



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ESTUDOS DE DIFUSÃO E TROCAS IÔNICAS DE VANÁDIO,
CROMO, MANGANÊS E FERRO NO BERILO INCOLOR**

JUAN CARLOS RAMIREZ MITTANI

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS

ORIENTADOR: PROF. DR. SHIGUEO WATANABE

COMISSÃO EXAMINADORA:

PROF. DR WALTER MAIGON PONTUSCHKA - IFUSP
PROF. DR. ANTONIO CLARET SOAREZ - UFOP
PROF. DR. ÂNGELO FERNANDO PADILHA - E. POLITÉCNICA (USP)
PROF. DR LUIS FILIPE CARVALHO PEDROSO - IPEN

SÃO PAULO
-2002-

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

SBI-IFUSP



305M810T3740

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3740

cc. 1

def. 05/12/02

538.364
M 685-
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Mittani, Juan Carlos Ramirez

Estudos de Difusão e trocas iônicas de Vanádio, Cromo,
Manganês e Ferro no Berilo Incolor.
São Paulo/2002.

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

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

Unitermos: 1. Berilo; 2. Difusão;
3. Ressonância Paramagnética Eletrônica;
4. Absorção ótica; 5. Termoluminescência.

USP/IF/SBI-069/2002

*Hay golpes en la vida, tan fuertes... ¡Yo no sé!
Golpes como del odio de Dios; como si ante ellos,
la resaca de todo lo sufrido
se empozara en el alma... Yo no sé!*

*Son pocos; pero son... Abren zanjas oscuras
en el rostro más fiero y en el lomo más fuerte.
Serán talvez los pedros de bárbaros atilas;
o los heraldos negros que nos manda la Muerte.*

*Son las caídas hondas de los Cristos del alma,
de alguna fe adorable que el Destino blasfema.
Esos golpes sangrientos son las crepitaciones
de algún pan que en la puerta del horno se nos quema.*

*Y el hombre... Pobre... pobre! Vuelve los ojos, como
cuando por sobre el hombro nos llama una palmada;
vuelve los ojos locos, y todo lo vivido
se empoeza, como charco de culpa, en la mirada.*

Hay golpes en la vida, tan fuertes... Yo no sé

César Vallejo

Dedico este trabalho a minha família que sempre me apoio:

meus pais

Nora Mittani e Andrés Ramirez

meus irmãos

Andrés, Olia, Guadalupe, Luis Alfredo, Jose Luis e Luciano

AGRADECIMENTOS

Agradeço de modo muito especial a:

- ao Prof. Dr. Shiguo Watanabe pela oportunidade, orientação, paciência e seu apoio dado durante todo o trabalho;
- ao Prof. Dr. Masao Matsuoka pela ajuda, sugestões, incentivo no desenvolvimento do trabalho;
- ao Prof. Jorge Ayala Arenas pela confiança, apoio na realização do estudo de pós-graduação;
- aos colegas do Laboratório *LACIFID* pelo apoio e amizade;
- ao Celso Perego técnico de vácuo do pelletron pela ajuda na montagem do forno a vácuo;
- ao pessoal da oficina mecânica Sr. Donato, Otavio, Pedro;
- ao pessoal da eletrônica do pelletron;
- às secretárias do departamento de Física Nuclear Clarice e Rose;
- aos porteiros do pelletron em especial ao Sr. Edmundo;
- à FAPESP pela bolsa de estudos para a realização do trabalho.

ABSTRACT

In the present work diffusion of the ions V, Cr, Mn and Fe was carried out using ionic exchanges, electrodiffusion and implant techniques in the natural uncoloured beryl (goshenite). For comparison measurements of thermoluminescence (TL), electron paramagnetic resonance (EPR) and optical absorption (OA) were carried out on natural and ion diffused goshenite samples. The TL measurements of natural samples irradiated to 10 Gy additional γ - rays revealed three peaks around 150, 250 and 320°C. For higher γ - doses the first peak intensity increases so rapidly to cover two other TL peaks. The typical Mn^{2+} and Fe^{3+} signals are found in the natural samples after EPR measurements. Mn^{2+} is substitutional to Al^{3+} and Fe^{3+} are located in the channel. Irradiation to 10^6 Gy EPR signals due to CH_3 , CO_3^- , H^o and Fe^{3+} in tetrahedral position are added. The optical absorption spectrum of natural samples is characterized by 820 nm Fe^{2+} band and very intense H_2O molecules band indicating the channels full of water molecules. After 10^6 Gy irradiation absorption bands due to Fe^{3+} substitutional to Al^{3+} between 350 and 500 nm, band due to CO_3^- between 570 and 720 nm ("*maxixe type*") and a band between 280 and 350 nm due to Fe^{3+} substituting Be^{2+} are found. For diffusion, thin plates of goshenite 1mm thick were prepared. Those with the surface perpendicular to *C-axis* was denominated PAE and those parallel to *C-axis* PEE. In the process of diffusion 3 techniques were used and denominated as: simple diffusion A, B and encapsulated diffusion. For the simple diffusion A and encapsulated a fine layer of salt was put in the faces of the sample. In these two processes the diffusion times were of 1, 2, and 3 weeks and in a furnace at 750°C. For the simple diffusion B the sample was kept immersed inside of the salt to be diffused during one month at 600°C. The electrodiffusion process was also used for PEE plates under a field of 2500 V/cm in one case and 5000 V/cm in another. The temperature varied from room temperature up to 500°C for 24 hours. The electrodiffusion in air atmosphere was made during 24 hours and electrodiffusion in vacuum for 5 days. Implant of V, Cr, Mn and Fe ions was also made. The energy used in the implant process was of 400 keV and, the received doses were of $2 \cdot 10^{16}$ atoms / cm^2 for Fe, Cr and Mn and $9 \cdot 10^{15}$ atoms/ cm^2 for the V. Due to relatively small concentration of ions diffused into the crystal only in the case of Fe introduced by technique A and encapsulated one a significant change in the EPR spectrum was observed. Again only for technique A and B produced variation in the optical absorption spectra. These

results indicate the vacancy mechanism for diffusion. The measures of TL showed a considerable increase for the TL peaks of high temperatures 250 and 320°C. According to the results obtained for the diffusion coefficient and activation energy it seems that the ions are diffused more easily in the samples PEE than in PAE and among four ions (V, Cr, Mn and Fe) the ion of Fe has shown to diffuse easily in the crystal. It was also observed that the crystalline field influences the diffusion process.

RESUMO

No presente trabalho a difusão de V, Cr, Mn e Fe por troca iônica, eletrodifusão e implante iônico foi efetuada na amostra natural de berilo incolor (goshenita). As Medidas de termoluminescência (TL), ressonância spin paramagnética (EPR) e absorção ótica (AO) foram feitas na amostra natural com a finalidade de comparar as amostras após a difusão, eletrodifusão e implante. A pequena concentração desses íons difundidos dificulta em alguns casos a observação da variação das propriedades medidas. A amostra natural após a irradiação - γ com 10 Gy apresentou 3 picos TL a aproximadamente 150, 250 e 320°C . Para altas doses o primeiro pico aumentou muito na sua intensidade, sobrepondo-se sobre aos outros dois picos de temperaturas altas. A amostra natural apresentou sinais EPR referentes aos íons Mn^{2+} localizados na posição do Al^{3+} e Fe^{3+} no canal do cristal. As amostras irradiadas com altas doses até 10⁶ Gy, além dos sinais mencionados, apresentaram novos sinais referentes ao CH_3 , CO_3^- , H^o e Fe^{3+} . Este último íon, localizado em um ambiente tetraédrico, tem sinais na região de campos magnéticos baixos. As medidas de absorção ótica na amostra natural apresentaram bandas muito intensas das moléculas de H_2O , situadas no canal, o que indica que os canais dessas amostras estão entupidos destas. A banda típica na região de 820 nm devido ao Fe^{2+} no canal foi, também observada. As amostras, irradiadas com as mesmas doses que nas medidas de EPR, apresentaram bandas referentes ao Fe^{3+} na posição do Al^{3+} na região entre 350 e 500nm, bandas devido ao CO_3^- na região entre 570e 720nm, o que geralmente é encontrado em berilos de tipo "Maxixe" e, por último, uma banda na região entre 280 e 350 nm referentes ao Fe^{3+} na posição do Be^{2+} . Para o processo de difusão, as amostras orientadas com a superfície ao longo do eixo-C PAE e perpendicular a este PEE foram usadas, com as dimensões de 8*6*1 mm³. No processo de difusão simples, 3 técnicas foram empregadas e denominadas difusão simples A, B e encapsulado. Para a difusão simples A e encapsulado uma camada fina de sal foi colocado numa das faces da amostra. Nestes dois processos os tempos de difusão foram de 1, 2 e 3 semanas à temperatura de 750°C. Para a difusão simples B a amostra foi submersa dentro do sal num cadinho e a difusão foi feita à temperatura de 600°C durante um mês. Para o processo de eletrodifusão uma camada de sal numa das faces da amostra PEE foi colocada (\vec{E} //C). Voltagens de 2500 V/cm e 5000 V/cm foram aplicadas entre os eletrodos. As amostras foram aquecidas até 500°C. A eletrodifusão ao ar foi feita durante 24 horas

e sob vácuo durante 5 dias. Além das experiências de difusão e eletrodifusão também foram feitos implantes de V, Cr, Mn e Fe nas amostras PAE e PEE. A energia usada no processo de implante foi de 400 keV e, as doses recebidas foram de $2 \cdot 10^{16}$ átomos/cm² para Fe, Cr e Mn e de $9 \cdot 10^{15}$ átomos/cm² para o V. As medidas de EPR, AO e TL das amostras após a difusão, eletrodifusão e implante iônico foram feitas. Devido à baixa concentração de íons difundidos no cristal as medidas de EPR das amostras, em todos os processo de difusão empregados, não mostraram sinais significativos dos íons difundidos com exceção do Fe difundido pelo processo simples A e encapsulado. O mesmo tem acontecido com as medidas de AO. Foram encontradas somente bandas devido aos íons de Fe e Cr na difusão simples A e B. Segundo estes resultados tudo indica que os íons estão se difundindo pelo mecanismo de vacância em maior proporção e em menor por interstícios. As medidas de TL mostraram um aumento considerável nos picos TL de altas temperaturas 250 e 320°C talvez devido à criação de defeitos de estrutura devido à temperatura de difusão. Segundo os resultados obtidos para o coeficiente de difusão e energia de ativação tem se observado que os íons se difundem mais facilmente nas amostras PEE que nas PAE e, dos quatro íons empregados (V, Cr, Mn e Fe), o íon de Fe tem-se mostrado mais fácil de se difundir no cristal. Foi também observado que o campo cristalino exerce influência no processo de difusão.

Índice

1	INTRODUÇÃO	4
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
1.2	EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS DA DIFUSÃO	5
1.3	SOLUÇÕES PARA A SEGUNDA LEI DE FICK	7
1.3.1	Soluções para estados estacionários	7
1.3.2	Soluções para estados não estacionários	7
1.4	DIFUSÃO EM SÓLIDOS CRISTALINOS	11
1.4.1	Mecanismo de difusão	11
1.5	DEPENDÊNCIA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO COM A TEM- PERATURA	15
1.6	OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO	16
2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS (Termoluminescência, Absorção Ótica, EPR e ICP-MS) E MATERIAIS (Cristal de berilo)	18
2.1	TERMOLUMINESCÊNCIA	18
2.2	ABSORÇÃO ÓTICA	20
2.3	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)	22
2.4	ICP-MS	23
2.4.1	Introdução	23
2.4.2	Descrição do instrumento e teoria	23
2.4.3	Introdução da amostra	24
2.4.4	Plasma de argônio e ionização da amostra	24
2.4.5	Interface ICP-MS	26
2.4.6	Espectrômetro de massa (MS)	26

2.4.7	Detector	27
2.5	CRISTAL DE BERILO	28
3	PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS	40
3.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
3.2	MEDIDAS DE TL, EPR E ABSORÇÃO ÓPTICA DA AMOSTRA NATURAL	42
3.2.1	Medidas TL	42
3.2.2	Medidas EPR	44
3.2.3	Medidas de Absorção Ótica	50
3.3	EXPERIÊNCIAS DE DIFUSÃO	53
3.3.1	Difusão Simples	54
3.3.2	Encapsulado sob gás inerte	75
3.3.3	Eletrodifusão ao ar	85
3.3.4	Eletrodifusão sob vácuo	94
3.3.5	Implante iônico	97
3.4	COEFICIENTES DE DIFUSÃO	101
3.5	ÍNDICE DE REFRAÇÃO	127
4	DISCUSSÃO	131
4.1	COEFICIENTES DE DIFUSÃO (método simples A e encapsulado) .	132
4.2	COEFICIENTES DE DIFUSÃO DAS AMOSTRAS ELETRODIFUN- DIDAS AO AR E SOB VÁCUO	137
4.3	DIFUSÃO SIMPLES A, B, E ENCAPSULADO	138
4.4	ELETRODIFUSÃO AO AR, SOB VÁCUO, IMPLANTE IÔNICO .	140
4.5	ÍNDICE DE REFRAÇÃO	141
5	CONCLUSÕES	142
A		146
A.1	Solução Geral da equação de difusão para um corpo infinito	146
B		153
B.1	Equação diferencial para uma difusão forçada	153
B.1.1	Difusão forçada de uma camada infinitesimal num corpo infinito	155

C	156
C.1 Estados atômicos termos e símbolos	156

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O interesse na difusão é tão antigá como a metalurgia ou a cerâmica, mas, os primeiros estudos científicos relatados do fenômeno datam de cerca de 6 ou 7 décadas atrás. As primeiras publicações sobre o fenômeno foram tentativas iniciais para poder entender e compreender os *mecanismos atômicos básicos*, responsáveis pelo transporte da matéria dentro dos sólidos, mediante uma análise quantitativa *teórica* das energias de ativação, requeridas na difusão e usando como mecanismos de intercâmbio, interstícios e vacâncias.

Grandes quantidades de dados experimentais foram aparecendo, tanto assim que livros inteiros foram dedicados exclusivamente à difusão.

Estudos de difusão, principalmente em sólidos cristalinos, transportam-nos diretamente ao estudo da migração dos átomos, migração que está relacionada com as seqüências de saltos dos átomos difusores para diferentes posições, na rede cristalina e que, normalmente, é denominado *mecanismo*.

Agora, os estudos destes mecanismos estão ligados a defeitos no cristal, particularmente defeitos puntiformes como vacâncias e interstícios.

1.2 EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS DA DIFUSÃO

As equações da difusão são relações bem conhecidas de transporte da massa e são aplicáveis aos três estados da matéria (sólido, líquido e gasoso). Na forma mais simples, estas equações podem ser consideradas como descrições puramente fenomenológicas, relacionando a taxa de fluxo da matéria com o gradiente de sua concentração.

Toda a física está contida no coeficiente de difusão D , que é característico de um sistema em particular.

A primeira equação que descreve o fluxo difusivo, também chamada primeira lei de Fick, na sua forma tridimensional é dada por:

$$\vec{J} = -\left(D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + D_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j} + D_{zz} \frac{\partial C}{\partial z} \vec{k}\right) = -D_{ii} \vec{\nabla} C \quad (1.1)$$

onde o fluxo J é o número de partículas que atravessam uma unidade de área, por unidade de tempo, C é a concentração e D_{ii} são os coeficientes de difusão ao longo dos três eixos cristalográficos. Para um meio isotrópico, por exemplo, um sólido com simetria cúbica temos que $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$ e (1.1) pode-se simplificar como:

$$\vec{J} = -\left(D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x}\right) \vec{i} \quad (1.2)$$

Para cristais, com dois eixos perpendiculares de simetria, por exemplo, hexagonal ou ortorrômbico (1.1) se reduz a

$$\vec{J} = -\left(D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + D_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j}\right) \quad (1.3)$$

O fluxo de matéria J tem a dimensão de massa dividida pelo produto [(comprimento)² · (tempo)] e o gradiente de concentração $\frac{\partial C}{\partial x}$, de massa por volume dividida pelo comprimento. O coeficiente de difusão é medido, geralmente, em $\frac{cm^2}{s}$.

No estado estacionário, em cada ponto tem-se $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$; e, se D não depende de C , então $\frac{\partial C}{\partial x} = constante$ (regime permanente).

Se o estado não for estacionário, isto é, se a concentração em algum ponto varia com o tempo, pode-se deduzir uma segunda equação diferencial do processo de difusão.

Considere uma barra com as bases transversais e o eixo alinhado ao longo do eixo- x figura 1.1.

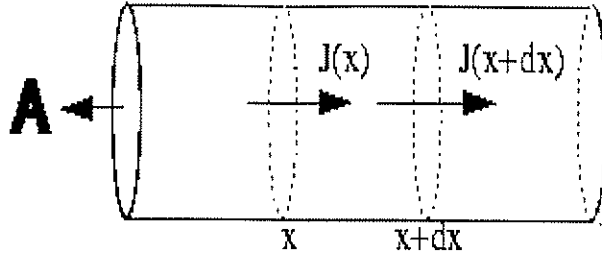


Figura 1.1:

Seja um elemento dx entre x e $x + dx$, num lado da barra tem-se um fluxo J_x e no outro J_{x+dx} . A quantidade de matéria acumulada, por unidade de tempo dt , num volume $A dx$, é igual à diferença entre o fluxo de entrada $J(x)$ e fluxo de saída $J(x + dx)$. Durante o intervalo de tempo dt , haverá um acréscimo do número de átomos dado por:

$$[J(x) - J(x + dx)]dt \approx -\frac{\partial J}{\partial x} dx \cdot dt \quad (1.4)$$

Esta quantidade é igual à variação do número de átomos num volume $A dx$, ou melhor, $dC dx$ se dC designar a variação da concentração no intervalo de tempo dt . No ponto x :

$$dC = \frac{\partial C}{\partial t} dt \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} dt \cdot dx = dC \cdot dx = -\frac{\partial J}{\partial x} dx \cdot dt \quad (1.6)$$

Portanto

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.7)$$

A equação acima é chamada equação da conservação. Substituindo J da equação (1.2), obtemos

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.8)$$

Se D não depende de x , obtemos

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.9)$$

esta equação é chamada segunda lei de Fick da difusão.

Uma notação geral tridimensional da equação (1.7) é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial J}{\partial y} + \frac{\partial J}{\partial z}\right) = -\nabla \cdot \vec{J} \quad (1.10)$$

1.3 SOLUÇÕES PARA A SEGUNDA LEI DE FICK

1.3.1 Soluções para estados estacionários

Seja D o coeficiente de difusão não dependente da posição. Substituindo $J = -D\nabla C$ em (1.10), obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} C = D\nabla^2 C \quad (1.11)$$

Onde $\nabla^2 C$ é o Laplaciano da concentração. Num estado estacionário, isto é $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, o problema se reduz à solução da equação:

$$D\nabla^2 C = 0 \quad (1.12)$$

O caso mais simples é

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (1.13)$$

cuja solução é simplesmente uma linha reta $C(x) = Ax + B$

1.3.2 Soluções para estados não estacionários

Solução para o filme fino

Um processo típico de difusão é aquele no qual uma fonte plana muito delgada de soluto, chamado também filme fino, é difundido dentro de um sólido semi-infinito.

Como no caso anterior, se D não for dependente da posição, então

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \quad (1.14)$$

A solução para a concentração será em função da posição e do tempo (Apêndice A) e é dado como:

$$C = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (1.15)$$

onde $C(x, t)$ é a concentração em um ponto x , num tempo t , dentro do material e α é a concentração na origem.

A solução descreve uma distribuição gaussiana da figura 1.2.

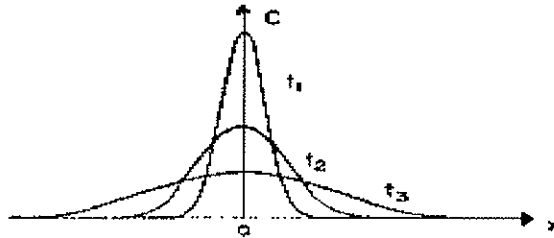


Figura 1.2: Curvas de concentração em função da penetração para intervalos de tempos crescentes.

O coeficiente de difusão é calculado usualmente fazendo o gráfico de $\ln C(x, t)$ versus x^2 obtendo o coeficiente angular $(4Dt)^{-1}$, onde t é o tempo da difusão.

Solução para difusão entre sólidos semi-infinitos

Consideremos dois sólidos distintos, unidos num mesmo plano ($x=0$). Admitimos que a difusão acontece só num sentido, sem interdifusão. As condições de contorno para o presente caso são dados por:

$$C = 0, x < 0, \text{ para } t = 0$$

$$C = C', x > 0, \text{ para } t = 0$$

A solução pode ser obtida da seguinte maneira: supõe-se que a região $x > 0$ conste de n filmes finos, cada um de espessura $\Delta\alpha$ e área de seção transversal unitária. Consideremos um filme fino dos n -filmes finos. Este filme fino em particular contém $C'\Delta\alpha$ de soluto e, após a difusão, a distribuição pode ser dada pela solução do filme fino. O fato de ter n -filmes finos adjacentes não afeta o resultado e a solução então será dada por uma superposição de distribuições individuais dos n -filmes finos. Se α_i é a distância do centro do i -ésimo filme fino para $x = 0$ (ver figura 1.3A), a concentração para algum valor dado de x depois de um tempo t será:

$$C(x, t) \simeq \frac{C'}{2\sqrt{\pi Dt}} \sum_{i=1}^n \Delta\alpha_i e^{-\frac{(x-\alpha_i)^2}{4Dt}} \quad (1.16)$$

A figura 1.3B mostra as várias exponenciais sobrepostas que dão a distribuição real para filmes com $\Delta\alpha_i$ de espessura.

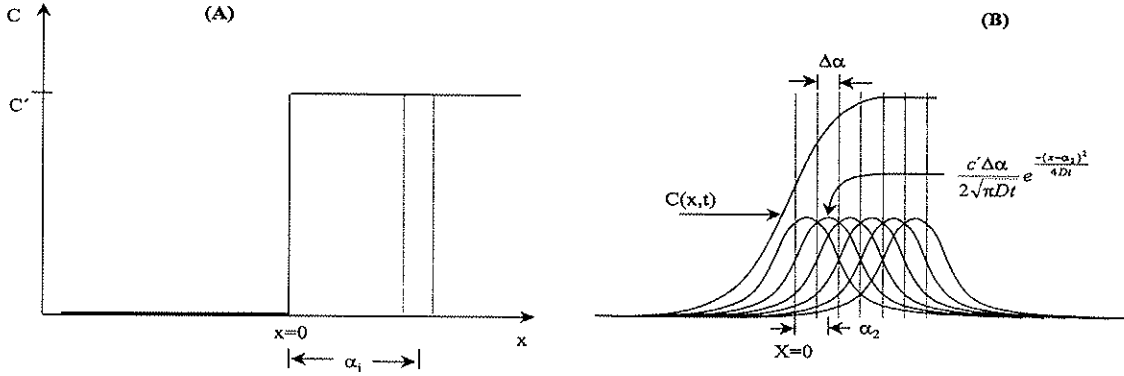


Figura 1.3: Curvas de concentração em função da penetração para intervalos de tempos crescentes.

No limite de $n \rightarrow \infty$, então $\Delta\alpha_i \rightarrow 0$, por isso da definição da integral podemos escrever

$$C(x, t) = \frac{C'}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty e^{-\frac{(x-\alpha)^2}{4Dt}} d\alpha \quad (1.17)$$

Substituindo $\frac{(x-\alpha)}{2\sqrt{Dt}} = \eta$ a solução pode ser escrito

$$C(x, t) = \frac{C'}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\eta^2} d\eta \quad (1.18)$$

A integral acima não pode ser resolvida de maneira simples. Embora a equação apareça freqüentemente em problemas de difusão, fluxo de calor etc. seus valores são disponíveis na forma tabulada de:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta \quad (1.19)$$

A equação acima apresenta as seguintes propriedades: $\text{erf}(\infty) = 1$ e $\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z)$. A equação (1.17) pode ser escrita também como

$$C(x, t) = \frac{C'}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1.20)$$

Solução para difusão forçada num campo externo

A equação diferencial $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ é aplicável somente quando a difusão acontece livremente, isto é, quando o movimento das espécies se dá nas direções determinadas exclusivamente pelo seu sinal e magnitude de seu gradiente de concentração.

Se algum campo externo de algum tipo atua sobre as partículas no processo de difusão, um fluxo J_v igual a N_v (onde v é a velocidade que atua sobre as partículas devido ao campo aplicado) deve ser acrescentado ao fluxo de difusão J já definido ($J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$). A equação do fluxo total será :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + N_v \quad (1.21)$$

A equação da segunda lei de Fick também sofrerá modificação devido à presença do termo devido ao campo externo.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.22)$$

Uma solução para a equação 1.22 (Apêndice B) será a relação 1.23, e a grafica desta solução é mostrada na figura 1.4.

$$C(x, t) = \frac{C}{2\sqrt{Dt\pi}} e^{-\frac{(x-vt)^2}{4Dt}} \quad (1.23)$$

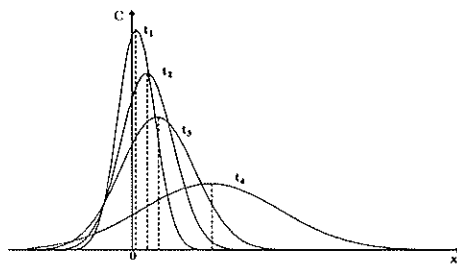


Figura 1.4: Curvas da concentração em função da penetração para difusão forçada em um campo externo.

1.4 DIFUSÃO EM SÓLIDOS CRISTALINOS

Existem duas aproximações importantes para a teoria da difusão.

a) A aproximação atomística, na qual a natureza atômica da substância a se difundir é considerada explicitamente.

b) A aproximação contínua onde a substância a se difundir é tratada como um meio contínuo e a natureza atômica do processo de difusão é ignorada.

A figura mais completa do fenômeno de difusão é obtida se os movimentos atômicos forem considerados.

Equações podem ser encontradas relacionando quantidades macroscópicas, por exemplo, fluxos de difusão às quantidades atômicas como a frequência de salto do átomo. Assim, uma aproximação atômica permite que as várias quantidades macroscópicas sejam relacionadas umas às outras, ao contrário de uma aproximação puramente contínua.

1.4.1 Mecanismo de difusão

Toda teoria de difusão tem que começar considerando um mecanismo de difusão. Então torna-se necessário responder à pergunta: como um átomo se movimenta de um lugar a outro num processo de difusão?

Em gases nas quais as moléculas estão bastante separadas, admite-se que cada molécula viaja numa linha reta até colidir com uma outra molécula (ou com a parede do recipiente). Esta colisão muda a velocidade e a direção da molécula para uma nova direção até colidir novamente com uma outra molécula e, assim sucessivamente.

Esta aproximação em gases conduz a uma teoria cinética de difusão muito satisfatória, com um coeficiente de difusão, relacionado à velocidade média e caminho livre médio da molécula.

Em sólidos cristalinos, é possível descrever o mecanismo de difusão em termos mais simples. Devido à ordem da rede cristalina, os movimentos atômicos são limitados, o que permite uma descrição simples de cada deslocamento.

Nos cristais tem-se um arranjo regular de sítios na rede, que são posições energeticamente favoráveis para os átomos. Uma hipótese básica feita para explicar a difusão, é que cada átomo difundindo-se executa uma série de saltos entre os vários

sítios vizinhos em equilíbrio dentro da rede. Agora, um número de possíveis mecanismos de difusão podem ser considerados dependendo do tipo de salto elementar que faz o átomo difusor.

a) Mecanismo intersticial

Um átomo difusor se difunde por um mecanismo intersticial, quando este se desloca de uma posição intersticial a outra vizinha, sem nenhum deslocamento dos átomos da matriz, embora uma dilatação local da rede deva ocorrer antes que o deslocamento aconteça.

Esta dilatação constitui uma barreira para o átomo intersticial mudar de lugar. O problema básico para calcular uma frequência de salto é determinar com que frequência esta barreira pode ser superada.

A figura 1.5 mostra os sítios ou posições intersticiais de uma rede *FCC*. Pode-se notar que essas posições, também, formam uma rede *FCC*.

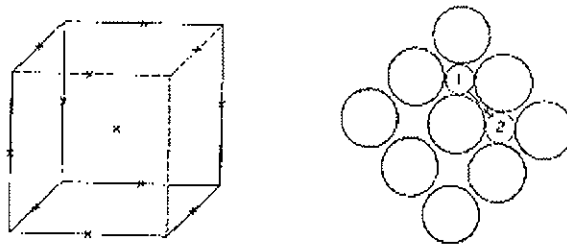


Figura 1.5: *Mecanismo intersticial.*

b) Mecanismo de vacância

Em todos os cristais, alguns lugares da rede estão vagos, constituindo as chamadas vacâncias. Se um átomo difusor vizinho pula para a posição da vacância, então este átomo se difunde por um mecanismo de vacância. A figura 1.6 mostra o mecanismo. É claro que ele deixa atrás uma vacância.

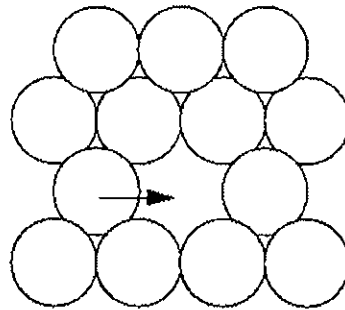


Figura 1.6: *Mecanismo de vacância.*

c) Mecanismo de intersticialidade

Considere um átomo difusor intersticial como é mostrado na figura 1.7. O átomo empurra um dos átomos vizinhos para uma outra posição intersticial e ocupa a posição da rede previamente ocupada pelo átomo deslocado. A distorção envolvida na rede cristalina devido ao deslocamento é pequena, assim este mecanismo pode ocorrer com relativa facilidade. O mecanismo é dominante na difusão de *Ag* em *AgBr*. Neste caso, o íon de prata é menor que o de *Br* e, o íon intersticial de prata não distorce a rede.

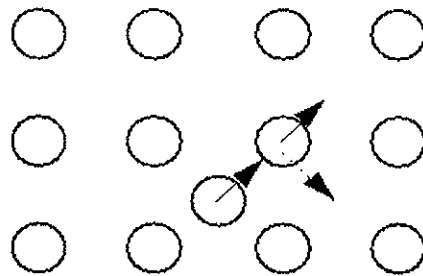


Figura 1.7: *mecanismo intersticial.*

d) Mecanismo crowdion

Este mecanismo está ilustrado na figura 1.8. Se há um átomo extra colocado numa direção do pacote cerrado, ele provoca deslocamento de diversos átomos de sua posição de equilíbrio. A distorção é estendida ao longo de uma linha numa direção e a energia para movimenta-la é bastante pequena.

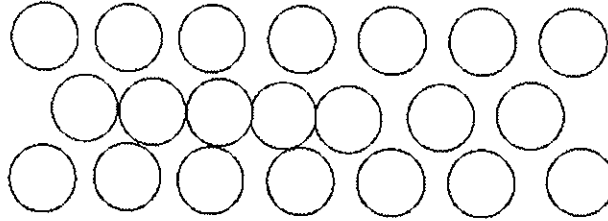


Figura 1.8: *Mecanismo crowdion.*

Cada mecanismo requer uma imperfeição como uma vacância ou um intersticial, para que a difusão possa ser efetuada.

No mecanismo de vacância, a taxa do soluto difundindo-se é proporcional ao número de imperfeições. Em equilíbrio térmico, a probabilidade P de aparecer uma imperfeição num sítio, é proporcional a:

$$P = \exp\left(\frac{-\Delta G_I}{kT}\right) \quad (1.24)$$

onde ΔG_I é a energia livre de Gibbs para se formar a imperfeição, k a constante de Boltzman e T a temperatura. Além de existir a imperfeição, também é necessário uma energia térmica para o átomo saltar para a posição da imperfeição. Assim, quando o átomo salta para a vacância vizinha, esta passa de uma posição estável para uma segunda posição estável. A região entre os dois estados de ocupação, inicial e final, é *não-favorável*. Portanto, nesta região o átomo deve ficar num estado de alta energia. A diferença na energia livre de Gibbs do cristal quando o átomo está no ponto médio da região não-favorável e a posição favorável (sítio na rede cristalina) é dada por ΔG_m .

A fração de átomos no estado de energia alta ou estado excitado no ponto meio é dada por:

$$X = X_o \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \quad (1.25)$$

X_o é o número de átomos no estado fundamental ou posição favorável. Então, para um mecanismo de vacância, a frequência de salto Γ de um átomo a um sítio vizinho é expressa por:

$$\Gamma = PX \quad (1.26)$$

No caso de mecanismo intersticial, o número de átomos difundindo-se por segundo é obtido multiplicando o número de átomos, no estado excitado (n_m) pela velocidade média \bar{v} dos átomos que se movimentam no ponto médio da região não favorável, e dividindo pela largura da barreira δ (distância entre as duas posições intersticiais). A frequência de salto *por átomo* é dada por:

$$\omega = \frac{N_m \bar{v}}{\delta} \quad (1.27)$$

Onde N_m ou $(\frac{n_m}{N})$ é a fração molar de átomos no estado excitado. Da equação (1.25) tem-se:

$$N_m = \frac{n_m}{N} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \quad (1.28)$$

Na equação (1.27) pode-se observar que $\bar{v}/\delta = 1/t = \nu$ é a frequência com que os átomos do ponto médio da região não estável pulam para a nova posição intersticial estável. Assim, de N átomos $n_m \nu$ pularam de uma posição intersticial estável a outra posição estável vizinha então

$$f = \frac{n_m \nu}{N} = \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \quad (1.29)$$

1.5 DEPENDÊNCIA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO COM A TEMPERATURA

A relação de Arrhenius, geralmente aplicável a todas as situações da cinética química, é também válida para uma descrição da dependência do coeficiente de difusão com a temperatura. A equação *empírica* (1.30) abaixo é uma notação comum no campo da difusão e aplicável a uma variedade de materiais.

$$D = D_o e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (1.30)$$

Onde o fator pré-exponencial D_o e Q são independentes da temperatura. Ambos dependem da natureza do elemento a difundir-se e da composição da matriz do cristal.

1.6 OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

É sobejamente conhecido o fato de que muitos cristais naturais de berilo, encontrados em grandes quantidades no solo brasileiro, contêm um ou mais dos seguintes elementos estranhos na sua rede cristalina, vanádio, cromo, manganês, ferro, etc. A presença dessas impurezas cria os chamados centros de cor que são responsáveis pelas propriedades óticas do cristal, centros paramagnéticos, que são responsáveis pela ressonância paramagnética eletrônica (EPR ou ESR) e os centros de termoluminescência (TL).

O berilo incolor, conhecido pelo nome de goshenita, é também encontrado abundantemente no País. A goshenita e o berilo de cor rosa, chamado de morganita, foram investigados no nosso laboratório quanto às suas propriedades físicas, em particular, sobre os mecanismos microscópicos de luminescência neles observados, isto, é, descobrir quais são os defeitos envolvidos na emissão de luz. No presente projeto, é o berilo incolor o material base para o estudo de difusão de vanádio, cromo, manganês e ferro usando as técnicas de troca iônica, eletrodifusão e implante iônico. O interesse central está em observar qual ou quais desses elementos se difunde mais profundamente e, em cada caso, é claro, determinar o coeficiente de difusão. O processo de difusão estudado em outros cristais, como os de haletos alcalinos ou alguns semicondutores, tem sido demonstrado ser muito lento, com a penetração relativamente pequena. No caso do berilo incolor, o interesse está em *investigar a difusão como uma técnica de criação de centros de cor*.

Serão usados sais de vanádio, cromo, manganês e ferro, tanto para os experimentos de difusão como para a os de troca iônica. A escolha dos tipos de sais depende, principalmente, de seus pontos de fusão, pois especialmente as trocas iônicas serão efetuadas num banho de sal.

Nossa experiência de troca iônica, usada para se obter vidro com gradiente de índice de refração, tem mostrado que os nitratos são os mais convenientes, embora os cloretos também sejam interessantes, especialmente misturados com cloretos de alcalino terrosos, cuja presença abaixa a temperatura de fusão.

Para a realização do trabalho, várias placas serão preparadas, todas elas polidas numa das faces, a fim de, por meio de medidas de:

- 1) Análise de impurezas;

- 2) índice de refração;
- 3) absorção ótica;
- 4) EPR;
- 5) curva de emissão TL;
- 6) curva da condutividade em função da temperatura;

verificar, para cada técnica de difusão a ser usada, a modificação das propriedades físicas causada pela penetração dos íons difusores na goshenita. A espectrometria de massa ICP, de alta precisão, será usada para medir a penetração micrométrica, e daí calcular o coeficiente de difusão. A concentração em função da profundidade de penetração dos íons difundidos decorre da obtenção desse parâmetro

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS (Termoluminescência, Absorção Ótica, EPR e ICP-MS) E MATERIAIS (Cristal de berilo)

A introdução de impurezas num cristal afeta várias propriedades deste, que podem ser estudados usando algumas técnicas experimentais. No presente trabalho, as técnicas de termoluminescência (TL), absorção ótica (AO) e ressonância eletrônica paramagnética (EPR) foram empregadas com o propósito de detectar os íons difundidos de V, Cr, Mn, e Fe no cristal de berilo. Em seguida será feita uma descrição geral destas técnicas.

2.1 TERMOLUMINESCÊNCIA

A emissão de luz durante o aquecimento de uma amostra sólida previamente irradiada com algum tipo de radiação ionizante é chamada de termoluminescência (TL) e é um dos fenômenos amplamente usados e investigados. A termoluminescência, geralmente é observada em cristais, embora o fenômeno também aconteça em materiais com estrutura amorfa como vidros. Alguns pesquisadores têm reportado TL em materiais biológicos, tais como dentes e ossos. Os modelos físicos que explicam

a ocorrência de picos TL estão baseados na teoria de bandas de energia e nas imperfeições (impurezas ou defeitos) na rede cristalina que criam níveis de energia na banda proibida e que podem ser populados por elétrons e buracos. Pode-se dizer que TL é o estudo de imperfeições da rede cristalina.

A cor de um cristal iônico natural ou artificial, a absorção de energia de microondas (EPR) a emissão de luz termoluminescente e várias outras propriedades são dependentes de defeitos pontuais no cristal (intrínsecos e/ou extrínsecos). Por isso, um cristal ideal, se existisse, não apresentaria nenhuma dessas propriedades.

Um cristal natural como a ametista, a água - marinha, o topázio, o feldspato, encerram na sua rede cristalina, como é de se esperar, uma variedade nada pequena de impurezas. Mais de duas dezenas de estudos feitos no nosso laboratório, sobre esses minerais naturais têm mostrado que para, por exemplo, a termoluminescência, somente algumas impurezas como o ferro, o manganês, o cobalto e o cromo, são atuantes. Os metais alcalinos são por assim dizer catalisadores, isto é, interferem indiretamente. Um outro fato muito importante diz respeito à sensibilidade da termoluminescência. Uma concentração bastante baixa dessas impurezas atuantes pode afetar a TL, por isso, esta se torna uma ferramenta muito sensível para detectar essas impurezas em pequenas quantidades, cujo efeito não é observável, por exemplo, por absorção ótica.

Sabe-se que os defeitos pontuais criam níveis de energia na banda proibida, entre a banda de valência e a banda de condução, que podem ser ocupados por elétrons e buracos, por isso, esses níveis de energia são chamados armadilhas. A linha correspondente à energia de Fermi, E_f , divide a banda proibida ao meio. As armadilhas entre a linha E_f e o fundo de B_c , E_c , são de elétrons, enquanto que, aquelas situadas entre E_f e E_v (topo de B_v), podem ser ocupadas por buracos. Quando o cristal é irradiado, digamos, com raios - gama, elétrons de B_v que receberam energia superior a $E_c - E_v$ sofrem transição para B_c , onde se tornam livres e se movem no cristal até serem capturados em algumas das armadilhas. Os buracos deixados na B_v se comportam de modo análogo, terminando capturados em algumas das armadilhas de buracos. Dependendo da profundidade E da armadilha, no caso de elétrons, sendo a distância em energia ao fundo E_c da B_c , o elétron pode lá permanecer por um tempo muito longo.

