e 10^{-12} s. Ambos são processos de deformação da camada eletrônica.
2. Polarização dipolar: alinhamento de dipolos permanentes. Ocorre em materiais contendo dipolos moleculares ou iônicos permanentes. Dependendo da resistência friccional do meio, o tempo necessário para que esse processo ocorra pode ser tão baixo quanto 10^{-12} s ou, tão longo, que nenhuma relaxação seja percebida sob as condições de observação.
3. Polarização de carga espacial iônica: migração de íons ou vacâncias iônicas por distâncias macroscópicas, causando acúmulo de carga espacial iônica próximo aos eletrodos. É observada em materiais contendo cargas livres intrínsecas (íons e/ou elétrons). Nesse caso, o tempo necessário pode variar de milisegundos a anos. O pico devido a este tipo de polarização surge, aproximadamente, à temperatura de 300K, não possui dependência linear com a tensão de polarização e

não tem boa reprodutibilidade. Além disso, quanto mais fina a amostra mais alto é o pico e mais baixa a sua temperatura.

4. Polarização de interface ou polarização de Maxwell-Wagner-Sillars: é característica de sistemas com uma estrutura heterogênea*. Resulta da formação de camadas carregadas nas interfaces devido a correntes de condução desiguais dentro de várias fases. A escala de tempo também é de milisegundos a anos.
5. Injeção de excesso de cargas (elétrons ou buracos) dos eletrodos para dentro da amostra. Pode ser evitada experimentalmente.
6. Deslocamento de elétrons ou buracos em direção aos eletrodos e seus armadilhamentos.

Sob a aplicação de um campo externo, a amostra não é polarizada, imediatamente, e nem despolarizada instantaneamente quando o campo é removido. Somente a polarização devida a dipolos induzidos responde, imediatamente, às mudanças do campo externo a qualquer temperatura. Cada um dos outros processos de polarização citados, aproxima-se da saturação com um tempo de relaxação característico (τ), que depende fortemente da temperatura: quanto maior a temperatura, mais curto o tempo de relaxação. Normalmente, se $\tau \ll 1s$, a resposta é considerada rápida, e se $\tau \gg 1s$, a resposta é considerada lenta.

Considerando-se que a injeção de cargas dos eletrodos para dentro da amostra pode ser evitada, todos os outros processos podem contribuir para a formação do espectro de CDTE, porém, a polarização de dipolos é o principal responsável pelas bandas dos espectros observados em cristais naturais. Dependendo da estrutura do cristal, os dipolos podem ter várias

* Um cristal heterogêneo tem sua matriz cristalina descaracterizada ou por uma excessiva quantidade de impureza, ou pela presença de inclusões, ou pela descontinuidade da região monocristalina.

origens, mas quase sempre sua formação está ligada à presença de impurezas na rede cristalina. Quando um íon de impureza substitui um íon da rede de valência diferente, e a compensação de carga é feita por vacância iônica, ou por íons intersticiais, ou ainda, por outro íon de impureza, forma-se, então, um dipolo. Outros tipos de dipolos também são possíveis, como pares de vacância aniônica - vacância catiônica, vacância iônica - íon intersticial e outros.

Aplicando-se um campo elétrico externo a uma amostra dielétrica a uma temperatura suficientemente alta, sua polarização é realizada em curto espaço de tempo. Se a amostra é, então, resfriada a uma temperatura baixa, com o campo elétrico ainda aplicado, parte da sua polarização pode permanecer congelada, até mesmo se o campo for removido. Essa polarização permanente é decorrente do não-equilíbrio da distribuição de carga de elétrons armadilhados e buracos, e intersticiais iônicos e vacâncias de baixa mobilidade.

A seguir serão descritos a técnica de CDTE e o modelo de Bucci-Fieschi que foi o primeiro modelo desenvolvido com o intuito de explicar a aplicação desta técnica no estudo de dipolos.

5.3. A técnica de CDTE

A técnica de CDTE faz parte de um grupo de processos ditos termicamente estimulados, onde uma amostra é aquecida, controladamente, enquanto a variação de uma determinada propriedade física é observada. Na maioria desses processos o fenômeno envolvido aparece quando a amostra é submetida a algum tratamento anterior ao aquecimento [82,84,85].

O registro do parâmetro variado, em função do tempo ou da temperatura, resulta em um termograma com um ou mais picos correspondentes a processos microscópicos termicamente ativados, que podem ser determinados através do número, forma e posição dos picos, e da dependência da curva com a taxa de

aquecimento. Dentre esses processos estão a Termoluminescência, a Emissão Exoeletrônica Termicamente Estimulada, a Condutividade Termicamente Estimulada, a Corrente de Polarização Termicamente Estimulada, as Análises Termogravimétricas, entre outros.

A técnica de CDTE permite a medida de defeitos de origem dipolar através das correntes geradas pela perda do estado polarizado em um sólido dielétrico, submetido a um campo elétrico externo, por um tempo bem maior que o tempo de relaxação dos dipolos. A amostra é resfriada a uma temperatura suficientemente baixa, para que os dipolos alinhados com o campo não mais se movimentem, quando, então, o campo elétrico é removido. A amostra é aquecida a uma taxa constante e a corrente de despolarização é obtida.

Apesar dos diferentes fenômenos termicamente estimulados se originarem de processos microscópicos distintos, os termogramas e as equações que descrevem as variáveis em função da temperatura são muito semelhantes. Dessa forma, a mesma análise dos resultados experimentais obtida de um processo, pode ser feita através da utilização de métodos desenvolvidos para a análise de um outro processo.

A determinação da origem física dos picos de corrente observados, condição básica para qualquer análise matemática, é a maior dificuldade deste processo dando origem a controvérsias na interpretação dos resultados experimentais.

Vários modelos teóricos têm sido sugeridos no estudo da dependência da corrente com a temperatura. As expressões matemáticas propostas, geralmente baseadas em suposições, prevêm uma relação funcional semelhante para a maioria dos processos de polarização, uma vez que os parâmetros microscópicos envolvidos não podem ser medidos.

Até pouco tempo atrás medidas de CDTE eram usadas somente para o estudo de eletretos (dielétricos carregados permanentemente). Sua utilização data de 1936, quando Frei e Groetzinger [86] propuseram aumentar a mobilidade de cargas

congeladas, aquecendo lentamente os eletretos localizados entre dois eletrodos conectados a um medidor, para detectar a corrente de descarga. Esta técnica foi extensivamente utilizada por outros autores [84,85] fazendo uso de um aumento de temperatura arbitrário em materiais complexos, como ceras, resinas, cerâmicas ou plásticos, o que impediu identificação correta do mecanismo fundamental envolvido. Somente em 1964, com o trabalho de Bucci e Fieschi [87] em cristais iônicos, a introdução de uma teoria básica sobre o fenômeno de CDTE permitiu o reconhecimento do método no estudo dos mecanismos fundamentais de acúmulo e perda de carga em sólidos não metálicos. Eles mostraram que, para uma concentração de dipolos suficientemente baixa, o pico de CDTE, devido ao movimento dos dipolos, obedece uma equação similar a do modelo de Randall-Wilkins para a Termoluminescência [84].

Em uma medida de CDTE, uma amostra polarizada é aquecida a partir de uma temperatura baixa, T_0 , normalmente na ausência de um campo externo, enquanto seus eletrodos são curto-circuitados através de um detector de corrente sensível. A corrente que aparece no circuito externo, decorrente dos processos de despolarização, é registrada em função do tempo ou da temperatura. Cada processo de despolarização torna-se detectável quando seu tempo de relaxação é suficientemente curto, produzindo uma corrente de despolarização que aumenta com a temperatura, atingindo um máximo e caindo a zero quando a distribuição de equilíbrio é alcançada [82].

Neste modelo, a intensidade de corrente, inclusive seu valor de máximo, é proporcional à tensão de polarização e inversamente proporcional à temperatura de polarização.

Considerando-se um cristal com densidade de dipolos N e sendo cada dipolo (p) livre no espaço submetido a um campo elétrico externo (E), a energia potencial (U) do dipolo será dada por [20]:

$$U = - pE = - pE \cos \theta \quad (5.2)$$

onde θ é o ângulo entre a direção do dipolo e a direção do campo. Desse modo, a polarização total do sistema é:

$$P = Np \langle \cos \theta \rangle \tag{5.3}$$

onde $\langle \cos \theta \rangle$ representa o valor médio de uma distribuição em equilíbrio térmico, sendo determinada através da distribuição de Boltzmann. A lei de distribuição de Boltzmann, que diz respeito à probabilidade relativa de encontrar um dipolo em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, é proporcional a $e^{-U/kT}$, onde k é a constante de Boltzmann e $\langle \cos \theta \rangle$ dado por:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int e^{-U/kT} \cos \theta d\Omega}{\int e^{-U/kT} d\Omega} \tag{5.4}$$

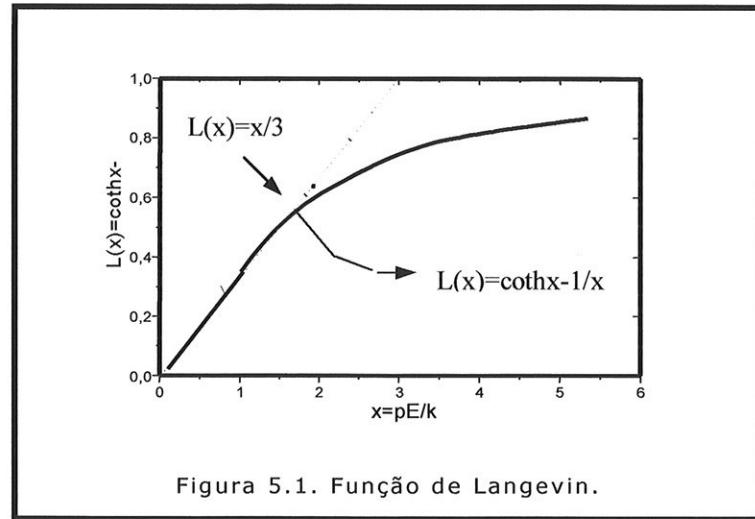
Integrando-se sobre o ângulo sólido tem-se:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \cos \theta e^{pE \cos \theta / kT} d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta e^{pE \cos \theta / kT} d\theta} \tag{5.5}$$

Definindo $s \equiv \cos \theta$ e $x = pE/kT$, tem-se:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 e^{sx} ds}{\int_{-1}^1 e^{sx} ds} = \coth x - \frac{1}{x} \tag{5.6}$$

que define a função de Langevin $L(x)$, representada na figura 5.1.



Observa-se que para valores de $E \gg kT$, a curva apresenta uma saturação, e para $E \ll kT$, ajusta-se a uma reta, ou seja:

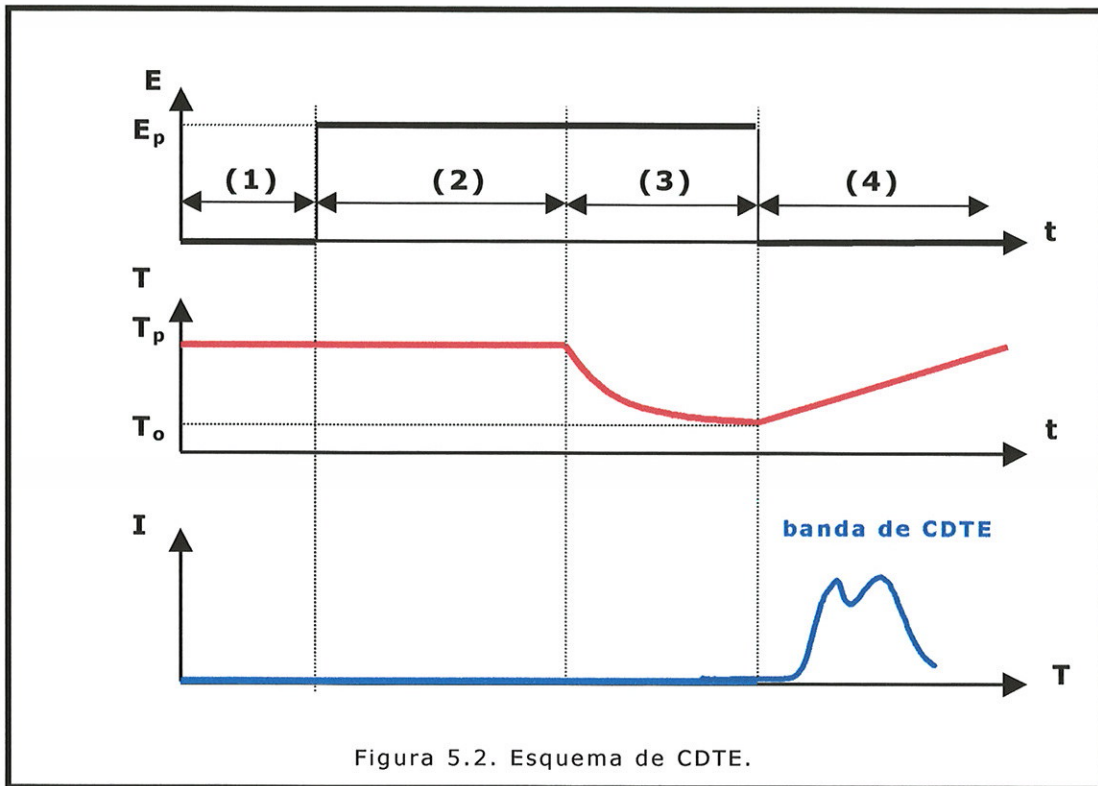
$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} = \frac{pE}{3kT} \tag{5.7}$$

Portanto, a polarização do sistema de dipolos pode ser dada por [20]:

$$P = Np \langle \cos \theta \rangle = \frac{Np^2 E}{3kT} \tag{5.8}$$

Resfriando-se este cristal de uma temperatura T_p a uma temperatura baixa T_o , onde a movimentação dipolar se torne praticamente impossível, temos que a polarização de equilíbrio, ou estado de polarização constante, P_e , obtida após a remoção do campo, pode ser aproximada por:

$$P_e(T_p) = \alpha \frac{Np^2 E_p}{kT_p} \tag{5.9}$$



Onde α é o fator geométrico dependente da rede, que representa as possíveis orientações para um específico dipolo na matriz cristalina (para dipolos de rotação livre $\alpha=1/3$). P_e depende do tempo de polarização escolhido, da temperatura de polarização e do campo polarizante aplicado. Dessa forma, uma banda que satisfaça este modelo terá sua intensidade proporcional ao campo elétrico aplicado.

Se o cristal for aquecido enquanto é curto-circuitado por um amperímetro sensível, um pico, devido ao processo de despolarização, poderá ser observado, no momento em que os dipolos readquirirem suas orientações aleatórias. Este processo pode ser melhor visualizado através do esquema da figura 5.2, onde o campo elétrico externo (E_p) e temperatura da amostra (T_p) são registrados, esquematicamente, como função do tempo (t), e a corrente de despolarização (I), em função da temperatura (T). Desse modo, tem-se:

- (1) À temperatura T_p , o campo elétrico E_p é zero e os dipolos estão orientados aleatoriamente na amostra.
- (2) O campo é acionado e os dipolos são parcialmente orientados. A temperatura de polarização, T_p , deve ser tal que os dipolos possam ser orientados estaticamente, com o campo elétrico aplicado no instante t_1 , e não pode ser muito alta, de forma a impedir fortes contribuições de carga espacial. Para assegurar uma polarização total deve-se polarizar por um tempo $t_p \gg \tau(T_p)$.
- (3) A temperatura é reduzida até uma temperatura T_o ($T_o \ll T_p$) onde o tempo de relaxação dos dipolos seja bastante longo, de modo a impossibilitar a sua reorientação à baixa temperatura. Neste estágio, pode-se dizer que os dipolos estão "congelados" e estaticamente alinhados com o campo aplicado.
- (4) O campo elétrico é desligado. Aquecendo-se lentamente a amostra, a corrente é registrada em função da temperatura. O tempo de relaxação fica cada vez mais curto e uma corrente de despolarização é detectada quando os dipolos perdem sua orientação de polarização preferencial. Durante o tempo em que este processo ocorre, a CDTE primeiramente aumenta exponencialmente, até atingir um valor máximo, caindo, a seguir, rapidamente.

A área delimitada pela curva da CDTE é proporcional à carga total (Q) liberada na polarização e está relacionada ao número de dipolos por unidade de volume [88]:

$$N = \frac{kT_p Q}{A \alpha p^2 E_p} \quad (5.10)$$

onde A (cm^2) é a área do eletrodo.

A dependência da polarização devida a dipolos, com o tempo e com a temperatura, é determinada pela competição

entre a ação polarizante do campo externo e a energia térmica. O modelo de Bucci-Fieschi considera todos os dipolos iguais, com momento dipolar μ e que eles estejam diluídos na rede cristalina o suficiente para que não haja interação entre eles. Desse modo, quando E_p é aplicada à uma temperatura constante T_p , a polarização por unidade de volume obedece aos modelos de Debye (89) e de Fröhlich (90) da teoria elementar dos dielétricos, onde P é uma função exponencial do tempo:

$$P(t) = P_e \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (5.11)$$

onde τ é o tempo de relaxação dipolar, ou seja, o tempo necessário para todos os dipolos se orientem enquanto E_p for aplicado, ou o tempo necessário para que todos os dipolos se desorientem quando o campo for retirado e a amostra voltar à sua temperatura inicial. τ é o mesmo tanto na polarização quanto na despolarização do cristal.

Quando o campo elétrico é removido, após o dielétrico ter atingido a polarização de equilíbrio P_e , a diminuição da polarização com o tempo é dada por:

$$P(t) = P_e \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.12)$$

Se a interação entre os dipolos pode ser desprezada, o número de dipolos desorientados na unidade de tempo, sob aquecimento, é proporcional ao número de dipolos que ainda estão orientados. A densidade de corrente de despolarização correspondente é dada por:

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau} \quad (5.13)$$

As equações 5.12 e 5.13 descrevem um processo em equilíbrio térmico. Porém, no caso da CDTE, a temperatura não é constante, mas é uma função do tempo. Desse modo, Bucci-Fieschi fizeram três hipóteses adicionais:

- 1) a relação 5.13 continua válida;
- 2) a polarização em T_o , $P(T_o)$, é igual à polarização de equilíbrio P_e em T_p ;
- 3) o tempo de relaxação dipolar τ varia com a temperatura segundo a equação de Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_o \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.14)$$

onde τ_o é o tempo de relaxação característico dos dipolos e E_a é a energia de ativação para orientação ou desorientação dos dipolos.

Muitas vezes utiliza-se o fator de frequência (s) em lugar do tempo de relaxação:

$$s = \frac{1}{\tau} = s_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.15)$$

onde o fator pré-exponencial $s_o = 1/\tau_o$ é a frequência vibracional do íon em torno da sua posição de equilíbrio, ou a probabilidade de um dipolo mudar a sua orientação na unidade de tempo. Esta equação se aplica às relaxações que envolvem rotações de pequenos grupos moleculares.

O gráfico de:

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_o + \frac{E_a}{k_B T} = \ln \left[\int_{t(T)}^{\infty} i(t) dt \right] - \ln i(T) \quad (5.16)$$

em função de $1/T$, nos permite obter o valor da energia de ativação E_a e, conseqüentemente, da constante de tempo τ_0 .

No caso de uma taxa de aquecimento constante (b), onde a temperatura (T) varia linearmente com o tempo segundo uma equação do tipo:

$$T(t) = T_0 + bt \quad (5.17)$$

e considerando que o tempo de relaxação dipolar varia com o tempo segundo a equação de Arrhenius (equação 5.14), a equação 5.12 pode ser reescrita da forma:

$$P(t) = P_e \exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\tau}\right) \quad (5.18)$$

E a densidade de corrente em função da temperatura durante uma medida de CDTE é dada por:

$$J(T) = P_e \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[-(\tau_0 b)^{-1} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right] \quad (5.19)$$

Onde T_0 é a temperatura inicial.

Esta equação, conhecida como equação cinética de primeira ordem, é aplicada a um pico de CDTE isolado, decorrente da reorientação dipolar [82].

Para as temperaturas iniciais, a primeira exponencial predomina, pois a integral contribui muito pouco. A primeira exponencial está associada à região abaixo da temperatura de máximo do pico (T_m), provocando o aparecimento de uma banda de corrente assimétrica, que cresce à medida que os dipolos voltam a ter mobilidade. A segunda exponencial decresce rapidamente para temperaturas acima de T_m , quando, então, a taxa do número de dipolos desalinhados aumenta.

A temperatura máxima de pico (T_m) pode ser obtida derivando-se a equação 5.16, tal que:

$$\left. \frac{dJ(T)}{dT} \right|_{T = T_m} = 0 \quad (5.20)$$

que fornece:

$$T_m = \left[\frac{E}{k} b \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT_m}\right) \right]^{1/2} \quad (5.21)$$

Esta equação revela que a intensidade, a posição e a forma do pico CDTE podem ser alterados por variação no tempo de relaxação característico dos dipolos (τ_0), variação na energia de ativação (E_a), e variação na taxa de aquecimento (b), que é um parâmetro experimental, cujo controle é fundamental, pois está relacionado tanto com a intensidade do pico, quanto à sua posição em temperatura. Quando b aumenta, a polarização inicial é liberada em um tempo mais curto, enquanto o dielétrico responde menos rapidamente, aumentando a intensidade do pico e deslocando-o para temperaturas mais altas. Outra consequência do aumento de b , é o surgimento de gradientes de temperatura dentro da amostra. Quanto maior for b , maior a probabilidade da ocorrência de gradientes de temperatura. Desse modo, a escolha da taxa de aquecimento é determinada por uma dependência entre a altura da banda, os gradientes de temperatura e as possíveis limitações experimentais. Os valores típicos de b que propiciam boa resolução da banda e são facilmente reproduzidos, estão na faixa de 1 a 10K/min. Um aumento de 10% em b produz uma variação de 0,7K, mostrando que pequenos desvios da linearidade, durante a programação da temperatura, não são muito críticos.

Como as equações citadas até agora consideram um único tipo de dipolo não interagente, e como na maioria dos materiais

utilizados há uma combinação de diversos tipos de defeitos dipolares, são necessários métodos experimentais para separar as bandas, como será visto a seguir.

Separação de bandas: a técnica de limpeza de picos

Nas medidas de CDTE, bem como em medidas dielétricas convencionais, é freqüente a sobreposição de processos de descarga. Desse modo, a determinação precisa dos parâmetros de relaxação necessita da separação prévia dos processos específicos envolvidos [84].

Em muitos casos, dois ou mais tipos de dipolos dão origem à superposição parcial de bandas de CDTE. Para que possa ser efetuada a separação dessas bandas, um método que denominaremos de limpeza de picos, foi sugerido por Bucci e Fieschi em 1966 [91]. O método supõe, por exemplo, duas bandas, 1 e 2, e T_{M1} e T_{M2} ($T_{M1} < T_{M2}$) as temperaturas máximas de cada banda, respectivamente, próximas o suficiente para haver superposição. A fim de se obter a separação das duas bandas, a polarização do material deve ser feita, primeiramente, a uma temperatura T_b tal que $T_{M1} < T_b < T_{M2}$ para um intervalo de tempo $t_p \cong \tau_1(T_b) \leq \tau_2(T_b)$, tal que os dipolos do tipo 1 são polarizados até a saturação, enquanto os dipolos do tipo 2 permanecem distribuídos aleatoriamente. Desse modo, a curva de CDTE obtida mostrará somente a banda 1. A fim de se obter a banda 2, deve-se polarizar ambas as bandas até a saturação e seguir o ciclo normal para obter a banda de CDTE. Mas, ao invés de registrar a descarga total, deve-se descarregar a banda de temperatura mais baixa e, então, resfriar novamente a amostra e, finalmente, obter a descarga da banda 2, pura ou quase pura.

Cálculo da energia de ativação e tempo de relaxação: o método de Prakash

Cálculos de energia de ativação e tempo de relaxação de um pico de CDTE podem ser efetuados por diversos métodos, a

maioria deles semelhantes aos utilizados em medidas de Termoluminescência. Neste trabalho, foi utilizado para os cálculos, o método proposto por Prakash [92], com alterações sugeridas por Vila e colaboradores [93].

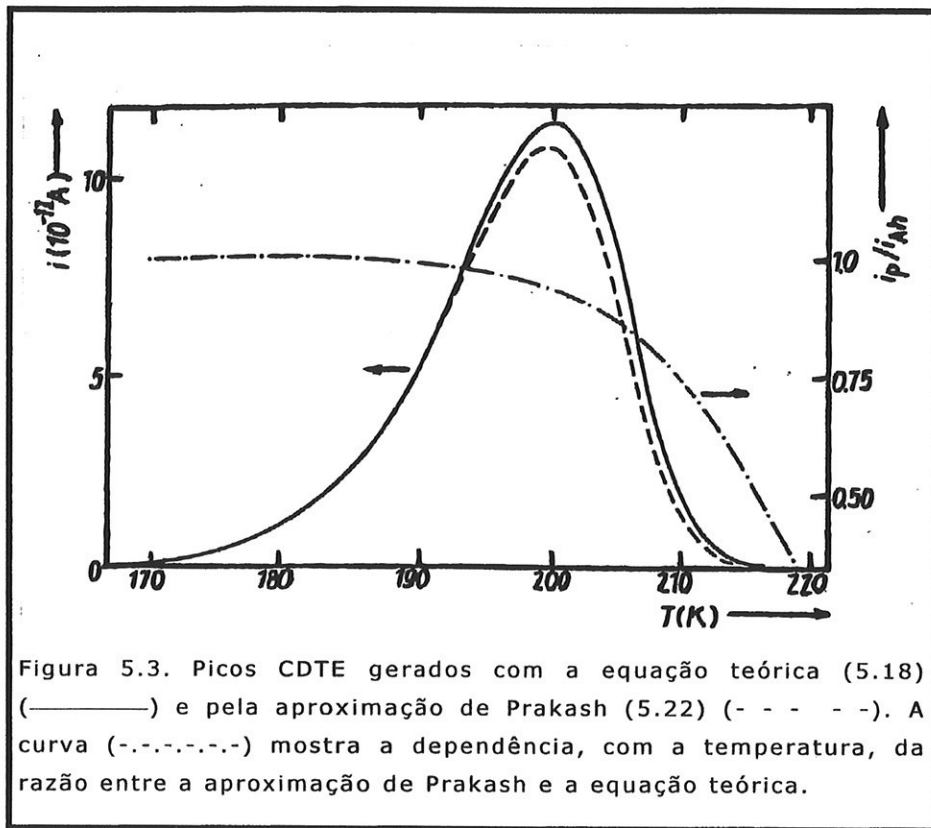
Prakash propôs um método para análise de picos CDTE, que automaticamente elimina a corrente de fundo e, segundo ele, fornece valores de energia de ativação com erros menores que 1%, sem a necessidade do pico total ser claramente isolado. Todavia, Vila e colaboradores encontraram diversos problemas que tornaram esse método não tão preciso, e propuseram melhorias. A seguir, o método é descrito na sua forma original, levando-se em conta as melhorias inseridas por Vila e colaboradores.

Como já foi visto, nas medidas de CDTE com taxa de aquecimento linear, o pico de corrente associado a uma relaxação dipolar, quando as interações entre dipolos podem ser desprezadas, é representado pela equação 5.18.

A integral nesta equação, não pode ser resolvida analiticamente, porém, através de integrações sucessivas por partes, pode-se representá-la por uma expansão em série. O método de Prakash leva em conta somente o primeiro termo dessa expansão. Dessa forma, a equação 5.19. se reduz a:

$$J(T) = P_e \tau_o^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[-\frac{kT^2}{bE_a \tau_o} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\right] \quad (5.22)$$

Para verificar esse modelo, Vila e colaboradores partiram do conjunto de parâmetros de relaxação utilizado por Prakash ($E_a = 0,50\text{eV}$, $\tau_o = 1,73 \cdot 10^{-11}\text{s}$ e $P_e = 2 \cdot 10^{-9}\text{C}$). Os picos de CDTE obtidos de 5.22., a uma taxa de aquecimento $b = 0,1\text{Ks}^{-1}$, podem ser visto na figura 5.3. A aproximação de Prakash não reproduz a forma do pico obtido da fórmula teórica 5.18. São observadas diferenças nos valores de temperatura e de intensidade de corrente máximas e na intensidade da curva para temperaturas mais altas.



Uma vez que:

$$\begin{aligned}
 \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{k\Gamma}\right) d\Gamma &= \int_0^T \left(1 + \frac{2k\Gamma}{E_a}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k\Gamma}\right) d\Gamma - \int_0^T \frac{2k\Gamma}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{k\Gamma}\right) d\Gamma = \\
 &= \frac{k\Gamma^2}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_m}\right) - \int_0^T \frac{2k\Gamma}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{k\Gamma}\right) d\Gamma
 \end{aligned}
 \tag{5.23}$$

a razão J_p/J_t (onde J_p é a intensidade do pico CDTE obtido da aproximação de Prakash e J_t a intensidade do mesmo pico obtido da fórmula teórica) é dada por:

$$\frac{J_p}{J_t} = \exp\left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_0^T \frac{2k\Gamma}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{k\Gamma}\right) d\Gamma\right]
 \tag{5.24}$$

A curva obtida a partir da expressão 5.24, também mostrada na figura 5.3. como uma função da temperatura, representa as diferenças entre 5.19 e 5.22. Esse mesmo comportamento também foi verificado pelos autores para outros conjuntos típicos de parâmetros de relaxação dielétrica, obtidos de referências diferentes.

A proposta básica do método de Prakash é encontrar uma expressão analítica para o pico de CDTE. Os problemas que surgem da aproximação, puderam ser minimizados por Vila e colaboradores, levando-se também em conta o segundo termo da expansão em série. Neste caso, o pico de CDTE será, então, descrito por:

$$J(T) = \frac{P_e}{\tau_o} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[-\frac{kT^2}{b\tau_o E_a} \left(1 - \frac{2kT}{E_a}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\right] \quad (5.25)$$

e a intensidade de corrente máxima será dada por:

$$J_m = \frac{P_e}{\tau_o} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_m}\right) \exp\left(-1 + \frac{2kT_m}{E_a}\right) \quad (5.26)$$

Desse modo, a equação que representa a corrente de despolarização normalizada em medidas de CDTE é dada por:

$$J(T) = J_m \exp\left\{1 + \frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) - \frac{T^2}{T_m^2} \left(1 - \frac{2kT}{E_a}\right) \exp\left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] - \frac{2kT_m}{E_a}\right\} \quad (5.27)$$

Essas expressões dependem dos mesmos parâmetros incluídos nas equações de Prakash. Dessa forma, é possível aplicar esse método da mesma maneira, com pequenas modificações nas equações analíticas.