Quando o cristal é aquecido, dependendo da temperatura T , o elétron na armadilha-

ha de profundidade E recebe suficiente energia para ser liberado à B_c . Pode, então, ou ser recapturado na armadilha de onde veio ou recombinar-se com o buraco na armadilha chamado centro de recombinação, emitindo a luz TL figura 2.1A.

Ao invés do elétron, o buraco pode ser liberado para B_v e recombinar-se com um elétron na armadilha, que passa a ser o centro de recombinação figura 2.1B.

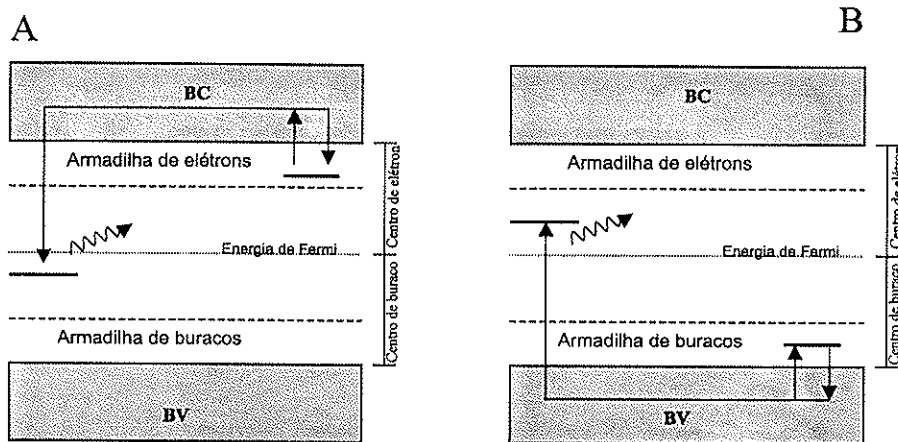


Figura 2.1: Transições de elétrons e buracos nos sólidos durante a emissão TL, A) elétrons e B) buracos.

2.2 ABSORÇÃO ÓTICA

Se sobre um átomo, com seus níveis de energia, se incide uma luz monocromática de frequência ν , o fóton $E = h\nu$ será absorvido se a diferença entre a energia E_e de um estado excitado e a energia E_f do estado fundamental satisfizer a relação:

$$h\nu = E_e - E_f \quad (2.1)$$

Se um átomo ou um íon estiver incorporado num cristal iônico, como uma impureza e, seu estado excitado (um dos vários), tiver energia E_e , ao incidir uma luz branca, um fóton de frequência ν será absorvido se, como no caso de um átomo isolado a relação de tipo (1) for satisfeita. É claro que, um cristal natural contém, na prática, uma quantidade muito grande de impurezas e estas, ao absorverem a luz de frequência ν o fazem de modo que, experimentalmente se observam várias frequências vizinhas

de ν serem, também, absorvidas produzindo uma banda de frequências absorvidas, em torno de ν , com a forma gaussiana ou similar. Pelo fato de fazer parte de um sólido, jamais será obtida uma linha estreita de absorção em torno de ν , como acontece com átomos livres, por exemplo, num gás. A banda de absorção não é exclusiva das impurezas. Centros do tipo F , R etc. associados a vacâncias, também produzem bandas de absorção. Átomos livres e átomos dentro de um cristal apresentam de diferentes bandas estreitas ou alargadas respectivamente. Apresentam também diferença na frequência ν do pico da banda. Isto porque, um íon dentro do cristal está sob ação de íons (primeiros vizinhos) de sinais opostos, chamados ligantes. No caso de cristais de silicatos, as impurezas são, na maioria deles, metais de transição que, dentro do cristal são encontrados na forma de íons mono a trivalentes (tetraivalente menos frequentemente). Os ligantes, em volta desses íons de metais de transição, formam um ambiente tetraédrico (SiO_2), octaédrico etc. O campo de ação desses ligantes é chamado de campo cristalino. As frequências das bandas de absorção, em geral, na região de infravermelho e ultravioleta próximo e, principalmente, na do visível devem ser obtidos calculando os níveis de energia resultante dentro do campo cristalino. No caso de metais de transição, os elétrons d dentro do campo cristalino, dão origem a níveis de energia, responsáveis pelo espectro de absorção ótica experimentalmente observado.

Também se tem espectros devido à transferência de carga. Estes espectros são descritos no esquema do diagrama orbital molecular como a transição do elétron do oxigênio para um íon metálico dentro da molécula. Estas transições são usualmente representações pictóricas como a transferência do elétron de um oxigênio para o íon metálico. Pode-se notar que a redução do metal não acontece aqui e o nome transferência de carga é somente descritivo, isto é, a transição do elétron acontece para um estado excitado do complexo. No esquema de bandas de energia, isto corresponde à transição entre a banda de valência e os níveis d do elétron na banda proibida. Em muitos casos, as bandas de absorção das transições de elétron do oxigênio ligado ao íon metálico acontecem no UV, exceto para o íon Fe^{3+} , na qual a banda tem uma tendência para a região visível com o aumento da concentração e a forte influência do espectro do Fe^{3+} . A figura 2.2 mostra o esquema pictórico para a medida e obtenção de bandas de absorção ótica em sólidos.

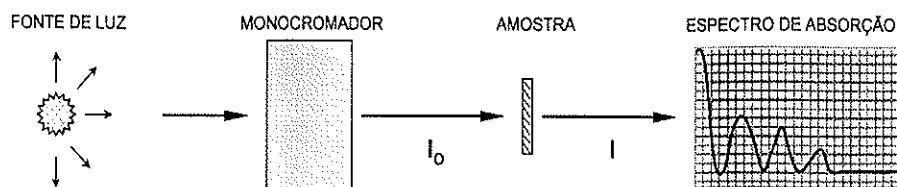


Figura 2.2: Esquema básico pictórico de medida de absorção ótica.

2.3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

O *princípio básico* da EPR pode ser explicado da seguinte forma: quando o spin eletrônico da última camada de um íon dentro de um cristal está sobre a ação de um campo magnético externo a direção do spin inicialmente em direção aleatória, alinha-se conforme a direção do campo magnético, ficando o spin paralelo ao campo ou contrário a este. Estas duas situações são energeticamente diferentes, isto é, temos dois estados para o spin. A diferença de energia entre estes dois estados do spin devido ao campo magnético externo é conhecida como efeito *Zeeman* e depende do campo magnético externo H , e do momento magnético do elétron $g\beta M$.

$$E_z = g\beta H M \quad (2.2)$$

Onde g é o fator espectroscópico ou fator eletrônico para o elétron livre, β o magnéton de Bohr e M o número quântico magnético $M = \frac{1}{2}$ e $M = -\frac{1}{2}$ para o caso quando $S = \frac{1}{2}$. A ressonância acontece quando a direção do spin muda de um estado para outro, devido à absorção da energia de uma onda eletromagnética igual à diferença dos dois estados de energia do spin.

$$g\beta H_o = h\nu \quad (2.3)$$

A transferência de energia da microonda para o sistema de spin só é possível se a população de spin no estado $\frac{1}{2}$ é menor que a população no estado $-\frac{1}{2}$; esta diferença de ocupação entre os dois estados do spin é mantida, geralmente, pela interação elétron-fônon, que é dependente da temperatura.

O spin, excitado do estado $-\frac{1}{2}$ para o estado $\frac{1}{2}$ pela absorção da onda eletromagnética, volta novamente ao estado $-\frac{1}{2}$ devido à vibração dos átomos da rede cristalina (fônons) num tempo T_1 , chamado de tempo de relaxação spin-rede ou, também, devido à interação entre spins num tempo T_2 chamado de tempo de relaxação spin-spin.

Em princípio, técnicas de EPR podem ser aplicadas para a investigação de sistemas atômicos ou moleculares, nos quais elétrons desemparelhados acontecem. Na prática EPR, tem sido aplicado em muitos campos.

Algumas das principais aplicações são os estudos de íons paramagnéticos em cristais, elétrons desemparelhados em semicondutores, radicais livres orgânicos, centros de cor e centros produzidos pela radiação, materiais ferro e antiferromagnético etc.

2.4 ICP-MS

2.4.1 Introdução

Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy ou ICP-MS, foi desenvolvido aproximadamente cerca de vinte anos atrás (1980), com dois principais propósitos: o primeiro, de ter um processo fácil de introdução da amostra (sólida ou líquida) e o segundo, permitir uma análise rápida usando, para isto, a tecnologia ICP e os limites de detecção baixos e precisos do espectrômetro de massa. Nos dias atuais, o ICP-MS tornou-se uma técnica poderosa para análise de elementos traço devido à sua alta sensibilidade, além de ter a capacidade de analisar uma gama extensa de elementos em uma variedade de matrizes de amostras. Como muitos elementos podem ser medidos simultaneamente, as análises são muito rápidas. Esta técnica tem sido aplicada em uma variedade ampla de campos incluindo: Ciências ambientais, Geologia, Hidrologia, Metalúrgia, Biologia, Medicina etc.

2.4.2 Descrição do instrumento e teoria

A tecnologia ICP foi construída sobre os mesmos princípios usados na espectroscopia de emissão atômica. As amostras são decompostas em seus elementos de composição, a temperatura alta do plasma de argônio, e analisadas basicamente segundo

as relações carga e massa. Durante a análise de uma amostra no ICP-MS acontecem 4 etapas principais: (1) introdução da amostra e geração do aerossol, (2) ionização pelo plasma de argônio, (3) discriminação da massa e (4) detecção dos íons. O esquema da figura 2.3 ilustra a seqüência dos processos, assim como, os principais componentes do ICP-MS.

2.4.3 Introdução da amostra

Diferentemente do espectrômetro de emissão atômica, o ICP-MS pode fazer análise de amostras sólidas e líquidas. No caso das amostras sólidas, estas são introduzidas no ICP por meio do sistema *Laser Ablation System (LAS)*.

O principal componente do LAS é um laser de Nd:YAG, de frequência quadruplicada para 266 nm. O laser pulsado incidindo na amostra sólida produz vaporização e separação de pequenas partículas que, são arrastadas pelo gás de argônio que flui pela câmara, e conduzidas até o ICP.

2.4.4 Plasma de argônio e ionização da amostra

O aerossol proveniente do LAS movimenta-se para dentro do corpo da tocha e é misturado com gás adicional de argônio.

Um rolo de 3 voltas feito de tubo de cobre é embrulhado na parte final da tocha. Através do tubo circula água para refrigeração da tocha e, ao mesmo tempo, o rolo é conectado a um gerador de radiofrequência, RF. Estas oscilações RF criam campos magnéticos dentro do gás de argônio que flui pela tocha. Elétrons livres dentro da tocha, sujeitos a intensas oscilações devido ao campo magnético da RF, colidem com os átomos de argônio criando um aquecimento de tipo ôhmico, que é responsável pela geração de plasma (aproximadamente de 8000 até 10000°K). Este plasma causa atomização e ionização das partículas pulverizadas da amostra pelo LAS. Além de serem ionizados, os átomos da amostra são excitados no plasma, um fenômeno que é usado na espectroscopia de emissão atômica. O aerossol movimenta-se até o final do corpo de tocha.

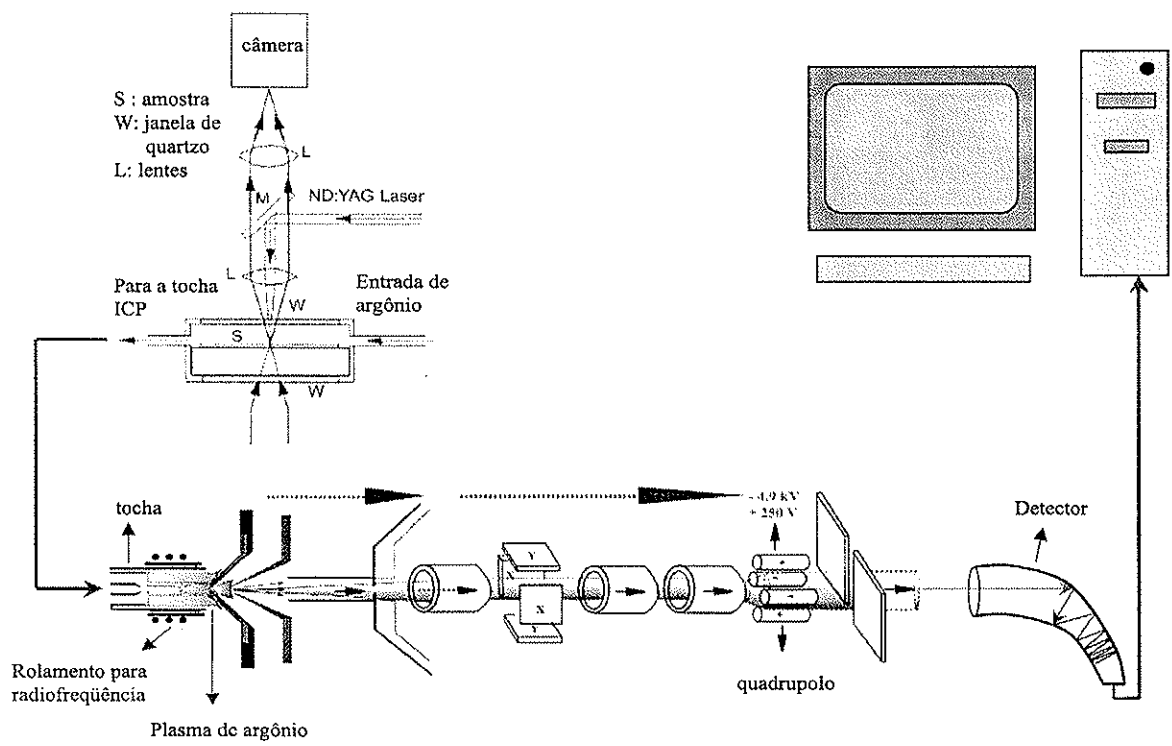


Figura 2.3: Diagrama esquemático do ICP-MS.

2.4.5 Interface ICP-MS

Devido a atomização /ionização que acontece à pressão atmosférica, à *interface* entre o ICP e o MS tem uma função crucial e importante (devido a que o MS encontra-se em alto vácuo). Os íons fluem por um orifício pequeno, aproximadamente 1 milímetro de diâmetro. Aqui, formam-se jatos supersônicos e os íons passam para o sistema MS com velocidades altas (3 vezes a velocidade do som). O espectrômetro de massa inteiro deve ser mantido sob vácuo de forma que os íons fiquem livres para se movimentarem sem colisões com moléculas de ar. Posto que o ICP é mantido à pressão atmosférica, um sistema de bombeamento é necessário para manter o vácuo continuamente no espectrômetro de massa MS. Para diminuir a pressão eficazmente são usadas várias bombas de vácuo. Isto permite diminuir a pressão gradualmente de 10^{-6} até 10^{-8} Torr antes que o fluxo de íons alcance o quadrupolo.

2.4.6 Espectrômetro de massa (MS)

Numa primeira fase, os íons são retirados do plasma por um sistema de extração bombeado. Uma corrente de íons é formada e esta é focalizada na direção do analisador de massa no MS. Comercialmente existem vários tipos diferentes de analisadores de massa, que podem ser empregados para separar isótopos, baseados na relação massa e carga. O mais usado nos sistemas ICP-MS é o quadrupolo de filtragem da massa, que é composto de quatro varas de metal paralelas. Duas varas opostas têm um potencial aplicado de $+(U + V\cos(\omega t))$ e as outras duas varas tem um potencial de $-(U + V\cos(\omega t))$ onde U é uma voltagem DC e $V\cos(\omega t)$ é uma voltagem AC. Assim, a corrente de íons previamente focalizados entra no caminho entre as varas. Quando as voltagens DC e AC apresentarem certos valores, somente um íon é habilitado para continuar no caminho entre as varas e os outros são forçados para fora deste caminho. Este íon terá uma relação de m/z específica. Muitas combinações de voltagens são escolhidas, o qual permite detectar um arranjo de íons de diferentes relações m/z .

Na figura 2.4, tem-se o esquema deste processo. Três fragmentos de massa entram na câmara de vácuo do quadrupolo. A voltagem das varas é tal que só o fragmento de massa cor vermelha atravessa completamente o espaço entre as varas do quadrupolo até chegar no detector. Os fragmentos verdes e azuis são instáveis para esta combi-

nação de voltagem e, suas trajetórias os conduzem para as varas, de forma que eles nunca alcancem o detector.

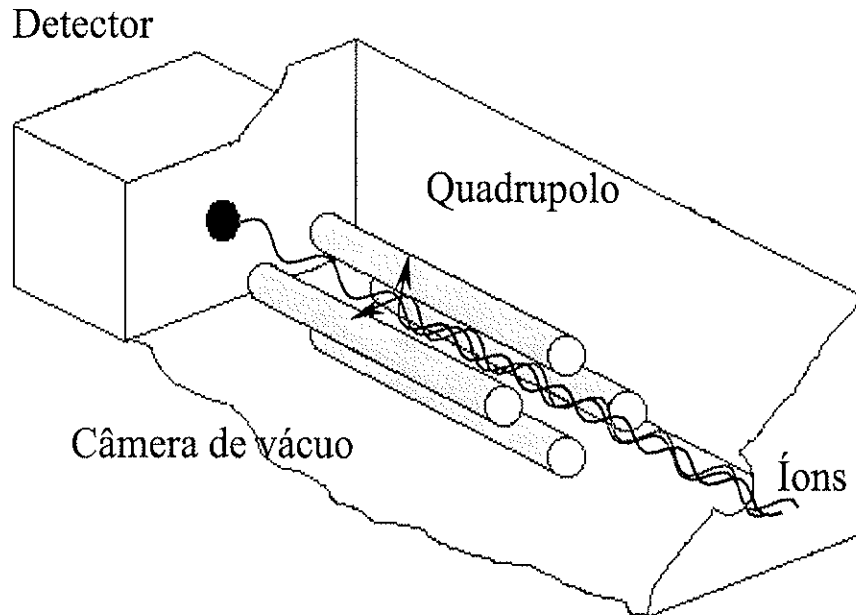


Figura 2.4: Esquema do processo de seleção dos íons pelo quadrupolo.

2.4.7 Detector

O tipo mais comum de detector de íon encontrado em um sistema de ICP-MS é o multiplicador de elétron tipo channeltron. Este cone, tem uma alta voltagem aplicada que é oposto a carga dos íons (voltagem negativa) a serem detectados. Os íons que deixam o quadrupolo são atraídos para a superfície interna do cone. Quando eles golpeiam a superfície, elétrons secundários adicionais são emitidos, e se movimentam para longe do tubo até colidirem e emitirem novos elétrons secundários adicionais e, assim por diante, resultando aproximadamente um valor de 10^8 elétrons no fim do tubo depois que um íon colidir com a superfície à entrada do cone.

2.5 CRISTAL DE BERILO

Como já foi mencionado, berilo incolor é o material chave do presente trabalho. O berilo de fórmula química ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) é um silicato de dois metais. A figura 2.5 mostra a estrutura cristalina do berilo, que consiste de anéis formados por átomos de silício, cada um dos quais é rodeado de 4 átomos de oxigênio num arranjo tetraédrico.

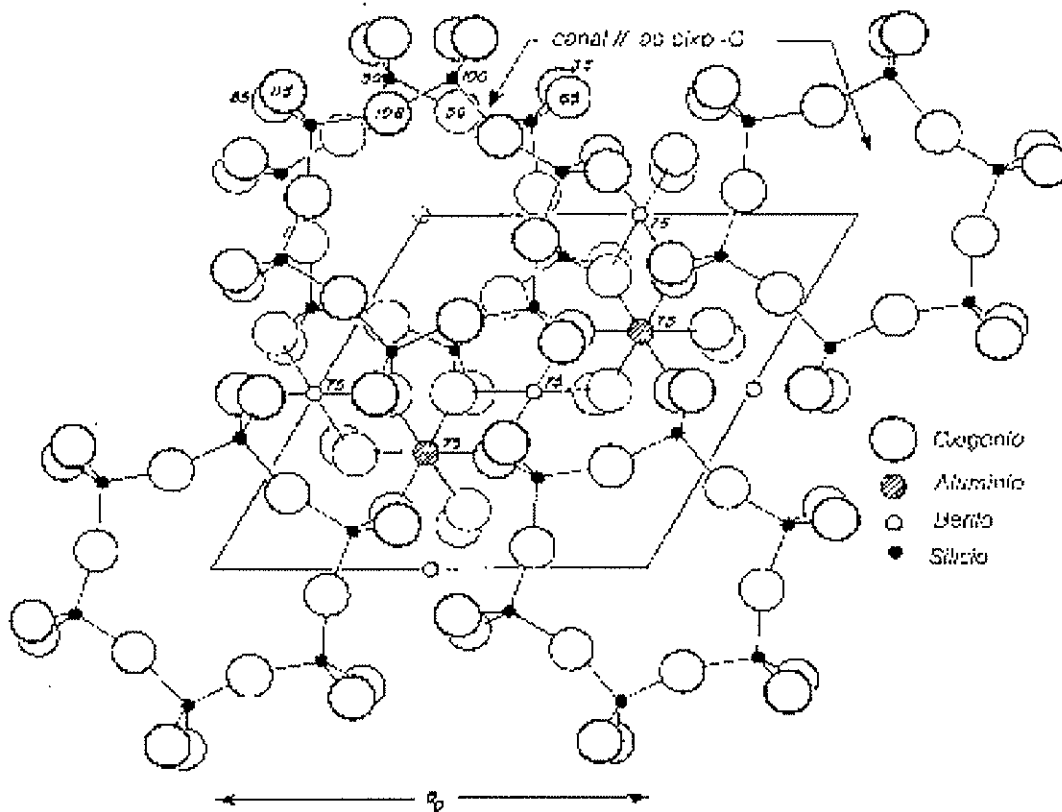


Figura 2.5: Estrutura cristalina do Berilo (Plano Basal)

Observando de um ponto perpendicular ao eixo C_6 , figura 2.6, observa-se que os anéis estão colocados um acima do outro formando colunas ou canais e, estes canais ou colunas, estão unidos uns aos outros por átomos ligantes de berilo e alumínio alternadamente. E este arranjo estende-se através do cristal todo.

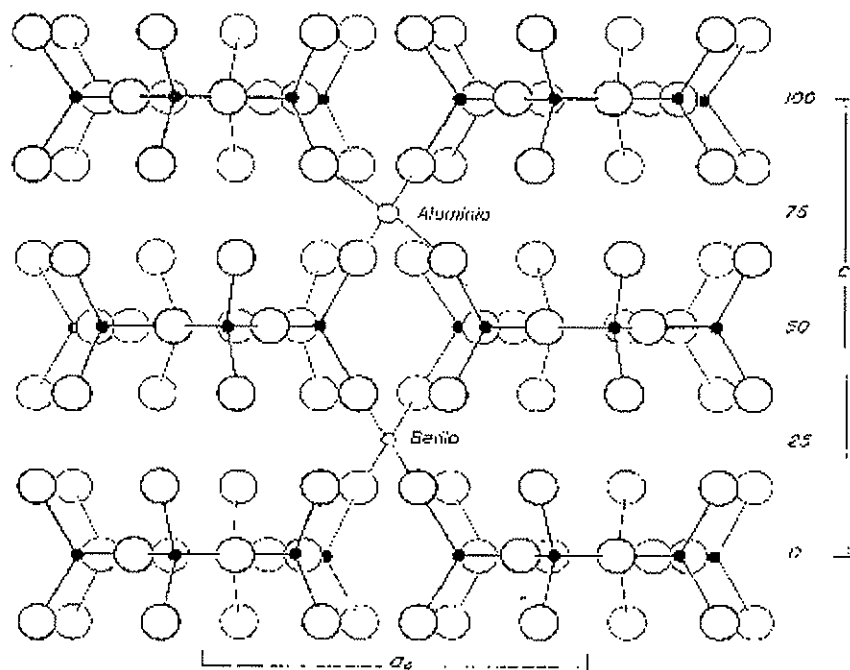
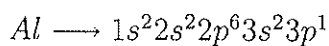
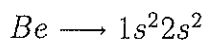
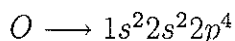
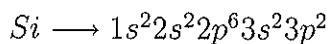


Figura 2.6: Estrutura cristalina do berilo perpendicular ao eixo C_6

Para mostrar como cada um dos átomos Si, Al e Be estão ligados aos oxigênios, será necessário primeiro saber as suas configurações eletrônicas.



Uma ligação química é uma união entre átomos que acontece devido à doação, compartilhamento etc. de elétrons, com a finalidade de atingir uma estrutura estável na sua última camada. Voltando ao nosso caso, o átomo de silício na sua última camada possui 4 elétrons. Mas, para atingir a estabilidade, ele precisa de mais 4 elétrons

na última camada, por isso liga-se a quatro átomos de oxigênio compartilhando seus 4 elétrons, já que cada átomo de oxigênio, para atingir a sua estabilidade, precisa também de 2 elétrons formando-se dessa maneira um enlace covalente entre o silício e os 4 oxigênios, onde o silício fica rodeado de 4 oxigênios num ambiente tetraédrico SiO_4^{4-} figura 2.7.

No caso dos átomos de Be e Al na figura 2.7 observa-se que, tanto o primeiro átomo como o segundo precisam receber 6 e 5 elétrons, respectivamente, para atingir a estrutura estável em suas últimas camadas. Só que, neste caso, fica difícil, devido à grande quantidade de elétrons que ambos precisam e à falta de átomos doadores diferentes, de modo que um doa os elétrons de sua última camada para os átomos de oxigênio. No caso do Be, ele doa os 2 elétrons de sua última camada que são compartilhados por 4 átomos de oxigênios. Estes 4 átomos de oxigênio formam um ambiente tetraédrico distorcido ao redor do Be devido à ligação. De igual maneira o átomo de Al doa seus 3 elétrons que são compartilhados por 6 oxigênios. Os 6 átomos de oxigênio localizados ao redor do Al formam um ambiente octaédrico como no caso do Be também distorcido. A abundância e a uniformidade das ligações SiO_4^{4-} contribuem para a dureza da estrutura do berilo, e esta sub-estrutura de tetraedro *silício-oxigênio* é muito comum nos chamados minerais de silicatos, que são abundantes na crosta terrestre, especialmente no Brasil.

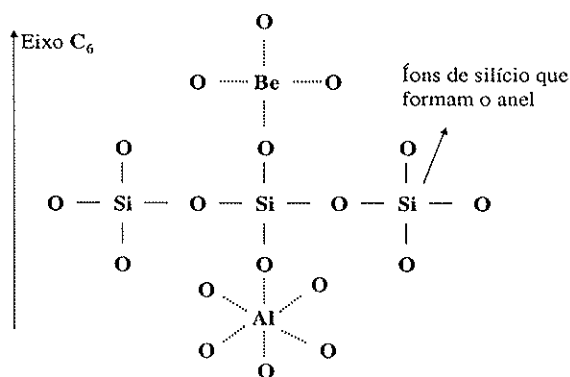


Figura 2.7: Ligação dos átomos de silício, berílio e alumínio no cristal de berilo

A presença de moléculas de água dentro do cristal de berilo tem sido observada por pesquisadores e, estudos bastante detalhados a respeito foram feitas por Wickersheim e Buchanan et al. (1959), que demonstraram a presença de dois tipos de moléculas de água denominados *Tipo I* e *Tipo II*, devido às suas posições no canal do cristal.

A água *Tipo I* é aquela cuja simetria molecular do $H - H$ esta alinhada paralelamente à direção do eixo C_6 enquanto que no *Tipo II*, o eixo principal de simetria ($O - H_2$) da molécula é paralelo ao eixo C_6 .

A água de *Tipo I* está sempre sozinha no canal, enquanto que a água de *Tipo II* está sempre associada a um íon alcalino perto da molécula, como é mostrado na figura 2.8.

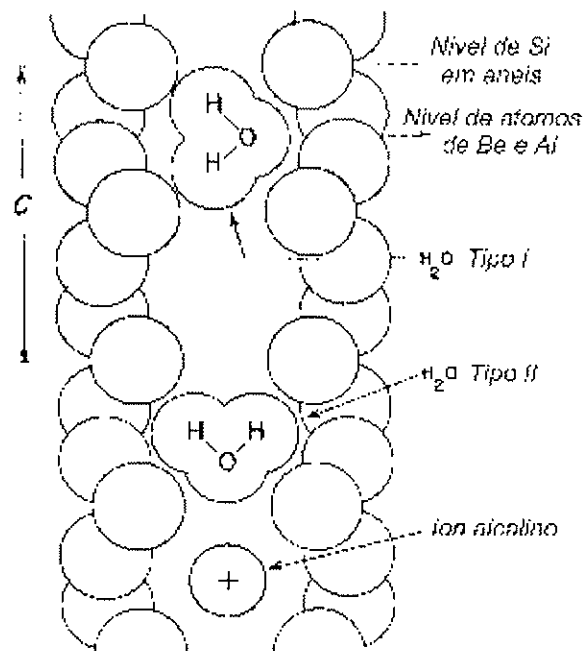


Figura 2.8: Posições da molécula de água dentro do canal na estrutura cristalina do berilo

Na natureza, o berilo encontra-se com diferentes cores (verde, amarelo, azul, rosa e incolor). As análises químicas de cada uma destas diferentes variedades de berilo têm mostrado que, para cada uma delas existem impurezas predominantes. As medidas EPR e absorção ótica também têm evidenciado a existência destas impurezas predominantes, assim como a sua localização ou posição dentro da rede cristalina.

- Esmeralda: Normalmente de cor verde (figura 2.9). Tem-se encontrado de diversas tonalidades que vão de um verde escuro ao verde claro. No caso de esmeraldas com a cor verde escuro, as análises têm mostrado uma forte presença do íon Cr^{3+} , e nas esmeraldas com a cor verde claro, a impureza predominante encontrada foi o íon V^{3+} . Em ambos os casos foi verificado que estas impurezas (Cr^{3+} e V^{3+}) encontram-se substituindo o íon Al^{3+} . Medidas EPR nas amostras de berilo verde escuro apresentam o sinal de Cr com os valores de $g_{\parallel} = 1,974$ e $g_{\perp} = 3,946$ (figura 2.10A) e, medidas de absorção ótica mostraram duas bandas, uma em $430nm$ e uma segunda em $640nm$ (figura 2.10B). As duas bandas estão em concordância com os resultados teóricos dos diagramas de Tanabe Sugano (campo cristalino) para Cr^{3+} num ambiente octaédrico, figura 2.11. De igual maneira, no V^{3+} , as duas bandas encontradas estão em concordância com os diagramas de Tanabe Sugano para o V^{3+} num ambiente octaédrico, figura 2.12.

- Água Marinha e Heliodoro: de cor azul para o primeiro cristal, figura 2.14, e cor amarelo no segundo cristal, figura 2.13. Em ambos os cristais, a impureza predominante encontrada é o Fe. Segundo medidas EPR e absorção ótica, no caso do cristal amarelo a cor seria devido ao íon Fe^{3+} que se encontraria substituindo o íon Al^{3+} . No caso do cristal azul, tem-se tecido várias hipóteses sobre a origem da cor, tomando em consideração um intercâmbio de valência entre um íon Fe^{3+} e um íon Fe^{2+} , sendo um deles encontrado na posição do Al^{3+} e o outro numa posição intersticial.

Medidas EPR mostraram que o íon Fe^{3+} apresenta um sinal com valores de $g_{\parallel} = 2,000$ e $g_{\perp} = 2,001$, figura 2.15. O sinal foi encontrado tanto no heliodoro como na água marinha. Medidas de absorção ótica, figura 2.16, têm mostrado bandas em $820nm$, encontradas nas duas amostras (heliodoro e água marinha), e interpretadas como sendo devido ao íon Fe^{2+} localizado no canal do cristal. No heliodoro além da banda de $820nm$, uma segunda banda, na região perto do ultravioleta foi detectada e esta foi denominada como UVCT *Ultra Violet Charge Transfer*. Como seu nome indica a banda é devido a transferência de carga do oxigênio ligante para o íon Fe^{3+} no ambiente octaédrico. Já na água marinha, além da banda de $820nm$, uma banda na região entre 700 e $750nm$ foi detectada e foi denominada como IVCT *Intervalence charge transfer* e, como foi mencionado anteriormente, seria devido a uma transferência de carga entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

- Morganita : de cor rosa, figura 2.17, na qual a impureza principal predominante encontrada tem sido o Mn. Medidas EPR nestas amostras têm mostrado a presença das seis linhas características de interação hiperfina devido ao íon Mn^{2+} , que se encontra substituindo o íon Al^{3+} com valores de $g_{\parallel} = 1,997$ e $g_{\perp} = 2,000$, figura 2.18A. Medidas de absorção ótica, figura 2.18B, têm mostrado só uma banda débil na região entre 490 e 570nm referente ao íon Mn^{3+} , substituído também o Al^{3+} . Esta banda também está em concordância com o obtido teoricamente nos digramas de Tanabe - Sugano para o íon Mn^{3+} num ambiente octaédrico, figura 2.19. Alguns pesquisadores têm atribuído a cor rosa do cristal ao íon Mn^{2+} , porém nos anos recentes a cor rosa têm sido atribuída ao íon Mn^{3+} . No entanto, ainda continua a dúvida sobre qual deles é o responsável pela cor, mas, com certeza ela é devido ao Mn.

- Cristais de berilo incolor chamados de goshenita

A maioria dos cristais é opticamente anisotrópica e sua permissividade relativa e seu índice de refração dependem da direção do vetor campo elétrico \vec{E} da onda luminosa.

Nestes cristais opticamente anisotrópicos observa-se o fenômeno da dupla refração ou birrefringência, que consiste em que o raio de luz que incide sobre a superfície se desdobra em dois raios refratados.

No berilo, devido à sua estrutura cristalina hexagonal, há um eixo principal de simetria C_6 , que coincide com seu eixo óptico e todo raio de luz que passar ao longo deste eixo óptico é refratado normalmente, enquanto que o raio de luz que atravessa em uma outra direção distinta deste eixo óptico sofre uma refração dupla.

Uma propriedade importante para o presente trabalho é o ponto de fusão do cristal de berilo, já que esse dado ditaria o limite crítico máximo de temperatura na experiência de difusão.

Alguns pesquisadores, por exemplo, Burn encontraram valores entre 1410° e 1430°C para o ponto de fusão, enquanto que Miller e Mercer (1965) consideram valores entre 1300° e 1475°C.

Outra propriedade importante é o índice de refração. Em geral, para todas as variedades foi encontrado que:

- raio ordinário (ao longo do eixo C) = 1,568-1,602
- raio extraordinário (perpendicular ao eixo C) = 1,564- 1,595



Figura 2.9: Cristal do berilo de cor verde (esmeralda).

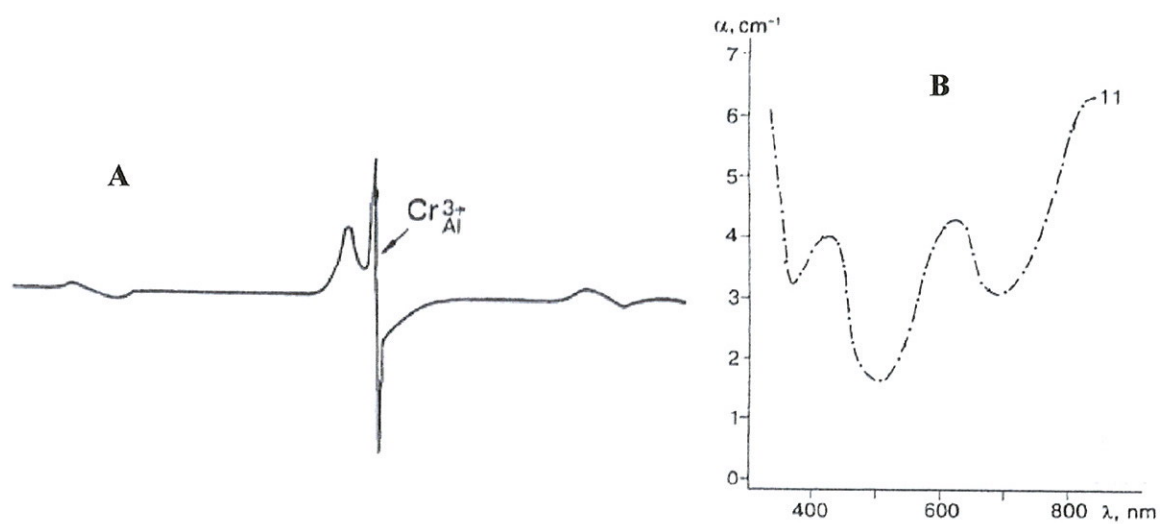


Figura 2.10: A) Sinal EPR do Cr^{5+} e B) Bandas de absorção ótica do Cr^{3+} na esmeralda [33].

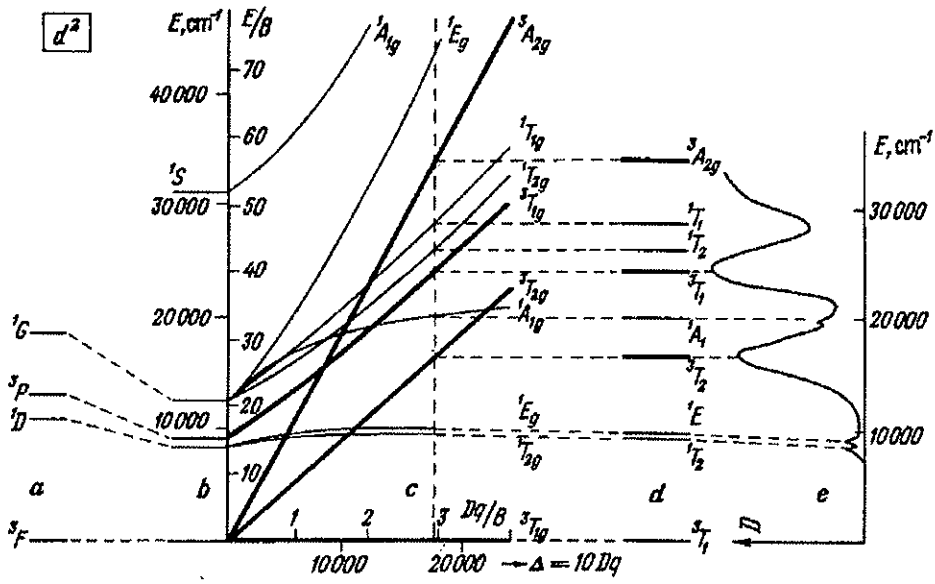


Figura 2.11: Diagramas de Tanabe Sugano para o Cr^{3+} num ambiente octaédrico [21].

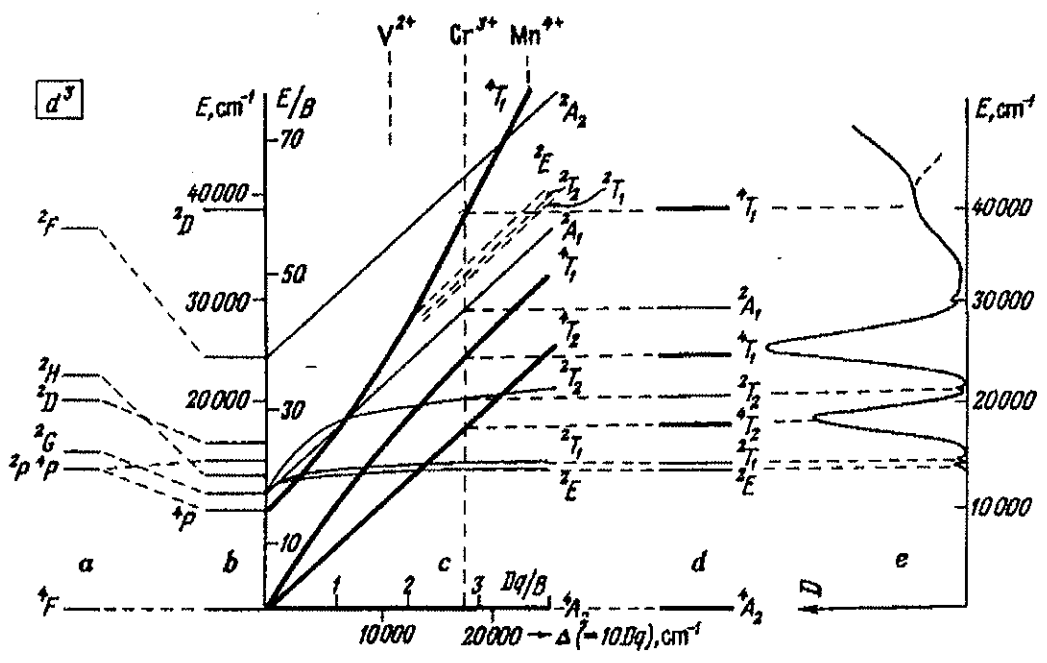


Figura 2.12: Diagramas de Tanabe Sugano para o V^{3+} num ambiente octaédrico [21].