Os picos gerados pelas equações 5.19. e 5.25. para os mesmos valores E_a , τ_0 e P_e , são agora muito semelhantes na forma, indicando assim, que a aproximação de Vila e colaboradores fornece valores muito próximos aos verdadeiros para E_a e τ_0 .

Em casos onde as relaxações estão muito próximas, dentro de uma faixa estreita de temperaturas, há o surgimento de uma banda larga resultante da superposição de vários processos de relaxação dipolar. Quando isso ocorre, as relaxações não mais obedecem ao modelo de Bucci-Fieschi para um único pico, e o estudo dos dipolos pode ser feito utilizando-se uma distribuição em energias ou em tempos de relaxação.

CDTE de dipolos com uma distribuição em energias ou em tempos de relaxação

O modelo de Bucci-Fieschi considera que cada processo de relaxação é isolado e caracterizado por um tempo de relaxação e uma energia de ativação, bem determinados. Muitos monocristais iônicos, principalmente com baixa concentração de dopante, apresentam dipolos que obedecem a este modelo. Porém, alguns materiais, como polímeros e cristais iônicos com alta concentração de dopante, apresentam espectros de CDTE com bandas mais largas que as descritas pelo modelo de primeira ordem. O alargamento destas bandas tem sido justificado pela presença de uma distribuição nos tempos de relaxação característicos, em torno de um valor médio, $\bar{\tau}_0$, ou nas energias de ativação, em torno de um valor médio, \bar{E}_a . A extensão da teoria de CDTE para este caso foi desenvolvida por van Turnhout [85]. As hipóteses básicas deste modelo são:

- 1) a presença de uma distribuição em E_a e τ_0 se manifesta no tempo de relaxação $\tau(T)$ de acordo com a expressão 5.14, porém, para um grupo contínuo de relaxações, ou seja:

$$\tau_i(T) = \tau_o \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.28)$$

Também podem existir diferentes valores de τ_o :

$$\tau_i(T) = \tau_{oi} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.29)$$

2) A polarização total da amostra é dada por:

$$P(t) = \int_0^{\infty} P_i(t, E_a) dE_a \quad (5.30)$$

onde $P_i(t, E_a)$ é a polarização por unidade de volume e por unidade de energia no intervalo $E_a, E_a + dE_a$, para uma distribuição em energias de ativação. Da mesma forma:

$$P(t) = \int_0^{\infty} P_i(t, \tau_a) d\tau_a \quad (5.31)$$

quando a distribuição for nos tempos de relaxação característicos.

As expressões 5.30 e 5.31 só são válidas se o princípio de superposição para as relaxações for aceito como verdadeiro.

3) As contribuições de várias sub-polarizações são dadas pelas funções de distribuição $f(E_a)$ e $f(\tau_o)$, de modo que:

$$\int_0^{\infty} f(E_a) dE_a = \int_0^{\infty} f(\tau_o) d\tau_o = 1 \quad (5.32)$$

4) Cada sub-polarização satisfaz uma equação do tipo 5.18.

Considerando as hipóteses acima, pode-se escrever:

$$P(T) = P_e \int_0^{\infty} F(E_a) \exp \left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_a}{kT'} \right) dT' \right] dE_a \quad (5.33)$$

Derivando 5.33, tem-se que a densidade de corrente $J(T)$, é dada por:

$$J(T) = \frac{P_e}{\tau_0} \int_0^{\infty} F(E_a) \exp \left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_a}{kT'} \right) dT' \right] dE_a \quad (5.34)$$

E, no caso de uma distribuição contínua em τ_0 , tem-se:

$$J(T) = P_e \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right) \int_0^{\infty} \frac{F(\tau_0)}{\tau_0} \exp \left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_a}{kT'} \right) dT' \right] d\tau_0 \quad (5.35)$$

Um dos métodos de ajuste utilizado para uma distribuição contínua de energias de ativação e tempos de relaxação é o método de Havriliak e Negami [88,94]. Neste modelo, a densidade de corrente é dada por:

$$J(T) = \frac{Q}{\tau_0} \int_{-\infty}^{\infty} f(u) \exp \left\{ - \left[\left(u + \frac{E_a}{k_B T} \right) + \frac{k_B T^2}{\tau_0 b E_a} \exp \left[- \left(u + \frac{E_a}{k_B T} \right) \right] \right] \right\} du \quad (5.36)$$

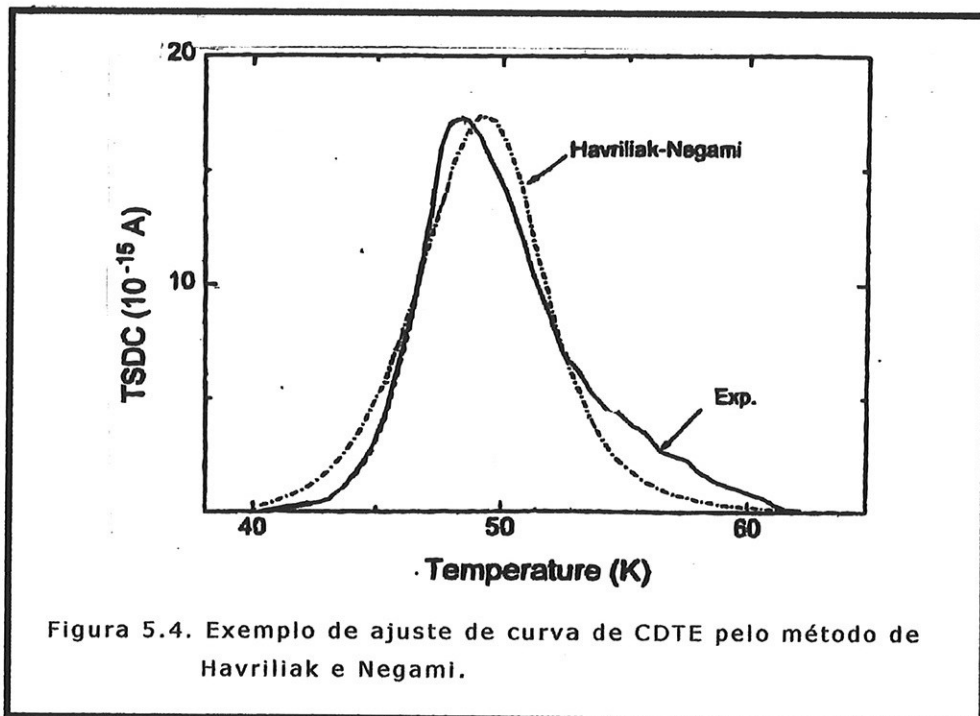
A função de distribuição $f(u)$ é dada por:

$$f(u) = \frac{\text{sen } \beta \theta}{\pi} \left\{ 1 + 2 \cos \pi (1 - \alpha) \exp[-u(1 - \alpha)] + \exp[-2u(1 - \alpha)] \right\}^{\frac{\beta}{2}} \quad (5.37)$$

onde:
$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\operatorname{sen}\pi(1-\alpha)}{\exp[u(1-\alpha)] + \cos\pi(1-\alpha)} \quad (5.38) \quad \text{e} \quad u = \frac{E - E_a}{k_{BT}} \quad (5.39)$$

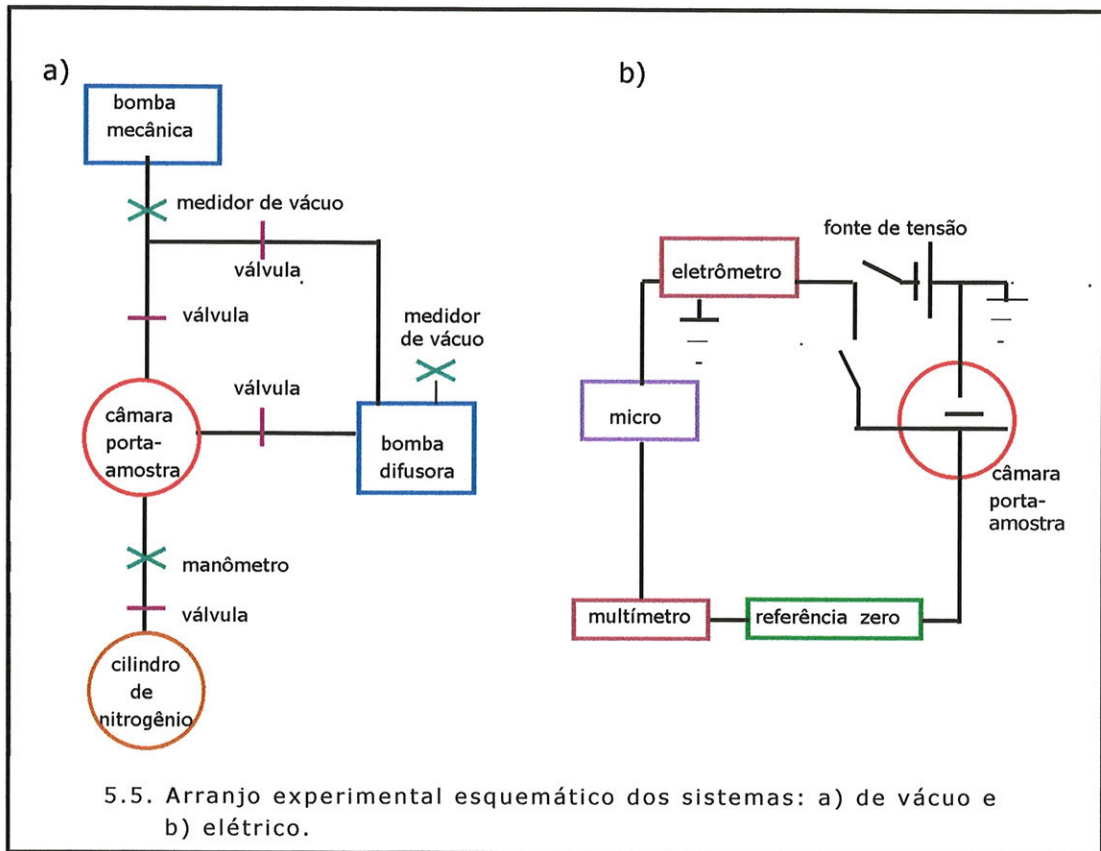
α , β , E_a e τ_0 são os parâmetros de ajuste.

Na figura 5.4, tem-se um exemplo do ajuste pelo método de Havriliak-Negami para o espectro de CDTE de uma amostra de filme fino.

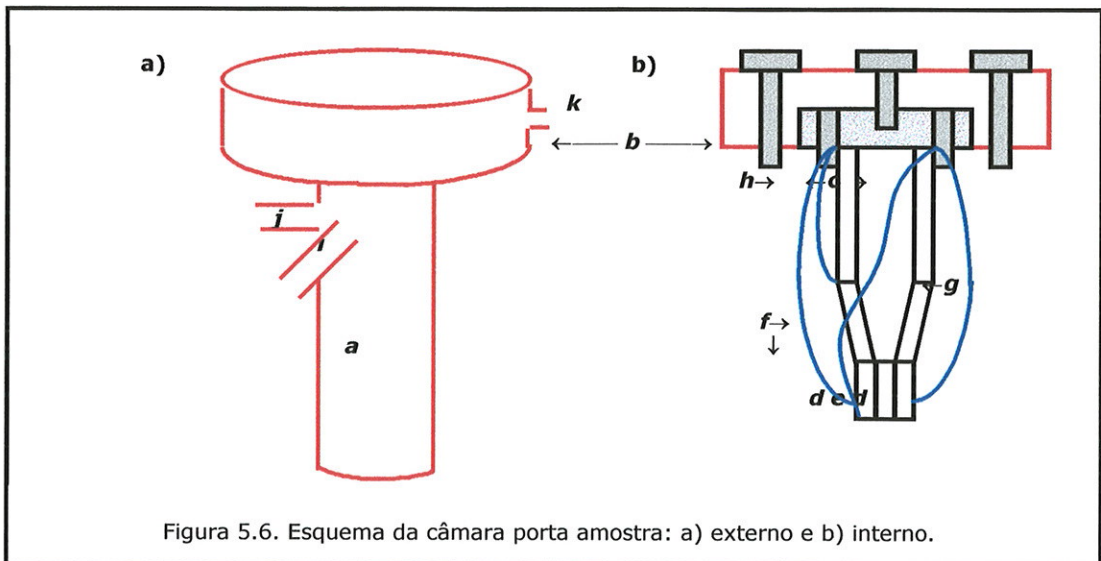


5.4. Equipamento utilizado

As medidas de CDTE foram realizadas em um arranjo experimental composto, basicamente, de um sistema com duas linhas, uma de vácuo e outra de gás, como esquematizado na figura 5.4. a) e b), respectivamente.



O arranjo está conectado a um microcomputador AT286 - 6MHz com placa de aquisição de dados GPIB da marca STD, modelo 8410, cujo programa de aquisição de dados foi desenvolvido em nosso laboratório [95].



A figura 5.6. mostra, em detalhes, a câmara porta-amostra que é composta por um cilindro de aço inox (*a*), com tampa (*b*) que sustenta duas hastes (*c*), em cujas extremidades encontram-se eletrodos de alumínio circulares de faces planas e paralelas (*d*), entre os quais permanece a amostra (*e*).

Conectados às hastes encontram-se o termopar de ferro-constantan (*f*) e o fio para aplicação de tensão e leitura da CDTE (*g*), que estão conectados à tampa (*b*).

A câmara e as hastes são de aço inox e os eletrodos são de alumínio. A câmara e a haste que contém o termopar estão aterradas (*h*). A superfície interna da câmara é de teflon®, para isolamento elétrico.

Na lateral externa do cilindro há uma entrada para gás (*i*) e uma saída de ar para fazer o vácuo (*j*). No exterior da tampa da câmara, existe um terminal utilizado tanto para aplicação de tensão quanto para leitura da CDTE (*k*).

Para obtenção da CDTE, a amostra é colocada entre os eletrodos (*d*) e mantida em alto-vácuo (10^{-5} mbar) por, aproximadamente, 24 horas, pela ação das bombas mecânica, marca The Welch Scientific Company - modelo 1405, e difusora, marca Wed Tecnologia do Vácuo Ltda. - modelo 107A(3a) com "trap" de nitrogênio líquido. A temperatura da amostra, neste estágio, está em equilíbrio com a ambiente, sendo de, aproximadamente, 25°C.

Nitrogênio gasoso ultra-seco, da Oxigênio do Brasil é, então, introduzido no interior da câmara porta-amostra, a fim de permitir o seu resfriamento/aquecimento e prevenir correntes espúrias. O nitrogênio gasoso é previamente resfriado em nitrogênio líquido, da White Martins, para evitar a contaminação da amostra por água. A pressão no interior da câmara é controlada por um manômetro.

A tensão de polarização fornecida por uma fonte de alta-tensão é, então, escolhida, e as flutuações de tensão evitadas por um estabilizador de voltagens. A fonte de alta tensão e o estabilizador são da marca TECTROL - Equipamentos Elétricos e

Eletrônicos Ltda. - modelo TCH3000 e modelo 3000TRV2F/I, respectivamente.

A seguir, a câmara porta-amostra é envolvida por uma garrafa criogênica CRYOMETAL de dois litros de capacidade, contendo nitrogênio líquido. Aguarda-se o equilíbrio térmico da amostra com o nitrogênio (77K), quando a tensão é desligada. Espera-se, então, o tempo de descarga do capacitor e a estabilização da corrente, e inicia-se a medida da CDTE.

A taxa de aquecimento é mantida constante em, aproximadamente, $0,1 \text{ K.s}^{-1}$, através da retirada gradativa da garrafa criogênica e a sua substituição por um pequeno forno de fabricação própria, cuja temperatura é controlada por um reostato.

As curvas e os valores da CDTE e do aumento/diminuição da temperatura, bem como a taxa de aquecimento, são observados e controlados através do microcomputador. Os valores da temperatura e da CDTE são fornecidos por um multímetro e por um eletrômetro programável, respectivamente, ambos conectados ao microcomputador.

O multímetro é da marca Hewlett-Packard - modelo 3478A, e o eletrômetro da marca KEITHLEY - modelo 617.

Transdutores de pressão tipo "pirani" Balzers TPR010B e tipo "penning" Edwards modelo CP25-EK-D145-41-000, monitoram a pressão do ar no sistema, cujos valores podem ser observados em indicadores analógicos Micronal e Edwards Pening 505, para o pré-vácuo e o alto-vácuo, respectivamente.

Fios e conexões elétricas diversos, bem como válvulas e conexões para vácuo, utilizados no sistema, são da marca Edwards.

Filtragem dos dados

Todas as medidas experimentais estão sujeitas a erros que podem ser diferenciados em sistemáticos e estatísticos. Os primeiros, relacionados a equipamentos incorretamente ajustados e/ou calibrados, ao uso de um procedimento incorreto

pelo experimentador ou a uma falha conceitual, podem e devem ser eliminados ou reduzidos ao mínimo pelo experimentador. Os segundos, causados por variações incontroláveis e aleatórias aos instrumentos de medida e por condições externas, tais como temperatura, tensão da rede elétrica, umidade do ar, etc., quando em grande número, provocam variações de intensidades equivalentes e pequenas, que obedecem leis matemáticas bem definidas [96].

Nas medidas de CDTE efetuadas, os ruídos referentes a erros sistemáticos, além dos motivos já citados, podem estar relacionados a vibrações da amostra decorrentes da movimentação da garrafa criogênica ou do forno, durante o controle da taxa de aquecimento. Também foi observado um aumento do ruído quando ocorrem toques acidentais em cabos, fios, mesa ou outra parte do equipamento em questão.

Quanto aos erros estatísticos, também são consideradas as interferências eletromagnéticas provocadas por equipamentos ligados nas proximidades, ou até mesmo pelos equipamentos constituintes do sistema, como as bombas de vácuo e o estabilizador de tensão.

A eliminação dos erros sistemáticos e estatísticos foi feita mediante a observação do gráfico da CDTE em função da temperatura, retirando-se os pontos acentuadamente fora da tendência da curva. Esse procedimento não afeta o resultado final da medida nem o aspecto da curva, uma vez que o número de pontos eliminados é desprezível em relação ao número total de pontos de uma medida efetiva.

5.5. Amostras

As amostras utilizadas para as medidas de CDTE foram cortadas com o mesmo equipamento utilizado para cortar as amostras de RPE. As amostras foram cortadas com, aproximadamente, 2 mm de espessura e mantendo-se a morfologia externa da pedra. Foram cortadas amostras paralelas

e perpendiculares ao eixo c do cristal. Não foi efetuado nenhum tratamento superficial nas amostras.

5.6. Resultados experimentais e análises

Primeiramente, foi analisada a possível influência da direção do corte da amostra com relação ao eixo c . A figura 5.7. mostra os espectros de amostras cortadas de uma mesma pedra, paralela (a) e perpendicularmente (b) ao eixo c . A semelhança entre os espectros das amostras cortadas em diferentes direções demonstra que a direção do corte não influencia a CDTE. Este resultado confirma que a CDTE é um fenômeno de origem volumétrica, e que os dipolos se orientam na direção do campo de polarização, independente de como a amostra tenha sido cortada.

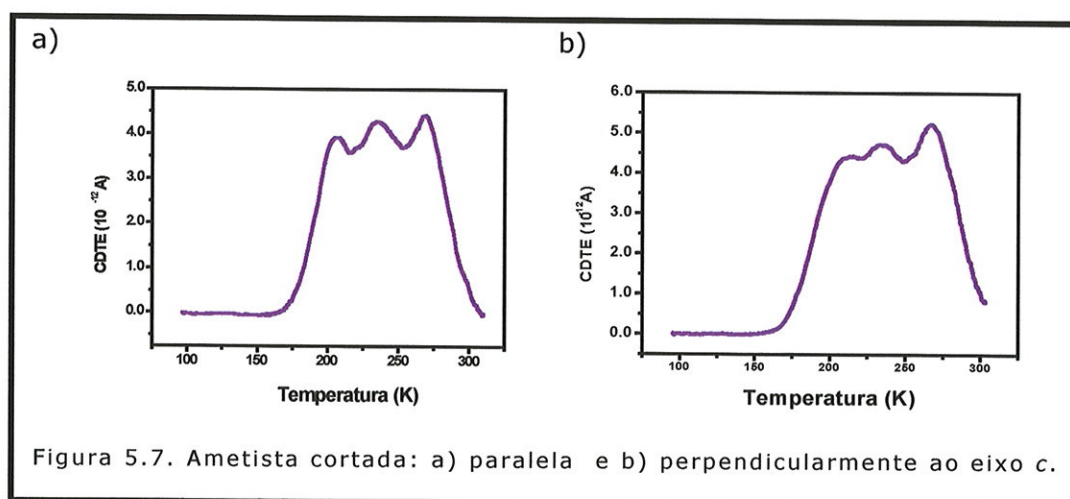


Figura 5.7. Ametista cortada: a) paralela e b) perpendicularmente ao eixo c .

A seguir, foi efetuada uma fase exploratória onde foram obtidas curvas de CDTE de amostras retiradas de diferentes pedras, para observar se a ametista possuía uma curva CDTE característica e comum para todas as amostras. Observou-se, porém, que as curvas de CDTE obtidas variavam de uma amostra para outra, tanto em relação à altura quanto à posição das bandas. Exemplos dessa característica podem ser vistos nos espectros da figura 5.8.

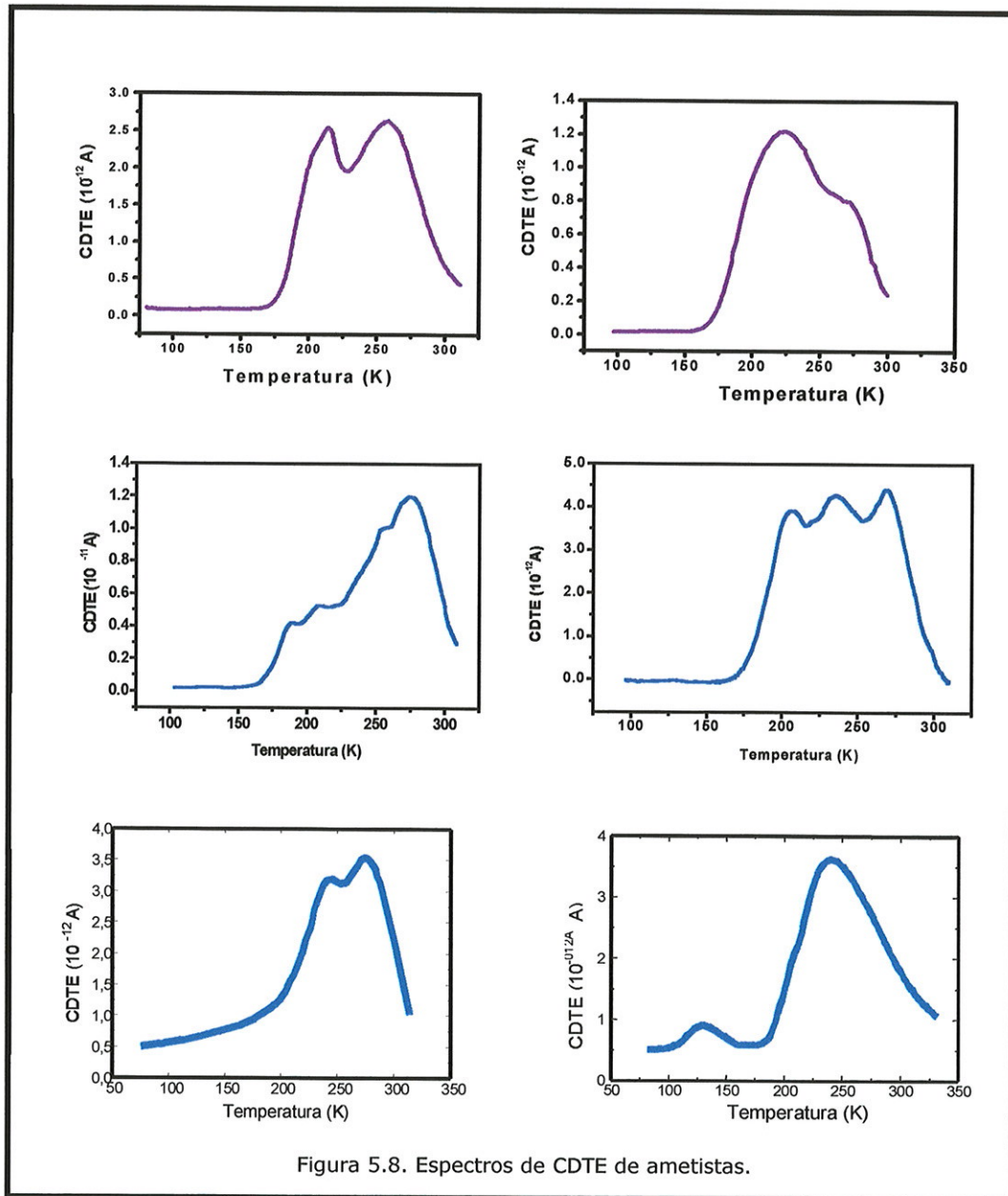
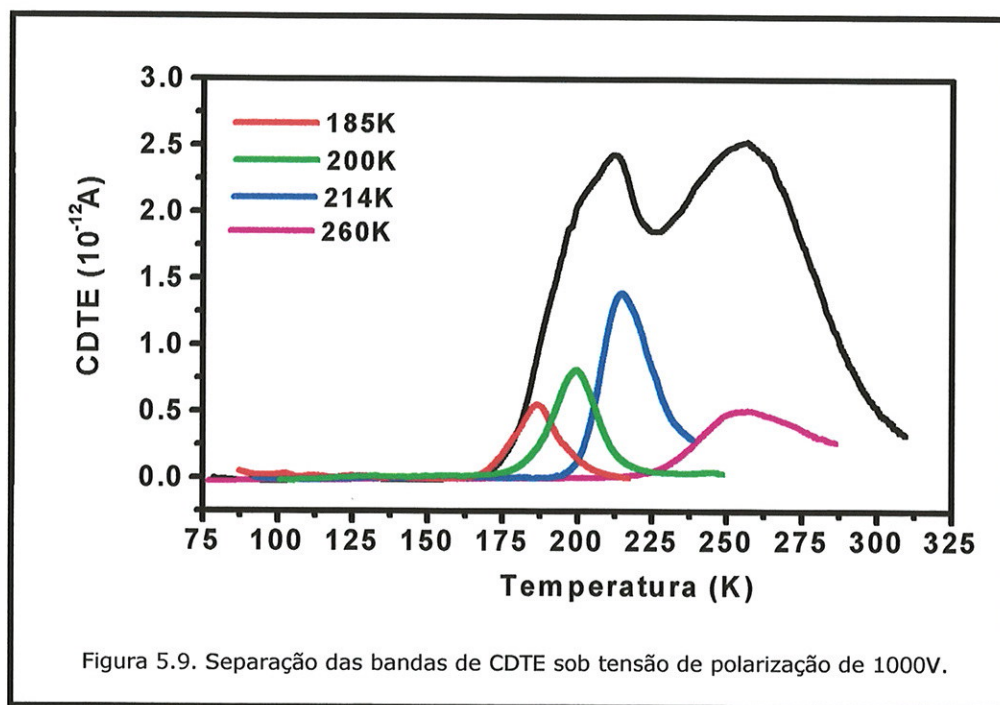


Figura 5.8. Espectros de CDTE de ametistas.

A existência de bandas não freqüentes em todas as amostras foi uma das dificuldades encontradas e fez com que a pesquisa fosse centrada em duas bandas presentes na maioria das amostras, as bandas em torno de 215K e 260K. Dessa forma, escolhemos a amostra cujo espectro é o primeiro mostrado na figura 5.8., para um estudo mais detalhado da CDTE.

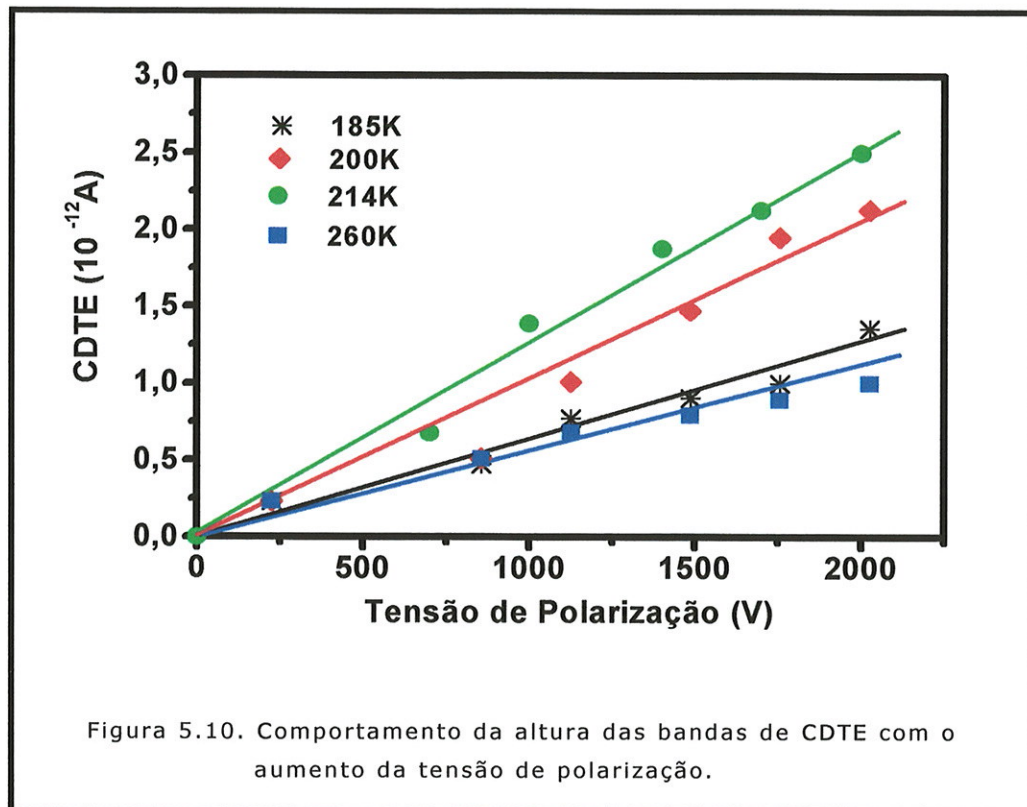
Inicialmente, foi feita a separação das bandas observadas em 215 e 260K. No entanto, ao efetuarmos a separação através da técnica da limpeza de picos, descrita no item 5.2.,

verificamos que a banda em 215K era, na realidade, composta por três bandas: em 185, 200 e 214K. A separação das bandas foi efetuada para uma tensão de polarização de 1000V e os espectros obtidos podem ser observados na figura 5.9.