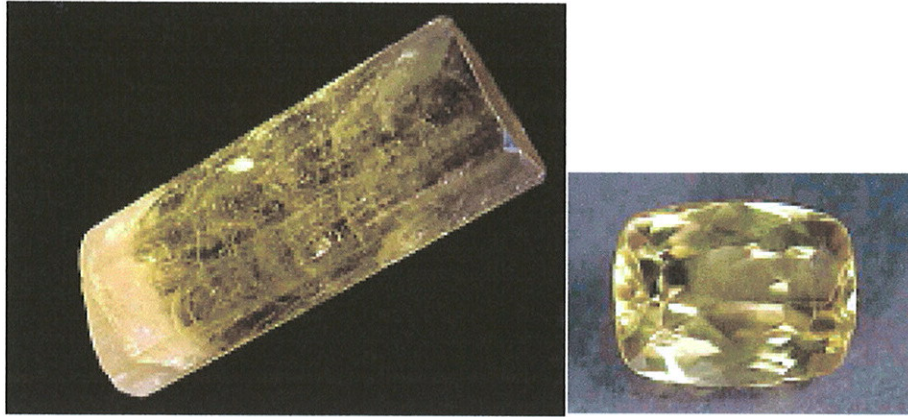


Figura 2.13: *Cristal do berilo de cor amarelo (heliodoro).*

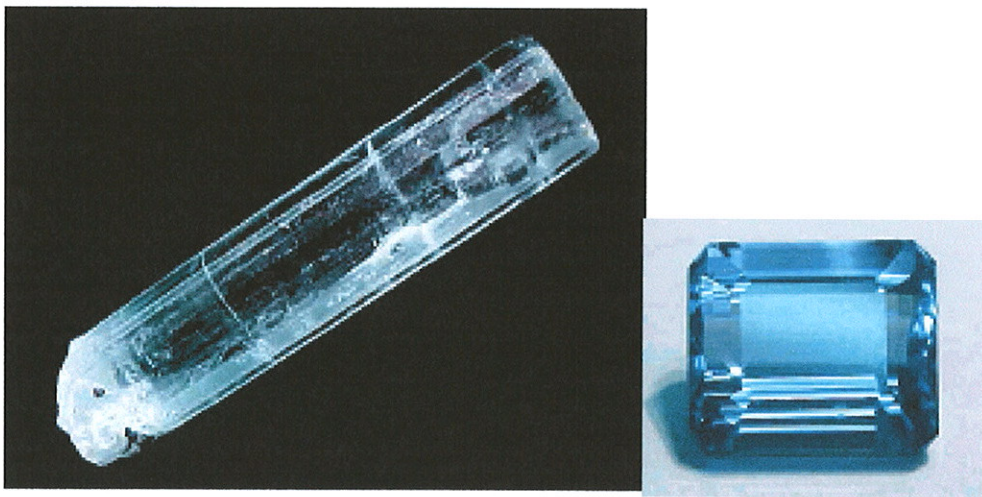


Figura 2.14: *Cristal do berilo de cor azul (água marinha).*

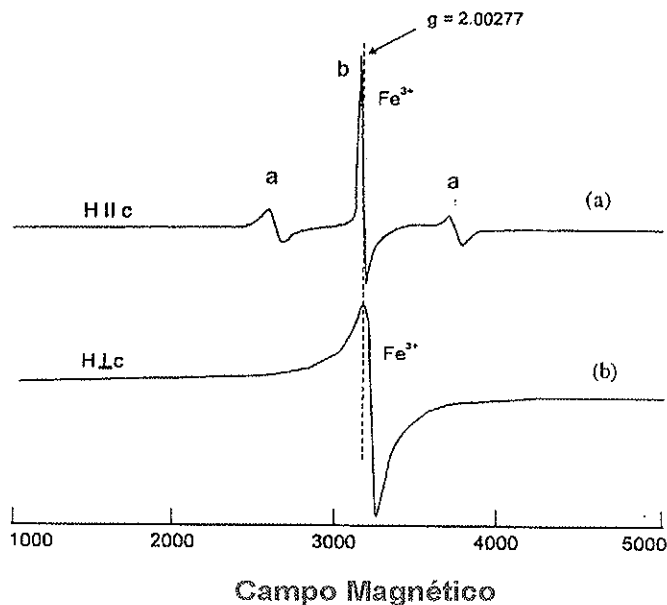


Figura 2.15: Sinal EPR do Fe³⁺ no berilo amarelo [25].

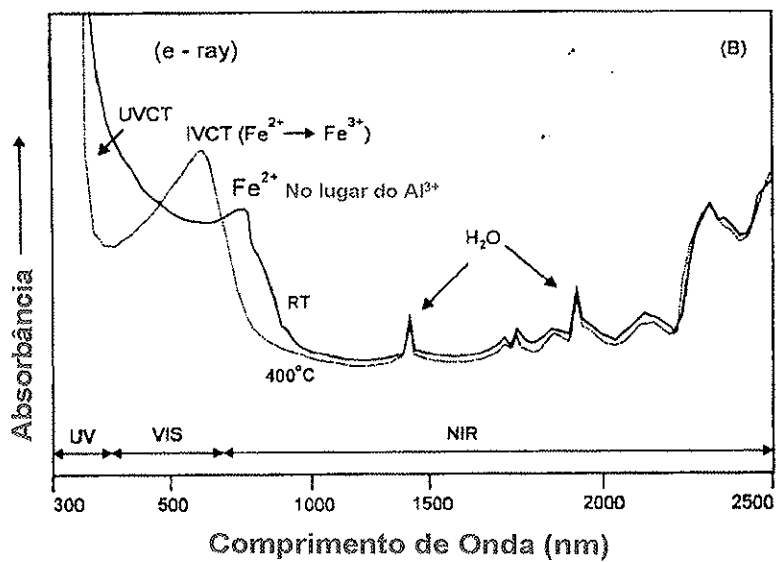


Figura 2.16: Bandas de absorção ótica no berilo azul [25].



Figura 2.17: Cristal do berilo de cor rosa (morganita).

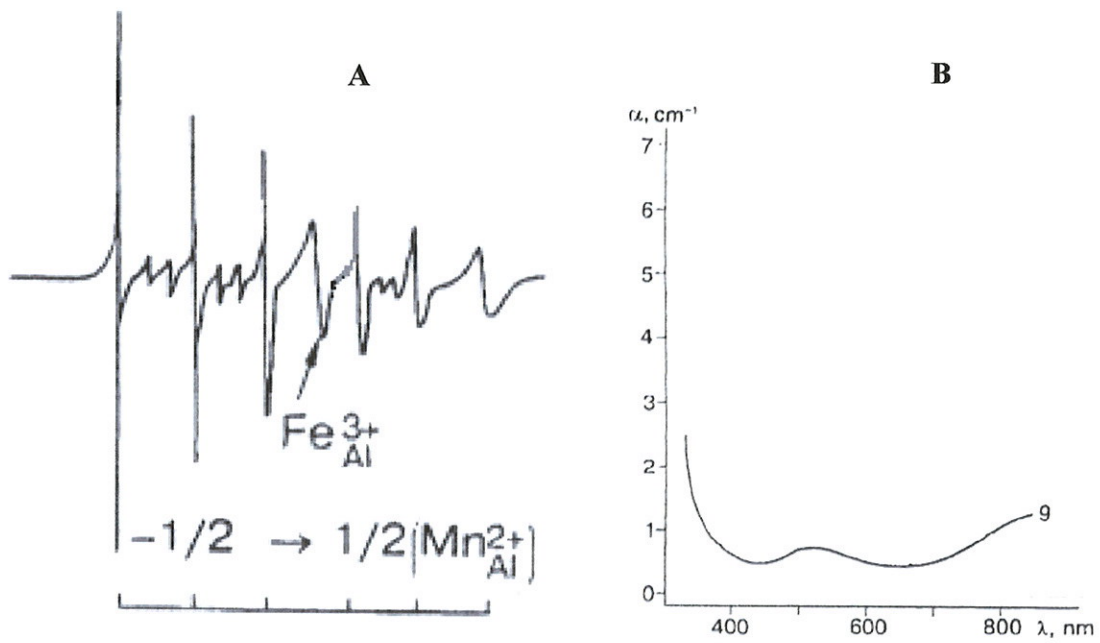


Figura 2.18: A) Sinal EPR do Mn^{2+} e B) Banda de absorção ótica do Mn^{3+} no cristal do berilo de cor rosa [33].

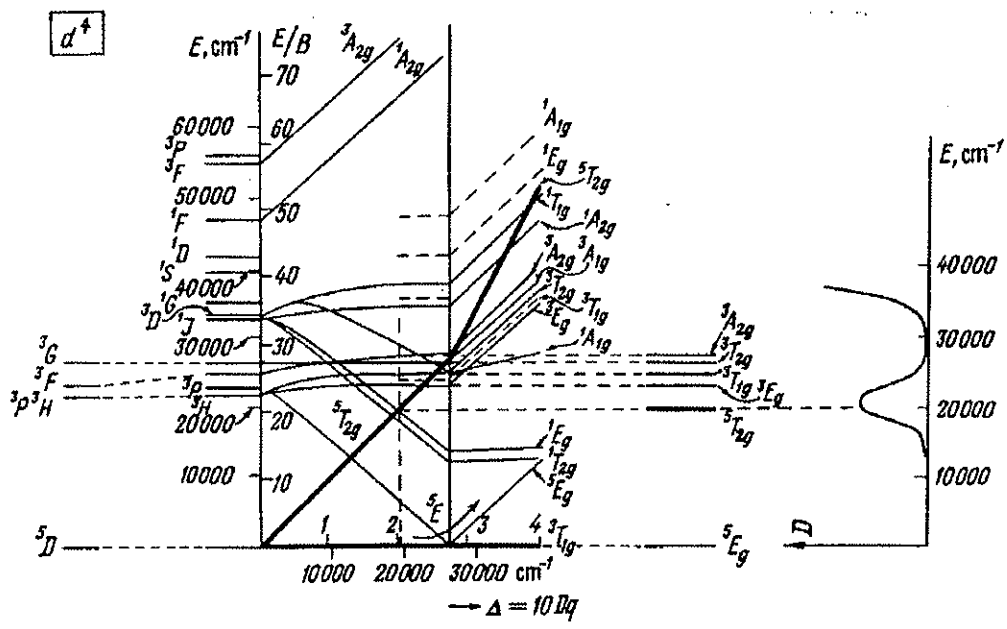


Figura 2.19: Diagramas de Tanabe Sugano para o Mn^{3+} num ambiente octaédrico [21].

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material usado no presente trabalho é o cristal de berilo incolor chamado também de goshenita, que nos foi cedido, gentilmente, pelo Museu do Instituto de Geociências da USP. A origem da amostra é do Município de Salinas, Estado de Minas Gerais. A orientação cristalina, isto é, a determinação do eixo óptico C do cristal foi feita usando o microscópio polarizador. Para o caso do berilo, este método tem a mesma precisão que o método de *raios-x* segundo *Wood and Nassau (1967)*. O erro na determinação do eixo C foi estimado aproximadamente em 3 a 4°. Após a determinação da orientação do eixo C , as amostras foram cortadas em lâminas com um equipamento de corte de precisão da *ISOMET*, que utiliza serras circulares diamantadas. O equipamento permite obter lâminas finas da amostra de cerca de 0,3mm de espessura. O polimento mecânico foi feito, primeiramente, utilizando lixas abrasivas para reparar as imperfeições devido ao corte e, por último, para dar à amostra o polimento óptico final utilizando pó de alumina de 0,1 e 0,05 μm . Com os procedimentos mencionados foram obtidas amostras com as dimensões típicas de 8x6x1 mm^3 . As amostras com a superfície paralela ao eixo- C foram denominadas PAE e as amostras com a superfície perpendicular ao eixo- C , PEE.

Com a finalidade de determinar o conteúdo de impurezas na amostra, foi feita a análise usando a técnica de *fluorescência de raios-x* no Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Geotectônica da USP. Os resultados da análise são mostrados na tabela 1 para elementos traço e, na tabela 2 para moléculas¹.

Tabela 1 Elementos traço

Elementos	Valor em ppm
Ba	38
Ce	273
Co	8
Cr	30
Cu	28
Ga	63
La	742
Nb	17
Nd	33
Ni	40
Pb	59
Rb	181
S	10
Sc	44
Sr	15
Th	57
U	6
V	27
Y	4
Zn	23
Zr	24

Tabela 2 Moléculas

Moléculas	Valor em %
SiO ₂	64,16
Al ₂ O ₃	19,59
MnO	0,0002
MgO	0,003
CaO	0,05
Na ₂ O	0,004
K ₂ O	0,17
TiO ₂	0,027
P ₂ O ₅	0,022
Fe ₂ O ₃	0,05

¹Nota: A porcentagem que falta para 100 na tabela 2, é aproximadamente a de BeO

3.2 MEDIDAS DE TL, EPR E ABSORÇÃO ÓPTICA DA AMOSTRA NATURAL

Foram realizadas medidas de TL e EPR em amostras *policristalinas* e, medidas de absorção óptica e EPR para amostras *monocristalinas* (PAE e PEE). Ambas as amostras foram irradiadas com diferentes doses de radiação gamma, a fim de caracterizar a amostra natural e depois comparar com as amostras difundidas.

3.2.1 Medidas TL

As medidas de TL foram feitas no aparelho *DAYBREAK* com a taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{s}$. A curva TL para amostra irradiada com dose de 10 Gy apresenta 3 picos TL às temperaturas de 150, 260 e 320°C , figura 3.1. Para altas doses, figura 3.2, o pico de 150°C experimenta um aumento na sua intensidade, sobrepondo-se aos outros dois picos. O gráfico da intensidade do pico de 150°C vs. dose de radiação da figura 3.3 mostra: comportamento linear até 40 Gy, supralinear aproximadamente até 1000 Gy e depois um comportamento sublinear e saturação para altas doses.

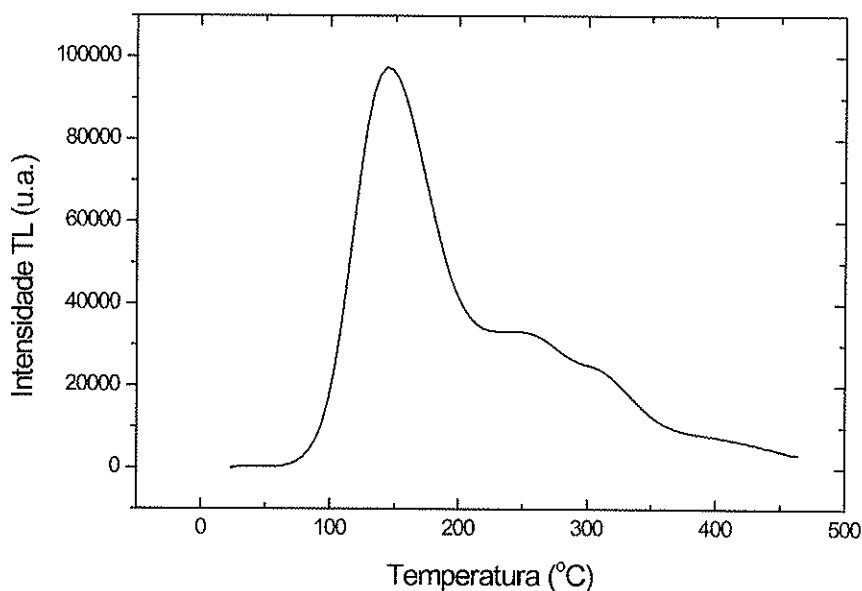


Figura 3.1: Típica curva TL do berilo (*goshenita*) com 10 Gy de radiação - γ

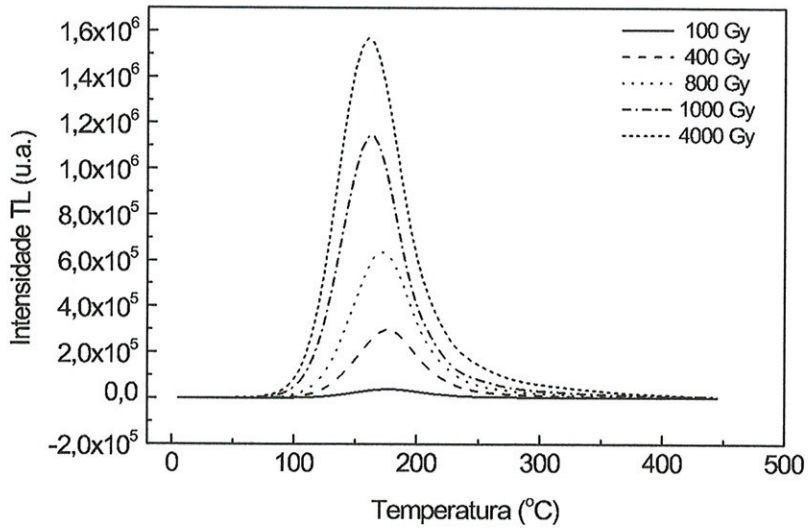


Figura 3.2: Medidas TL com amostras irradiadas com diferentes doses de radiação γ

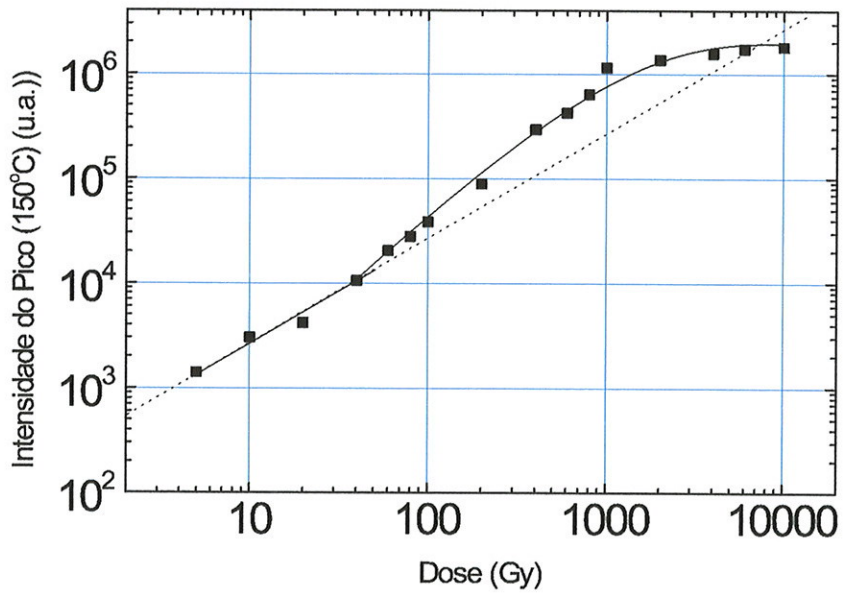


Figura 3.3: Curva da intensidade do pico TL de 150°C vs. dose de radiação

3.2.2 Medidas EPR

As medidas de EPR foram realizadas no aparelho da *BRUKER EMX* (banda de *microondas X*, campo magnético com modulação de frequência de 100 KHz e modulação de amplitude de 5G) a temperatura ambiente. Medidas EPR das amostras *polícristalinas* foram feitas em duas regiões, uma primeira região compreendida entre 1200 e 2100 G e a outra entre 2500 e 4400 G. Na primeira região não foi encontrado nenhum sinal novo para as respectivas doses de radiação, figura 3.4.

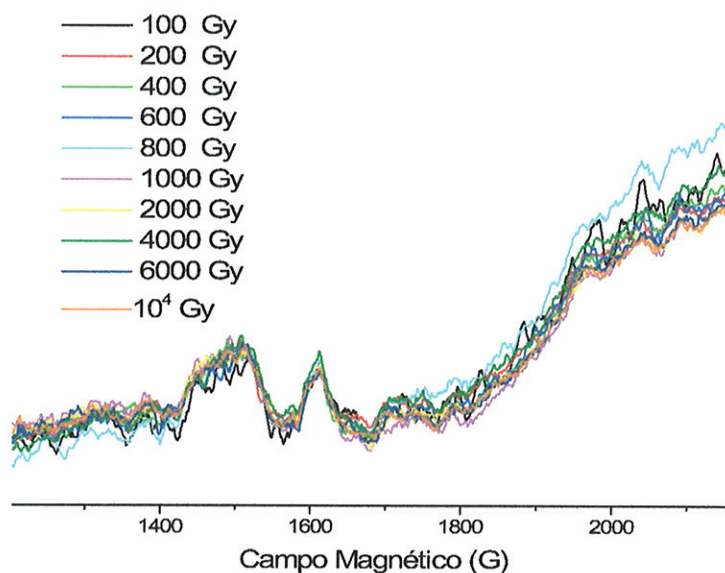


Figura 3.4: Medidas EPR na região compreendida entre 1200 e 2200 G para amostras polícristalinas irradiadas com diferentes doses de radiação γ

A figura 3.5 mostra medidas EPR na região compreendida entre 2500 e 4400 G; nela podem-se observar as seis linhas muito fracas devido à interação hiperfina do íon Mn^{2+} na posição do íon Al^{3+} . Outros dois sinais também observados são: um situado entre 3400 e 3500G bastante intenso que é atribuído ao Fe^{3+} , situado no canal do cristal *Mathew et al. (2000)*, e um segundo sinal muito fraco devido ao íon Fe^{3+} na posição do alumínio, *Dvir and Low (1960)*. A intensidade destes sinais mencionados permanecem constantes com as doses de radiação.

A figura 3.5 também mostra dois sinais novos que surgem nas amostras previamente irradiadas. A intensidade destes sinais aumenta conforme o aumento da dose de radiação. O primeiro sinal localizado na região do Fe^{3+} , formado por 4 linhas é devido à interação hiperfina do radical CH_3 . O radical é formado devido à quebra do CH_4 (situado no canal do cristal) em $CH_3 + H$ pela radiação incidente, *Bershov (1970)* e *Edgar and Vance (1977)*. O segundo sinal devido a H° é representado por dois sinais, um situado em 3205 G e outro em 3706 G. O centro H° ocupa posições no canal e a sua presença é devido à dissociação do H_2O em $OH^- + H$, causada também pela radiação, *Koryagin and Grechushnikov (1966)* e *Bershov (1970)*.

Medidas EPR nas amostras *monocristalinas* PAE e PEE com doses de radiação de 10^2 , 10^3 , 10^4 e 10^6 Gy também foram realizadas. A primeira, na região compreendida entre 1150 - 1950 e 1350 - 2200 G para PAE e PEE respectivamente e numa segunda região, entre 2500 - 4500 G e 2900 - 3900 G para PAE e PEE respectivamente. As medidas feitas na *primeira região* são observadas nas figuras 3.6 e 3.7 para PAE e PEE. Nas amostras PAE não é observado nenhum sinal. Nas amostras PEE um novo sinal situado em 1630 G, com valor de $g = 4.257$ é observado na amostra irradiada com 10^6 Gy. Sinais na mesma região em cristais de feldspato foram encontrados por *Mittani et. al (1999)*. O sinal é atribuído ao Fe^{3+} num ambiente de baixa simetria. No cristal de berilo existem dois ambientes de baixa simetria, um na posição do Si^{4+} e outro na posição do Be^{2+} , ambos rodeados por quatro íons de O^{2-} . *Solntsev and Bukin (1997)* observaram dois sinais nesta mesma região em diferentes berilos, com valores de $g = 4.389$ e $g = 4.245$. Eles atribuem esses sinais ao Fe^{3+} na posição do Si^{4+} . A diferença no valor de g , segundo eles, deve-se ao compensador local de carga que, no primeiro caso, é um próton e no segundo caso, um íon alcalino. *Mathew et al. (2000)*, observaram também o sinal em amostras PAE e PEE ($g=4.26$ para $H \perp C$ e $g= 4.3$ para $H//C$) em berilos de cor amarela e berilos sem cor, irradiados, atribuído o sinal ao Fe^{3+} na posição do berilo.

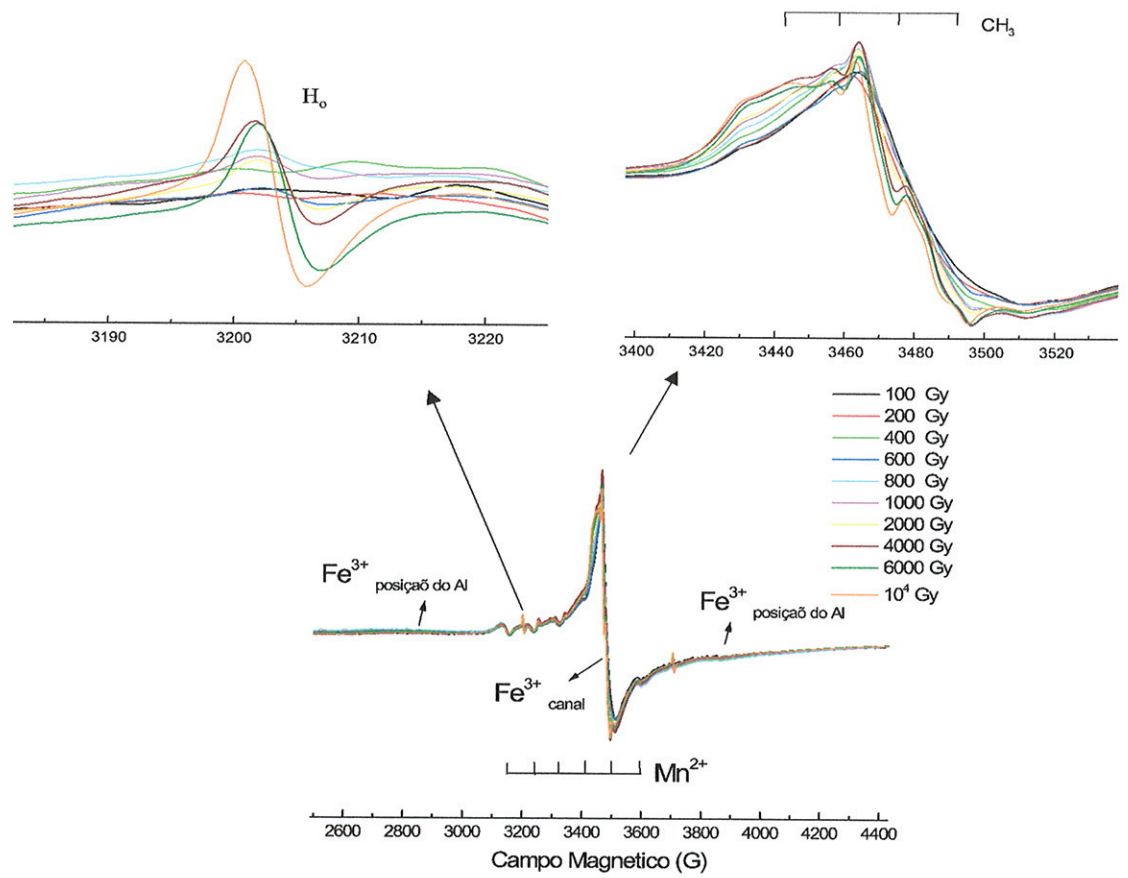


Figura 3.5: Medidas EPR na região compreendida entre 2500 e 4400G das amostras policristalinas irradiadas com diferentes doses de radiação γ .

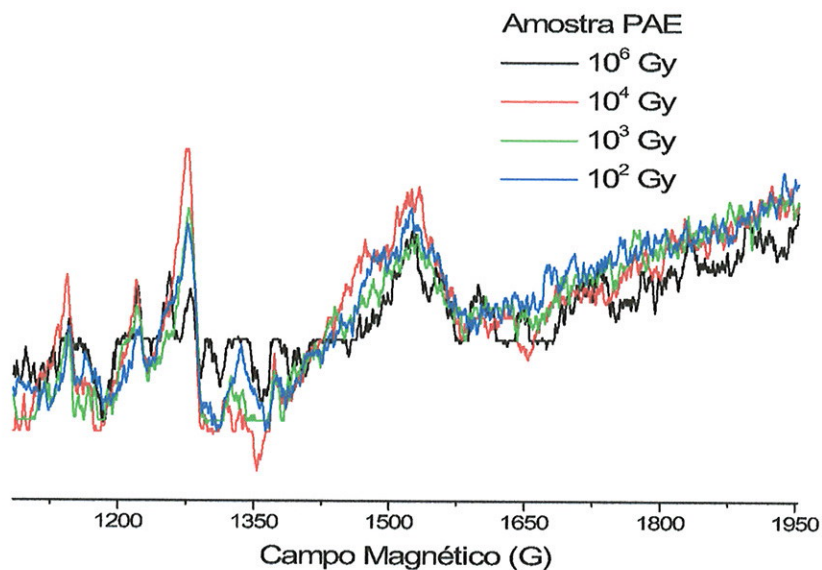


Figura 3.6: Medidas EPR na região compreendida entre 1150 e 1950G das amostras PAE irradiadas com diferentes doses de radiação γ .

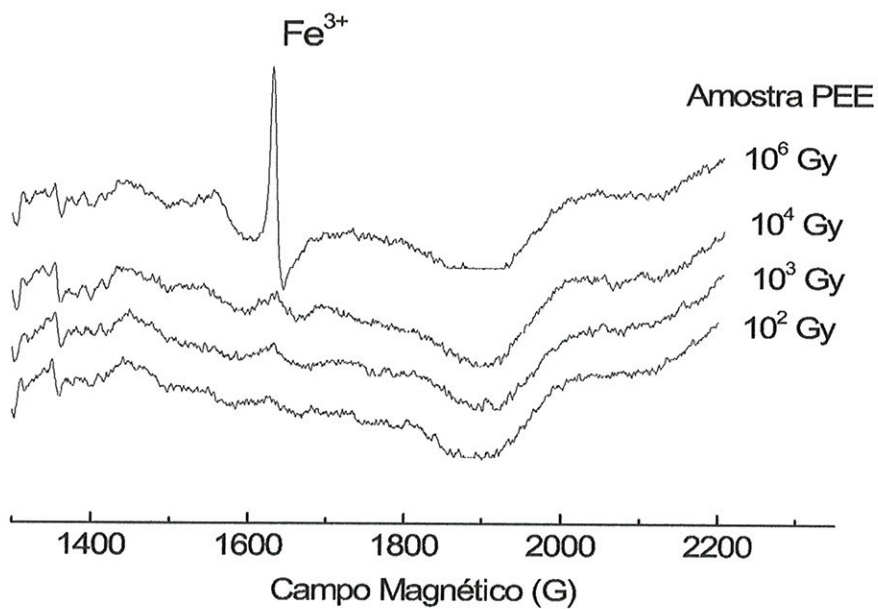


Figura 3.7: Medidas EPR na região compreendida entre 1350 e 2200G das amostras PEE irradiadas com diferentes doses de radiação γ .

As medidas EPR da *segunda região* compreendida entre 2500 e 4500 das amostras monocristalinas PAE e PEE são mostradas na figura 3.8 e 3.9, respectivamente. Ambas as figuras mostram os sinais já observados nas medidas EPR das amostras policristalinas (Mn^{2+} , Fe^{3+} no canal do cristal, Fe^{3+} na posição do Al, radical CH_3 e o H^o). Amostras PAE e PEE irradiadas com 10^6 Gy apresentam um novo sinal em torno do sinal intenso do Fe^{3+} no canal. Este sinal novo é atribuído ao radical CO_3^- e é responsável pela cor azul escuro em berilos do tipo "maxixe", já estudado profundamente por *Wood and Nassuau (1968)* e *Edgar and Vance (1977)*. Os nossos cristais, após a alta dose de irradiação, ficaram exatamente com a cor de azul escuro. Com a finalidade de observar melhor o sinal e obter os valores de g para o radical CO_3^- , foi efetuada uma diferença dos espectros das amostras irradiadas com 10^6 e 10^4 Gy da figura 3.9, isto só para a amostra PEE. A figura 3.10 mostra o sinal obtido, com os valores de g : $g_{xx} = g_{yy} = 2,017$ e $g_{zz} = 2,0089$. Estes valores estão em correlação com os valores apresentados por *Edgar and Vance (1977)*.

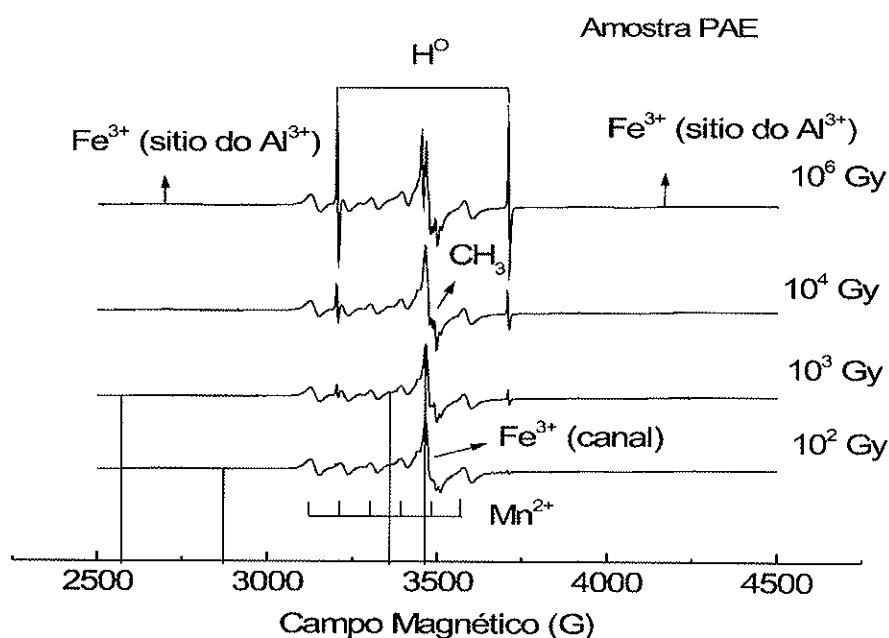


Figura 3.8: Medidas EPR na região compreendida entre 2500 e 4500G das amostras PAE irradiadas com diferentes doses de radiação γ .

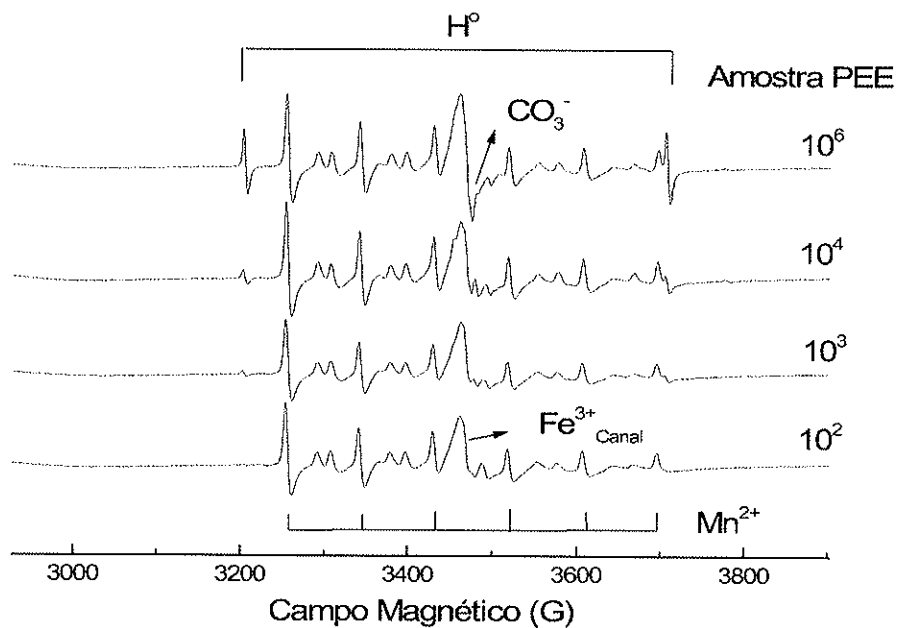


Figura 3.9: Medidas EPR na região compreendida entre 2900 e 3900G das amostras PEE irradiadas com diferentes doses de radiação γ .

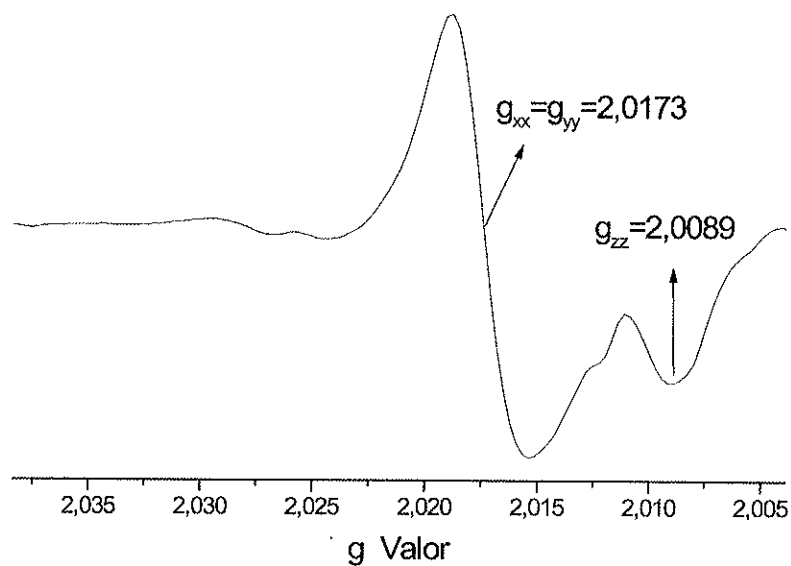


Figura 3.10: Sinal do centro CO_3^- , obtido subtraindo o espectro 10^6 e 10^4 Gy da figura 3.9.

3.2.3 Medidas de Absorção Ótica

As medidas de absorção ótica foram feitas no aparelho CARY 500 com o feixe de luz não polarizada à temperatura ambiente. A figura 3.11 apresenta o espectro de absorção ótica na região compreendida entre 300 e 3000nm para as amostras PAE e PEE. Nela podem-se observar bandas bastante intensas atribuídas às moléculas de H_2O localizadas no canal do berilo. Devido à grande intensidade destas bandas (principalmente na região de 2500 e 3000nm) pode-se concluir que os canais de nossa amostra estão entupidos de moléculas de H_2O .

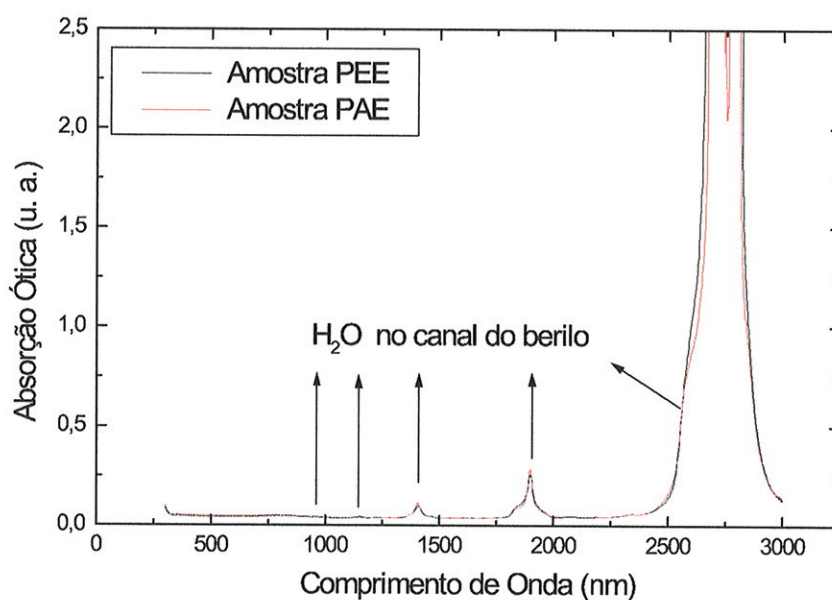


Figura 3.11: Medidas de absorção ótica das amostras PAE e PEE na região compreendida entre 300 e 3000 nm.