Pode-se observar uma diferença na intensidade dos picos em relação ao espectro total, isso deve-se a uma perda da quantidade de dipolos quando é efetuada a técnica da limpeza dos picos. A cada ciclo, parte dos dipolos da banda seguinte se desorienta provocando uma queda na banda obtida na leitura posterior.

Em seguida, foi confirmado o caráter dipolar das bandas de CDTE observadas em 185, 200, 214 e 260K. Para tanto, a amostra escolhida foi submetida a tensões de polarização crescentes, e o máximo em intensidade das bandas de CDTE, correspondentes a cada uma das tensões aplicadas foi registrado, para cada uma das bandas. Os resultados, expressos no gráfico da figura 5.10., mostram um crescimento linear da CDTE com o aumento da tensão de polarização, comportamento característico de fenômenos dipolares.



A terceira análise efetuada foi a observação de como os tratamentos térmicos atuam nas curvas de CDTE. Para tanto, a amostra em questão foi tratada termicamente a 673K por vários intervalos de tempo. A figura 5.11. mostra uma redução da área total da curva de CDTE com o tratamento térmico. Esta redução pode ser melhor observada no gráfico da figura 5.12.

O comportamento de cada banda com o tratamento térmico pode ser visto na figura 5.13., que mostra a redução da intensidade de cada banda com o aumento do tempo do tratamento.

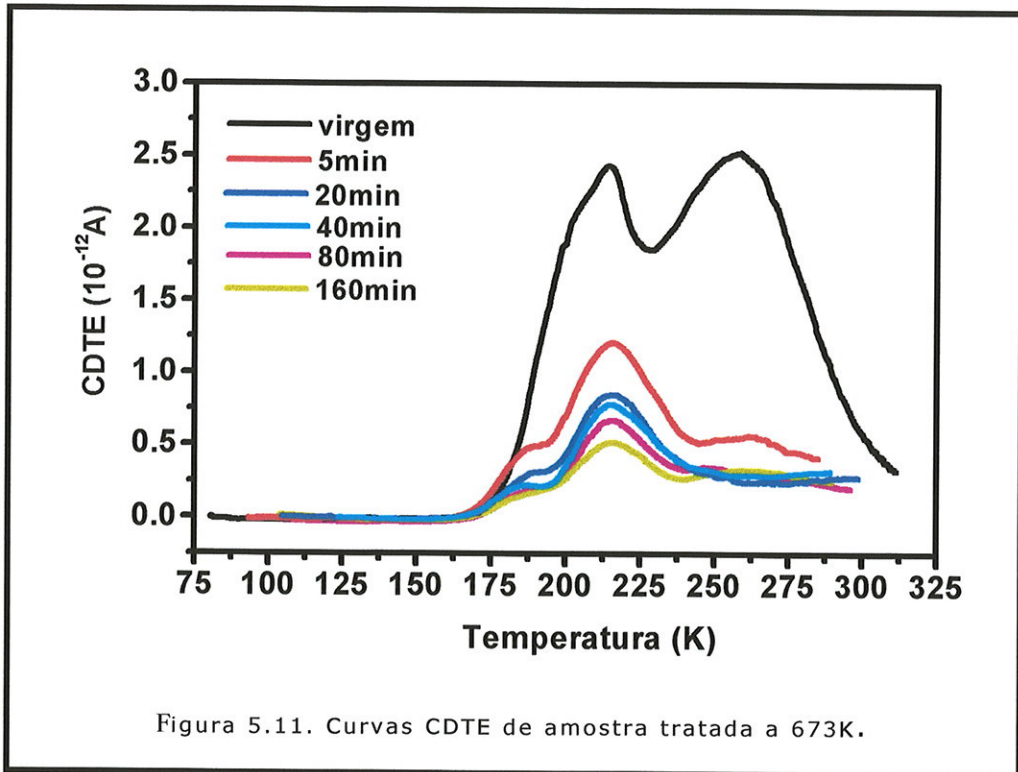


Figura 5.11. Curvas CDTE de amostra tratada a 673K.

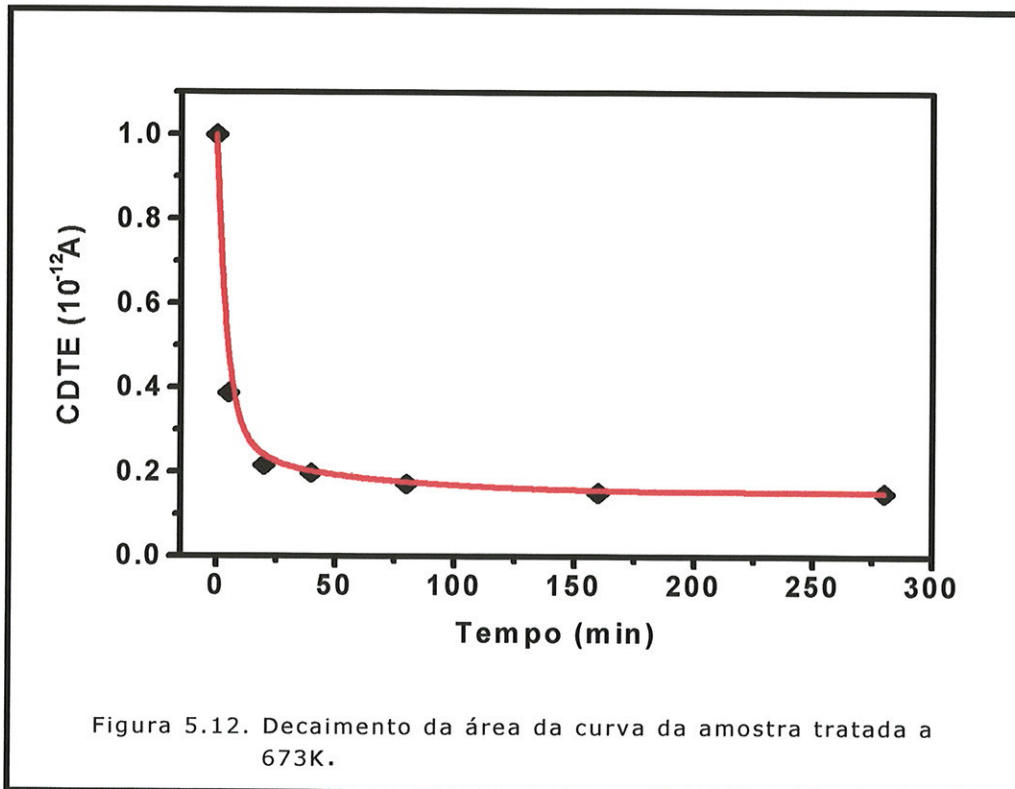
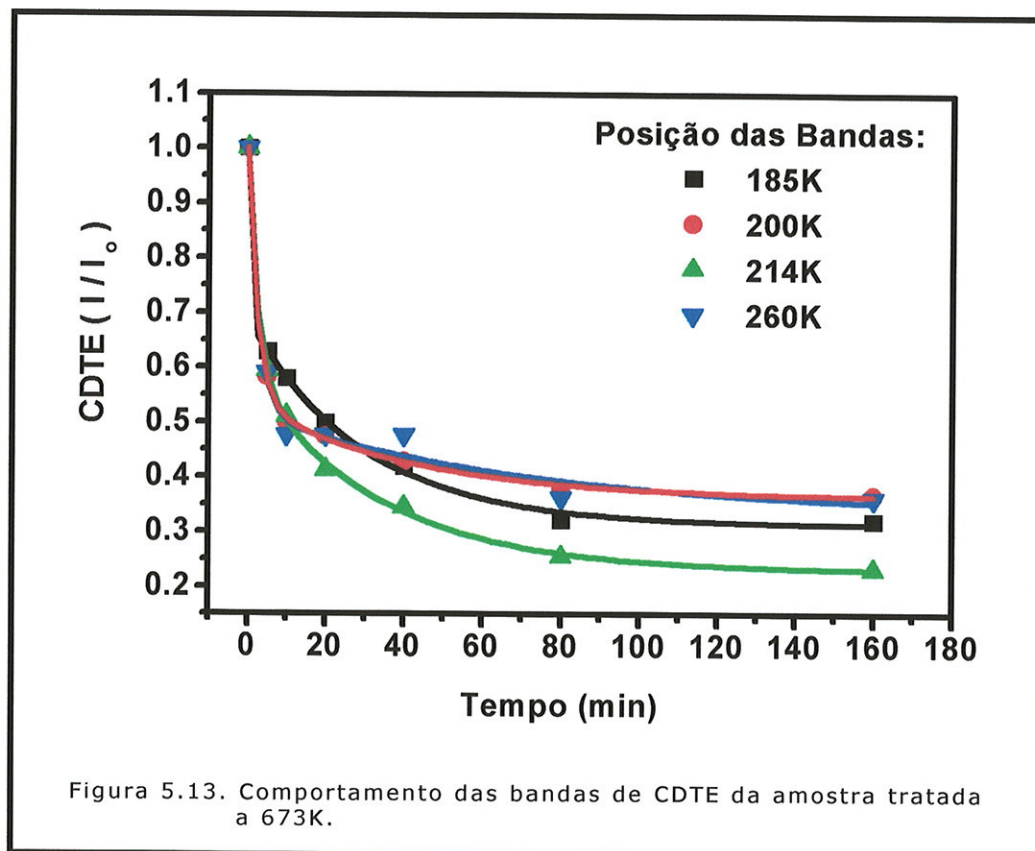


Figura 5.12. Decaimento da área da curva da amostra tratada a 673K.

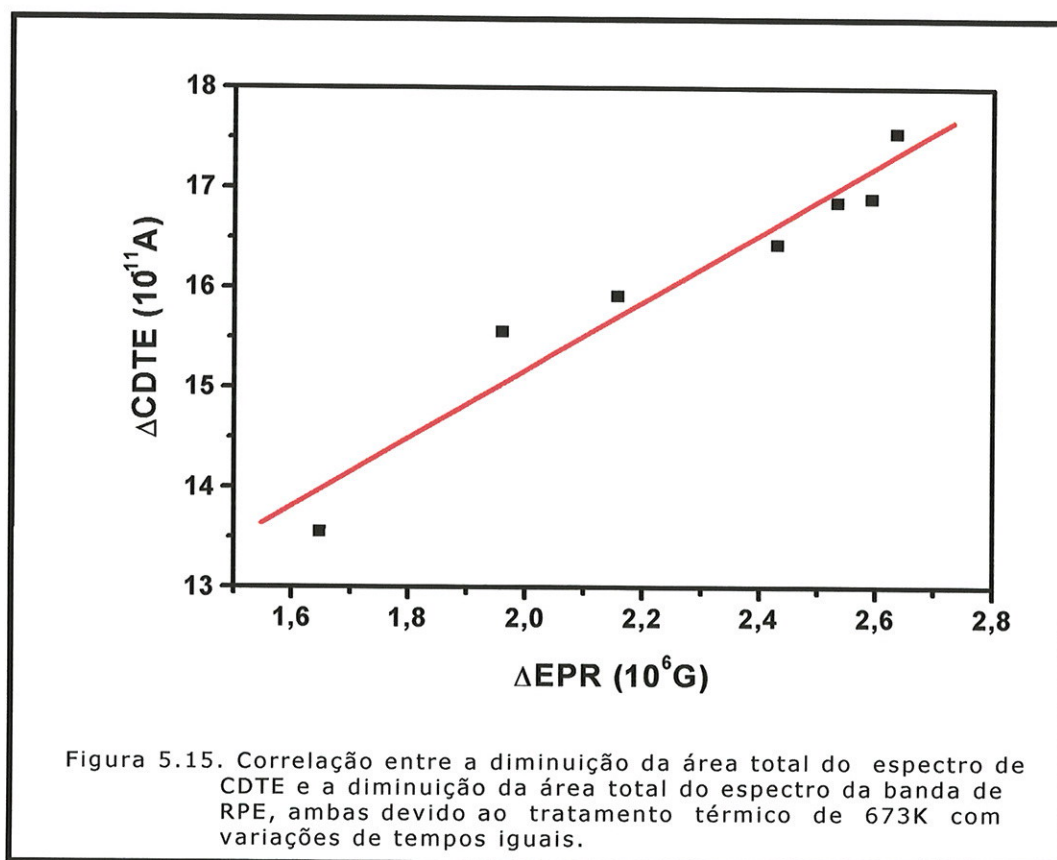


Em estudos anteriores [7,68,97], amostras de ametistas cortadas perpendicularmente ao eixo c , foram tratadas a diferentes temperaturas (473, 673, 773 e 873K), por vários intervalos de tempo. As curvas obtidas, para os diferentes tratamentos térmicos, mostraram o mesmo comportamento de redução da área total com o aumento do tempo de tratamento. Além disso, o decaimento da área mostrou-se mais acentuado quanto maior a temperatura do tratamento térmico efetuado (Figura 5.14).

Conforme foi visto no capítulo 4, os espectros de RPE de amostras submetidas a tratamentos térmicos a 373, 473, 573, 673 e 773K, por vários intervalos de tempo, mostram o mesmo comportamento de redução da área total, quanto maior a temperatura e o tempo de tratamento.

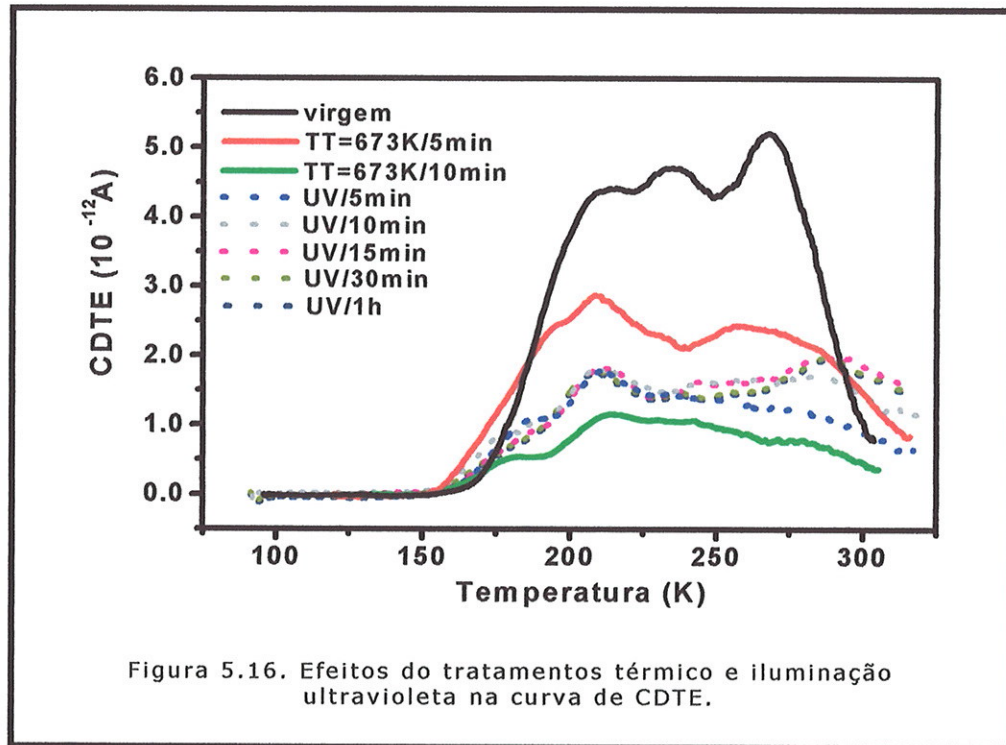
Este comportamento semelhante entre os resultados de CDTE e RPE, indica que as alterações provocadas nas amostras com o tratamento térmico, podem ser detectadas pelas duas técnicas, indicando uma possível correlação entre os resultados.

A figura 5.15. mostra a correlação entre a diminuição da área total de CDTE e a diminuição da área total da banda de RPE, ambas devido ao tratamento térmico de 673K com variações de tempos iguais. O ajuste linear obtido indica que os defeitos observados através das duas técnicas são de mesma natureza.

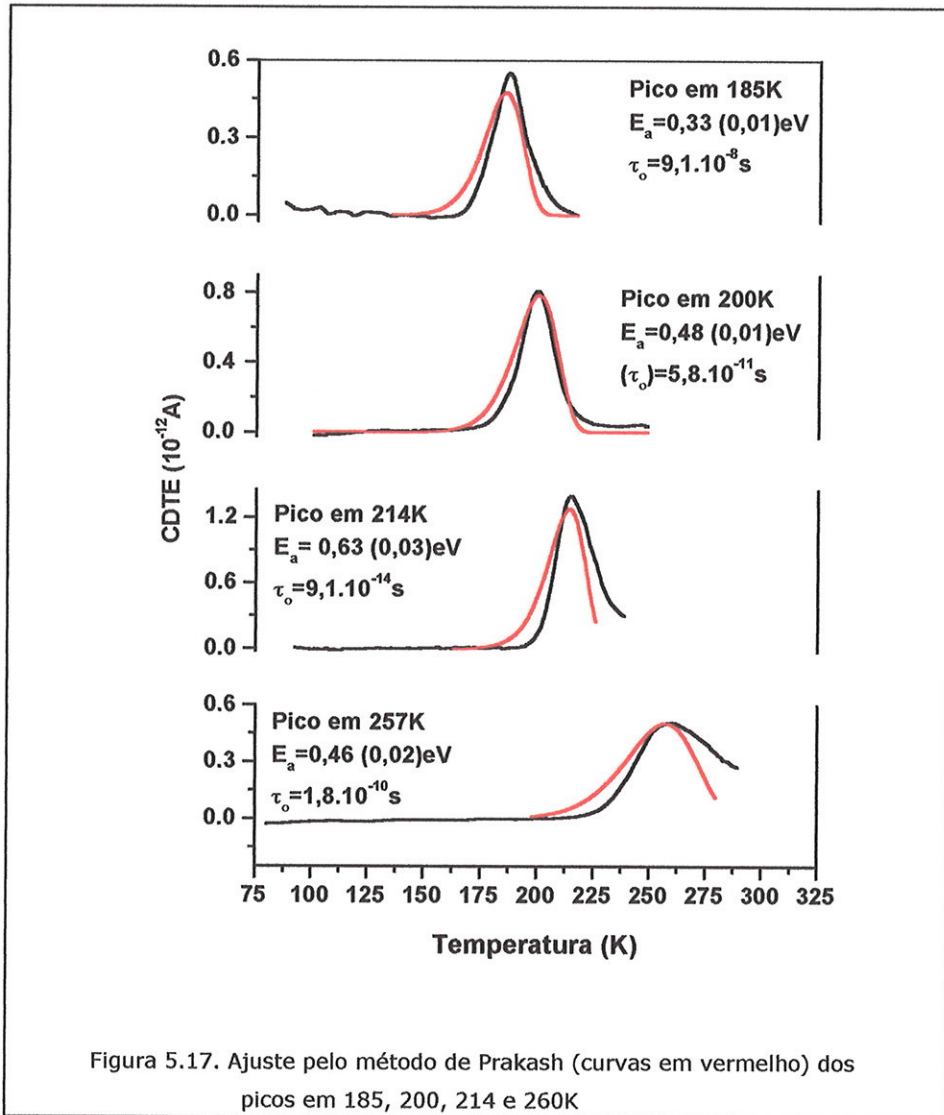


A seguir foi analisado o comportamento de uma amostra tratada termicamente a 673K e, em seguida, iluminada com luz ultravioleta de uma lâmpada de 1000W. O efeito desses tratamentos pode ser observado na figura 5.16., onde nota-se a redução do espectro com o tratamento térmico e a restauração

de parte do mesmo com a iluminação ultravioleta. Pode-se observar, também, o crescimento de uma banda próxima à temperatura ambiente.



As energias de ativação dos picos em 185, 200, 214 e 260K foram calculadas utilizando-se o modelo de Prakash. Os ajustes realizados estão representados nas curvas, em vermelho, nos gráficos da figura 5.17. Os valores dos tempos de relaxação foram calculados através da equação 5.20. Os resultados podem ser observados na tabela 5.1.



Posição do pico (K)	energia de ativação (eV)	tempo de relaxação (s)
185	$0,33 \pm 0,01$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
200	$0,48 \pm 0,01$	$5,8 \cdot 10^{-11}$
214	$0,63 \pm 0,03$	$9,1 \cdot 10^{-14}$
260	$0,46 \pm 0,02$	$1,8 \cdot 10^{-10}$

Tabela 5.1. Valores das energias de ativação das bandas de CDTE obtidos pelo modelo de Prakash e respectivos tempos de relaxação, calculados através da equação 5.20.

Os espectros da figura 5.15 mostram que o modelo de Prakash não ajustou perfeitamente algumas bandas de CDTE. Além disso, o valor das energias de ativação, fornecidas através do ajuste, deveriam aumentar para temperaturas de máximo do pico mais elevadas, o que compromete o valor obtido para o pico em 260K. Esse é um forte indicativo de que o ajuste de algumas dessas bandas talvez não possa ser calculado utilizando cinética de primeira ordem. Diante disso, foi efetuado um outro ajuste, através do método de Havriliak e Negami, descrito no item 2.2., que considera uma distribuição em energias. Os ajustes obtidos através desse modelo podem ser vistos, em vermelho, na figura 5.18.

Para os cálculos iniciais, a razão $\frac{k_B}{\tau_0 b E_a}$, da equação 5.29, foi considerada constante e igual a 10^7 . Para um refinamento do ajuste, E_a , α e β foram variados por tentativa e erro, até ser encontrado, visualmente, o ajuste mais satisfatório. Os valores finais desses parâmetros, bem como o valores dos tempos de relaxação obtido são apresentados na tabela 5.2.

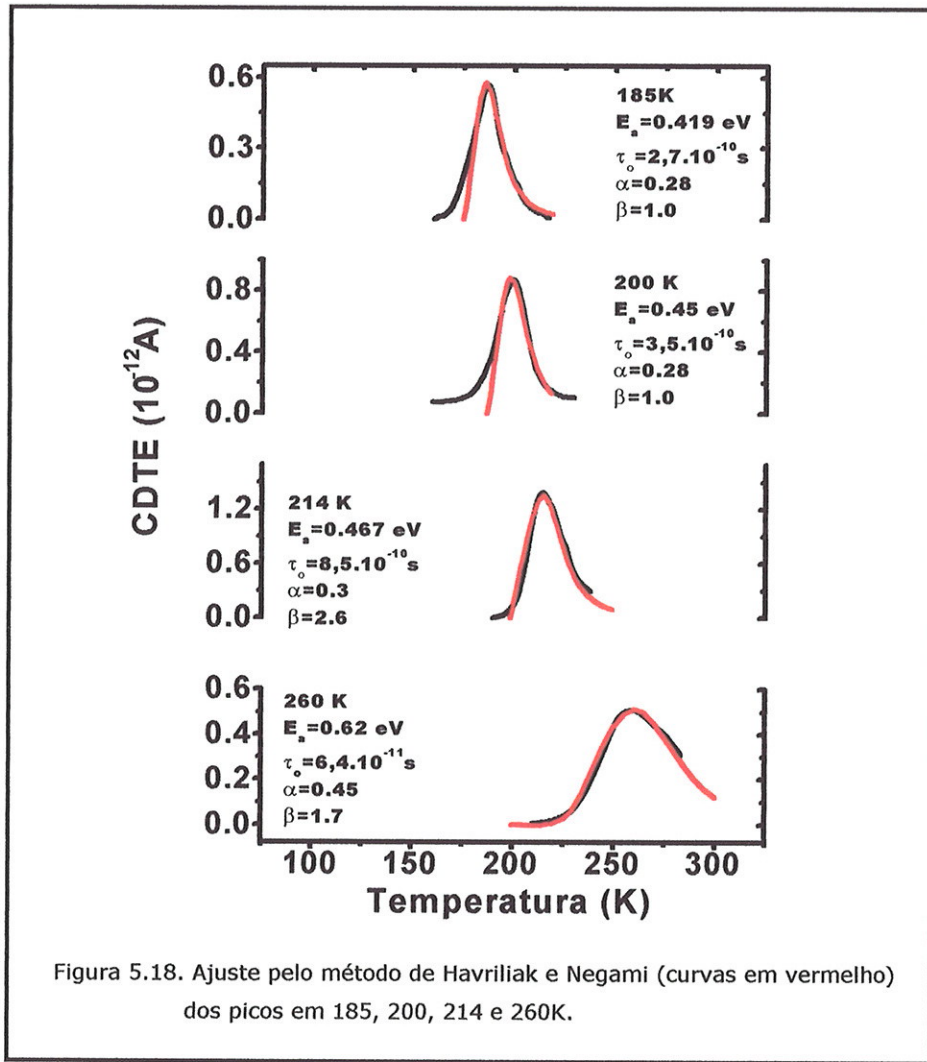


Figura 5.18. Ajuste pelo método de Havriliak e Negami (curvas em vermelho) dos picos em 185, 200, 214 e 260K.

posição do pico (K)	energia de ativação (eV)	tempo de relaxação (s)	α	β
185	0,42	$2,7 \cdot 10^{-10}$	0,28	1,0
200	0,45	$3,5 \cdot 10^{-10}$	0,28	1,0
214	0,47	$8,5 \cdot 10^{-10}$	0,30	2,6
260	0,62	$6,4 \cdot 10^{-11}$	0,45	1,7

Tabela 5.2. Valores das energias de ativação das bandas de CDTE obtidos pelo modelo de Havriliak e Negami e respectivos tempos de relaxação, calculados através da equação 5.20.

É possível observar que as bandas em 214 e 260K foram melhor ajustadas pelo método de Havriliak e Negami do que pelo método de Prakash. A banda em 260K apresentou um valor de energia de ativação mais coerente e apesar da banda em 214K, ter sido melhor ajustada por um método de distribuição em energias, pode-se suspeitar que essa banda obedeça cinética de primeira ordem incluindo contribuições dipolares das bandas de menor temperatura, provenientes da não limpeza completa dos picos. Desse modo, um alargamento na banda pode ter sido ocasionado por essas contribuições, produzindo um melhor ajuste através do modelo de distribuição em energias.

Estudos de relaxação dielétrica em quartzo efetuados por Nowick e colaboradores [5], atribuem ao par Al^{3+} substitucional - M^+ intersticial (onde M^+ representa Na^+ , Li^+ e H^+) picos observados entre 30 e 130K. Como nas ametistas, é o Fe^{3+} que ocupa, preferencialmente, a posição substitucional e, como sabe-se que OH^- está presente nas amostras estudadas, é possível que as bandas de CDTE observadas em 185, 200 e 214K estejam relacionadas a dipolos do tipo Fe^{3+} substitucional próximo a um O^- ou a um OH^- e que a diferença na intensidade das bandas se deve à distribuição desigual do Fe^{3+} substitucional entre três dos sítios cristalograficamente equivalentes do quartzo.

A banda em 260K foi perfeitamente ajustada pelo método de Havriliak e Negami, o que indica que a banda se refere a uma distribuição em energias. Isso já era esperado, não só por ela não ter sido ajustada pelo modelo de Prakash, mas também pelo fato de ser uma banda de alta temperatura e apresentar-se na forma de uma banda larga. Esta banda pode resultar da superposição de várias outras pequenas bandas provenientes de agregados de Fe^{3+} em posições intersticiais ou estar relacionada a outros tipos de dipolos existentes no material, cuja identificação torna-se complexa. A banda, nessa mesma região surgida após a iluminação ultravioleta poderia também estar relacionada a esses agregados e/ou outros dipolos não identificados, que podem ser favorecidos com esse tipo de tratamento.

6. Conclusões

A caracterização de ametistas naturais brasileiras, proposta deste trabalho, foi desenvolvida fundamentalmente em três etapas. A primeira delas baseou-se em uma análise composicional, através das técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X e ICP-MS e também em um estudo de AO para ratificar alguns resultados já conhecidos sobre o material estudado; a segunda etapa foi dedicada ao estudo de defeitos paramagnéticos utilizando-se a técnica de RPE; e a terceira etapa se concentrou na pesquisa dos defeitos com comportamento dipolar, fazendo uso da técnica de CDTE.

Pela análise composicional foi possível identificar as impurezas, bem como obter uma noção quantitativa dos elementos e compostos presentes na amostra. A difração de raios X (figura 3.1) mostrou que a amostra estudada trata-se de quartzo altamente puro (SiO_2) e que outros compostos que possam existir na amostra dão origem a picos cuja intensidade deve ser igual ou menor que a flutuação da linha de fundo do difratograma, não podendo ser identificados. A fluorescência de raios X detectou uma grande quantidade de Al_2O_3 , além de outros compostos em menor quantidade e vários outros elementos traço (tabelas 3.1 e 3.2). A presença do Al já era esperada, pois a maioria dos cristais de quartzo apresentam este elemento em sua composição. O Fe, detectado através do composto Fe_2O_3 também já era previsto por ser o elemento essencial para a formação dos centros de cor nas ametistas. A presença de terras raras (Ce, Nd e La) é fato normal tratando-se de cristais naturais. A técnica de ICP-MS forneceu uma análise quantitativa mais apurada, por tratar-se de uma técnica de grande sensibilidade. Foi observada uma quantidade muito alta de Fe na amostra analisada, confirmando a importância deste elemento na constituição da cor da ametista. A presença do Ti pode ser explicada pelo rutilo, inclusão frequentemente encontrada na ametista. Os alcalinos Na e Li eram esperados por seu papel de compensadores de carga

para o caso em que o Fe^{3+} substitui o Si^{4+} . Outros elementos em menor quantidade também foram registrados, dentre eles o Al, La, Mg, Cr, Zn e Pb também detectados por fluorescência de raios X.