As medidas de absorção ótica na região compreendida entre 300 e 1000 nm, das amostras PEE e PAE, são mostradas nas figuras 3.12 e 3.13 respectivamente. Os espectros mostram as bandas devido às moléculas de H_2O e Fe^{2+} , ambos no canal do berilo, com as intensidades que permanecem constantes com o aumento da dose de radiação. Já a banda situada na região entre 350 e 500 nm tem a intensidade que aumenta com o aumento da dose da radiação nas amostras. A banda é devido à transferência de carga do O^{2-} ligante para o íon Fe^{3+} na posição octaédrica. "Ultra Violet Charge Transfer (UVCT)" é o nome dado a esse processo por Mathew *et al.* (1998).

As amostras irradiadas com doses de 10^6 Gy apresentam duas novas bandas, uma na região compreendida entre 570 e 720 com picos em 626, 647 e 692 nm, que são atribuídas ao radical CO_3^- e, como já foi mencionado anteriormente, encontrado geralmente em berilos do tipo *Maxixe*. A outra banda na região entre 315 e 326 nm na amostra PEE e a banda muito débil na região entre 306 e 316 nm para PAE. Platonov *et al.* (1978) observaram uma banda de absorção ótica na região de 280 e 350 nm e atribuíram-na à transferência de carga UVCT do O^{2-} para o íon Fe^{3+} , este último situado na posição do Be^{2+} . As bandas observadas nesta região podem ser idênticas às observadas por Platonov *et al.* (1978).

A irradiação com altas doses de 10^6 Gy mostra claramente o surgimento das bandas de absorção ótica entre 315-326 nm, as bandas "Maxixe", bem como o sinal EPR devido ao Fe^{3+} com $g = 4.257$. Para estabelecer uma possível correlação entre estes sinais, foi realizado um tratamento térmico isócrono. A amostra irradiada com 10^6 Gy foi sujeita a uma série de 10-min de tratamento térmico progressivo para diferentes temperaturas (110, 180, 250 e 300°C) e, espectros EPR junto com os espectros de absorção ótica foram monitorados em cada fase. Figura 3.14 mostra a correlação entre a banda de absorção ótica da região de 315-326 nm e o sinal EPR de Fe^{3+} com valor $g = 4.257$. Foi observado que a banda de absorção ótica e o sinal de EPR desaparecem ao redor de 300°C.

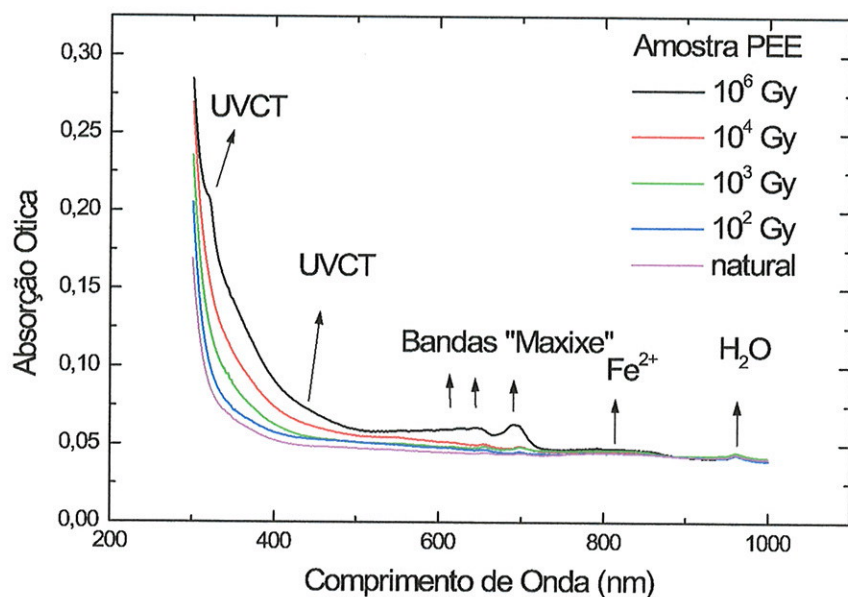


Figura 3.12: Medidas de absorção ótica da região compreendida entre 300 e 1000 nm das amostras PEE irradiadas com diferentes doses de radiação γ .

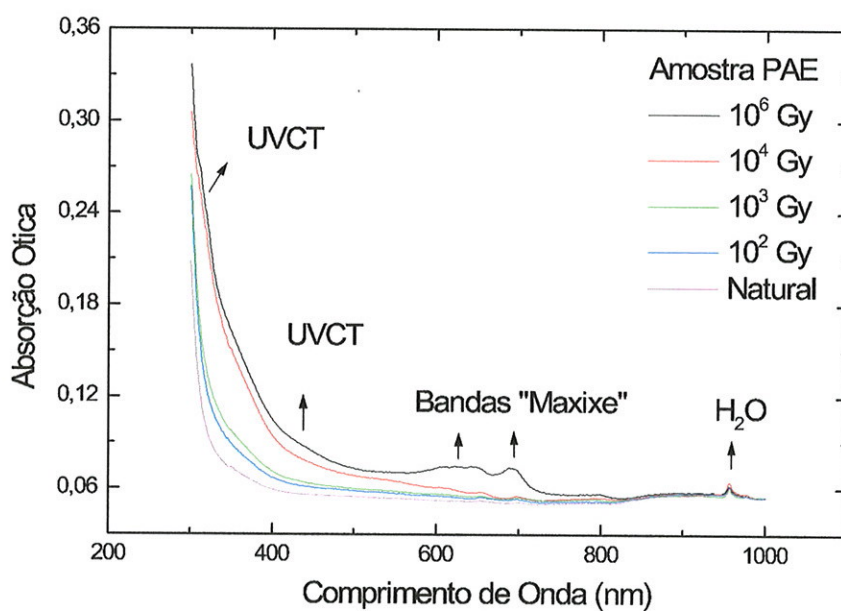


Figura 3.13: Medidas de absorção ótica da região compreendida entre 300 e 1000 nm das amostras PAE irradiadas com diferentes doses de radiação γ .

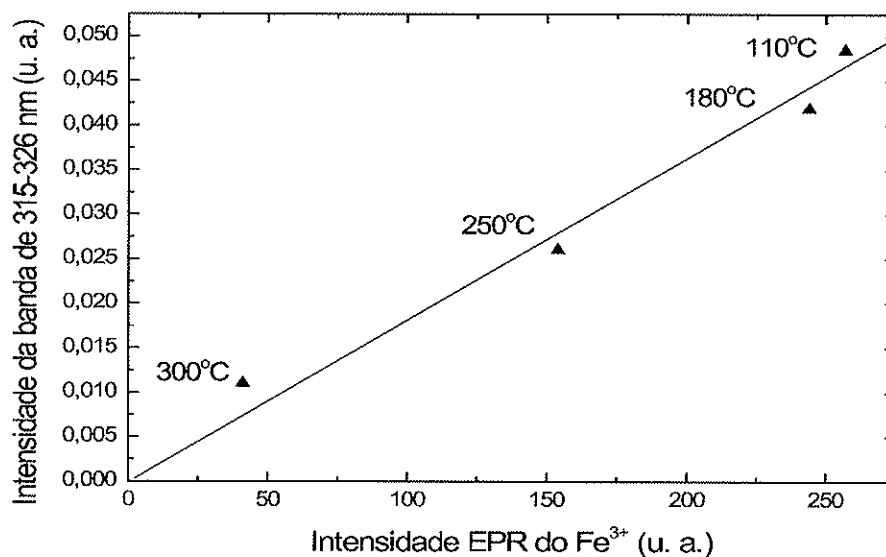


Figura 3.14: Correlação entre a intensidade da banda de 315-326 nm e a intensidade EPR do centro do Fe^{3+} ($g = 4.257$) a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

3.3 EXPERIÊNCIAS DE DIFUSÃO

Nas experiências de difusão foram usados sais de vanádio, cromo, manganês e ferro como difusores. Os sais mencionados foram adquiridos da empresa SIGMA-ALDRICH e, suas respectivas fórmulas químicas são mostradas na tabela 3.

Tabela 3 Formula química dos sais usados

Sal	Fórmula Química
Cloreto de Ferro [7705-08-0]	FeCl_3
Nitrato de cromo [7789-02-8]	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Cloreto de vanadio [7718-98-1]	VCl_3
Cloreto de manganês [13446-34-9]	MnCl_2

Para o processo de introdução de íons dentro do cristal de berilo, 5 técnicas foram empregadas: difusão simples (troca iônica), difusão com a amostra encapsulada sob gás inerte, eletrodifusão ao ar, eletrodifusão sob vácuo e, por último implante iônico.

3.3.1 Difusão Simples

Difusão Simples A

No processo de difusão simples A, uma camada fina de sal foi colocada numa das faces da amostra (PAE) e da amostra (PEE) e, ambas as amostras junto com o sal foram colocadas dentro de um cadinho e o conjunto todo foi colocado dentro do forno como é mostrado na figura 3.15. O forno foi programado para fazer o aquecimento a uma taxa de $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$, com a finalidade de não trincar os cristais até atingir a temperatura desejada.

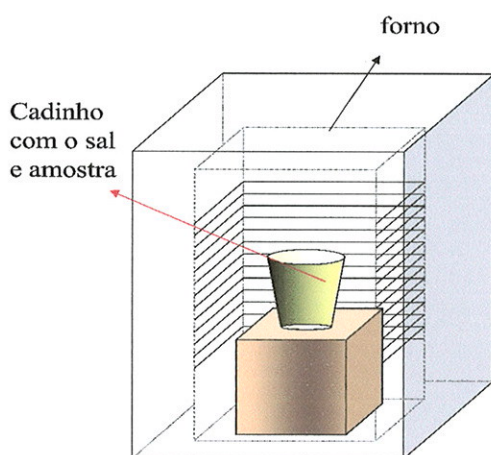


Figura 3.15: Método simples de difusão usado nestas primeiras experiências.

No início as experiências de difusão, foram efetuadas a temperaturas altas. A primeira foi feita a 1000°C (usando sal de cloreto de manganês e tempo de difusão de 7 dias). A esta temperatura, os cristais, normalmente transparentes, tornaram-se brancos com uma camada cor de café na superfície, onde foi colocado o cloreto de manganês.

Com a finalidade de descobrir a causa da cor branca do cristal a temperaturas altas, uma série sucessiva de experiências foi efetuada, colocando amostras sem nenhum sal dentro do forno a temperaturas menores que 1000°C a saber 950 , 900 , 850 , 800 , 750 , 700 e 650°C , cada vez, durante uma semana. Viu-se que à temperatura de 800°C as amostras começam a ficar esbranquiçadas; e à medida que a temperatura aumentava a cor branca ia ficando mais intensa. Verificou-se que a cor branca do cristal a temperaturas altas é devido a micro rachaduras experimentadas pelo cristal.

A temperatura, à qual, o cristal não apresentou este tipo de micro trinca fica abaixo de 750°C. Então foi adotada em nossas experiências de difusão a temperatura de 750°C como temperatura máxima de difusão. O parâmetro a se variar foi o tempo de difusão. Os tempos usados foram de 7, 14 e 21 dias. As amostras com tempos de difusão de 7 dias serão denominados 1SX, para 14 dias 2SX e para 21 dias, 3SX, onde X representa o símbolo do respectivo sal usado na difusão; por exemplo, 1SV significa amostra na qual foi difundido sal de vanádio com um tempo de 7 dias (1 semana 1S). Usando as condições mencionadas, foram realizadas as primeiras experiências de difusão usando inicialmente o sal de cloreto de vanádio, depois o sal de nitrato de cromo, sal de cloreto de manganês e, por último, o sal de cloreto de Fe. As figuras 3.16, 3.17 e 3.18 mostram espectros EPR das amostras PAE e as figuras 3.19, 3.20 e 3.21 das amostras PEE todas na região entre 2500 e 4500G. Nenhum sinal adicional àqueles encontrados na amostra natural foi encontrado nestas amostras difundidas com V, Cr e Mn.

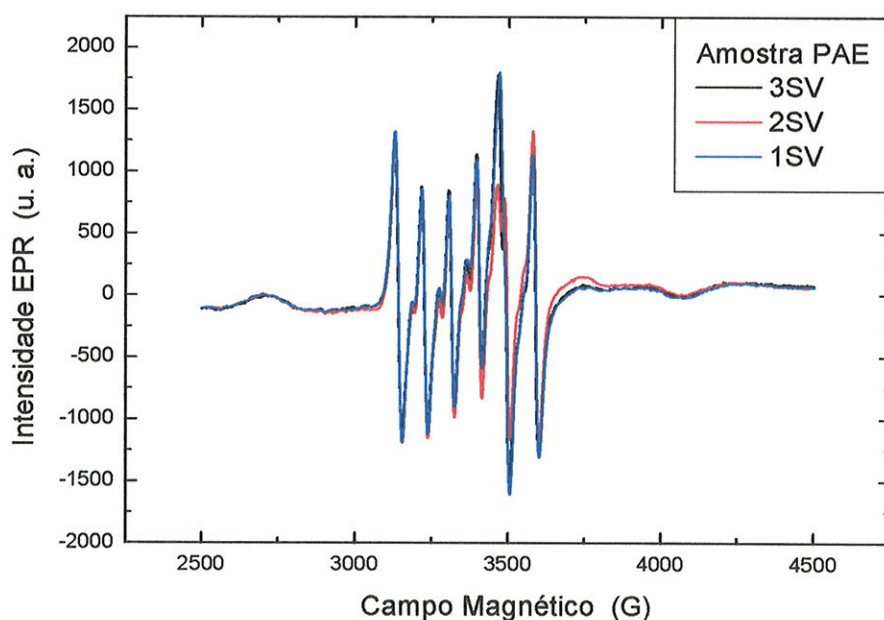


Figura 3.16: Espectro EPR de amostras PAE após a difusão com vanádio.

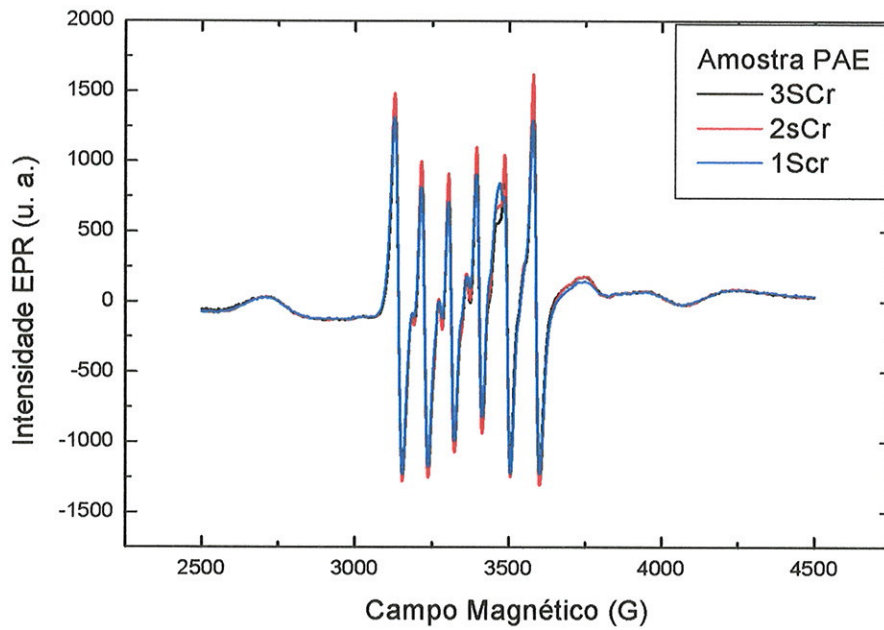


Figura 3.17: Espectro EPR de amostras PAE após a difusão com cromo.

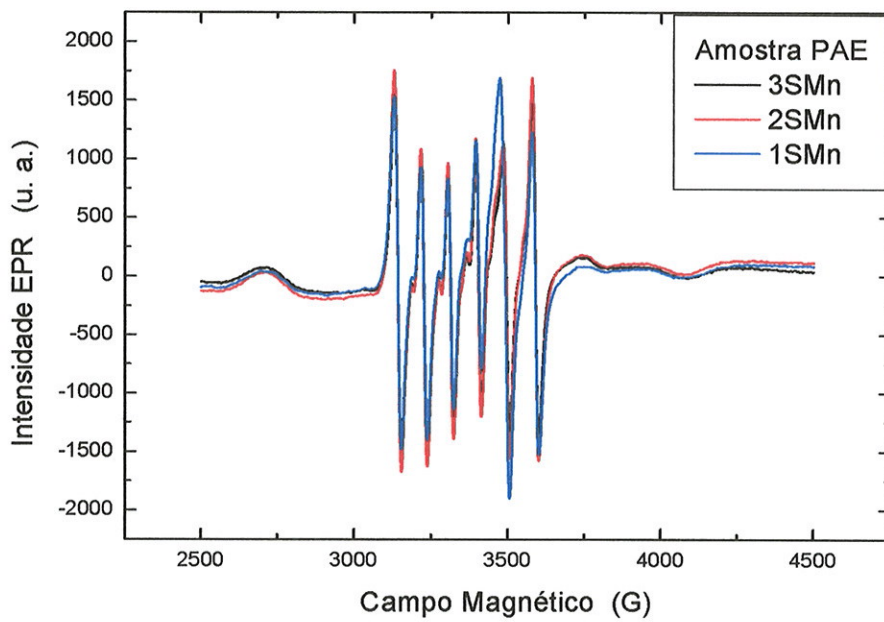


Figura 3.18: Espectro EPR de amostras PAE após a difusão com manganês.

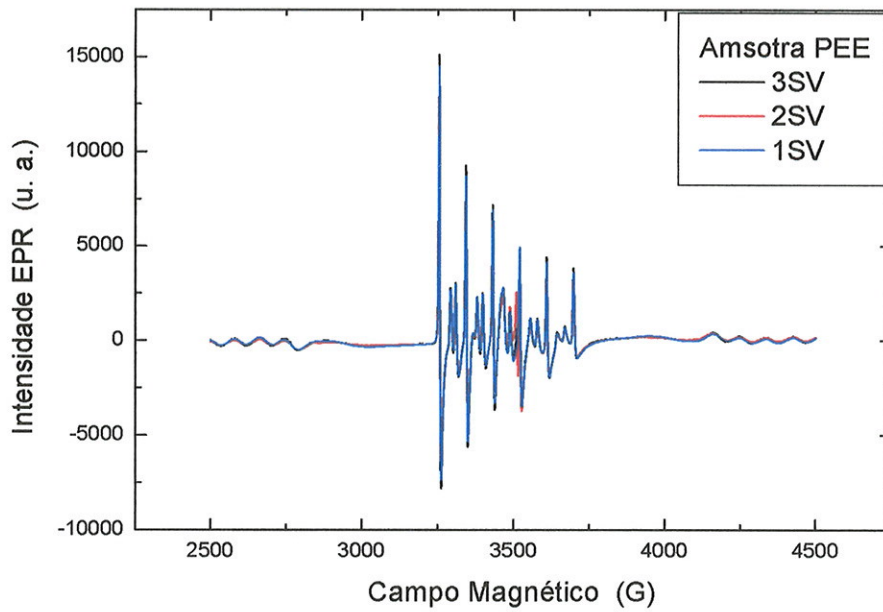


Figura 3.19: Espectro EPR de amostras PEE após a difusão com vanádio.

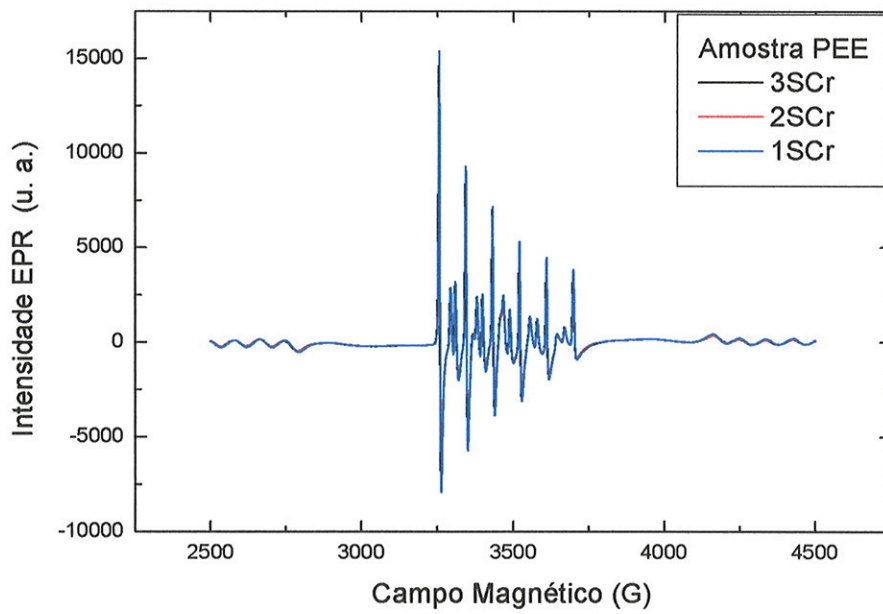


Figura 3.20: Espectro EPR de amostras PEE após a difusão com cromo.

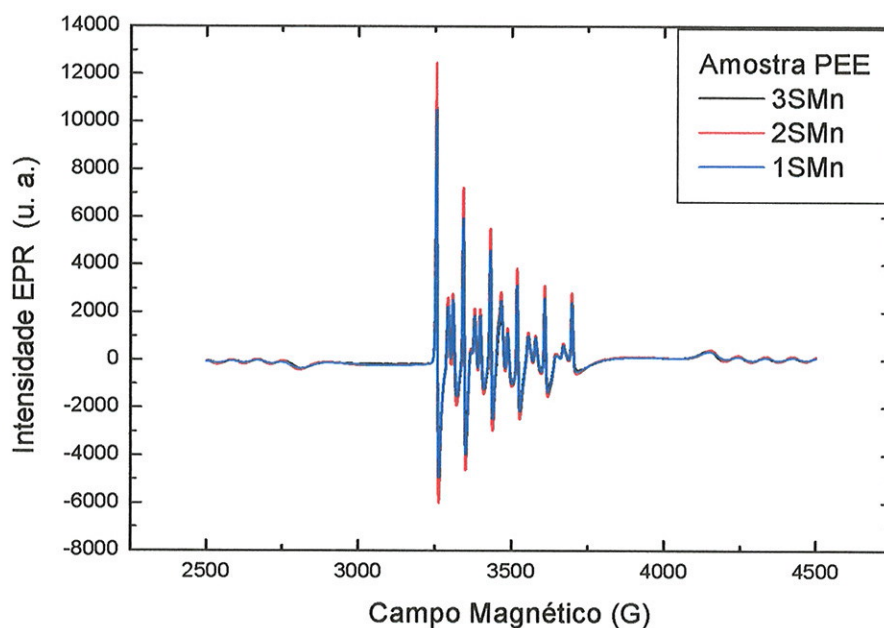


Figura 3.21: Espectro EPR de amostras PEE após a difusão com manganês.

No caso da difusão feita com o cloreto de ferro, após, os respectivos processos de difusão foi observado que os cristais que permaneceram 3 semanas (3SFe) dentro do forno, com o respectivo sal, apresentaram uma cor amarela escura. As medidas EPR entre 3050 - 3900 G e 2500 - 4500 G para as amostras PEE e PAE respectivamente são mostradas nas figuras 3.22 e 3.23. Nelas pode-se observar que as amostras com duas e três semanas de difusão (2SFe e 3SFe) apresentam sinais novos além dos já observados (centro de Mn^{2+} e Fe^{3+}). Estes sinais novos estão situados na região entre 3275 - 3425 G na amostra PEE (figura 3.24) e 2700-3300 G na amostra PAE (figura 3.25). Os sinais são mais intensos nas amostras com maior tempo de difusão. Uma análise detalhada dos sinais novos na amostra PAE, figura 3.25, mostra 6 sinais deslocados para a região de 2750 e 3250 G e que são observados muito melhor na amostra (3SFe). Os 6 sinais deslocados provavelmente são devidos a íons Mn^{2+} desalojados de sua posição original pelos íons de Fe difundidos, e os íons de Fe localizados no canal, já que foi observado que o sinal EPR deste último (Fe no canal) diminui um pouco conforme aumenta o tempo de difusão. Um outro sinal é observado dentro do conjunto de sinais novos na posição de 3050 Gauss na amostra (2SFe) que segundo

Dvir and Low (1960) pertence ao íon Fe^{3+} na posição do silício. No caso da amostra PEE, figura 3.24, um sinal novo é localizado em 3365 G, que é também encontrado na amostra PAE, só que muito fraco. Na literatura não se encontra nenhuma referência sobre este sinal novo. Talvez seja devido a íons Fe difundidos e localizados numa posição intersticial dentro da estrutura cristalina.

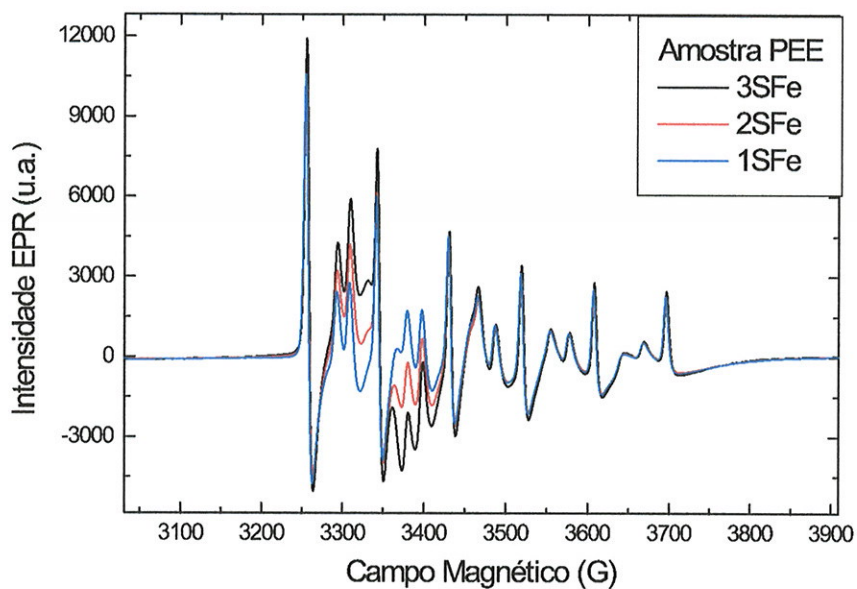


Figura 3.22: Medidas EPR da região compreendida entre 3050 e 3900 G das amostras PEE após difusão com Fe.

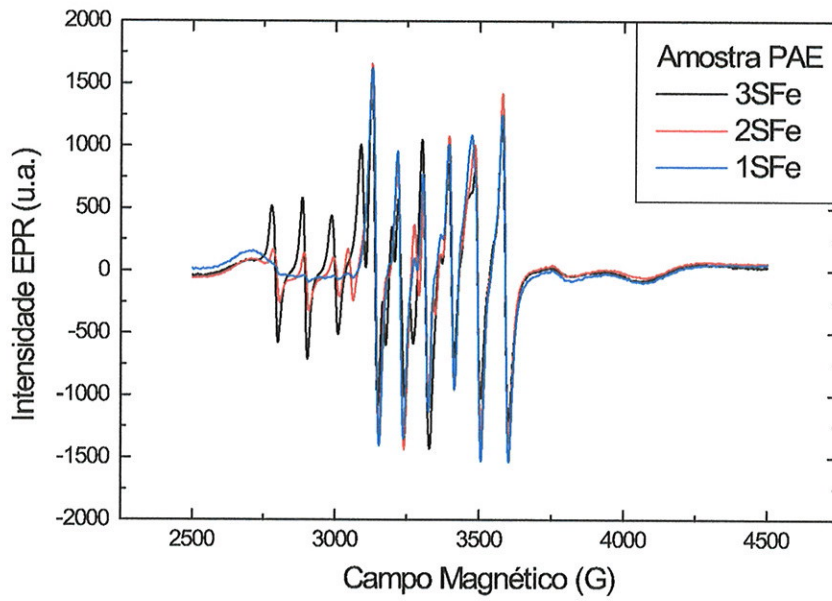


Figura 3.23: Medidas EPR da região compreendida entre 2500 e 4500 G das amostras PAE após difusão com Fe.

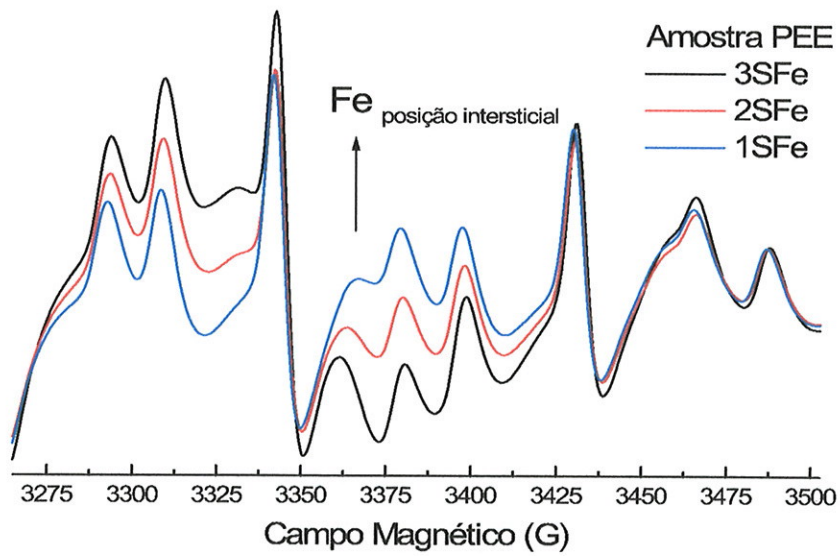


Figura 3.24: Sinais EPR das amostras PEE difundidas com Fe.

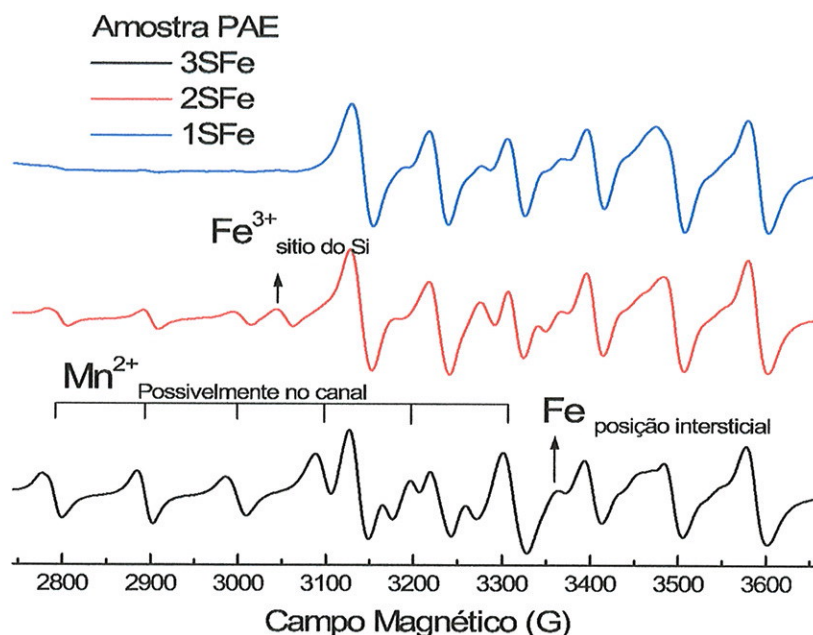


Figura 3.25: Sinais EPR das amostras PAE difundidas com Fe.

As figuras 3.26, 3.27 e 3.28 mostram medidas de absorção ótica das amostras PAE e, figuras 3.30, 3.31 e 3.32 das amostras PEE, para amostras difundidas com V, Cr e Mn. Como no caso de EPR, na maioria das medidas de absorção ótica não foi encontrada banda adicional àquelas encontradas na amostra natural. A única exceção foi na amostra 3SCr (PAE), que apresentou duas pequenas bandas, iguais as encontradas nas esmeraldas (430 e 640 nm) devido ao íon Cr^{3+} num ambiente octaédrico. Em algumas amostras, após a difusão e a remoção da camada de sal, foi observado que a superfície foi atacada perdendo a qualidade ótica inicial, o que pode ser observado nas medidas de absorção ótica das figuras 3.28 e 3.31.

As medidas de absorção ótica das amostras difundidas com Fe são mostradas nas figuras 3.29 e 3.33 para as amostras PAE e PEE, respectivamente. No caso das amostras PAE novas bandas de absorção ótica são observadas somente na amostra (3SFe). A primeira banda é observada na região entre 698 e 816 nm, a segunda entre 572 e 672 nm, a terceira entre 403 e 540 nm e, uma última, entre 320 e 400nm. Nas amostras PEE (2SFe) e (3SFe) uma primeira banda de absorção ótica é observada entre 650 e 860 nm, que aumenta com o tempo de difusão. A amostra (3SFe), além

da banda, apresenta mais uma banda na região entre 320 e 400 nm. A primeira banda presentes nas amostra PAE e PEE situadas na região entre 698 e 816nm e 650 e 860 nm respectivamente é atribuída a transição permitida do spin devido ao campo cristalino do ion Fe^{2+} na posição octaédrica do Al^{3+} , *Goldman et al. (1978)*, *Solntsev and Bukin (1997)* e *Mathew et al. (2000)*. A segunda banda na região entre 572 e 672 nm na amostra PAE é devido ao processo de transferência de carga entre o Fe^{2+} ou Fe^{3+} numa posição octaédrica do Al^{3+} e um ion de Fe^{3+} ou Fe^{2+} numa posição intersticial, *Wood and Nassau (1968)*, e *Goldman et al. (1978)*. Esta banda também é denominada com IVCT *Intervalence Charge Transfer*.

A banda situada na região compreendida entre 403 e 540nm de PAE, normalmente, é encontrada nos cristais de berilo de cor amarela, a banda surge devido a uma transferencia de carga do O^{2-} ligante para o ion metálico Fe^{3+} no ambiente octaédrico do Al^{3+} , *Wood and Nassau (1968)*. A banda entre 320 e 400 nm e 330 e 420n em PAE e PEE respectivamente não é mencionada em nenhum artigo e por enquanto continua desconhecida, mas, provavelmente devido a UVCT.

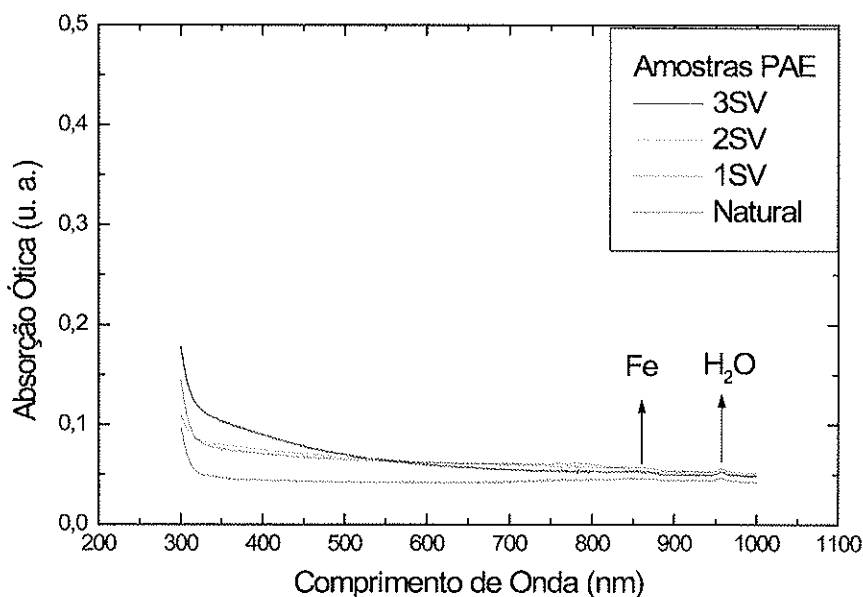


Figura 3.26: Medidas de absorção óptica de amostras PAE após a difusão com vanádio.

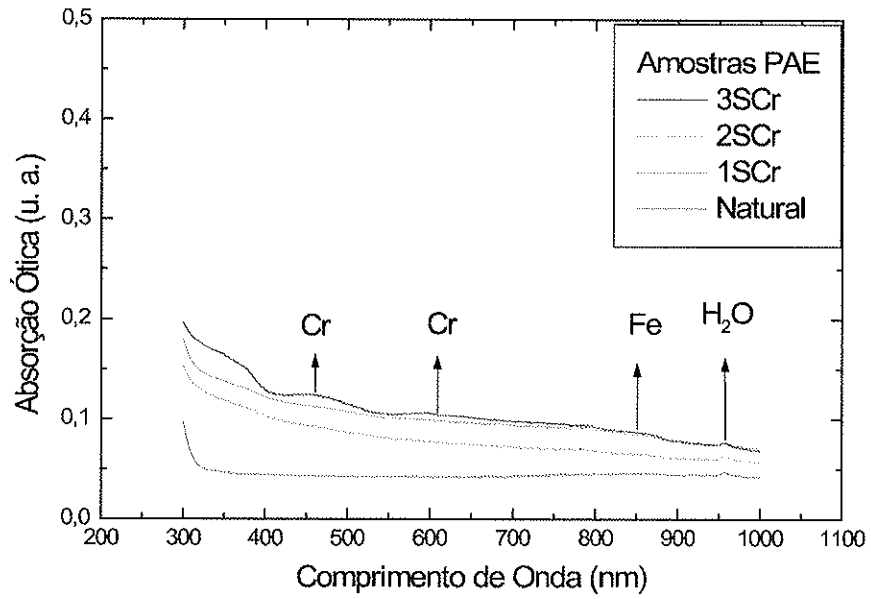


Figura 3.27: Medidas de absorção ótica de amostras PAE após a difusão com cromo.

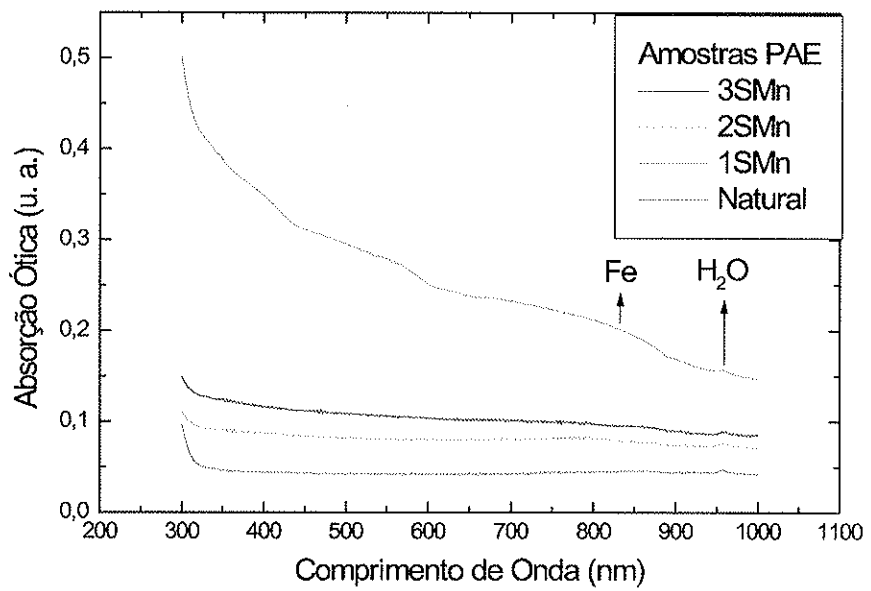


Figura 3.28: Medidas de absorção ótica de amostras PAE após a difusão com manganês.