O espectro de AO obtido favorecendo uma região colorida do cristal mostrou bandas de absorção em 3440, 3580, 10500, 18600, 28200 e 45000 cm^{-1} (figura 3.2). As bandas na região do infravermelho, em 3440 e 3580 cm^{-1} , confirmam a presença de íons OH^- , relacionadas à cor da ametista [94]. Trabalhos anteriores [7,68] mostram a dissociação desses íons através da redução das bandas de AO para tratamentos térmicos a partir de 773K, produzindo íons H^+ . Os centros não compensados $[\text{FeO}_4]^-$ podem capturar um buraco que se difunde através da rede, também devido ao tratamento térmico, e formar os centros $[\text{FeO}_4]^0$, causando a cor citrina e precipitados de Fe_2O_3 , que dão origem a uma banda em 23000 cm^{-1} . O tratamento térmico também provoca a redução dos centros $[\text{FeO}_4/\text{Na}^+]^0$ e $[\text{FeO}_4/\text{Li}^+]^0$, através da liberação dos íons Na^+ e Li^+ e pode favorecer a formação dos centros $[\text{FeO}_4/\text{H}^+]$.

A banda observada em 10500 cm^{-1} está relacionada às transições eletrônicas do Fe^{2+} e a banda em 15600 cm^{-1} a um Fe^{3+} substitucional com um buraco capturado, associado a um Fe^{3+} intersticial com um elétron capturado. Essas duas bandas colaboram juntas para a formação da cor na ametista e a destruição das mesmas com tratamento térmico indica que a perda da cor na ametista está associada à oxidação do Fe^{2+} e à redução do Fe^{4+} . Ao mesmo tempo que ocorre a destruição dessas bandas, há um aumento da banda na região de 45000 cm^{-1} , atribuída à existência de Fe^{3+} em mais de um sítio na estrutura do quartzo- α . A banda em 28200 cm^{-1} foi atribuída ao Fe^{4+} . Também foi observado que as bandas de AO de amostras virgens de diferentes tonalidades são mais intensas para amostras que possuem cor mais acentuada [7,68].

A utilização da técnica de RPE acarretou grandes dificuldades experimentais devido à falta de reprodutibilidade dos

espectros das amostras em forma de cristais. Verificamos que, além da complexidade dos espectros obtidos devido à grande quantidade de sinais, a dependência da posição dos picos com a colocação da amostra na cavidade é crítica, o que acarreta uma sensível variação nos picos, tanto em localização quanto em intensidade com a rotação da amostra.

Através da comparação de espectros obtidos para ametistas de diferentes tonalidades pôde ser observado que a intensidade dos picos principais, em geral, é menor nas amostras menos coloridas e que essas amostras apresentam uma menor quantidade de picos que as amostras escuras (figuras 4.4 e 4.5). Este fato é um indicativo de que os centros que dão origem aos sinais de RPE estão presentes em maior quantidade nas regiões mais coloridas do cristal, sugerindo uma correlação com os centros responsáveis pela cor.

É crítico o problema do posicionamento da amostra e da reprodutibilidade do seu espectro, já citados e que podem ser nitidamente observados nas figuras 4.6 e 4.7, onde é feito um estudo rotacional em uma amostra com o campo magnético perpendicular ao eixo *c* cristalográfico. A variação angular da posição dos picos, para a rotação do cristal, mostra que o espectro é extremamente sensível a pequenas variações na posição da amostra, indicando que esse estudo é de fundamental importância para o conhecimento de como o defeito encontra-se na rede cristalina.

A partir do gráfico obtido da variação angular de um cristal de ametista com o campo perpendicular ao eixo *c*, foi feito um estudo comparativo com outros trabalhos. Desse modo, foi possível o reconhecimento de linhas em comum e a identificação, de algumas transições do Fe^{3+} (figura 4.7). Através desse estudo foram observadas seis linhas semelhantes (em azul), atribuídas às ressonâncias do Fe^{3+} ocupando seis possíveis posições do Si^{4+} na rede do quartzo, com uma variação de 60° ao redor do eixo *c*. A localização apenas aproximada dessas linhas em torno de 60° deve-se à perda da simetria da rede do quartzo devido, em

parte, à acomodação dos átomos da rede quando ocorre a substituição do Si^{4+} pelo Fe^{3+} . Além disso, ocorre ainda a "perda" do eixo duplamente degenerado devido à compensação de carga por um átomo de hidrogênio ligado a um dos átomos de oxigênio.

A partir dos 360 espectros obtidos da rotação do cristal ao redor do eixo c , foram formados grupos de seis espectros com variação angular de 60° entre eles, buscando aquele grupo que possuía maior número de picos coincidentes. Para uma melhor visualização desses picos, somente três espectros foram superpostos (figura 4.8), onde os picos coincidentes, representativos de três sítios equivalentes do Fe^{3+} , com variação angular de 120° foram assinalados. A diferença na intensidade desses picos deve-se ao fato dos sítios equivalentes estarem ocupados de forma desigual. A comparação desse grupo de espectros com resultados obtidos por Barry e colaboradores [40] indica que os picos se devem ao Fe^{3+} substituindo um Si^{4+} com compensação de carga feita por um íon alcalino intersticial ou por um buraco armadilhado em um O^- ou em um OH^- .

Um dos espectros obtidos da rotação total efetuada com o campo magnético perpendicular ao eixo c mostra um conjunto de linhas na região de 2000G, um pico intenso em 3000G e outros picos menores na região de 4000, 5000, 6000 e 7000G (figura 4.10). Quando o espectro é obtido com o campo paralelo ao eixo c , a uma determinada posição, o espectro de RPE mostra um conjunto de linhas na região de 2000G, dois picos intensos em aproximadamente 5000G e um pico pequeno em 6800G (figura 4.11). Pode-se observar que em ambos os casos há um conjunto de linhas na região de 2000G que apresentam estrutura local, indicando que a rede atua sobre a impureza de Fe^{3+} , ou seja, que este íon encontra-se efetivamente na posição substitucional. As linhas isoladas podem ser atribuídas ao íon Fe^{3+} intersticial ou a outras impurezas presentes no cristal.

Devido às dificuldades relatadas anteriormente com relação à complexidade dos espectros de RPE das amostras em forma de cristal, optou-se por efetuar o estudo dos tratamentos térmicos

em amostras na forma de pó. Os espectros de RPE obtidos das amostras em pó mostram uma banda larga centrada em 3400G (figura 4.12).

Tratamentos térmicos efetuados em várias temperaturas e por diversos intervalos de tempo mostram uma redução gradativa desta banda de modo mais acentuado conforme aumenta o tempo do tratamento térmico. Esta característica pode ser observada na figura 4.13, que mostra o efeito do tempo de tratamento no decaimento da área da curva de RPE para um tratamento térmico de 673K. Outro efeito observado foi que a temperatura age sobre o centro responsável pela banda de RPE mais rapidamente quanto maior for a temperatura do tratamento, como pode ser visto na figura 4.14, que mostra o decaimento isotérmico das bandas de RPE. As amostras tratadas termicamente foram irradiadas com raios X e raios γ e também iluminadas com luz ultravioleta, na tentativa de restaurar o espectro de RPE, o que não foi possível.

O estudo da ametista através da técnica de CDTE iniciou-se com a comprovação de que o corte da amostra, paralelo ou perpendicular ao eixo c , não influencia a CDTE. Este fato, observável na figura 5.6 através da semelhança de espectros cortados diferentemente de uma mesma pedra confirma que a CDTE é um fenômeno de origem volumétrica e que os dipolos orientam-se na direção do campo de polarização, independentemente de como a amostra tenha sido cortada.

Numa fase exploratória foram obtidas curvas de CDTE de amostras de diferentes pedras, visando comprovar se a ametista possuía um espectro comum para todas as amostras. Porém, observou-se que as curvas obtidas variam de uma pedra para outra em relação à altura e à posição das bandas. Essa característica (figura 5.7), foi uma das dificuldades encontradas no estudo da ametista, e fez com que fosse selecionado para estudo um espectro que possuísse as bandas presentes na maioria das amostras, no caso, em 215 e 260K (primeiro gráfico da figura 5.7). O primeiro estudo realizado foi a separação das bandas observadas através da técnica da limpeza dos picos

descrita no capítulo 5. Feito isso, foi verificado que a banda em 215K resultava da composição de outras três bandas situadas em 185, 200 e 214K. A figura 5.8 mostra a separação de todas as bandas para uma tensão de polarização de 1000V. A diferença na intensidade dos picos em relação ao espectro total deve-se à perda de uma quantidade de dipolos quando é efetuada a limpeza dos picos, pois a cada ciclo, parte dos dipolos da banda seguinte se desorienta provocando uma queda na banda obtida na leitura posterior.

A confirmação do caráter dipolar das bandas observadas foi efetuada submetendo-se a amostra a tensões de polarização crescentes e medindo-se a intensidade das bandas correspondente a cada uma das tensões aplicadas. Os resultados (figura 5.9) mostram um crescimento linear da CDTE com o aumento da tensão de polarização, comportamento característico de fenômenos dipolares.

O efeito do tratamento térmico a 673K sobre a curva de CDTE também foi observado, para vários intervalos de tempo, tendo sido constatada uma redução da área total da curva com o tempo de tratamento (figuras 5.10, 5.11 e 5.12). Tratamentos efetuados a outras temperaturas por vários intervalos de tempo mostram o mesmo comportamento de redução da área total com o aumento do tempo de tratamento, além do decaimento da área mostrar-se mais acentuado quanto maior a temperatura do tratamento realizado [7,68,97]. A linearidade obtida através da correlação entre a diminuição da área do espectro de CDTE e a diminuição da área do espectro de RPE para o tratamento térmico de 673K indica que os defeitos observados através das duas técnicas são de mesma natureza. Desse modo, observando os espectros de RPE e os de CDTE, a várias temperaturas e por vários intervalos de tempo, pode-se notar uma semelhança na redução da área total das curvas registradas. Este comportamento semelhante indica que as alterações provocadas nas amostras com o tratamento térmico estão correlacionadas entre si.

Amostras tratadas termicamente e iluminadas com UV apresentaram o crescimento de uma banda próxima à temperatura ambiente (figura 5.16).

As energias de ativação e respectivos tempos de relaxação para as bandas em 185, 200, 214 e 260K foram primeiramente calculados utilizando-se o modelo de Prakash (figura 5.17 e tabela 5.1). Este modelo não ajustou perfeitamente algumas das bandas e além disso, o valor das energias de ativação não estavam coerentes com valores esperados para modelos de cinética de primeira ordem, principalmente para o valor obtido para a banda em 260K. Diante desse fato, foi utilizado o método de Havriliak e Negami, que considera uma distribuição em energias, e os melhores ajustes fornecidos, por tentativa e erro (figura 5.18) das energias de ativação e dos tempos de relaxação (tabela 5.2) foram obtidos. Nota-se que as bandas em 214 e 260K foram melhor ajustadas por este método e que a banda em 260K apresentou um valor de energia de ativação mais próximo do que se esperava para essa temperatura. A banda em 214K também foi melhor ajustada por este método, mas suspeita-se que esta banda obedeça cinética de primeira ordem, incluindo contribuições dipolares das bandas de menor temperatura. Essas contribuições, provenientes da não limpeza completa dos picos, provocam o alargamento da banda e, conseqüentemente, um melhor ajuste através da utilização do modelo de distribuição de energias.

Através da comparação com estudos de relaxação dielétrica em quartzo efetuados por Nowick e colaboradores [5] e uma vez que foi comprovada nas amostras estudadas a presença de OH^- , por AO e Fe^{3+} substitucional por RPE, as bandas de CDTE observadas em 185, 200, 214 e 260K podem ser atribuídas a dipolos do tipo [Fe^{3+} substitucional - OH^-] e/ou [Fe^{3+} substitucional - O^-] que, apesar de semelhantes entre si, formam ligações distintas. A diferença de intensidade dessas bandas deve-se à distribuição desigual dos centros de Fe^{3+} entre os

sítios equivalentes Si^{4+} no quartzo, também comprovados por RPE.

A banda em 260K é proveniente de uma distribuição em energias e foi perfeitamente ajustada pelo método de Havriliak e Negami, além de ser uma banda em temperatura mais alta e larga. Acredita-se que esta banda resulte de pequenos aglomerados de dipolos de Fe^{3+} em posições intersticiais ou, então, estaria relacionada a outros tipos de dipolos existentes no material, cuja identificação torna-se complexa. A banda observada após o tratamento térmico e a iluminação UV, próxima à temperatura ambiente, não foi investigada e, portanto, sua origem pode ou não ser dipolar. Pequenos aglomerados de dipolos não considerados neste trabalho poderiam ser favorecidos com esse tipo de tratamento.

7. Trabalhos futuros

1. Realização de medidas de RPE em baixas temperaturas e em outras frequências de ressonância, visando o reconhecimento das linhas do Fe^{4+} e outros elementos, e conseqüentemente, a identificação de um maior número de linhas presentes no espectro da ametista;
2. Aplicação de outras técnicas experimentais, como Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (OSL), buscando o conhecimento de outras características da ametista que ajudem na sua completa caracterização e à sua possível aplicação dosimétrica;
3. Aplicar as técnicas de CDTE, AO e RPE em outros tipos de óxido de silício, visando utilizar a experiência obtida na caracterização da ametista no auxílio da caracterização de outros tipos de quartzo.