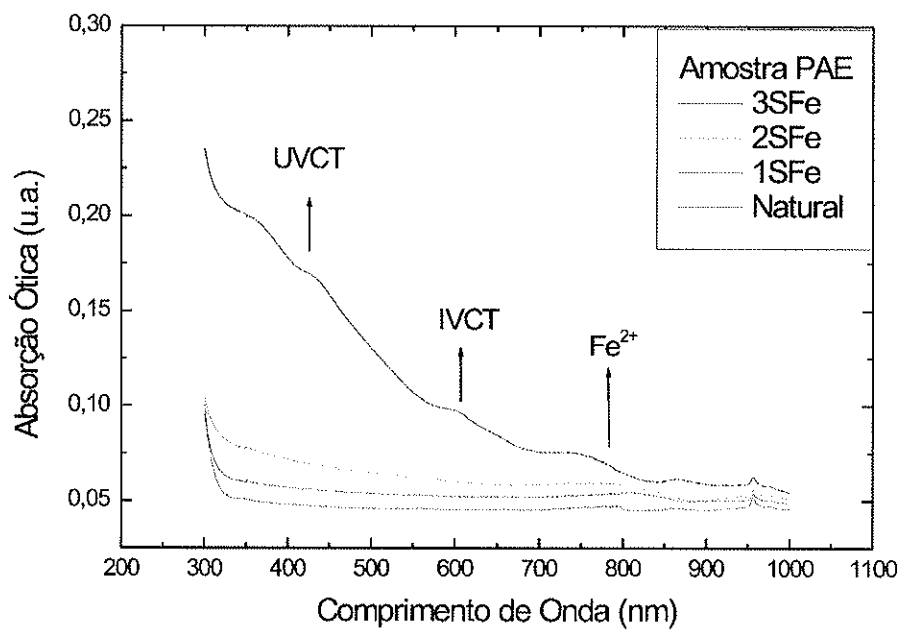


Figura 3.29: Medidas de absorção ótica de amostras PAE após a difusão com ferro.

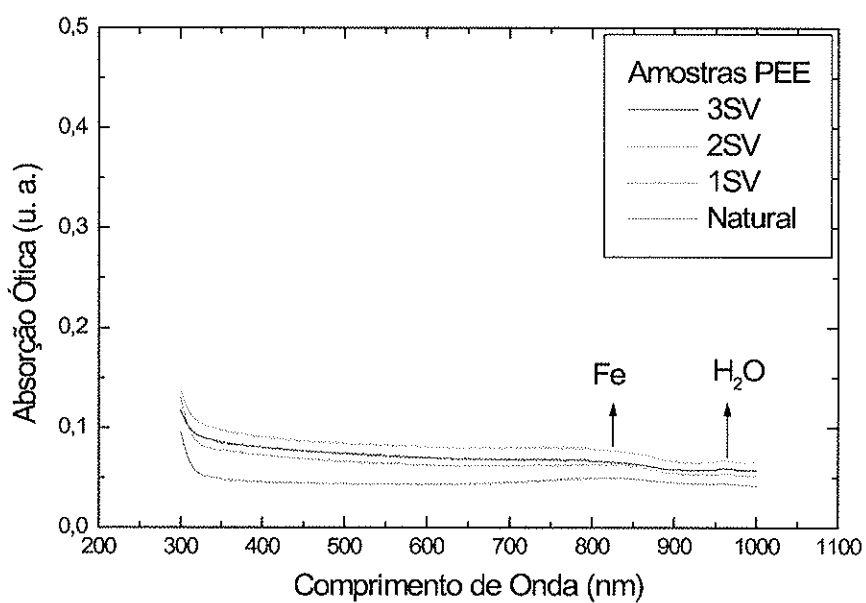


Figura 3.30: Medidas de absorção ótica de amostras PEE após a difusão com vanádio.

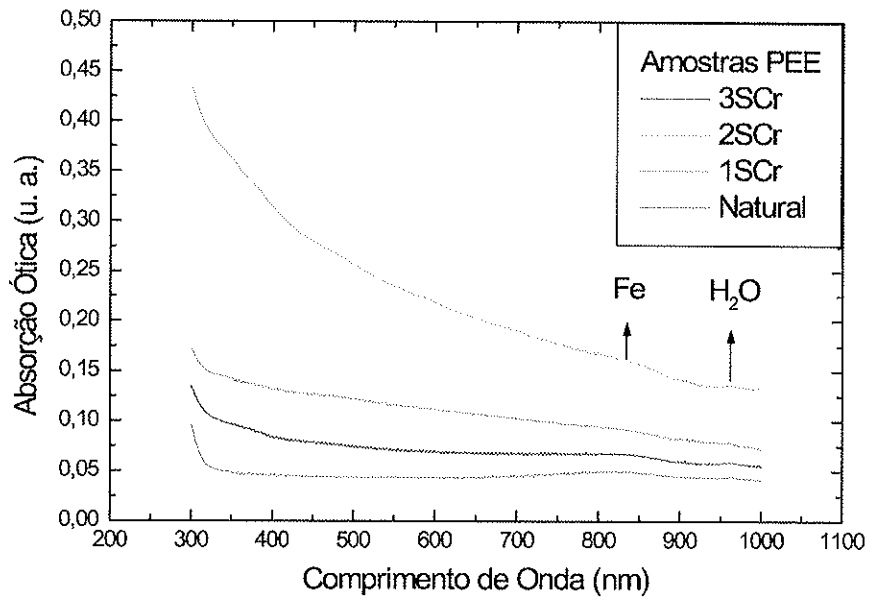


Figura 3.31: Medidas de absorção ótica de amostras PEE após a difusão com cromo.

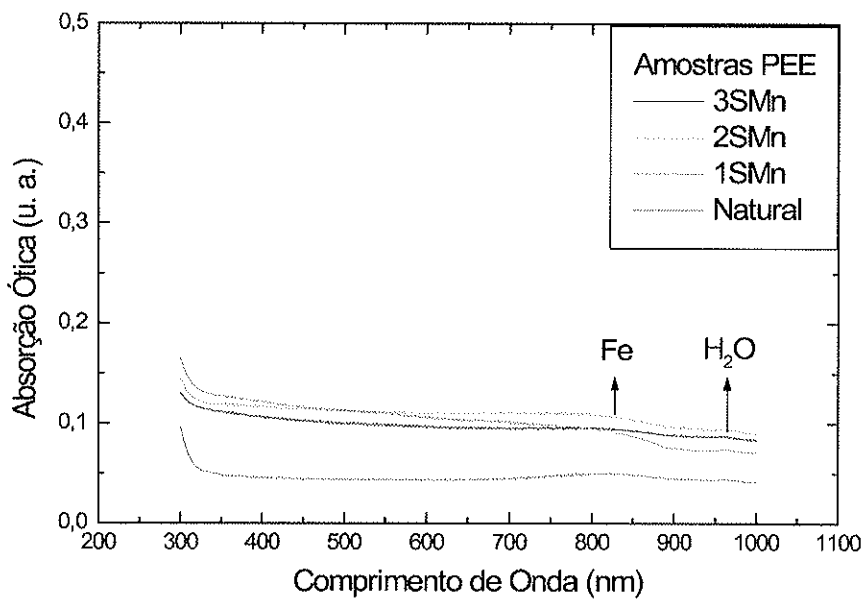


Figura 3.32: Medidas de absorção ótica de amostras PEE após a difusão com manganês.

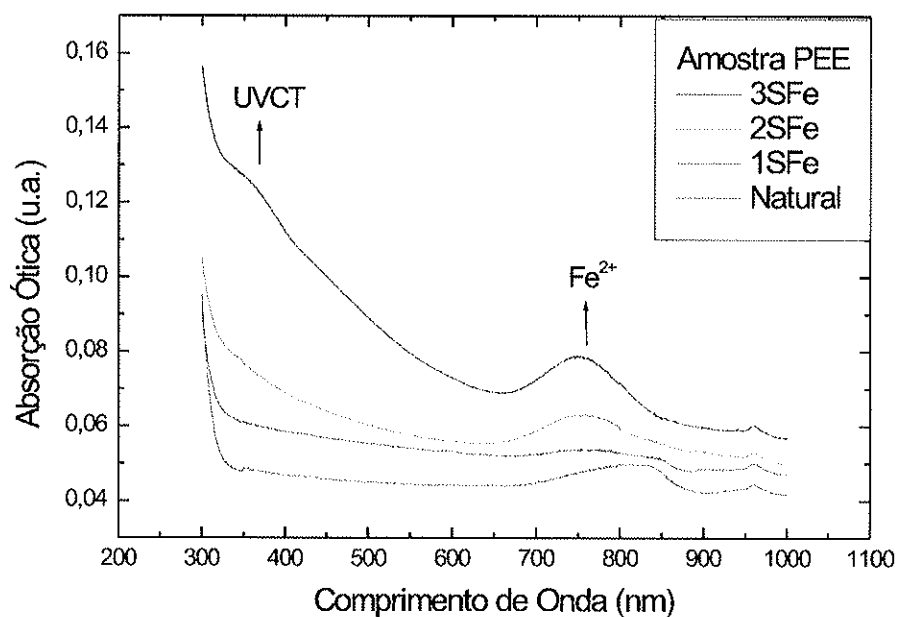


Figura 3.33: Medidas de absorção óptica de amostras PEE após a difusão com ferro.

As medidas TL feitas nestas primeiras amostras, após a difusão e irradiação prévia com dose de 10 Gy, são mostradas nas figuras 3.34, 3.35, 3.36 e 3.37 para as amostras PAE e figuras 3.38, 3.39, 3.40 e 3.41 para as amostras PEE respectivamente. Nestas figuras pode-se observar um aumento bastante considerável nas intensidades dos picos TL de temperaturas altas 260 e 320°C com exceção das amostras difundidas com sal de vanádio na qual o aumento não foi tão intenso como nos outros.

Na maioria das curvas TL para as amostras PAE e PEE pode-se observar que o pico de 320°C aumenta em intensidade quanto maior é o tempo de difusão, observando-se em alguns casos que, esta intensidade é muito maior que o pico TL de 150°C que, geralmente, é o mais intenso.

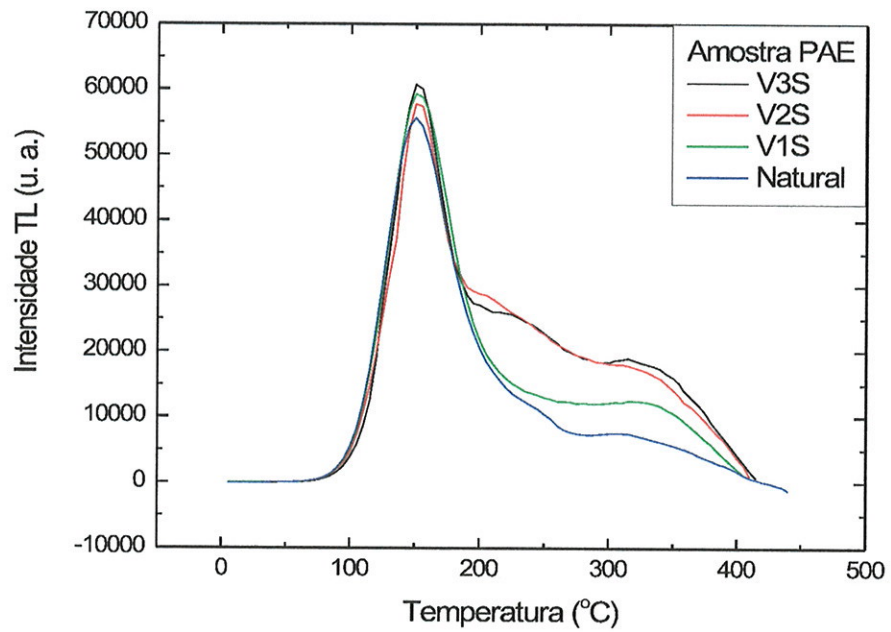


Figura 3.34: Medidas TL de amostras PAE após a difusão com vanádio.

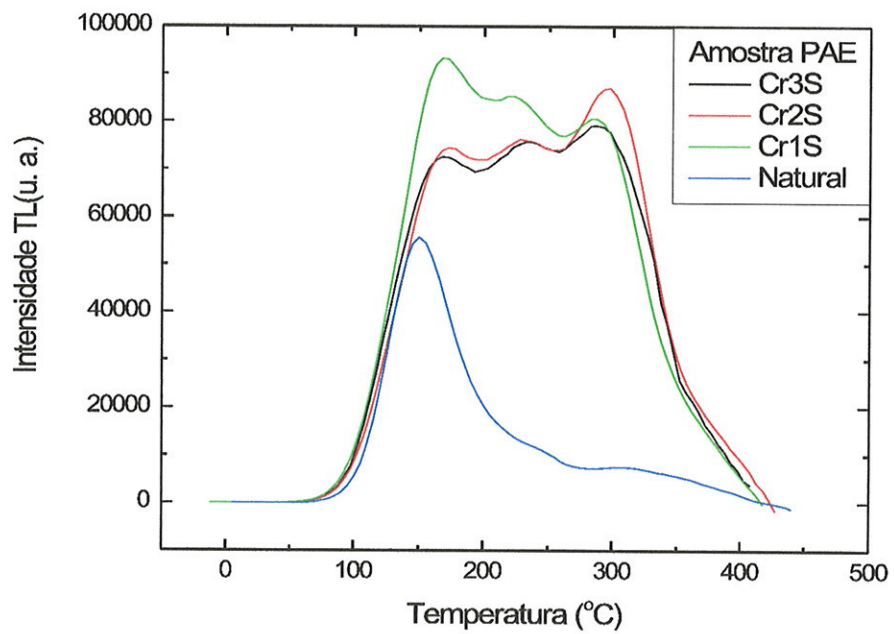


Figura 3.35: Medidas TL de amostras PAE após a difusão com cromo.

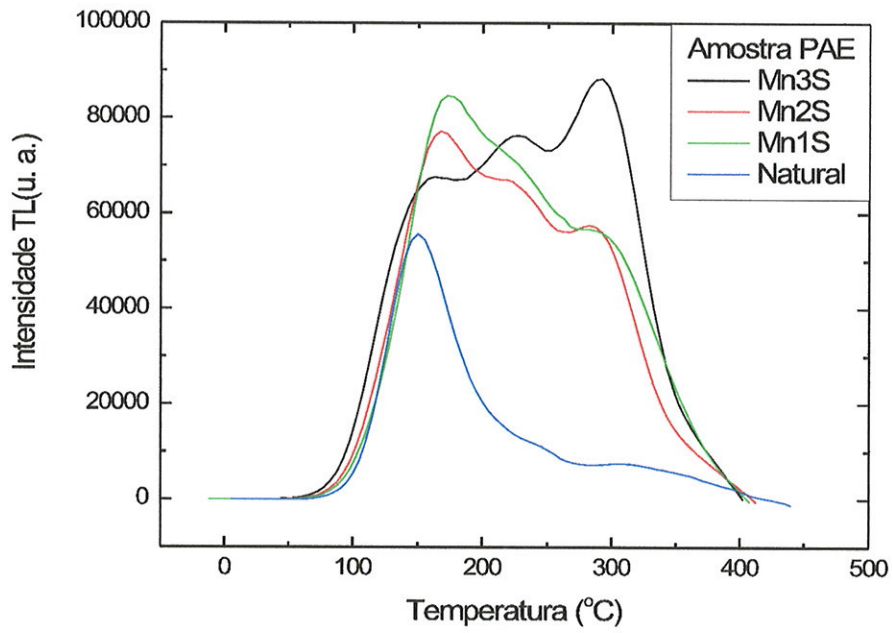


Figura 3.36: Medidas TL de amostras PAE após a difusão com manganês.

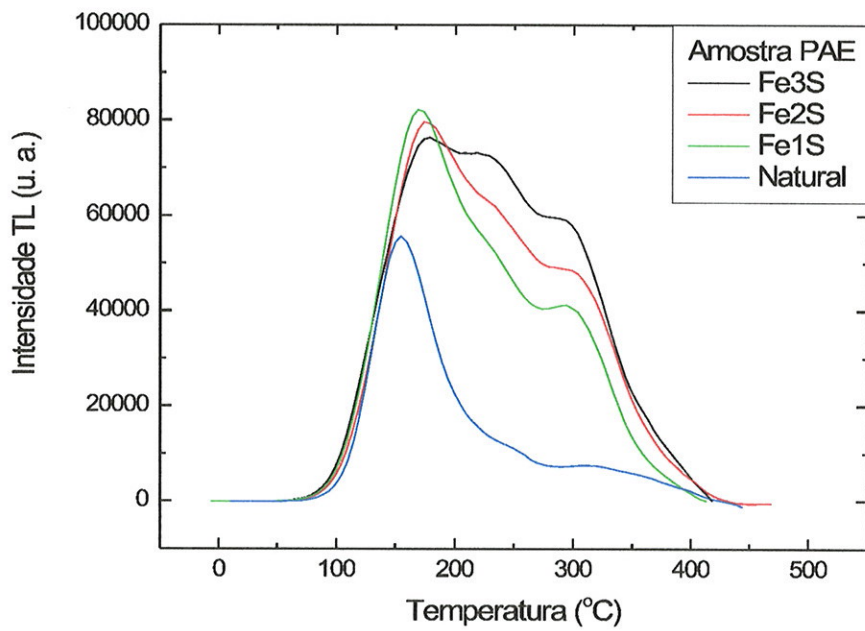


Figura 3.37: Medidas TL de amostras PAE após a difusão com ferro.

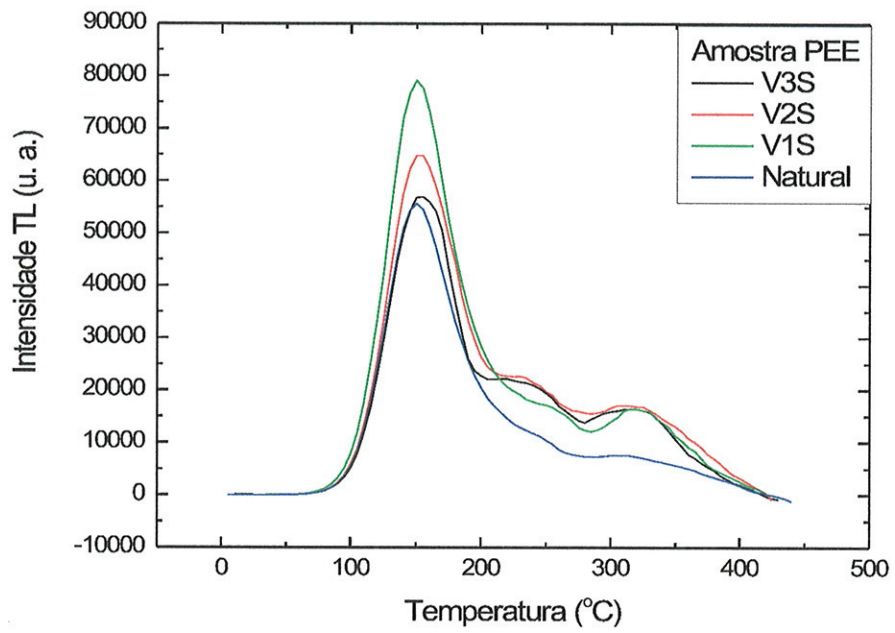


Figura 3.38: Medidas TL de amostras PEE após a difusão com vanádio.

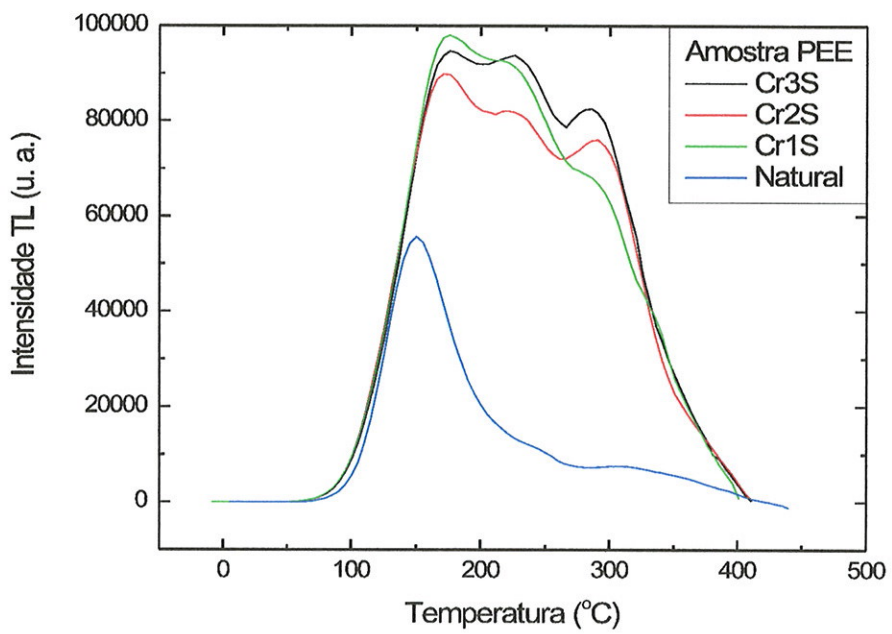


Figura 3.39: Medidas TL de amostras PEE após a difusão com cromo.

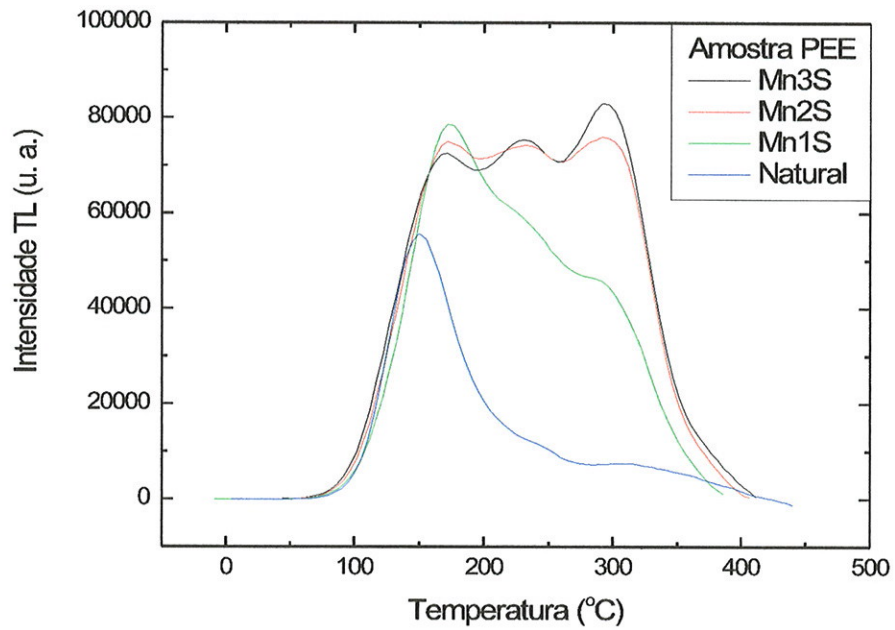


Figura 3.40: Medidas TL de amostras PEE após a difusão com manganês.

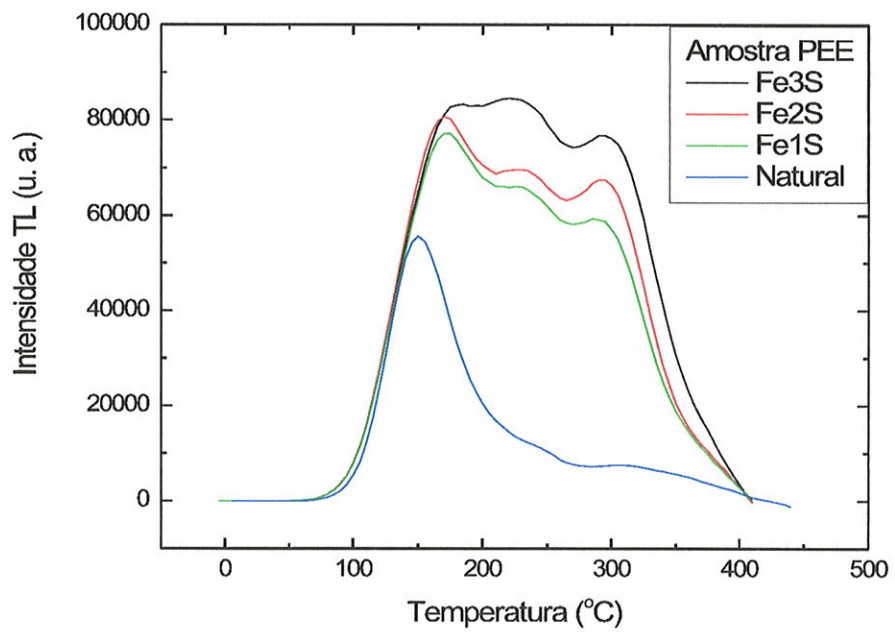


Figura 3.41: Medidas TL de amostras PEE após a difusão com ferro.

Difusão Simples B

Além da difusão simples denominada (A), na qual a difusão foi feita colocando numa das faces da amostra uma camada fina do sal, foi efetuada também a difusão simples denominada (B), na qual a amostra foi imersa dentro do respectivo sal num cadinho de porcelana e todo o conjunto foi, então, colocado dentro do forno. Estas amostras foram difundidas à temperatura de 600°C num período de tempo de um mês. Neste processo, foram difundidas somente amostras com sais de V, Cr e Mn, pois na difusão simples (A) a difusão com o sal de cloreto de Fe foi bem sucedida e considerou-se desnecessário fazer a difusão com esta técnica.

As medidas de EPR destas amostras são mostradas nas figuras 3.42 e 3.43 para PAE e PEE, respectivamente. Estas medidas EPR não mostraram nenhum sinal relacionado aos íons difundidos V, Cr ou Mn.

As medidas de absorção ótica destas amostras são mostradas nas figuras 3.44 e 3.45 para as amostras PAE e PEE respectivamente. Na amostra difundida com o sal de Cr são observadas algumas bandas, duas das quais podem ser atribuídas ao íon Cr^{3+} , iguais às das esmeraldas (430 e 640 nm). As outras amostras, difundidas com sal de V e Mn, não apresentaram nenhuma banda relacionada com os íons difundidos exceto pelo fato da absorção na região de $\lambda < 600$ nm crescer muito no material com V.

As medidas de TL são mostradas nas figuras 3.46 e 3.47 para as amostras PAE e PEE, respectivamente. Nestas figuras pode-se observar somente que o pico TL em 150°C aumentou ligeiramente em relação ao da amostra natural .

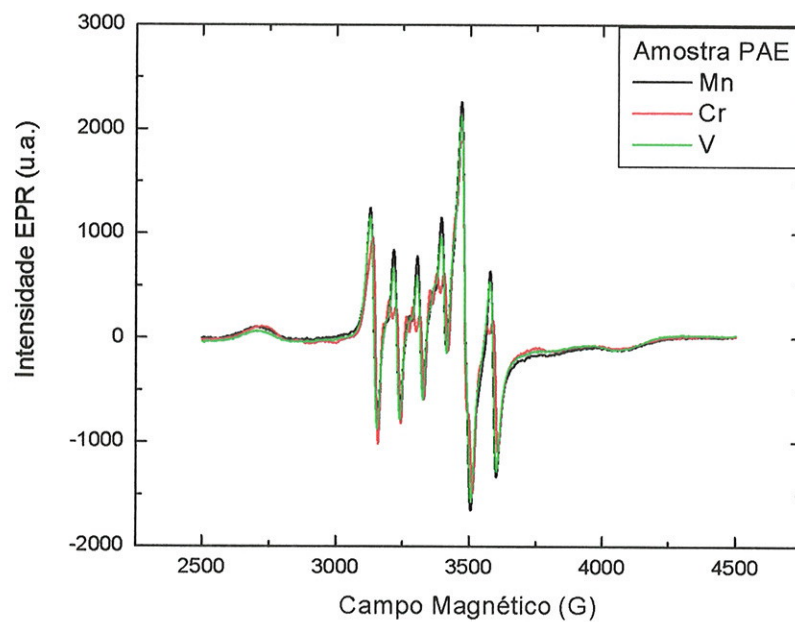


Figura 3.42: Medidas EPR das amostras PAE após a difusão com V, Cr e Mn.

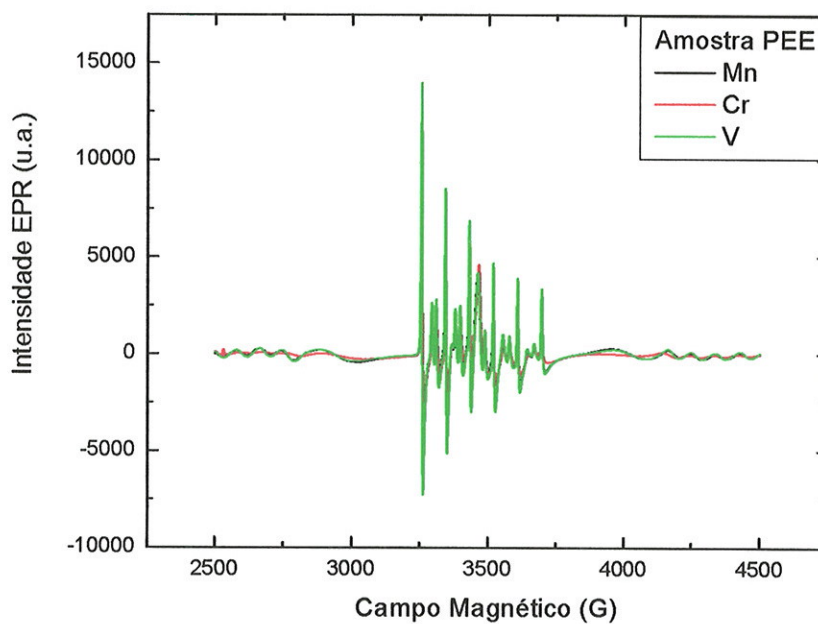


Figura 3.43: Medidas EPR das amostras PEE após a difusão com V, Cr e Mn.

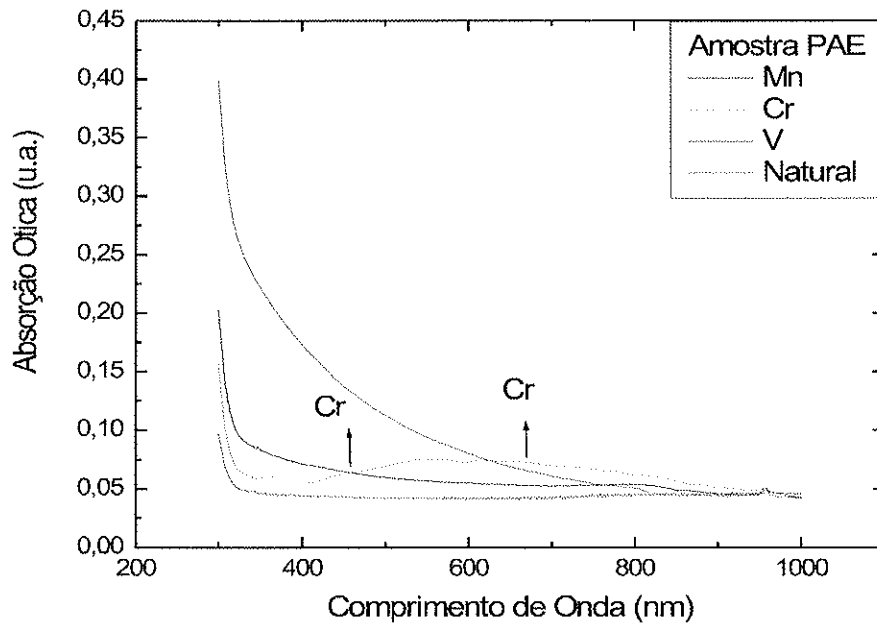


Figura 3.44: Medidas de absorção ótica das amostras PAE após a difusão com V, Cr e Mn.

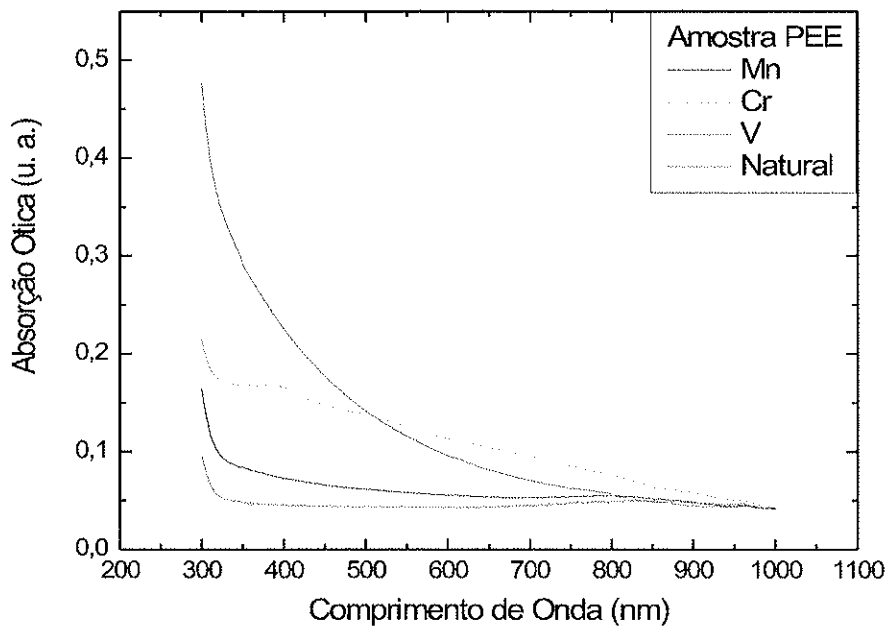


Figura 3.45: Medidas de absorção ótica das amostras PEE após a difusão com V, Cr e Mn.

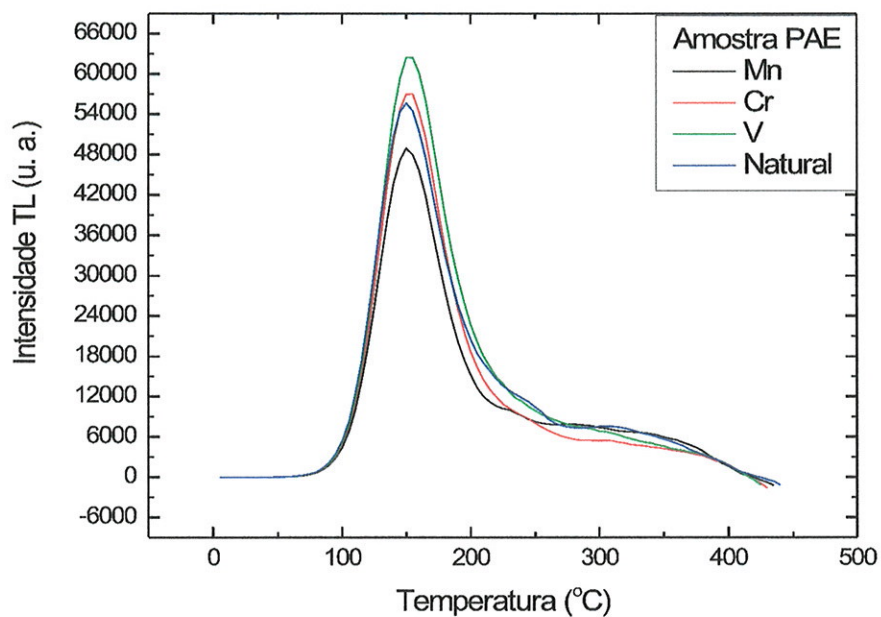


Figura 3.46: Medidas TL de amostras PAE difundidas com V, Cr e Mn com tempo de difusão de 1 mês.

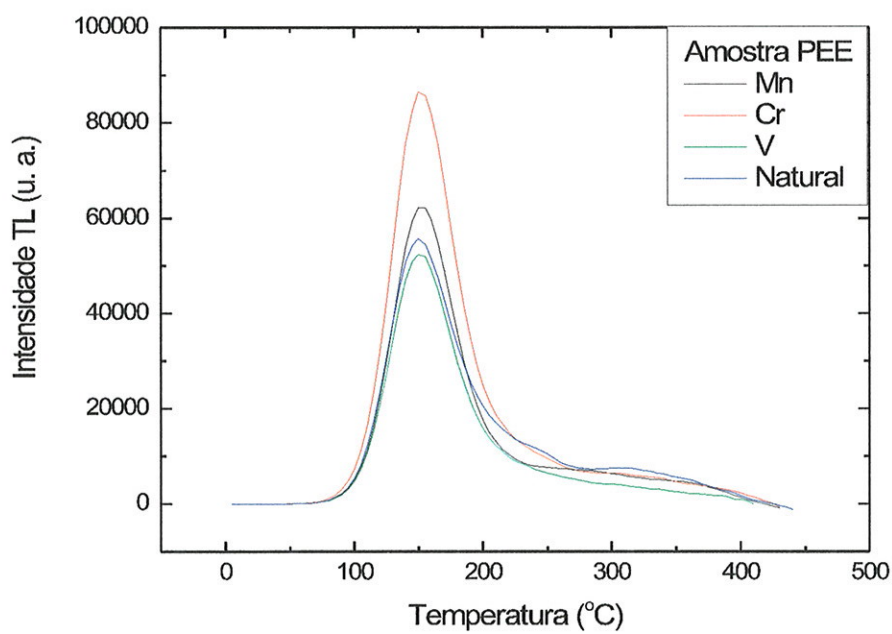


Figura 3.47: Medidas TL de amostras PEE difundidas com V, Cr e Mn com tempo de difusão de 1 mês.

3.3.2 Encapsulado sob gás inerte

Uma outra técnica normalmente usada nos processos de difusão é o encapsulamento das amostras junto com um determinado sal sob vácuo ou sob atmosfera de gás inerte, em tubos de quartzo para temperaturas abaixo de 1000°C. As amostras PAE e PEE, junto com um determinado sal (Mn, Fe, Cr, V), envolvidas em folhas de Tântalo, foram encapsuladas sob atmosfera de Argônio. Para este processo de difusão, as amostras encapsuladas foram colocadas dentro do forno e aquecidas com a taxa de aquecimento de 120°C/h até atingir a temperatura de 750°C. Amostras encapsuladas com o sal de Mn sob atmosfera de argônio sofreram microtrincas já mencionado no início e quebraram-se motivo pelo qual não foi possível fazer as medidas EPR e absorção ótica destas amostras.

As medidas EPR das amostras PAE e PEE difundidas com V, Cr e Fe (figuras 3.48, 3.49 e 3.50 das amostras PAE e figuras 3.51, 3.52 e 3.53 de amostras PEE) não apresentaram nenhum sinal referente aos íons difundidos a não ser aqueles sinais próprios do cristal (centro Mn^{2+} e Fe^{3+} no canal) já mencionados anteriormente. Só no caso das amostras difundidas com o sal de Fe, especificamente, a amostra (3SFe) da amostra PAE, figura 3.50, apresenta sinais pouco intensos iguais aos encontrados nas amostras PAE (3SFe) feito com a difusão simples A (figura 3.25).

As medidas de absorção ótica, figuras 3.54, 3.55 e 3.56 para as amostras PAE, e figuras 3.57, 3.58 e 3.59 para as amostras PEE, também não apresentaram bandas referentes aos íons difundidos. Como nas medidas EPR, só no caso da amostra PAE (3SFe) difundido com sal de Fe aparece uma banda na região entre 330 e 430 nm.

As medidas TL destas amostras são mostradas nas figuras 3.60, 3.61 e 3.62 para as amostras PAE e 3.63, 3.64 e 3.65 para as amostras PEE, respectivamente. De igual maneira como no caso das amostras com *difusão simples A*, observou-se que os picos TL de temperaturas altas sofreram aumentos na sua intensidade, sendo em alguns casos, estes últimos mais intensos que o pico de 150°C.