8. Bibliografia

- [1] Toulouse, J. and Nowick, A. S.; Dielectric Loss of Quartz Crystals Electrodiffused with either Na⁺ or Li⁺; *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (11), 1285-1292 (1985);
- [2] Beal, G. H.; Industrial Applications of Silica. Reviews in Mineralogy, 29, eds.: Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. V.; Mineralogical Society of America, Washington, D. C. (1994);
- [3] Rossman, G. R.; Colored Varieties of the Silica Minerals. Reviews in Mineralogy, 29, eds.: Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. V.; Mineralogical Society of America, Washington, D. C. (1994);
- [4] Halliburton, L. E.; ESR and Optical Characterization of Point Defects in Quartz, *Appl. Radiat. Isol.*, 40, 10-12, 859-863 (1989);
- [5] Nowick, A. S. and Stanley, M. W.; Dielectric Relaxation due to the Al-Na Defect in α -Quartz; *J. Appl. Phys.*, 40, 4996 (1969).
- [6] Park, D. S. and Nowick, A. S.; Dielectric Relaxation of Point Defects in α -Quartz; *Phys. Stat. Sol. (a)*, 26, 617 (1974);
- [7] Cortezão, S.U., Absorção Óptica e Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em Ametistas Brasileiras, Dissertação de Mestrado, IFUSP (1996);
- [8] Deer, W. A., Howie, R. A. e Zussman, J., Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução (trad. original: "An Introduction to the Rock Forming Minerals"), 362-376 (1966);

- [9] O'Donoghue, M.; Quartz; Butterworths & Co., London (1987);
- [10] Hurlbut, C. S. and Switzer, G. S.; Gemology; John Wiley & Sons, Inc., USA (1979);
- [11] Hantehzadeh, M. R., Han, C. S., and Halliburton, L. E.; Radiation-Induced Mobility of Interstitial Alkali Ions in Iron-Doped Quartz; *J. Phys. Chem. Solids*, 51, 425-429 (1990);
- [12] Cavanago, Speranza; Gemmologia; Bignami Moneta, 2ed. Ed. Ulrico Hoepli Milano, Itália, 652-657 (1965);
- [13] Cohen, A. J.; Color Centers in the α -Quartz called Amethyst; *Am. Mineral.*, 41, 874-891 (1956);
- [14] Nassau, K.; A Origem da Cor dos Minerais e das Gemas; *Gemologia*, 22, (43/44) (1976);
- [15] Nassau, K.; Gemstone; Enhancement Butterworths (1984);
- [16] Fröndel, C.; The System of Mineralogy, 7th ed, 3, Silica Minerals, J. Willey & Sons, New York (1962);
- [17] Lehmann G., and Bambauer, H. U.; Quartz Crystals and their Colors; *Angew Chem. Int'l Edn*, 12:283-291 (1973);
- [18] Hutton, D.R.; Defects in the Coloured Varieties of Quartz; *J. Gemmology*, 14: 156-166 (1974);
- [19] Marfunin, A. S.; Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals; Springer-Verlag (1979);
- [20] Schulman, J. H. and Compton, W. D.; Color Centers in Solids; Pergamon Press Inc., New York (1962);

- [21] Kittel, C.; Introduction to Solid State Physics, third edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (1968);
- [22] Halliburton, L. E.; ESR and Optical Characterization of Point Defects in Quartz; *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 859-863 (1989);
- [23] Weil, J. A.; Review of Electron Spin Spectroscopy and its Application to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz; *Phys. Chem. Mineral.*, 10, 149-165 (1984);
- [24] Weil, J. A.; A Review of the EPR Spectroscopy of the Point Defects in α -quartz: The Decade 1982-1992; *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface 2*, Plenum Press, New York (1993);
- [25] Weil, J. A.; EPR of Iron Centres in Silicon Dioxide; *Appl. Mag. Reson.*, 6, 1-16 (1994);
- [26] Brown, R. N. and Kahan, A.; Optical Absorption of Irradiated Quartz in the Near I. R.; *J. Phys. Chem. Solids*, 36, 467-476 (1975);
- [27] Sibley W. A., Martin J. J., Wintersgill, M. C. and Brown, J. D.; The Effect of Radiation on the OH Infrared Absorption of Quartz Crystals; *J. Appl. Phys.*; 50, 5449-5452 (1979);
- [28] Nuttal, R. H. D. and Weil, J. A.; Two Hydrogenic Trapped-Hole Species in α -Quartz; *Sol. St. Commun.*, 33, 99-102 (1980);
- [29] Ruffa, A. R.; Models for Electronic Processes in SiO₂; *J. Non-Cryst. Sol.*, 13, 37-54 (1973/74);

- [30] Feigl, F. J., Fowler, W. B. and Yip, K. L.; Oxygen Vacancy Model for the E'₁ Center in SiO₂; *Sol. St. Commun.*, 14, 225-229 (1974);
- [31] Feigl, F. J. and Anderson, J. H.; Defects in Crystalline Quartz: Electron Paramagnetic Resonance of E' Vacancy Centers Associated with Germanium Impurities; *J. Phys. Chem. Sol.*, 31, 575-596 (1970);
- [32] Isoya, J., Weil, J. A. & Halliburton, L. E.; EPR and ab initio SCF-MO Studies of the Si.H-Si System in the E'₄ Center of Alpha-Quartz; *J. Chem. Phys.*, 74, 5436-5448 (1981);
- [33] McKeever, S. W. S., Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, 187-189 (1985);
- [34] Material do Curso FEP844 do IFUSP: Difração e Fluorescência de Raios X Aplicados à Análise de Materiais (1993);
- [35] Iwasaki, F. and Iwasaki, H., Impurity Species in Synthetic and Brazilian Natural Quartz, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 893-901 (1993);
- [36] Weil, J. A.; The Aluminum Centers in α -Quartz; *Radiat. Eff.*, 26, 261-265 (1975);
- [37] Mackey, J. H. Jr.; An EPR Study of Impurity related Colour Centres in Aluminium-Doped Quartz; *J. Chem. Phys.*, 39, 74-83 (1963);
- [38] Hutton, D. R.; Paramagnetic Resonance of Fe⁺⁺⁺ in Amethyst and Citrine Quartz; *Phys. Lett.*, 12, 310-311 (1964);

- [39] Cohen, A. J. and Hassan, F., Ferrous and Ferric Ions in Synthetic α -Quartz and Natural Amethyst, *Am. Mineral*, 59, 719-728 (1974);
- [40] Barry, T. I., McNamara, P. and Moore, W. J.; Paramagnetic Resonance and Optical Properties of Amethyst; *J. Chem. Phys.*, 42, 2599-2606 (1965);
- [41] Minge, J., Weil, J. A., and McGavin, D. G., EPR Study of Fe^{3+} in α -quartz: Characterization of a New Type of Cation-Compensated Center.; *Phys. Rev. B*, 40, 6490-6498 (1989a);
- [42] Choi, D. and Weil, J. A.; EPR Study of Fe^{3+} in α -Quartz: Further Lithium-Compensated Centers; *Phys. Rev. B*; 42, 9759-9765 (1990);
- [43] Lehmann, G. and Moore, W. J., Optical and Paramagnetic Properties of Iron Centers in Quartz, *The Journal of Chemical Physics*, 44, 1741-1745 (1966a);
- [44] Lehmann, G. and Moore, W. J., *Science*, Color Center in Amethyst Quartz, 152, 1061-1062 (1966b);
- [45] Lehmann, G.; Forbzentren des Eisens als Ursache des Farbe von Amethyst; *Z. Naturf.*, 22a, 2080-2085 (1967) (referência citada);
- [46] Mombourquette, M. J., Minge, J., Hantehzadeh, M. R., Weil, J. A. and Halliburton, L. E., *Phys. Rev.*, B39, 4004 (1989);
- [47] Stegger, P., Lehmann, G.; The Structures of Three Centers of Trivalent Iron in α -quartz; *Phys. Chem. Min.*, 16, 401-407 (1989a);

- [48] Keilson, S., Ling, S., Niwick, A. S. and Halliburton, L. E., *Proc. 41st. Ann. Freq. Control Symp., IEEE*, 223-227 (1987);
- [49] Minge, J., Mombourquette, M. J., and Weil, J. A., Dynamic Interchange between $[\text{FeO}_4/\text{Na}]^0$ Configurations in α -quartz; *Phys. Rev. B*, 40, 6523-6528 (1989b);
- [50] Cox, R. T., ESR of an S=2 centre in Amethyst Quartz and its possible Identification as the d^4 ion Fe^{4+} , *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9, 3355-3361 (1976);
- [51] Cox, R. T., Optical Absorption of the d^4 ion Fe^{4+} in pleochroic amethyst quartz, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 10, 4631-4643 (1977);
- [52] Cohen, A. J., Amethyst Color in Quartz, The Result of Radiation Protection Involving Iron, *Am. Mineral.*, 70, 1180-1185 (1985);
- [53] Han, C. S. and Choh, S. H., EPR Study of Korean Natural Amethyst, *Bull. Magn. Reson.*, 9, 91 (1987);
- [54] Favacho-Silva, M. D., Chaves, M. L. S. C., e Artel, B. W. H.; A Influência dos Ambientes Geológicos Hidrotermal e Pegmatítico na Formação de Ametistas e Quartzos *Fumé* - I Simpósio Brasileiro de Tratamentos e Caracterização de Gemas, Ouro Preto (2000);
- [55] Adekeye, J, D. and Cohen, A. J., Correlation of Fe^{4+} Optical Anisotropy, Brazil Twinning and Channels in the Basal Plane of Amethyst Quartz, *Appl. Geochim.*, 1, 153-160,(1986);

- [56] Cressey, G., Henderson, C.M.B., and van der Laan, G.; Use of L-edge X-ray Absorption Spectroscopy to Characterize Multiple Valence States of 3d Transition Metals; A New Probe for Mineralogical and Geochemical Research; *Phys. Chem. Min.*, 20, 111-119 (1993).
- [57] Lehmann, G.; On the Color Centers of Iron in Amethyst and Synthetic Quartz: A Discussion; *Am. Mineral*, 60, 335-337 (1975);
- [58] Tsinober, L. I. and Chentsova, L. G.; Synthetic Amethyst Quartz; *Sov. Phys. Crystallogr.*, 4, 593-595 (1959);
- [59] Cotton, F. A. and Wilkinson, F. R. S., *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers (1966);
- [60] Dotto, C. T. and Isotani, S., Irradiation and Heating Effects in Amethyst Crystals from Brazil, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 117 355- 361 (1991);
- [61] Matarrese, L. M., Wells, J. S. and Peterson, R. L., EPR Spectrum of Fe³⁺ in Synthetic Quartz, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 9, 502 (1964);
- [62] Matarrese, L. M., Wells, J. S. and Peterson, R. L.; EPR Spectrum of Fe³⁺ in Synthetic Brown Quartz; *J. Chem. Phys.*, 50, 2350-2360 (1969);
- [63] Lehmann, G.; Yellow Color Centers in Natural and Synthetic Quartz; *Phys. Kondens. Materie*, 13, 297-306 (1971a);
- [64] Lehmann, G.; The Structure of Yellow Centers in Quartz; *Phys. Stat. Sol. (b)*, 48, K65-K67 (1971b);

- [65] Scala, C. M. and Hutton, D. R.; Site Assignment of Fe^{3+} in α -quartz; *Phys. Stat. Sol. (b)*, 73, K115-K117 (1976);
- [66] Behner, T., Elbers, G., Remme, S., Prissok, F., Stegger, P. and Lehmann, G.; Interstitial Transition Metal Impurities as a Possible Cause of Enhanced Reactivities, *Phys. Chem.*, 90, 698-702 (1986);
- [67] Formoso, M. L. L., Trescases, J. J., Dutra, C. V. e Gomes, C. B., Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia, Ed. Edgard Blücher Ltda. (1984);
- [68] Cortezão, S. U. and Blak, A. R.; Optical Absorption (AO) and Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) in Brazilian Amethyst; *Radiation Effects & Defects in Solids*, 147, 1-10 (1997);
- [69] Abragam, A. and Bleaney, B., Electron Paramagnetic Resonance of Ions Transitions, Clarendon Press, Oxford (1970);
- [70] Eisberg, R. e Resnick, R.; Física Quântica - Ed. Campus Ltda. (1988);
- [71] Spaeth, J. M., Niklas, J. R. and Bartram, R. H., Structural Analyses of Point Defects in Solids, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992);
- [72] Atherton, N. M., Principles of Electron Spin Resonance, Ellis Horwood Limited, New York (1993);
- [73] Han, C. S. and Song, K. H., EPR Study of $[FeO_4 / H]_{\alpha}^0$ Center in Amethyst, *Journal of the Korean Physical Society*, 28(2), 210-216 (1995);

- [74] Talpe, J., Theory of Experiments in Paramagnetic Resonance, Pergamon Press, Germany (1971);
- [75] Weber, R. T.; EMX User's Manual; Bruker Instruments, Inc. (1995);
- [76] Zhang, Q., Yang B., Wood, R. A., White, D. R. R., Thousand, P. D. and Luff, B. J., Thermoluminescence Spectra of Amethyst, *Radiation Measurements*, 23(2/3), 423-431 (1994);
- [77] Barry, T. I. and Moore, W. J., Amethyst: Optical Properties and Paramagnetic Resonance, *Science*, 144, 289-290 (1964);
- [78] Lehmann, G. and Moore, W. J., Color Center in Amethyst: Optical Properties and Paramagnetic Resonance, *Science*, 144, 289-290 (1964);
- [79] Scalvi, R. M. F., Relaxação Dipolar Elétrica Fotoinduzida em Alexandritas Sintética e Natural, Tese de Doutorado, USP - São Carlos (2000);
- [80] Parra, R., Uso da Técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas para o Controle de Qualidade de Filmes Plásticos contendo Aditivo Anti-Estático, Tese de Mestrado - IFUSP (1995);
- [81] Vianna, C. A. P., Valério, M. E. G. and Blak, A. R., The role played by hydrogen in the ionic thermocurrents of beryl, *Rad. Eff. & Def. Solids*, 119-121, 603-608 (1991);
- [82] Chen, R. and Kirsh, Y., Analysis of Thermally Stimulated Process, Pergamon Press (1981);

- [83] Dictionary of Physics, Oxford University Press (1991);
- [84] Vanderschueren, J. and Gasiot, J., Field-Induced Thermally Stimulated Currents, in Bräunlich, P., Topics in Applied Physics, 37, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1979);
- [85] Turnhout, J. van; Thermally Stimulated Discharge of Electrets in Sessler, G. M.; Topics in Applied Physics, 33, Electrets (1979)
- [86] Frei, H. and Groetzinger, G.; Über das Freiwerden Elektrischer Energie beim Aufschmelzen des Elektreten, *Phys. Z.*, 37, 720 (1936) - (referência citada);
- [87] Bucci, C. and Fieschi, R., Ionic Thermoconductivity. Method for the Investigation of Polarization in Insulators, *Phys. Rev.Lett.*, 12(1), 16-19 (1964);
- [88] Unger, S. and Perlman, M. M.; Dipole Relaxation Aggregations and X-ray Effects in KCl Doped with Eu^{++} , Yb^{++} or Sm^{++} in Electrets: Charge Storage and Transport in Dielectrics, M. M. Perlman (1973);
- [89] Debye, P. ; Polar Molecules, New York (1929);
- [90] Frölich; Theory of Dielectrics - Dielectric Constant and Dielectric Loss, Clarendon Press, Oxford (1958);
- [91] Bucci, C. and Fieschi, R., Ionic Thermocurrents in Dielectrics, *Phys. Rev.*, 148(2), 816-823 (1966);
- [92] Prakash, J., Role of the Background Current in Analysing the ITC Spectrum, *Phys.Stat. Sol. (a)*, 98, 247-252 (1986);

- [93] Vila, R., Ibarra, A. and Castro, M. J.; Improvements of Prakash's Method for Analysing ITC Peaks, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 105, 601 (1988);
- [94] Havriliak, S. and Negami, S. - A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in some Polymers - *Polymers*, 8 (4), Butterworths - London (1967);
- [95] Valério, M. E. G., "Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas na Fluorita Natural", Tese de Mestrado, IFUSP (1986);
- [96] Helene, O. A. M. e Vanin, V. R., Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2a. ed. (1991);
- [97] Cortezão, S. U. and Blak, A. R.; Electron Paramagnetic Resonance and Thermally Stimulated Depolarization Currents in Natural Brazilian Amethyst, *Radiation Effects and Defects in Solids* (in press);
- [98] Hutton, D. R. and Troup, G. J.; Paramagnetic Resonance Centres in Amethyst and Citrine Quartz; *Nature* (5049), 621 (1966).