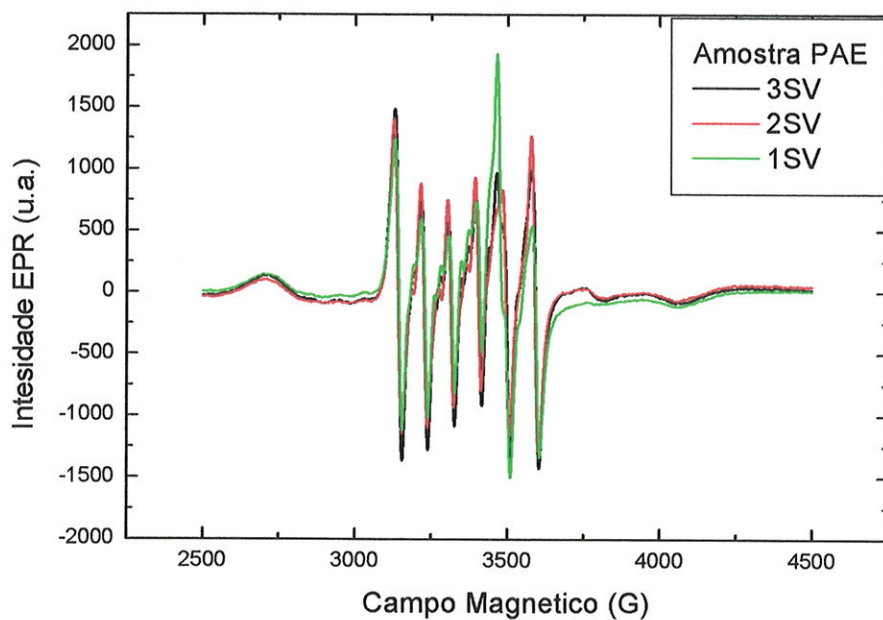


Figura 3.48: Medidas EPR das amostras PAE difundidas com vanádio.

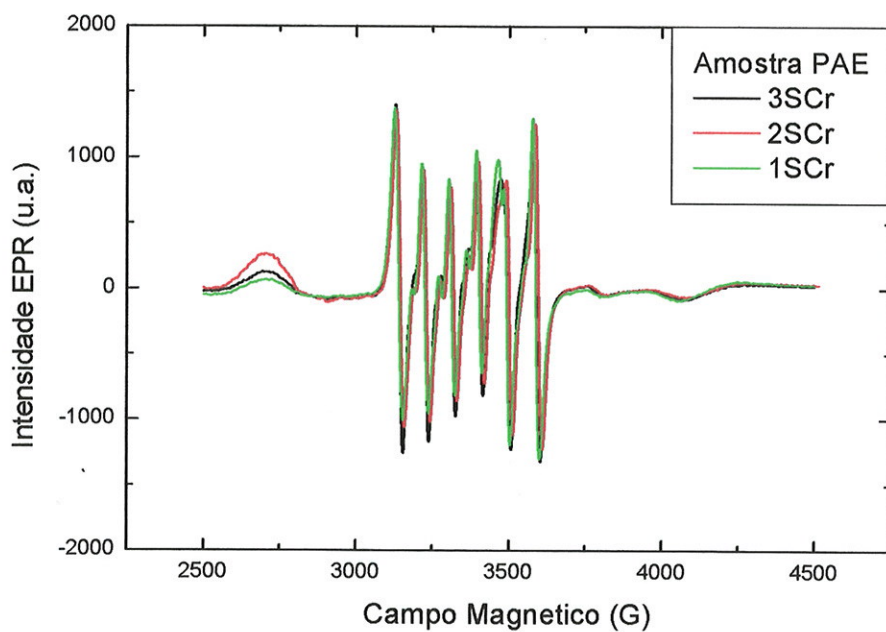


Figura 3.49: Medidas EPR das amostras PAE difundidas com cromo.

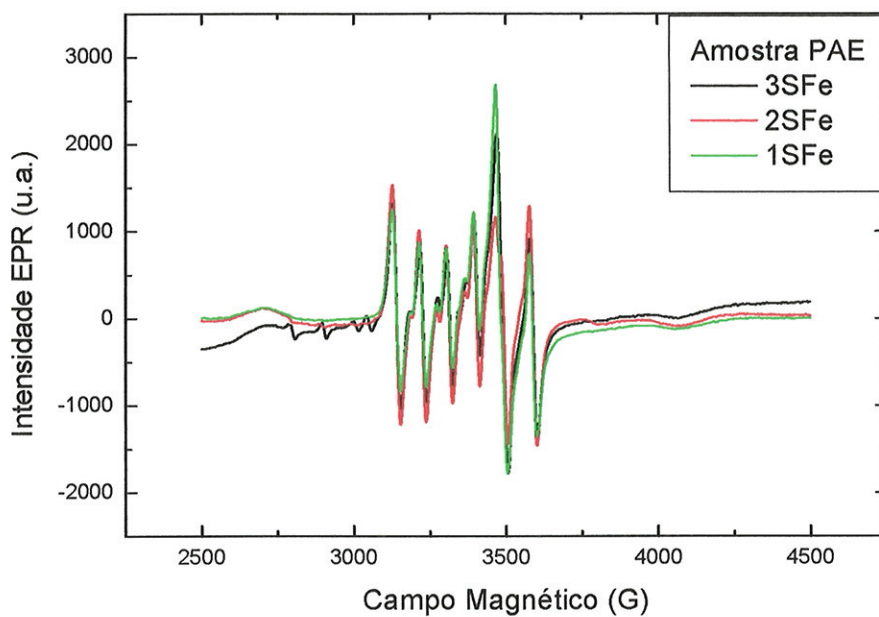


Figura 3.50: Medidas EPR das amostras PAE difundidas com ferro.

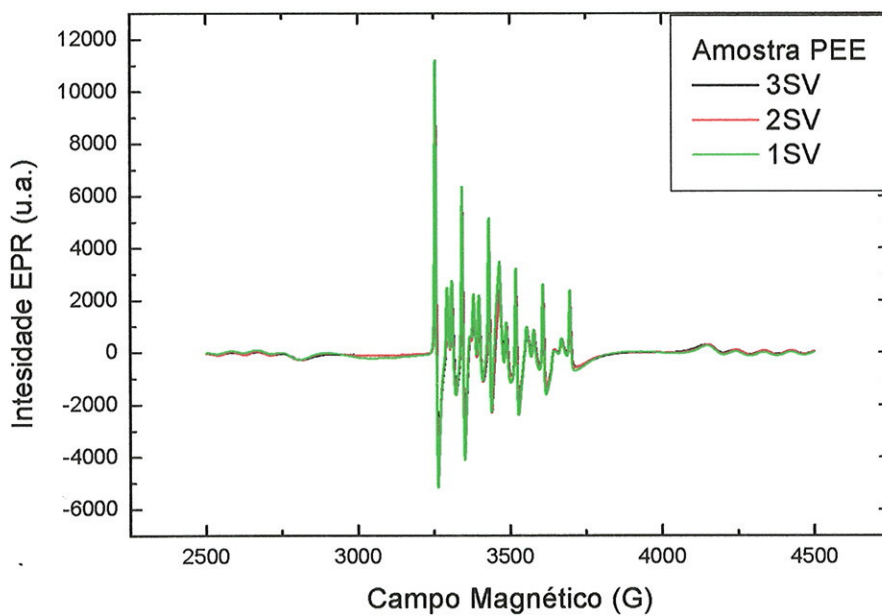


Figura 3.51: Medidas EPR das amostras PEE difundidas com vanádio.

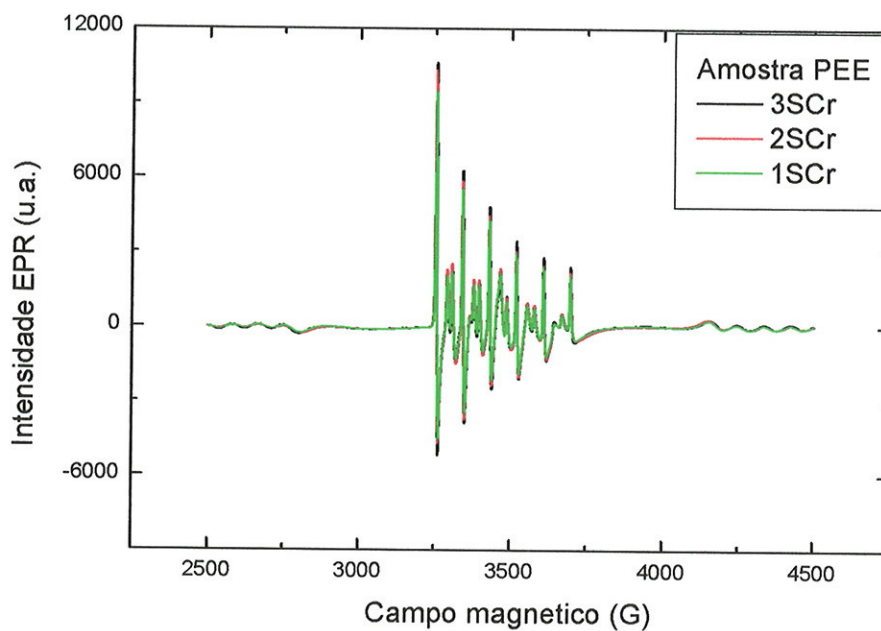


Figura 3.52: Medidas EPR das amostras PEE difundidas com cromo.

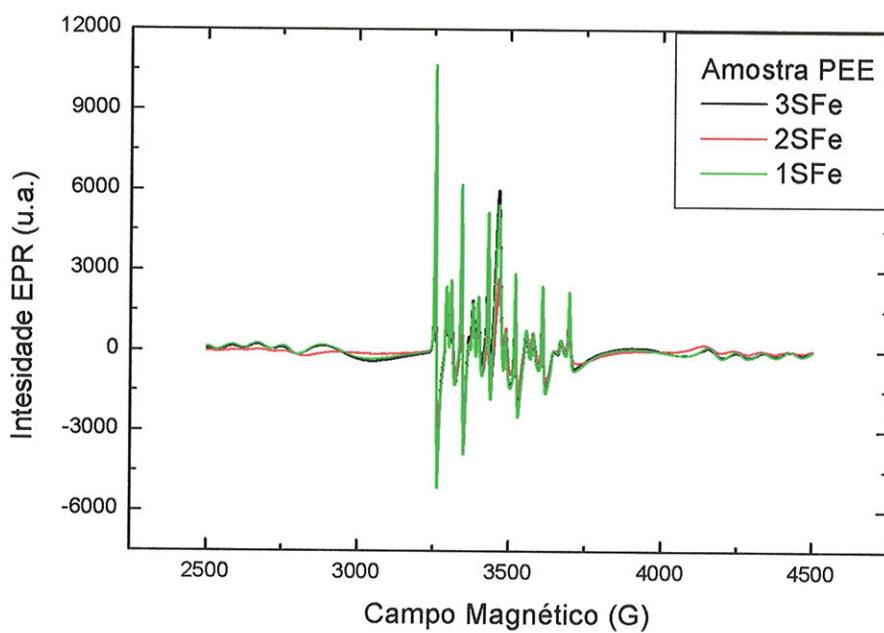


Figura 3.53: Medidas EPR das amostras PEE difundidas com ferro.

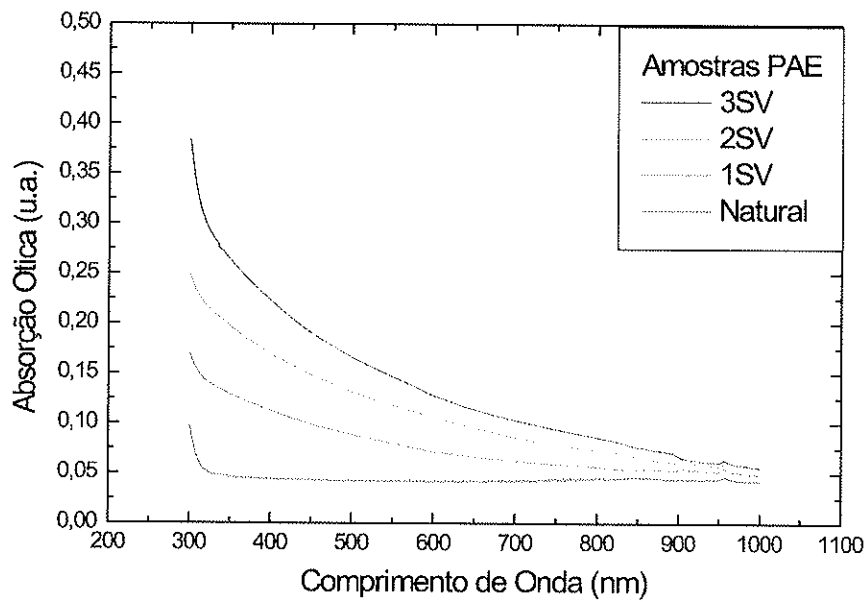


Figura 3.54: Medidas de absorção ótica das amostras PAE difundidas com vanádio.

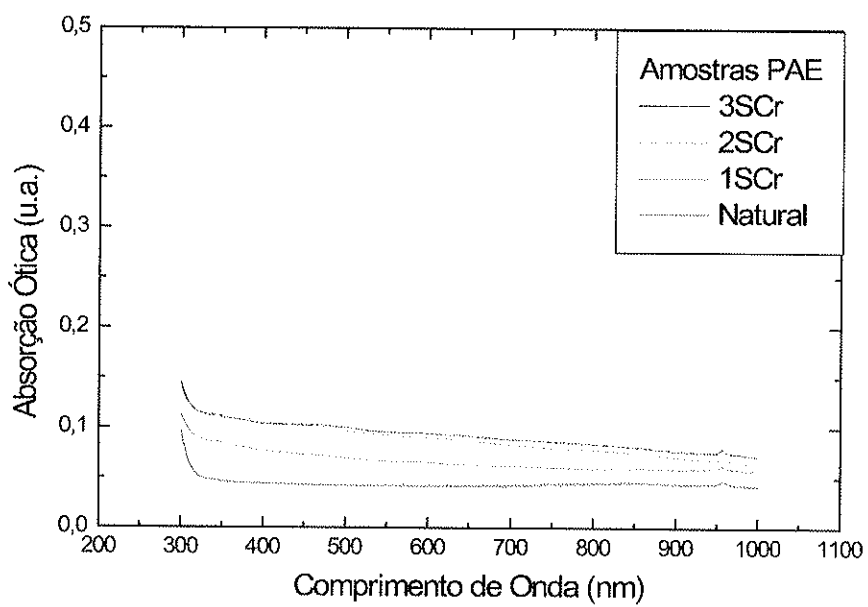


Figura 3.55: Medidas de absorção ótica das amostras PAE difundidas com cromo.

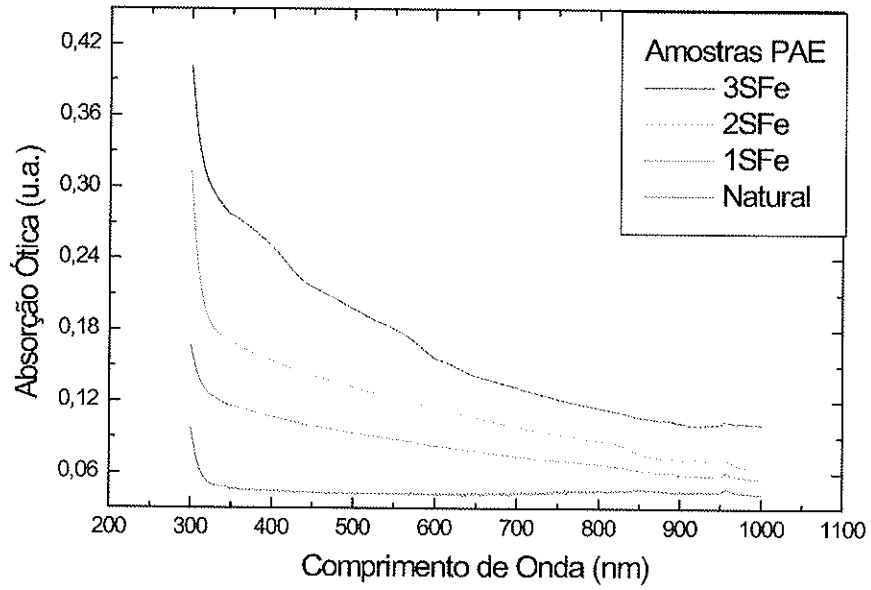


Figura 3.56: Medidas de absorção ótica das amostras PAE difundidas com ferro.

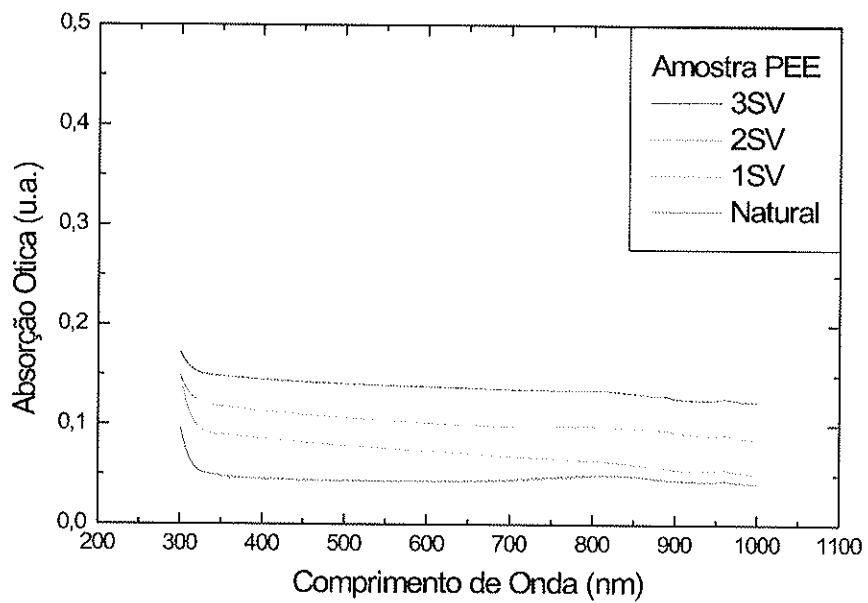


Figura 3.57: Medidas de absorção ótica das amostras PEE difundidas com vanádio.

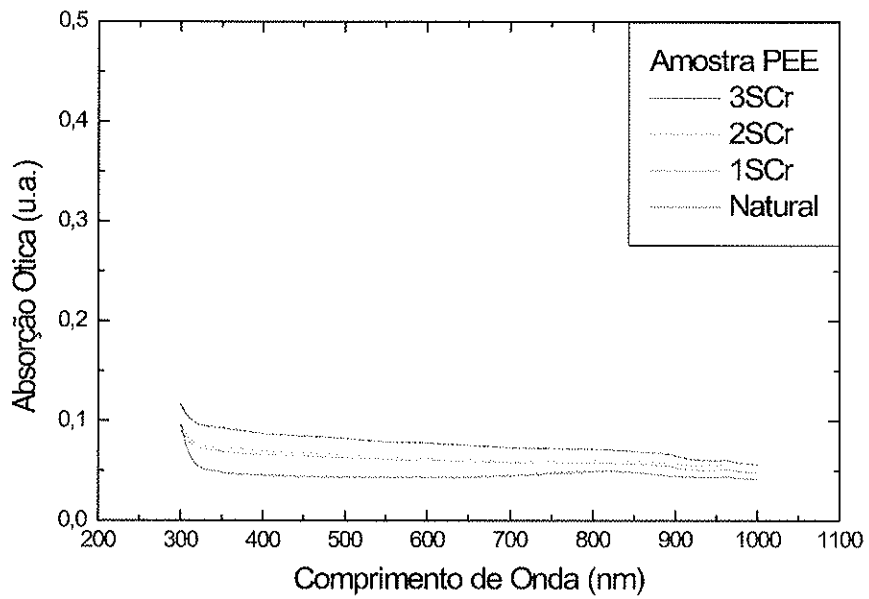


Figura 3.58: Medidas de absorção ótica das amostras PEE difundidas com cromo.

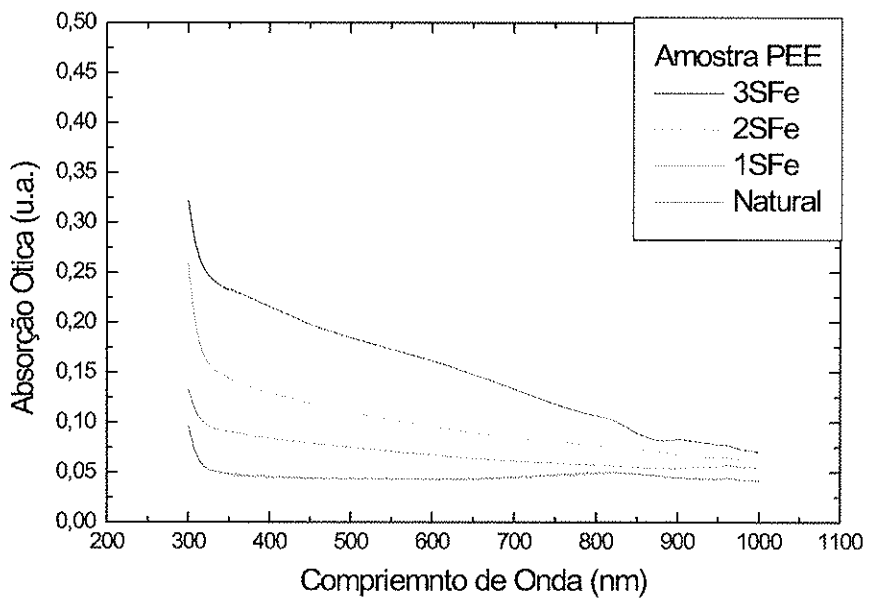


Figura 3.59: Medidas de absorção ótica das amostras PEE difundidas com ferro.

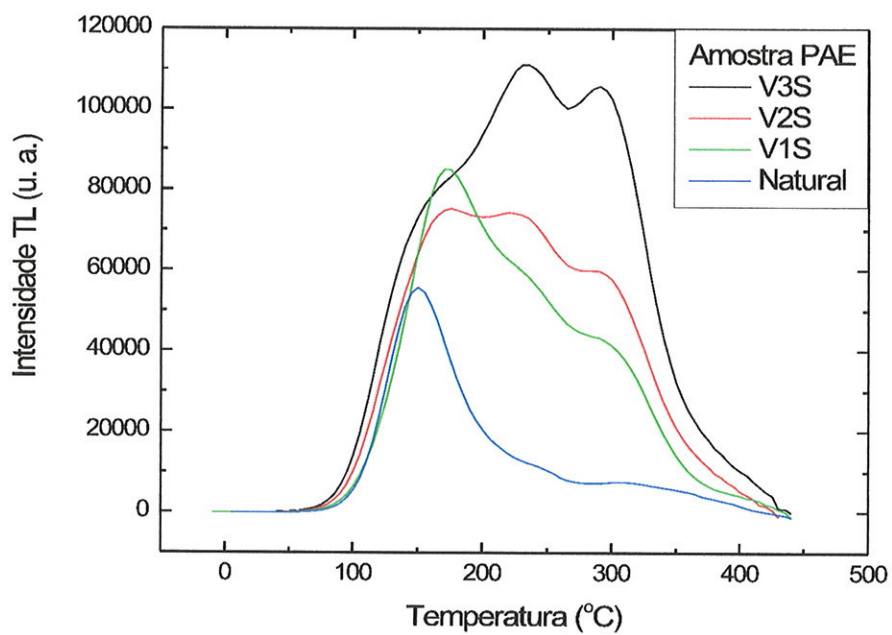


Figura 3.60: Medidas TL de amostras PAE após a difusão com vanádio.

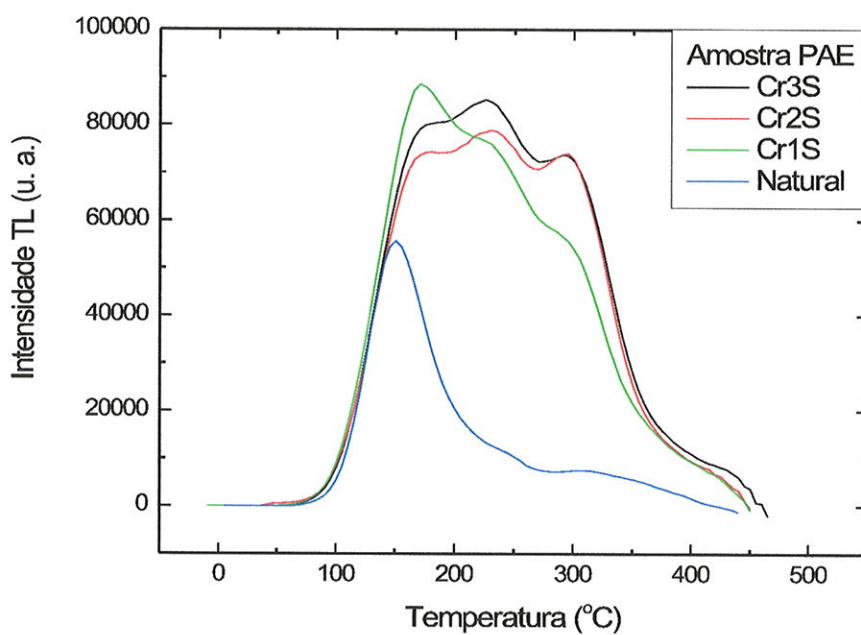


Figura 3.61: Medidas TL de amostras PAE após a difusão com cromo.

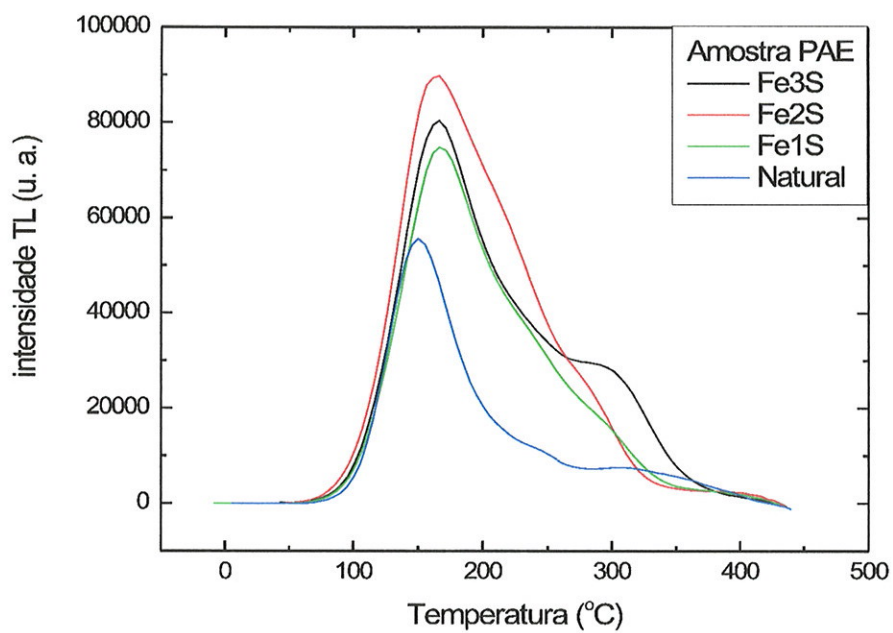


Figura 3.62: Medidas TL de amostras PAE após a difusão com ferro.

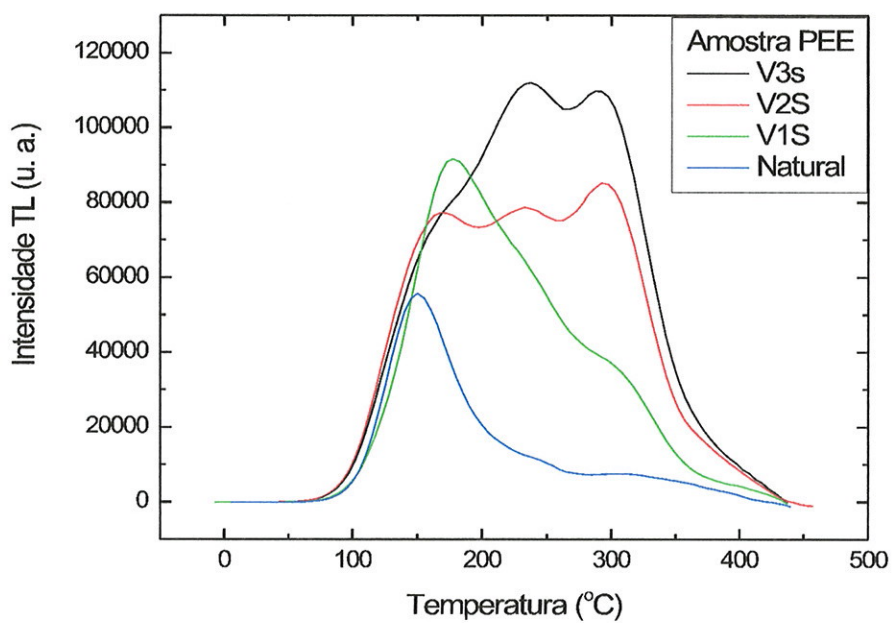


Figura 3.63: Medidas TL de amostras PEE após a difusão com vanádio.

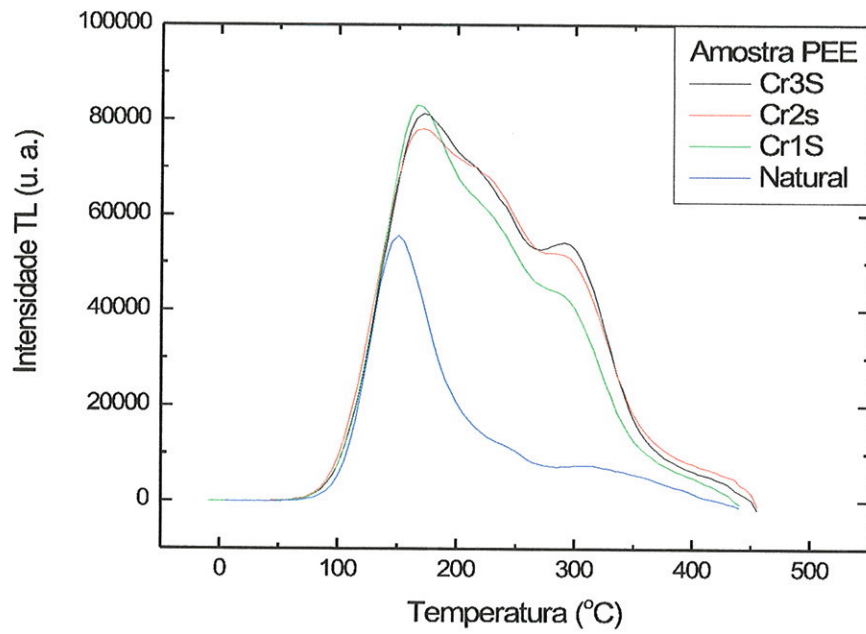


Figura 3.64: Medidas TL de amostras PEE após a difusão com cromo.

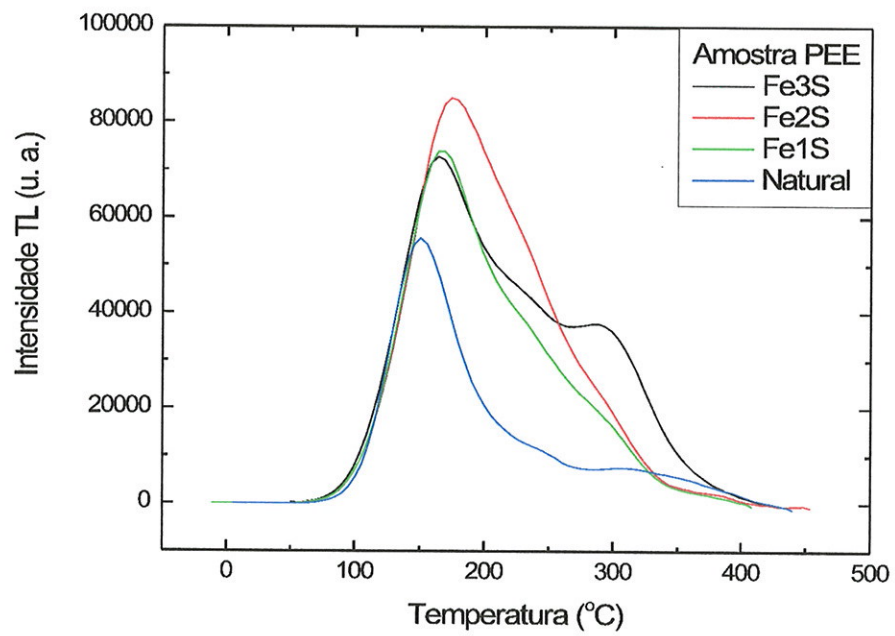


Figura 3.65: Medidas de TL de amostras PEE após a difusão com ferro.

3.3.3 Eletrodifusão ao ar

Com a finalidade de limpar e tentar difundir íons através do canal, foi usado um campo elétrico. Para este fim, foi usado um forno já montado em nosso laboratório exclusivamente para este tipo de experiências (esse processo é conhecido com o nome de eletrodifusão *sweeping*). Foi necessário fazer algumas reformas a fim de que ficasse adequado ao nosso uso, assim como, também foi necessário montar o sistema de aquisição de dados com auxílio do microcomputador. O digrama esquemático do equipamento completo é mostrado na figura 3.66. Este consiste de um forno elétrico (atmosfera ar) e uma fonte de alta tensão de 0-2000 V. A corrente da amostra é medida através de uma resistência de 10^4 ohm no multímetro HP. A temperatura do forno e a voltagem da resistência são coletados no computador via conversor analógico digital.

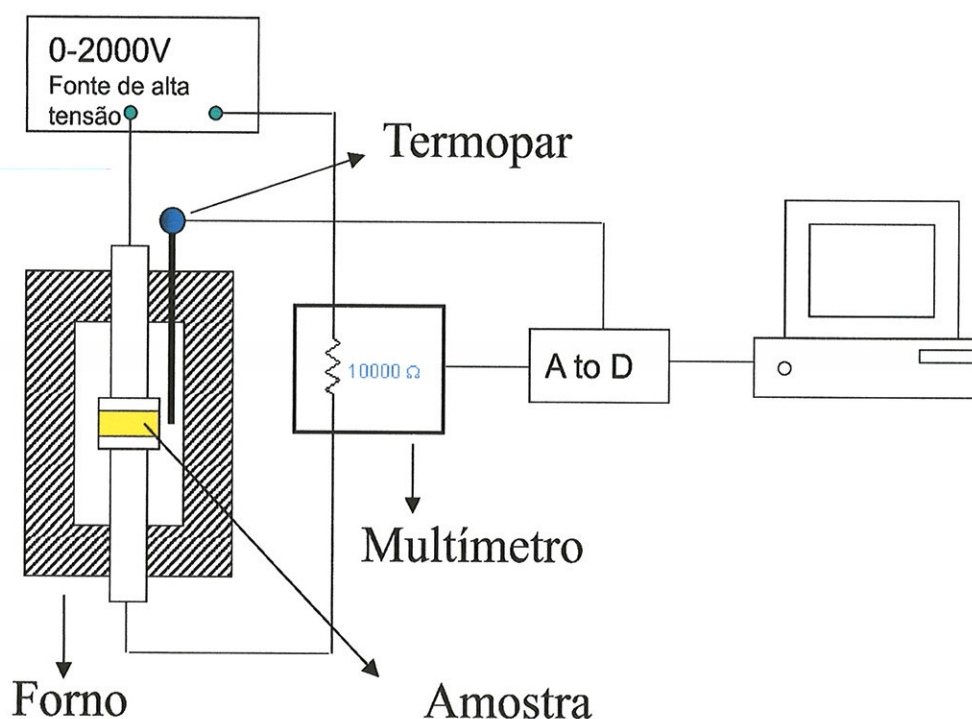


Figura 3.66: Esquema do equipamento usado para a realização das experiências de eletrodifusão.

Nestas experiências foram usadas amostras PEE fazendo o eixo C coincidir com o canal do cristal e paralelo ao campo elétrico, $E//C$. A amostra com a camada fina

de sal numa de suas faces foi colocada entre duas placas de grafite, e todo o conjunto entre os eletrodos de Níquel como mostra a figura 3.67.

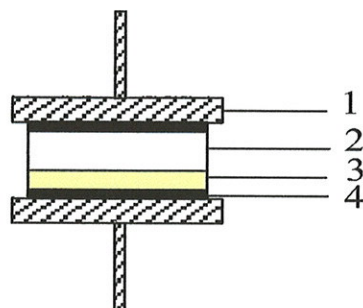


Figura 3.67: (1) Eletrodo de níquel, (2) cristal de berilo PEE E//C, (3) camada de sal a eletrodifundir, (4) grafite.

Para estas experiências foram usadas voltagens de 2500 V/cm e 5000V/cm através dos eletrodos. As figuras 3.68 e 3.69 mostram as curvas da densidade de corrente vs. tempo. A curva de eletrodifusão geralmente apresenta 3 fases segundo *Martin (1988)*:

1. Fase de aquecimento na qual a curva mostra um aumento exponencial na densidade de corrente (a temperatura aumenta e o campo elétrico permanece constante). A densidade de corrente alcança o valor máximo quando a temperatura alcança o máximo. Geralmente são encontrados picos de corrente nesta fase.
2. Fase de "sweeping", limpeza do canal, e difusão de ions. Nesta fase é observado um decaimento exponencial da densidade de corrente (a temperatura e campo elétrico permanece constante).
3. Fase de esfriamento (diminuição da temperatura e corrente).

Nossas amostras apresentaram as 3 fases, porém não foi encontrado nenhum pico de corrente na primeira fase.

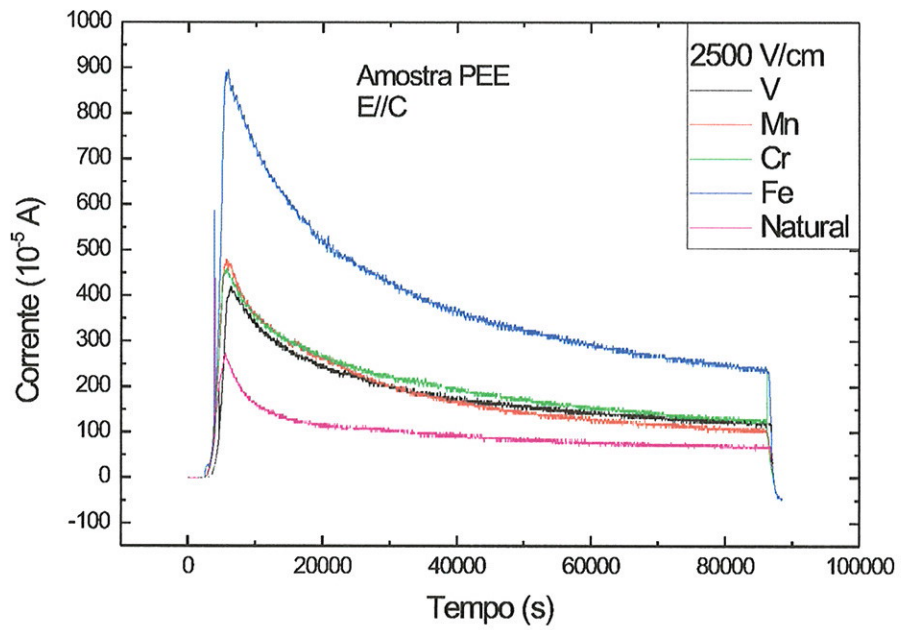


Figura 3.68: Curva da corrente vs. tempo, 2500 V/cm.

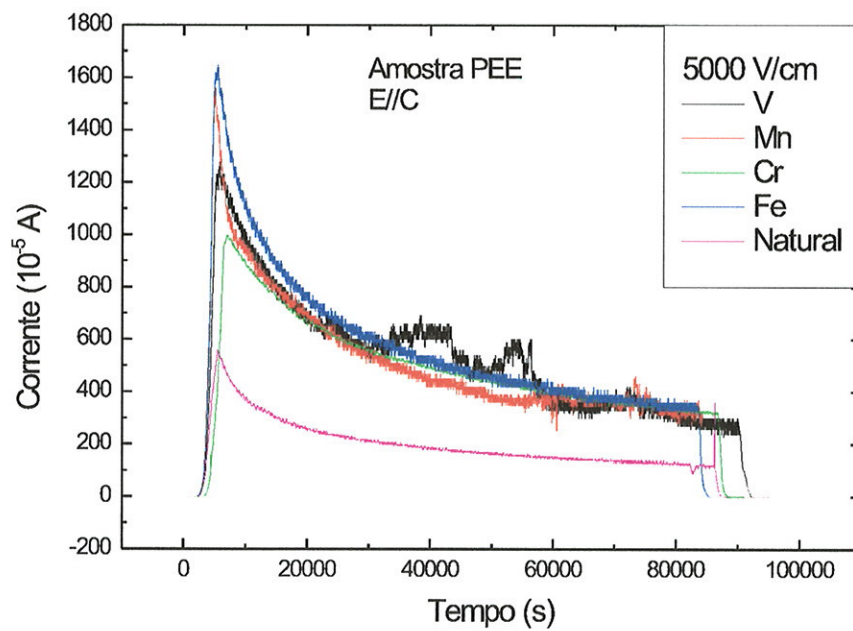


Figura 3.69: Curva da corrente vs. tempo, 5000 V/cm.

As medidas EPR e da absorção ótica da amostra natural, apresentadas no início mostraram que o canal do berilo contém moléculas de H_2O , CH_4 , CO_3^{2-} , íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} , além dos íons alcalinos sempre presentes, mas que não são detectados via EPR ou absorção ótica. As moléculas H_2O , CH_4 , CO_3^{2-} , são geralmente muito difíceis de arrancar do canal. Seria necessário durante o processo de eletrodifusão, fase 2, submeter a amostra a algum tipo de radiação ionizante (exemplo raios - x) para quebrar a ligação das moléculas e, com ajuda do campo elétrico, tirá-las do canal do cristal. A corrente registrada (fase 2) nas nossas amostras parece ser devido principalmente ao fluxo de prótons (hidrogênio) que, provavelmente, são provenientes de moléculas de água presentes na atmosfera e que são catalisados no eletrodo positivo, entrando no canal e, movimentando-se através deste e também de íons alcalinos. Foi observado que quanto maior a campo elétrico entre os eletrodos maior é a corrente registrada através do cristal.

As medidas EPR para as amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm e 5000 V/cm, também, foram feitas em duas regiões, a primeira entre 1350 e 2200 G, figuras 3.70 e 3.71 e, a segunda entre 2500 e 4500 G, figuras 3.72 e 3.73. Nenhum sinal novo foi observado. As medidas de absorção ótica são mostradas nas figuras 3.74 e 3.75 para as amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm e 5000 V/cm, respectivamente. No caso das amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm, a banda situada em 820 nm, que é devida ao Fe^{2+} no canal do cristal não sofreu nenhuma alteração. Já na região entre 370 e 500 nm, uma nova banda parece surgir. Nas amostras eletrodifundidas com 5000 V/cm, a banda de 820 nm diminuiu um pouco em relação à amostra natural. Isto pode ser devido à retirada de uma parte dos íons Fe^{2+} do canal devido ao aumento da tensão através dos eletrodos. Os íons de Fe localizados no canal tem muita dificuldade para se movimentar através do canal, tendo em vista varios obstáculos lá encontrados (moléculas H_2O , CH_4 , CO_3^{2-}), o que faz com que poucos íons Fe sejam retirados do canal. Da mesma forma íons de Cr, V, Fe e Mn, que deverão ser introduzidos terão dificuldades de se movimentar dentro do canal e, em conseqüência, não acontecerá uma significativa difusão destes íons dentro do cristal. Nestas amostras, a nova banda situada na região entre 370 e 500 nm, também, encontrada nas amostras difundidas com 2500 V/cm ficou ainda mais intensa. A origem desta banda será discutida mais adiante, nas amostras, nas quais foi feito um implante iônico.

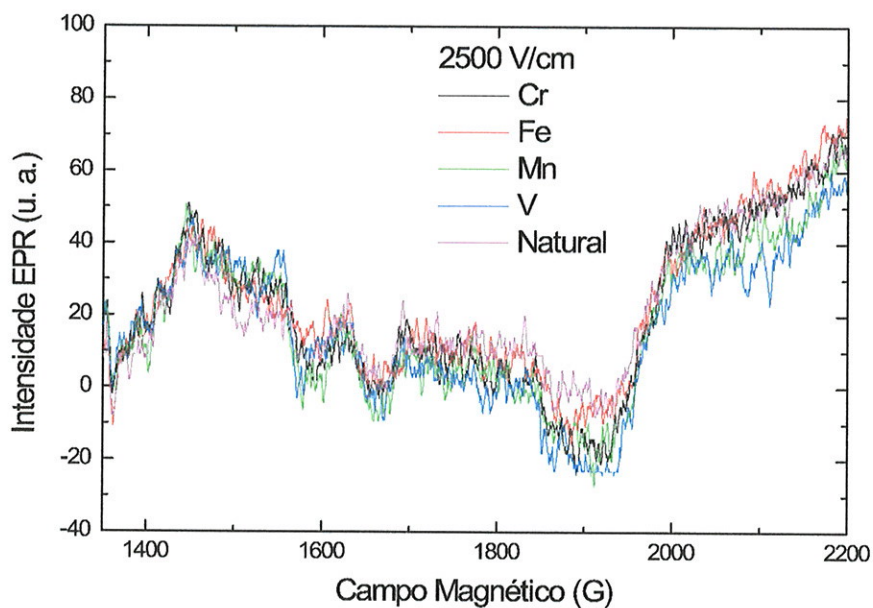


Figura 3.70: Medidas EPR na região entre 1350 e 2200 G das amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm.

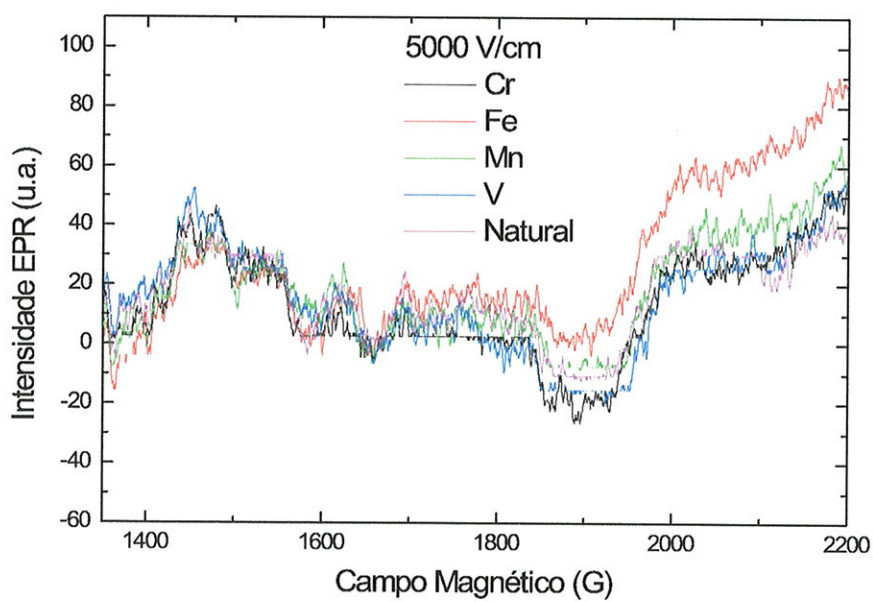


Figura 3.71: Medidas EPR na região entre 1350 e 2200 G das amostras eletrodifundidas com 5000 V/cm.

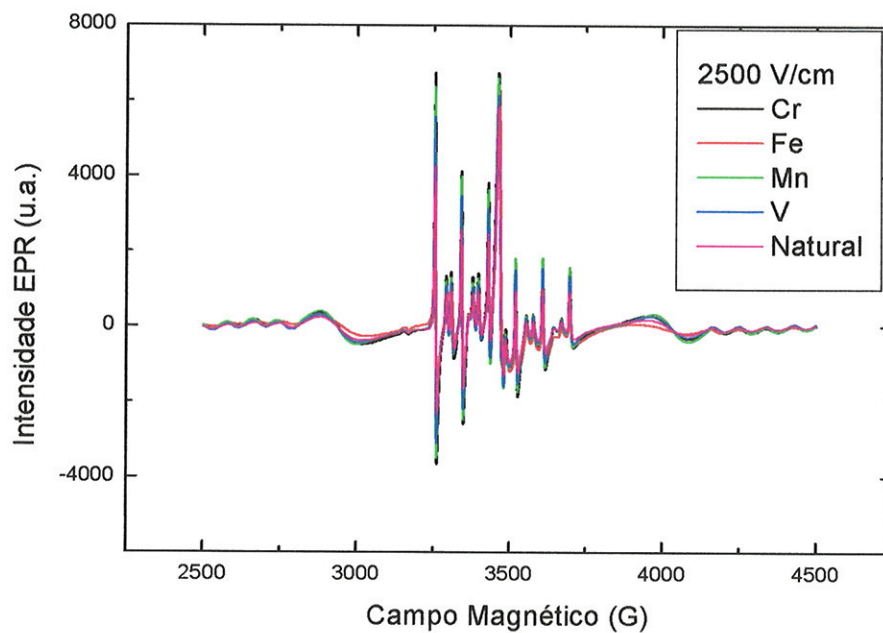


Figura 3.72: Medidas EPR na região entre 2500 e 4500 G das amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm

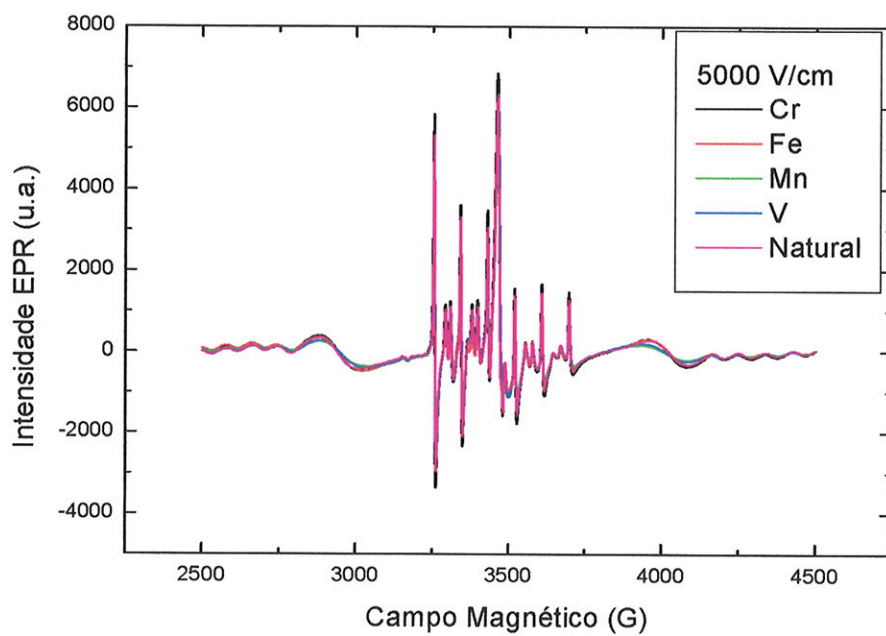


Figura 3.73: Medidas EPR na região entre 2500 e 4500 G das amostras eletrodifundidas com 5000 V/cm.

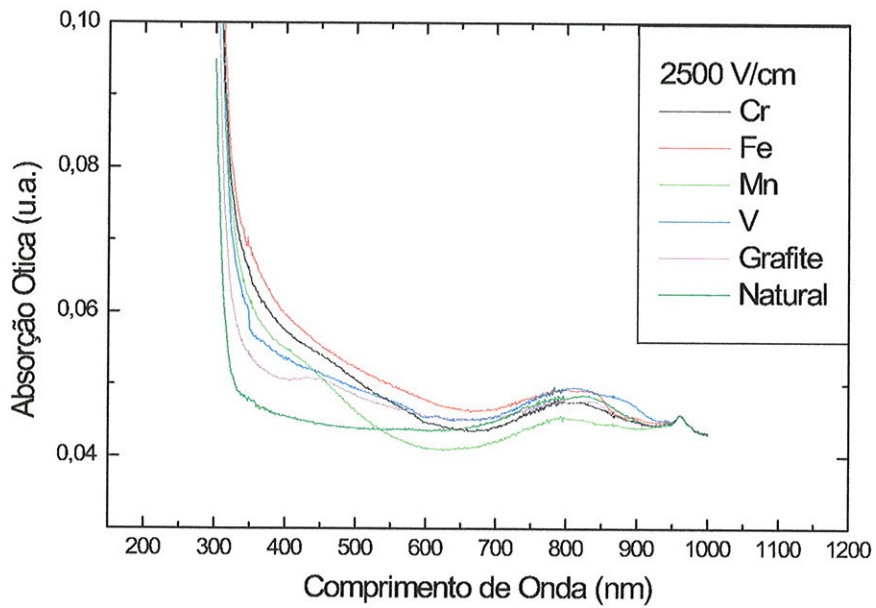


Figura 3.74: Medidas de absorção ótica das amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm.

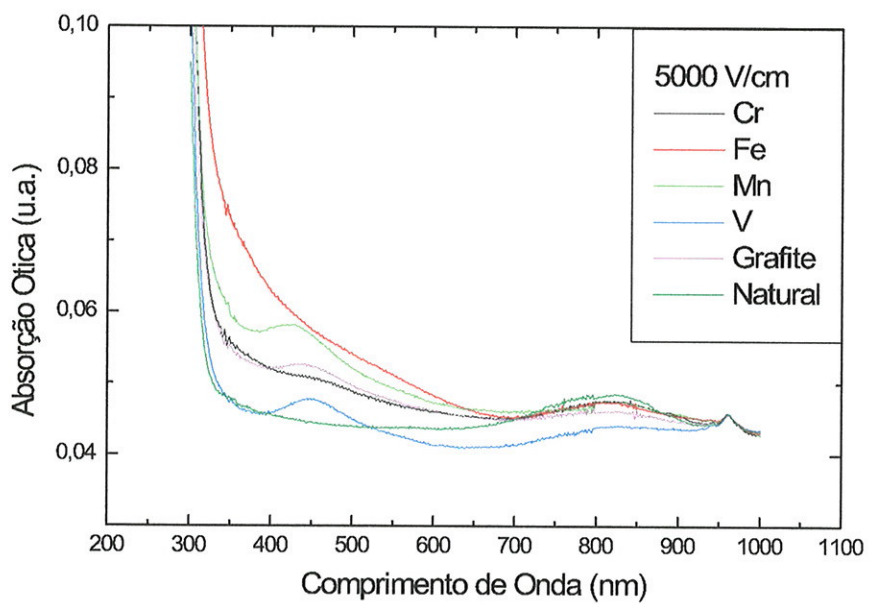


Figura 3.75: Medidas de absorção ótica das amostras eletrodifundidas com 5000 V/cm.

As medidas TL das amostras eletrodifundidas com 2500 e 5000 V/cm são mostradas nas figuras 3.76 e 3.77, respectivamente. Como no caso das amostras difundidas usando o método simples A ou encapsulado, nestas amostras também foi observado aumento nas intensidades dos três picos TL em relação à amostra natural, mas a diferença das curvas TL das amostras difundidas com o método simples A ou encapsulado, as curvas TL destas amostras mostraram ser muito mais intensas, tendo como característica principal o primeiro pico de 150° ser mais intenso que os dois picos de altas temperaturas em 260 e 320°.

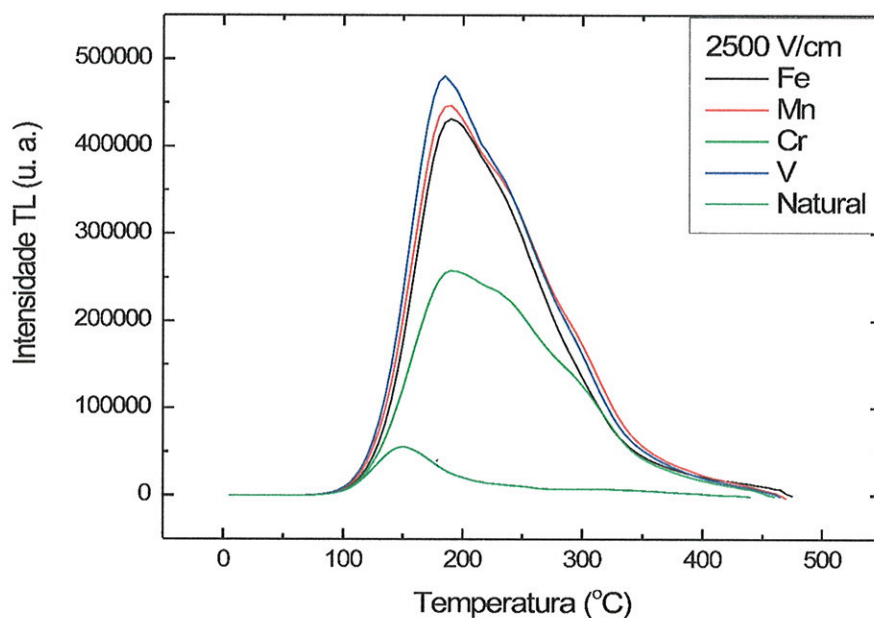


Figura 3.76: Medidas TL de amostras PEE após eletrodifusão com V, Cr, Mn e Fe (2500 V/cm).

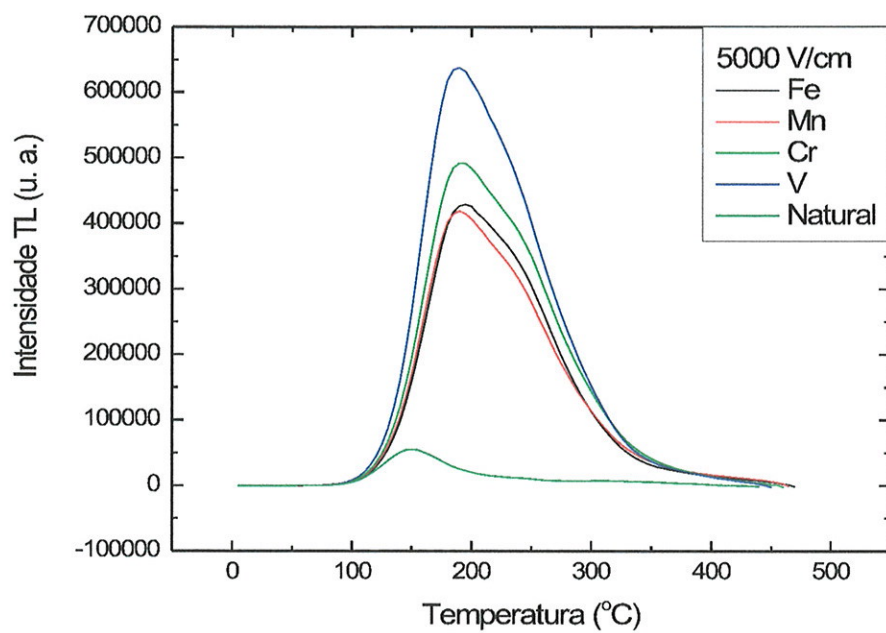


Figura 3.77: Medidas TL de amostras PEE após eletrodifusão com V, Cr, Mn e Fe (5000 V/cm).

3.3.4 Eletrodifusão sob vácuo

As experiências de eletrodifusão feitas ao ar apresentaram alguns inconvenientes no processo de eletrodifusão. Por exemplo, o anodo que era constituído de uma pequena placa de grafite devido à eletrólise da água no eletrodo, o grafite, inicialmente uma chapinha pequena sólida, amoleceu durante o processo de eletrodifusão. Como a espessura das nossas amostras era muito pequena, algumas vezes os dois eletrodos chegavam a se encostar um no outro, produzindo-se assim um curto no sistema, dificultando o processo de eletrodifusão para tempos longos. Outro inconveniente encontrado foi que o sistema, além de eletrodifundir os íons de V, Cr, Mn e Fe, eletrodifundia também átomos de hidrogênio para dentro do cristal, produto da eletrólise da H_2O proveniente do meio ambiente.

Com a finalidade de eliminar estas dificuldades, foi montado um sistema para eletrodifusão a vácuo. O sistema é constituído de um forno, uma cavidade a vácuo junto com um sistema de detecção de corrente da amostra, similar ao sistema de eletrodifusão ao ar.

A figura 3.78 mostra o esquema do sistema montado para as experiências de eletrodifusão a vácuo.

Como no caso de eletrodifusão ao ar foi depositada uma camada fina do respectivo sal a se eletrodifundir, numa face da amostra e colocada entre duas placas de grafite e, o conjunto todo entre os dois eletrodos. A voltagem usada foi de 2500V/cm e a pressão dentro da câmara foi de 10^{-3} Torr, a uma temperatura de eletrodifusão de $500^\circ C$. O tempo de eletrodifusão usado nestas experiências foi de 7 dias. Os resultados das medidas de absorção ótica, EPR e TL são mostrados nas figuras 3.79, 3.80 e 3.81, respectivamente.

As medidas de absorção ótica e EPR não apresentaram nenhuma banda ou sinal relacionado com os íons eletrodifundidos, mas, uma diminuição da banda de 820nm que é atribuída ao íon Fe^{2+} no canal das amostras eletrodifundidas. Já as medidas de TL apresentaram curvas semelhantes às das amostras eletrodifundidas ao ar, mas muito menos intensos.

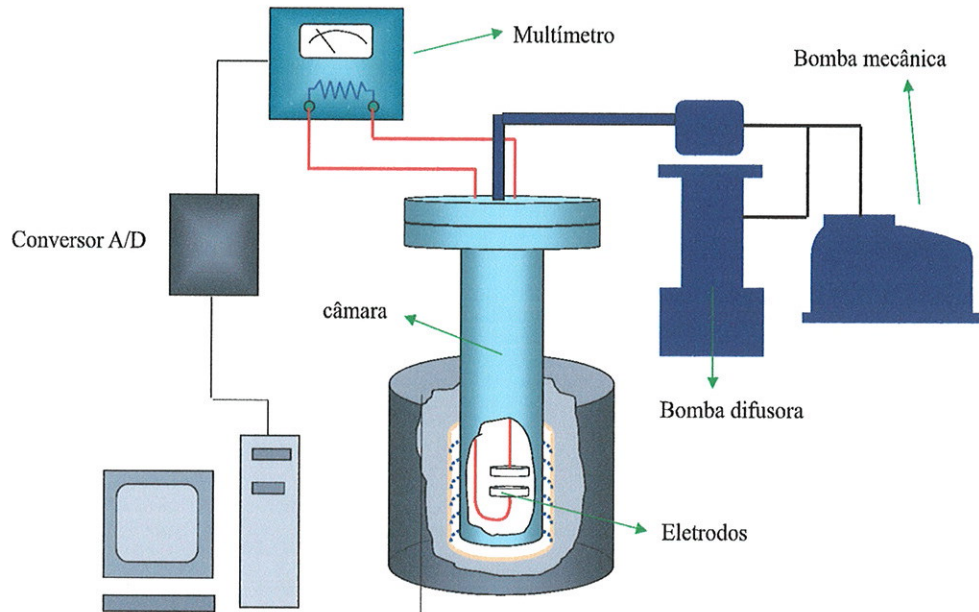


Figura 3.78: Esquema do sistema de eletrodifusão sob vácuo.

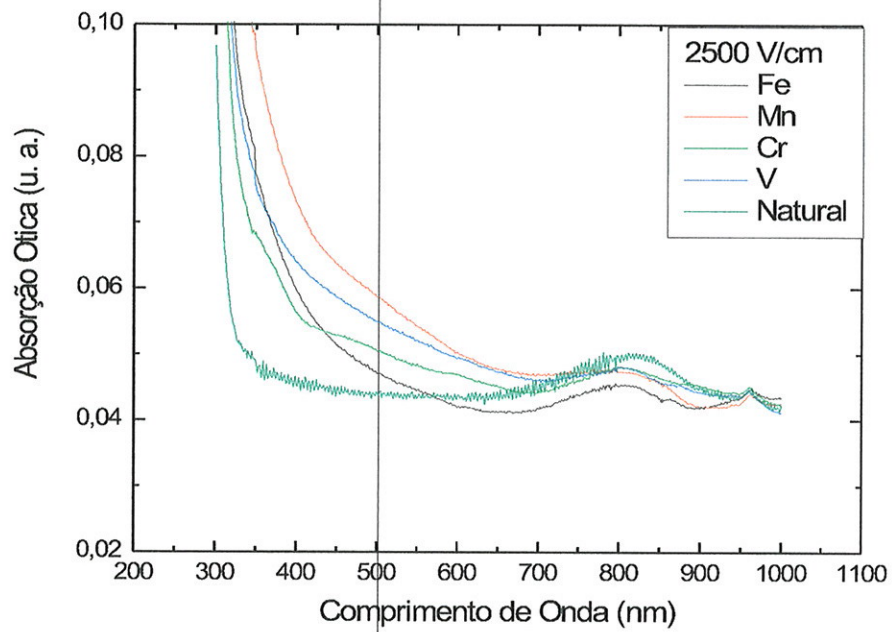


Figura 3.79: Medidas de absorção ótica das amostras eletrodifundidas sob vácuo com 2500 V/cm.

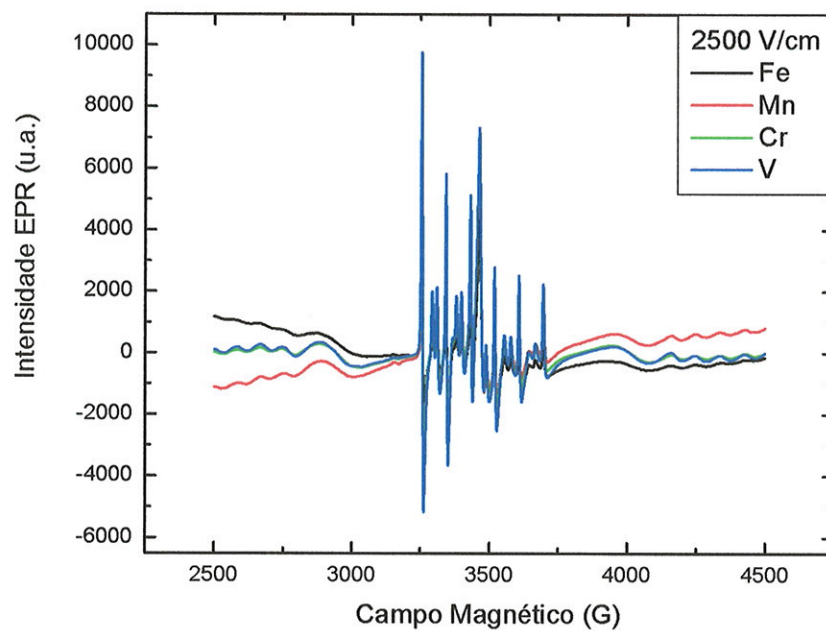


Figura 3.80: Medidas EPR das amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm sob vácuo.

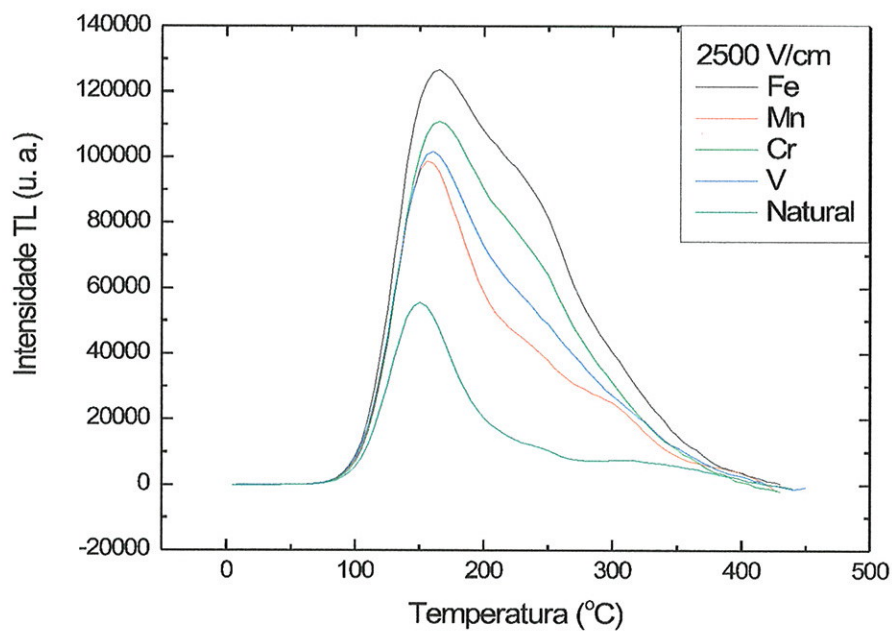


Figura 3.81: Medidas TL de amostras PEE após eletrodifusão sob vácuo com V, Cr, Mn e Fe (2500 V/cm).

3.3.5 Implante iônico

Além das experiências de difusão e eletrodifusão também foram feitos implantes de V, Cr, Mn e Fe nas amostras PAE e PEE. O implante foi realizado na Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo professor Dr. Fernando C. Zawislak. A energia usada no processo de implante foi de 400 keV e, as doses recebidas foram de $2 \cdot 10^{16}$ átomos / cm^2 para Fe, Cr e Mn e de $9 \cdot 10^{15}$ átomos/ cm^2 para o Vanádio. As figuras 3.82 e 3.83 mostram espectros EPR das amostras PAE e PEE implantadas com V, Mn, Cr, e Fe. As amostras implantadas apresentaram uma intensidade menor em relação à amostra natural dos centros Mn^{2+} e Fe^{3+} este último situado no canal.

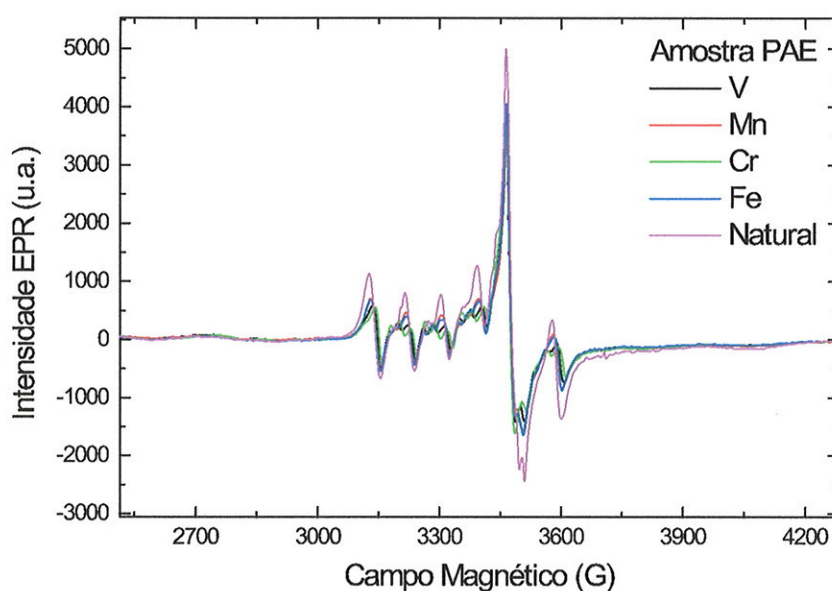


Figura 3.82: Medidas EPR das amostras PAE natural e implantadas com V, Mn, Cr e Fe.

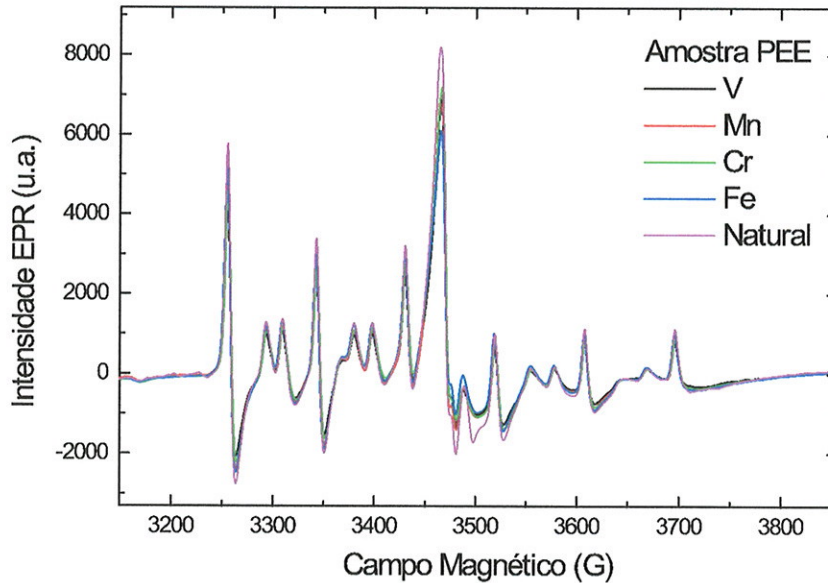


Figura 3.83: Medidas EPR das amostras PEE natural e implantadas com V, Mn, Cr e Fe.

Já as medidas de absorção óptica das amostras PAE e PEE, mostradas nas figuras 3.84 e 3.85, apresentaram um aumento na banda de 820 nm e duas bandas novas na região entre 470 e 600 nm e entre 380 e 450 nm. O íon Fe^{2+} , situado no canal, apresenta uma banda em 820 nm. As nossas amostras, após o implante produziram um aumento nesta banda o que indica que houve um aumento da quantidade de íons Fe^{2+} no canal. A banda nova situada na região entre 470 e 600 nm, segundo *Solntsev and Bukin (1997)*, é atribuída ao íon Mn^{3+} na posição do Al^{3+} . As medidas EPR mostraram uma diminuição do Fe^{3+} no canal do berilo e também uma diminuição do íon Mn^{2+} na posição do Al^{3+} . Aparentemente, os íons implantados, localizados no canal ou em posições intersticiais, para se manterem num estado estável, cedem ou capturam um elétron seja de Fe^{3+} ou de algum Mn^{2+} respectivamente deixando estes últimos nos estados de Fe^{2+} ou de Mn^{3+} . O íon Fe^{3+} na posição octaédrica distorcida do Al^{3+} apresenta uma banda extensa aproximadamente entre 390 e 550 nm, devido a transferência de carga do O^{2-} ligante ao Fe^{3+} e foi assinalado como a principal causa da cor amarela no berilo. Agora as amostras nas quais, foram feitos implantes iônicos e as amostras que foram submetidas à eletrodifusão apresentam a banda entre 380 e 450 nm e a banda entre 370 e 500 nm respectivamente sem apresentarem cor amarela. Portanto, a origem desta banda parece ser devido a algum tipo de modificação sofrida

na estrutura cristalina devido ao fenômeno balístico por parte dos íons implantados e o campo elétrico aplicado das amostras durante o processo de eletrodifusão. As medidas de termoluminescência (TL) nas amostras, implantadas, e irradiadas com doses de 10 Gy, foram feitas e são mostradas na figura 3.86. As curvas TL, tanto nas amostras implantadas como natural, não apresentam nenhuma alteração significativa, exceto no pico TL de 320°C que se mostra um pouco mais intenso nas amostras implantadas.

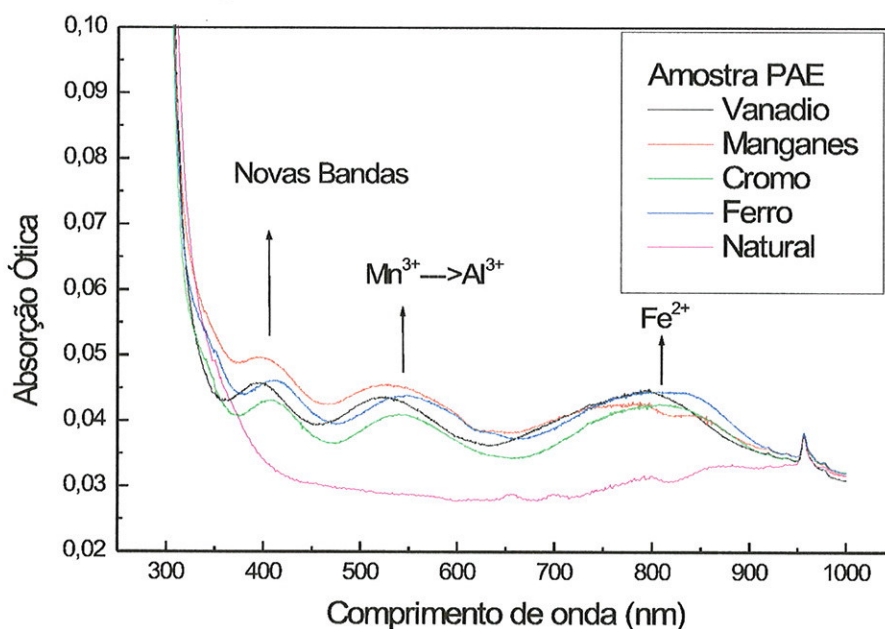


Figura 3.84: Medidas de absorção óptica das amostras PAE natural e implantadas com V, Mn, Cr e Fe.

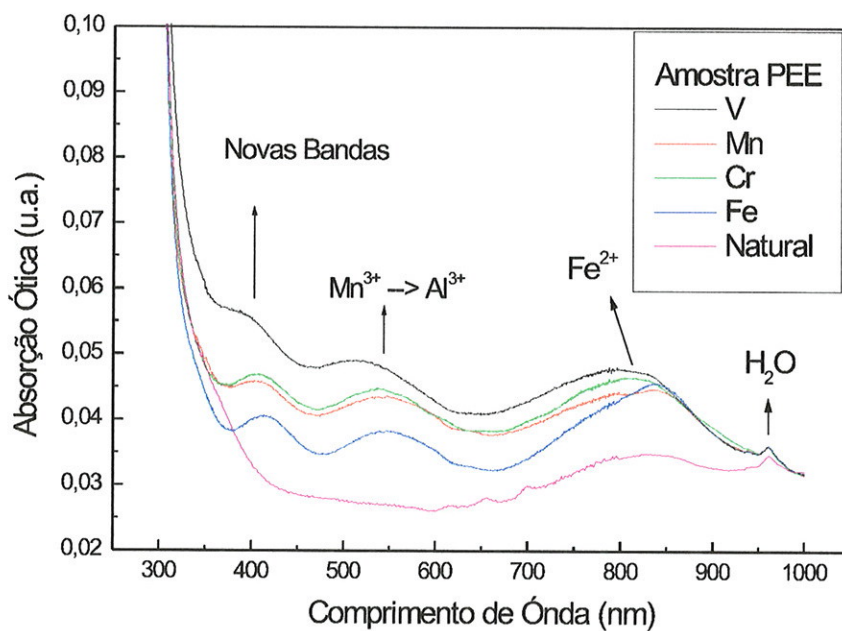


Figura 3.85: Medidas de absorção óptica das amostras PEE natural e implantadas com V, Mn, Cr e Fe.

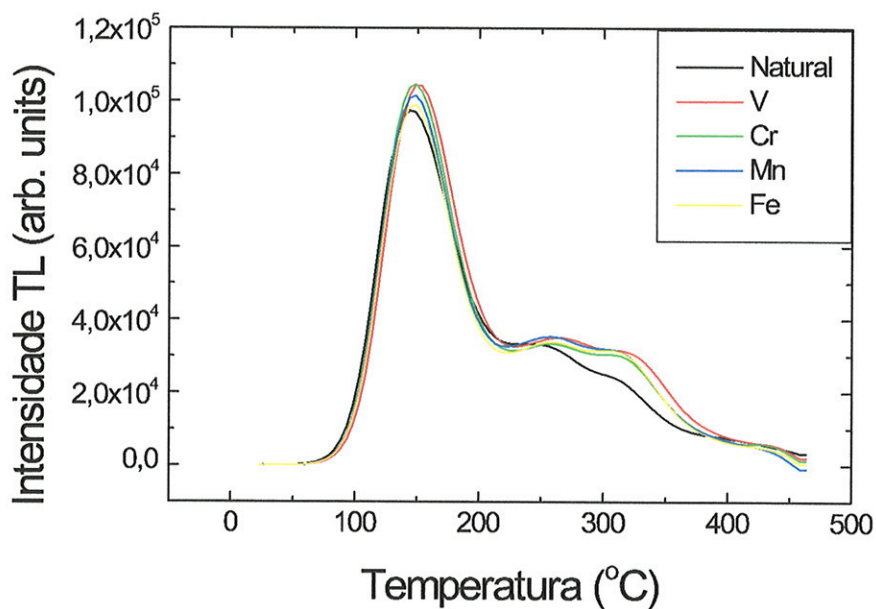


Figura 3.86: Curvas TL das amostras natural e implantadas, irradiadas com 10 Gy de radiação γ .

3.4 COEFICIENTES DE DIFUSÃO

Para o cálculo da concentração em função da profundidade nas amostras difundidas e eletrodifundidas pelos diferentes métodos anteriormente mencionados, foi usado o ICP -LAS (*Ignition Coupled Plasma -Laser Ablation System*).

Nas experiências de difusão simples A (diferentes tempos e diferentes temperaturas) e difusão mediante encapsulamento, o método básico de difusão foi usado, isto é, colocando uma camada fina do respectivo sal na superfície da amostra. A solução da equação para a difusão do filme fino (equação 1.15) foi usada nestas amostras para os respectivos ajustes das curvas experimentais obtidas do ICP. Com os valores encontrados mediante o ajuste foram calculados os respectivos coeficientes de difusão.

Gráficos de $\text{Log}_{10}(C)$ vs x^2 foram feitos para todas as curvas exceto para as curvas de eletrodifusão ao ar e eletrodifusão a vácuo. As figuras 3.87, 3.88, 3.89, 3.90 e as figuras 3.91, 3.92, 3.93, 3.94 mostram gráficos da concentração dos íons em função de x^2 para as amostras PAE e PEE, respectivamente, difundidas com diferentes tempos de difusão (1S, 2S e 3S, usando método simples A). As tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os coeficientes de difusão nas amostras PAE e PEE respectivamente. As figuras 3.95, 3.96, 3.97, 3.98 e as figuras 3.99, 3.100, 3.101, 3.102 das amostras PAE e PEE, respectivamente, são os gráficos $\text{Log}_{10}(C)$ vs x^2 para íons difundidos a diferentes temperaturas (700, 725 e 750°C, usando método simples A). Com os valores encontrados mediante o ajuste das curvas experimentais, também foram calculados os coeficientes de difusão para cada temperatura e usando a relação de *Arrhenius*, 1.30 foi feito o cálculo das respectivas energias de ativação para cada íon difundido. Os valores das energias de ativação calculados são mostrados na tabelas 3.3 e 3.4 para as amostras PAE e PEE, respectivamente.

Os gráficos das figuras 3.103, 3.104 e 3.105 são curvas $\text{Log}_{10}(C)$ vs x^2 dos íons difundidos com o método simples B. Como neste caso, durante o processo de difusão, as amostras foram submergidas dentro dos respectivos sais, o razoável seria usar a solução da equação para difusão de sólidos semi-infinitos 1.20 para o ajuste das curvas experimentais. A tentativa de fazer o respectivo ajuste das curvas experimentais com esta relação não foram coerentes entre curva teórica e experimental, já que a curva teórica ficava sempre muito fora da experimental. A solução para o filme fino se ajustou bem melhor a estas curvas experimentais, motivo pelo qual todas estas curvas

foram ajustadas com esta última relação. Com os resultados dos respectivos ajustes, foram calculados os respectivos coeficientes de difusão, que são mostrados na tabela 3.5.

As figuras 3.106, 3.107, 3.108 e as figuras 3.109, 3.110, 3.111 de amostras PAE e PEE, respectivamente, são gráficos de $\text{Log}_{10}(C)$ vs x^2 para íons difundidos usando o método encapsulado sob gás inerte. Como foi mencionado anteriormente, o ajuste das curvas experimentais foi feito usando a solução para o filme fino. Os respectivos coeficientes de difusão são mostrados nas tabelas 3.6 e 3.7 para as amostras PAE e PEE respectivamente.

As figuras 3.112, 3.113, 3.114 e 3.115 apresentam as curvas de $\text{Log}_{10}(C)$ vs x para os íons eletrodifundidas ao ar e as figuras 3.116 e 3.117 para os íons eletrodifundidos sob vácuo. O ajuste destas curvas experimentais foi feito usando a solução da equação para a difusão forçada em um campo externo, 1.23, que, no nosso caso, é o campo elétrico. As tabelas 3.8, 3.9 e 3.10 mostram os resultados dos coeficientes de difusão e velocidades dos íons na electrodifusão ao ar sob 2500 e 5000 V/cm e electrodifusão a vácuo sob 2500V/cm, respectivamente.

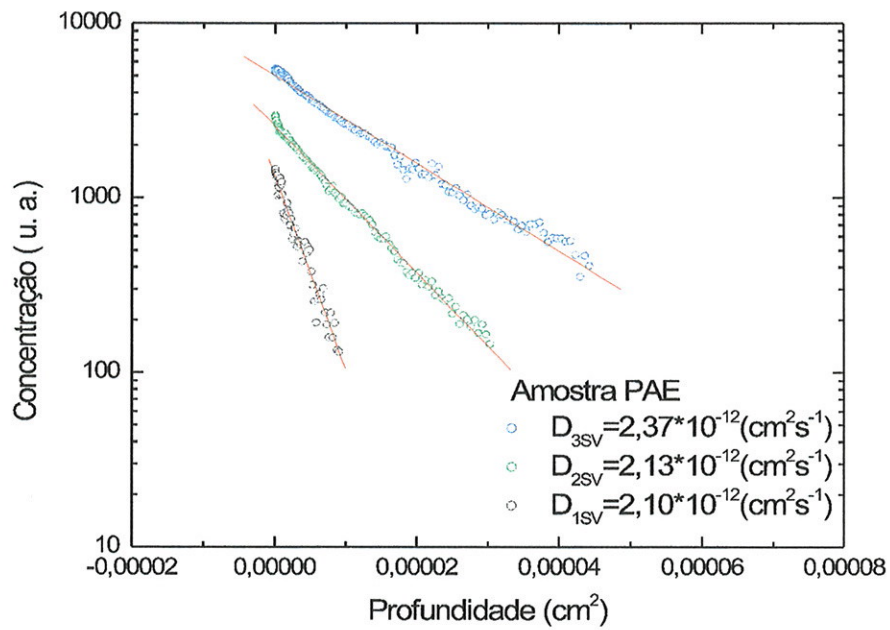


Figura 3.87: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do V na amostra PAE com diferentes tempos (Método Simples A).

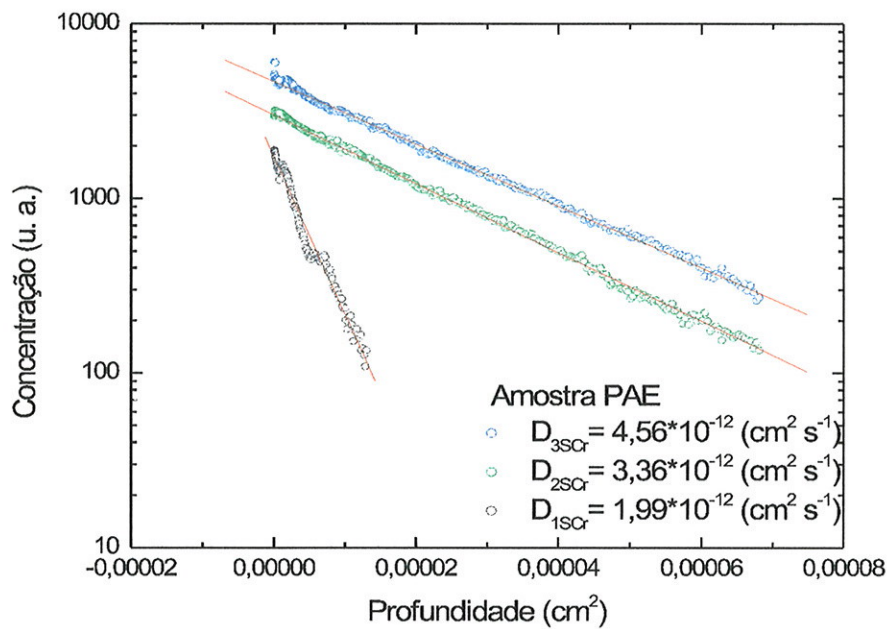


Figura 3.88: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Cr na amostra PAE com diferentes tempos (Método Simples A).

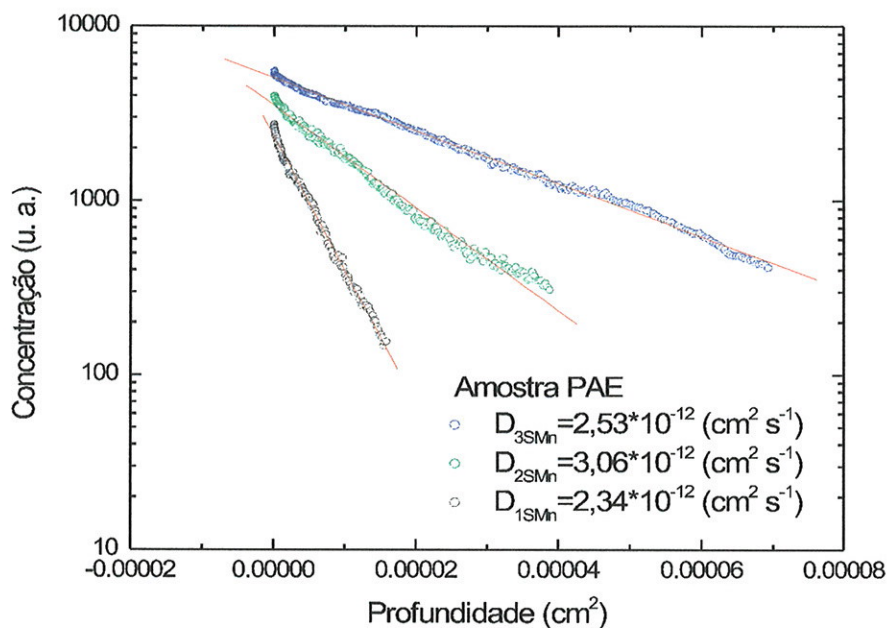


Figura 3.89: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Mn na amostra PAE com diferentes tempos (Método Simples A).

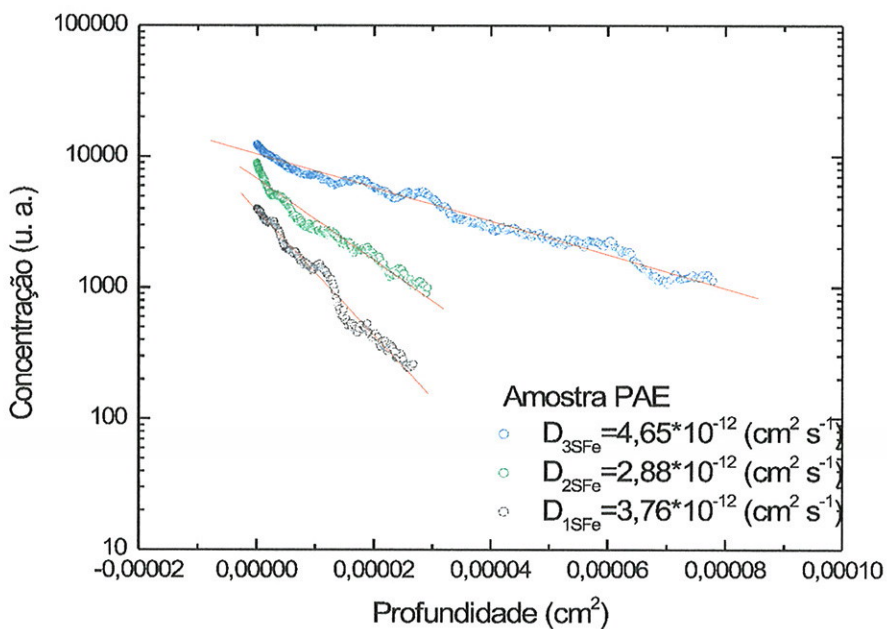


Figura 3.90: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Fe na amostra PAE com diferentes tempos (Método Simples A).

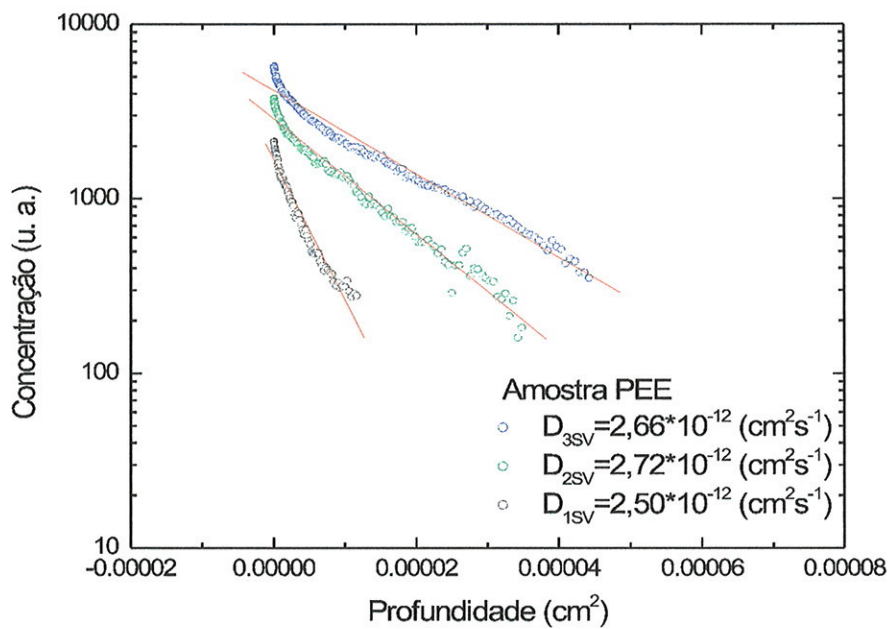


Figura 3.91: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do V na amostra PEE com diferentes tempos (Método Simples A).

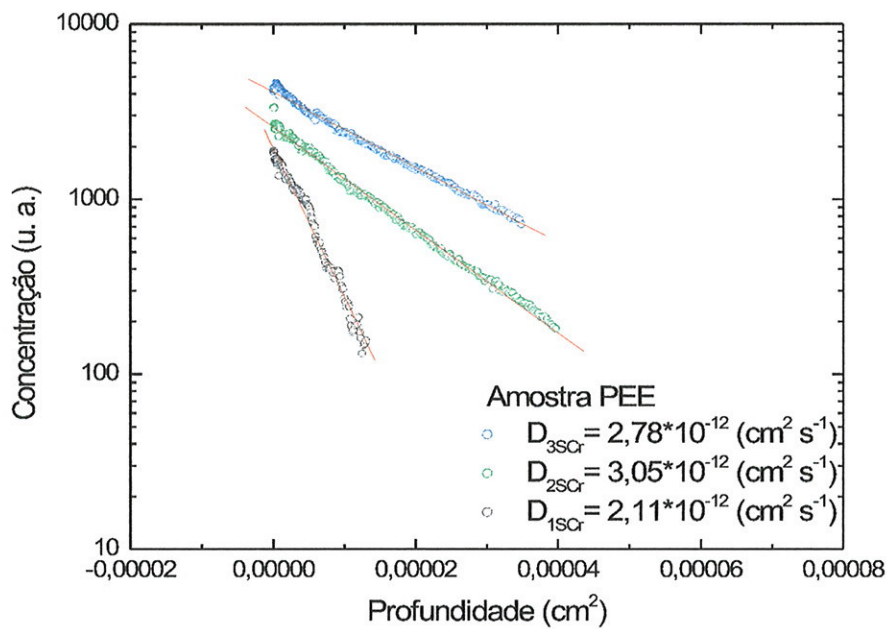


Figura 3.92: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Cr na amostra PEE com diferentes tempos (Método Simples A).

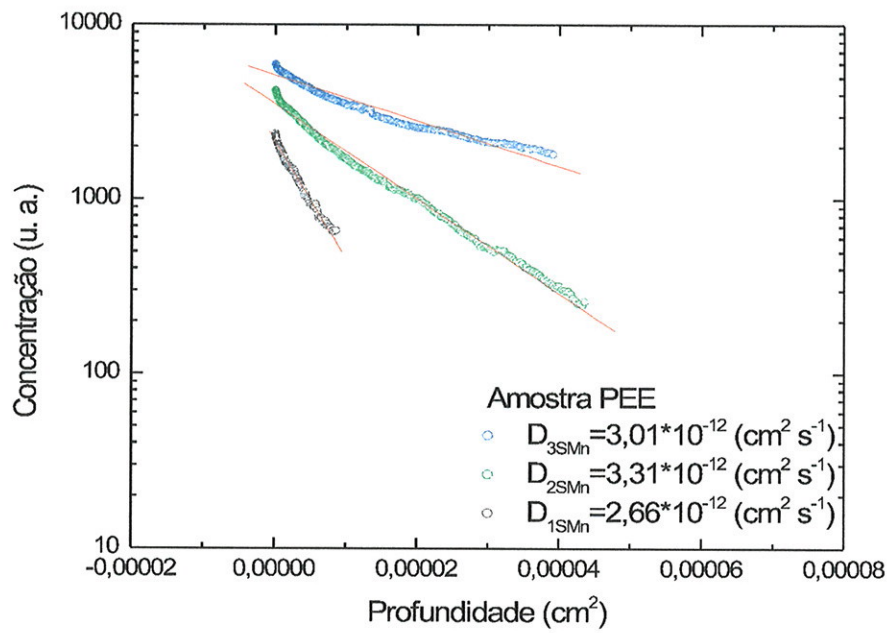


Figura 3.93: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Mn na amostra PEE com diferentes tempos (Método Simples A).

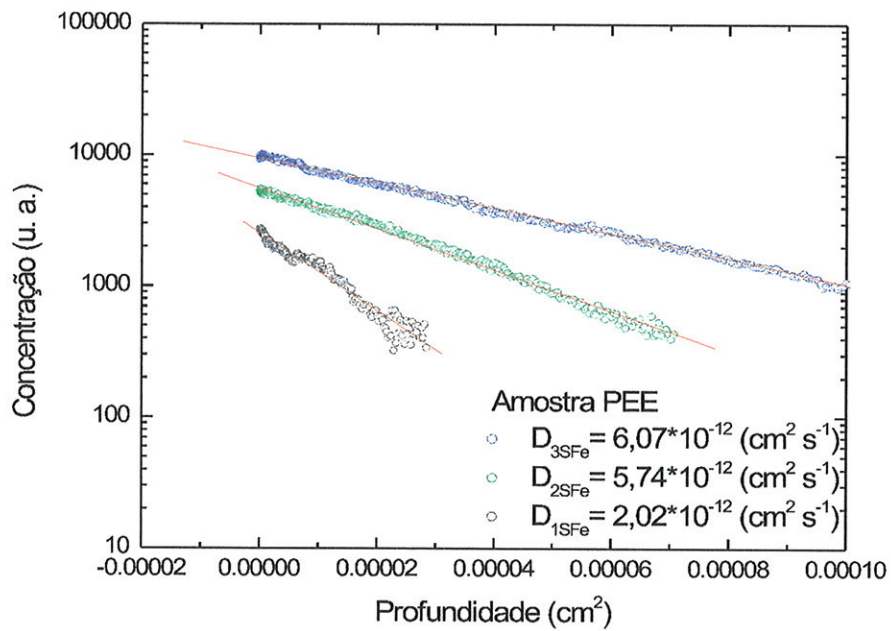


Figura 3.94: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Fe na amostra PEE com diferentes tempos (Método Simples A).

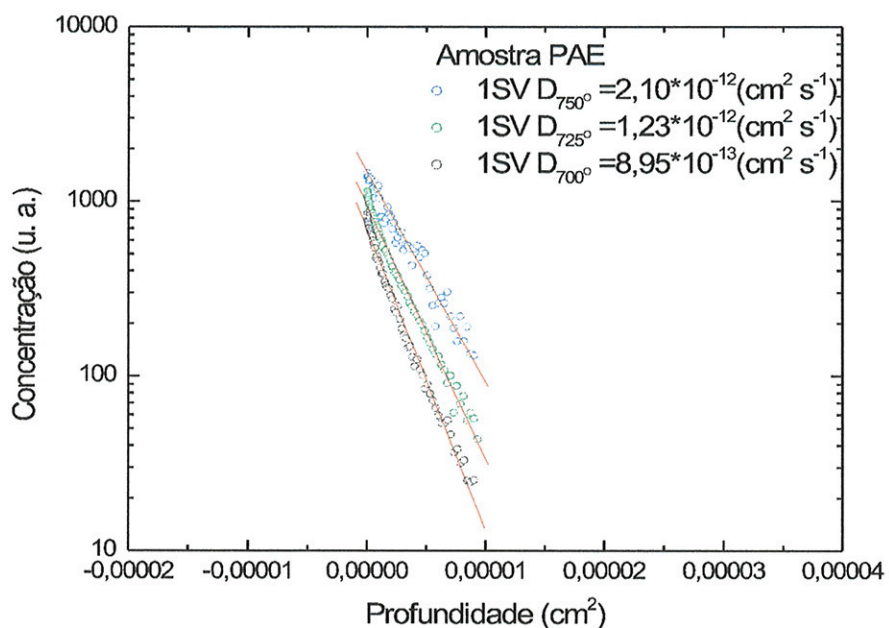


Figura 3.95: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do V na amostra PAE a diferentes temperaturas (Método Simples A).

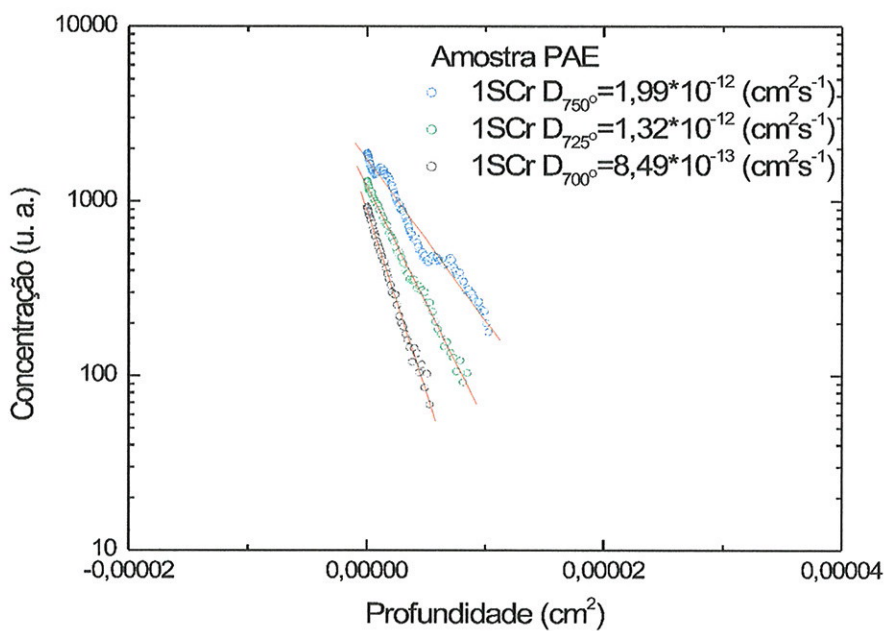


Figura 3.96: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Cr na amostra PAE a diferentes temperaturas (Método Simples A).

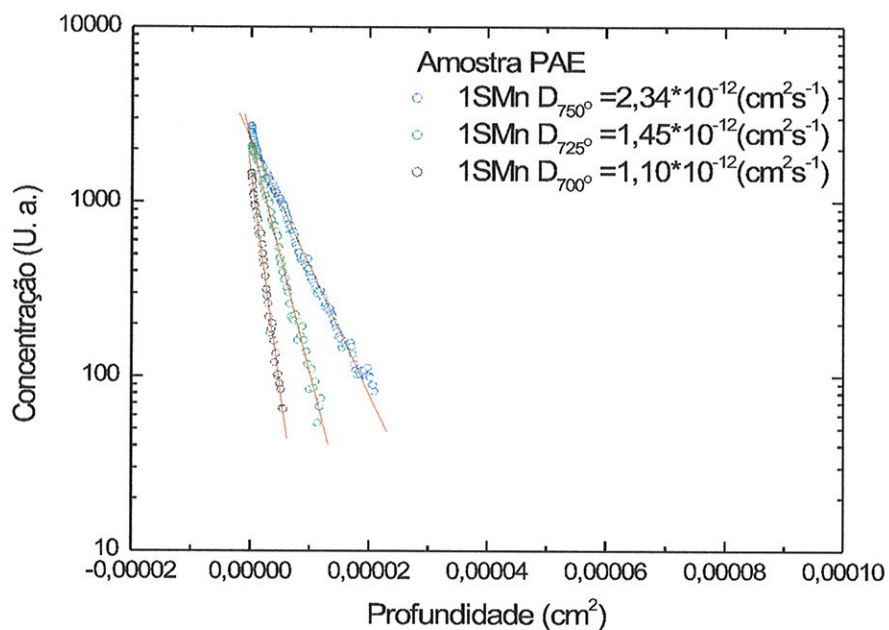


Figura 3.97: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Mn na amostra PAE a diferentes temperaturas (Método Simples A).

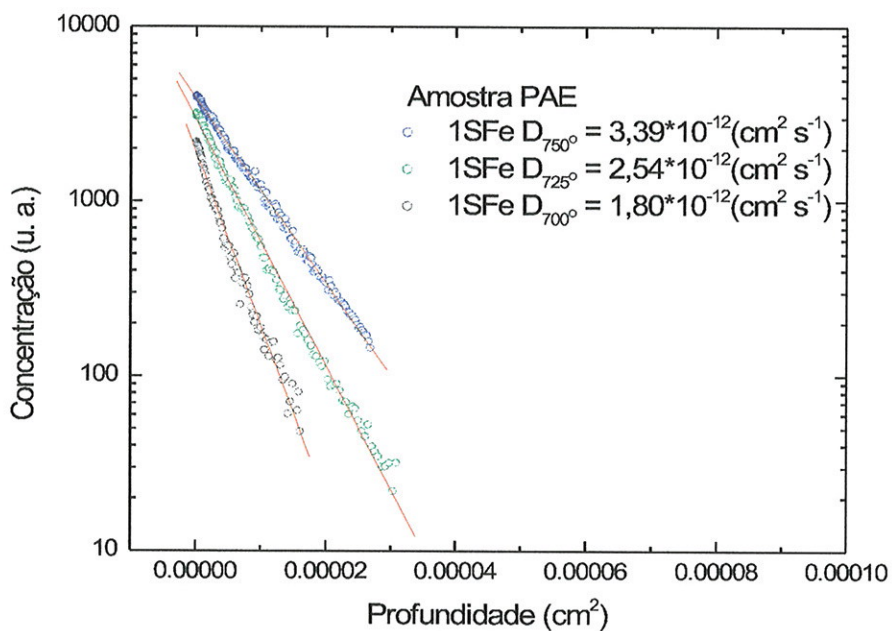


Figura 3.98: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Fe na amostra PAE a diferentes temperaturas (Método Simples A).

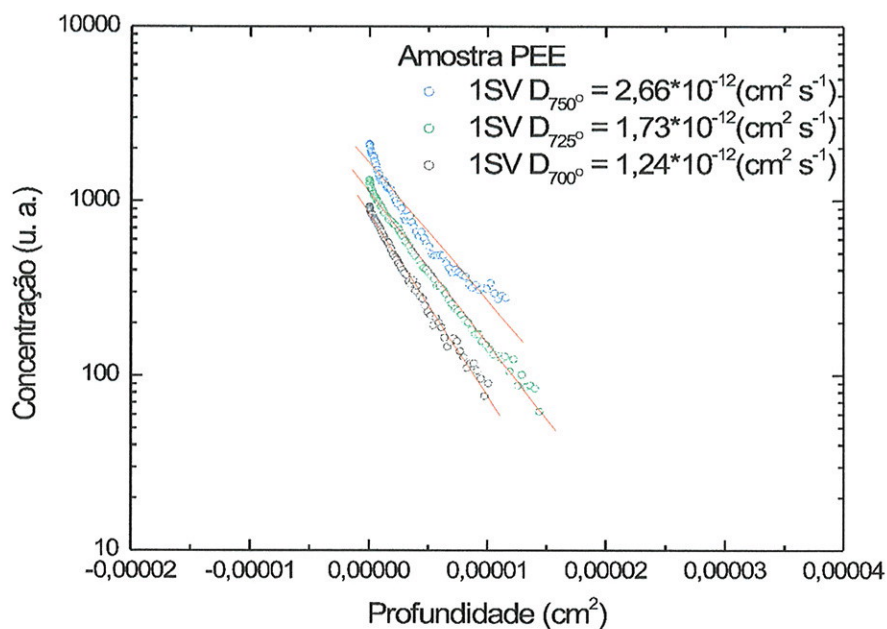


Figura 3.99: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do V na amostra PEE a diferentes temperaturas (Método Simples A).

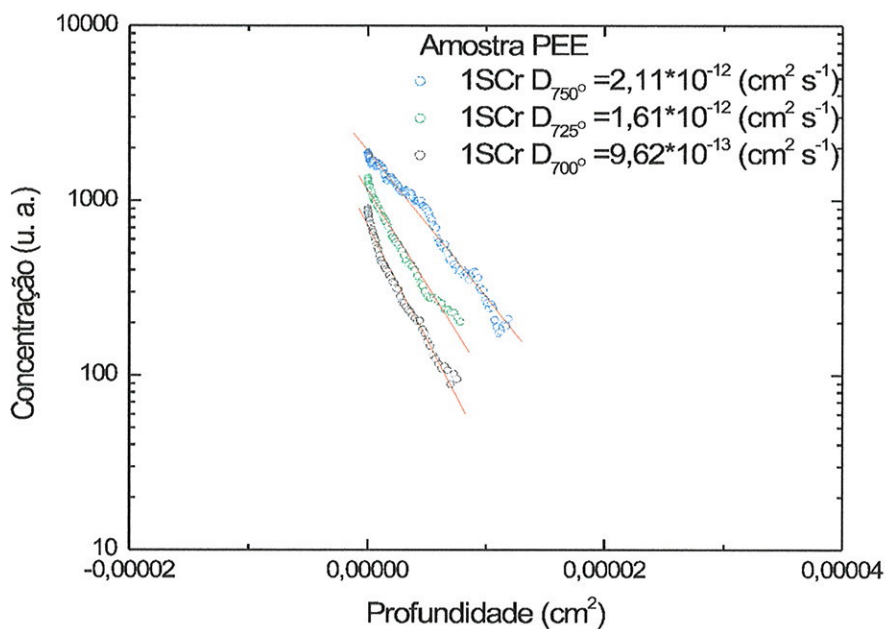


Figura 3.100: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Cr na amostra PEE a diferentes temperaturas (Método Simples A).

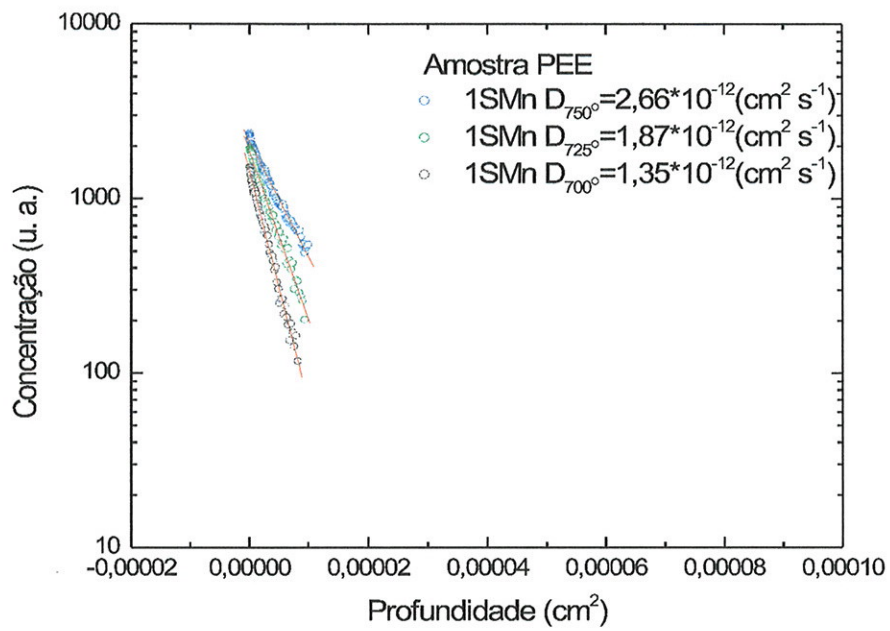


Figura 3.101: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Mn na amostra PEE a diferentes temperaturas (Método Simples A).

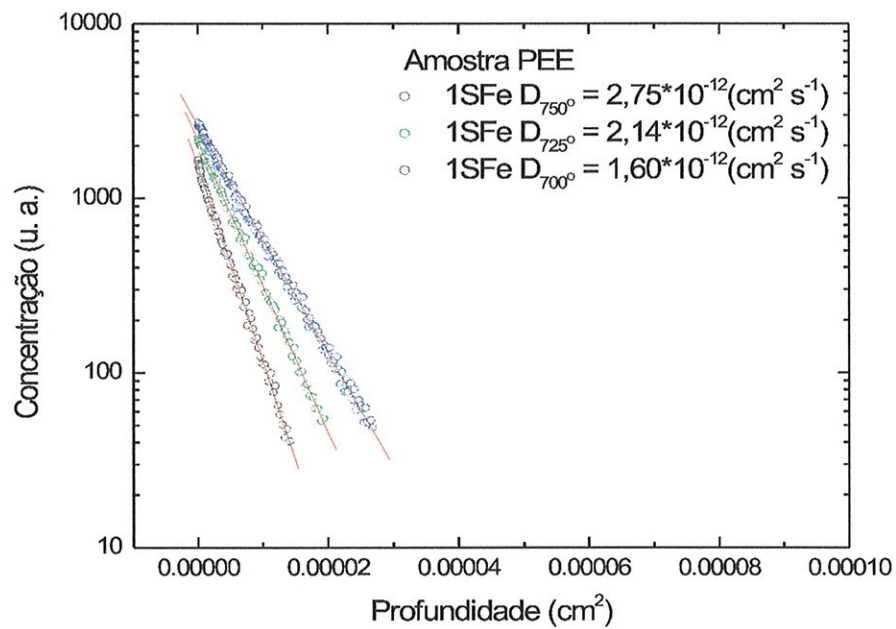


Figura 3.102: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Fe na amostra PEE a diferentes temperaturas (Método Simples A).

Tabela 3.1: Coeficientes de difusão de V, Cr, Mn e Fe nas amostras PAE (Método Simples A).

Elemento	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tempo (s)	Coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})
V	750	604800	$2,10.10^{-12}$
		1209600	$2,13.10^{-12}$
		1814400	$2,37.10^{-12}$
Cr	750	604800	$1,99.10^{-12}$
		1209600	$3,36.10^{-12}$
		1814400	$4,56.10^{-12}$
Mn	750	604800	$2,34.10^{-12}$
		1209600	$3,06.10^{-12}$
		1814400	$2,53.10^{-12}$
Fe	750	604800	$3,76.10^{-12}$
		1209600	$2,88.10^{-12}$
		1814400	$4,65.10^{-12}$

Tabela 3.2: Coeficientes de difusão de V, Cr, Mn e Fe nas amostras PEE (Método Simples A).

Elemento	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tempo (s)	Coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})
V	750	604800	$2,50.10^{-12}$
		1209600	$2,72.10^{-12}$
		1814400	$2,66.10^{-12}$
Cr	750	604800	$2,11.10^{-12}$
		1209600	$3,05.10^{-12}$
		1814400	$2,78.10^{-12}$
Mn	750	604800	$2,66.10^{-12}$
		1209600	$3,31.10^{-12}$
		1814400	$3,01.10^{-12}$
Fe	750	604800	$2,02.10^{-12}$
		1209600	$5,74.10^{-12}$
		1814400	$6,07.10^{-12}$

Tabela 3.3: Energias de ativação na difusão de V, Cr, Mn e Fe nas amostras PAE (Método Simples A).

Elemento	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Coefficiente de Difusão (cm^2s^{-1})	Energia de Ativação (eV)
V	750	604800	$2,10 \cdot 10^{-12}$	1,48
	725		$1,23 \cdot 10^{-12}$	
	700		$8,95 \cdot 10^{-13}$	
Cr	750	604800	$1,99 \cdot 10^{-12}$	1,47
	725		$1,32 \cdot 10^{-12}$	
	700		$8,49 \cdot 10^{-13}$	
Mn	750	604800	$2,34 \cdot 10^{-12}$	1,31
	725		$1,45 \cdot 10^{-12}$	
	700		$1,10 \cdot 10^{-12}$	
Fe	750	604800	$3,39 \cdot 10^{-12}$	1,09
	725		$2,54 \cdot 10^{-12}$	
	700		$1,80 \cdot 10^{-12}$	

Tabela 3.4: Energias de ativação na difusão de V, Cr, Mn e Fe nas amostras PEE (Método Simples A).

Elemento	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Coefficiente de Difusão (cm^2s^{-1})	Energia de Ativação (eV)
V	750	604800	$2,66 \cdot 10^{-12}$	1,32
	725		$1,73 \cdot 10^{-12}$	
	700		$1,24 \cdot 10^{-12}$	
Cr	750	604800	$2,11 \cdot 10^{-12}$	1,36
	725		$1,61 \cdot 10^{-12}$	
	700		$9,62 \cdot 10^{-13}$	
Mn	750	604800	$2,66 \cdot 10^{-12}$	1,17
	725		$1,87 \cdot 10^{-12}$	
	700		$1,35 \cdot 10^{-12}$	
Fe	750	604800	$2,75 \cdot 10^{-12}$	0,94
	725		$2,14 \cdot 10^{-12}$	
	700		$1,60 \cdot 10^{-12}$	

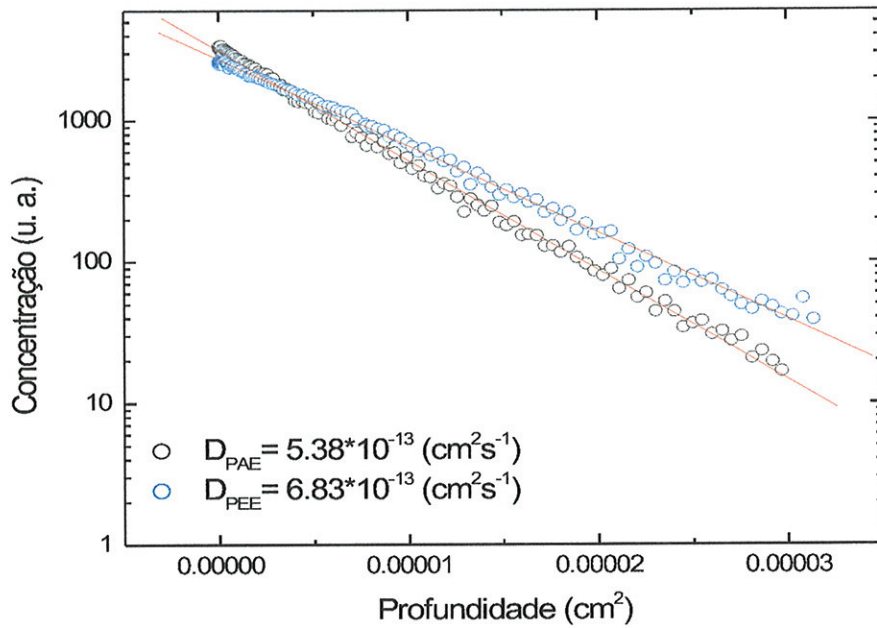


Figura 3.103: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão de V nas amostras PAE e PEE com tempo de difusão de um mês (Método Simples B).

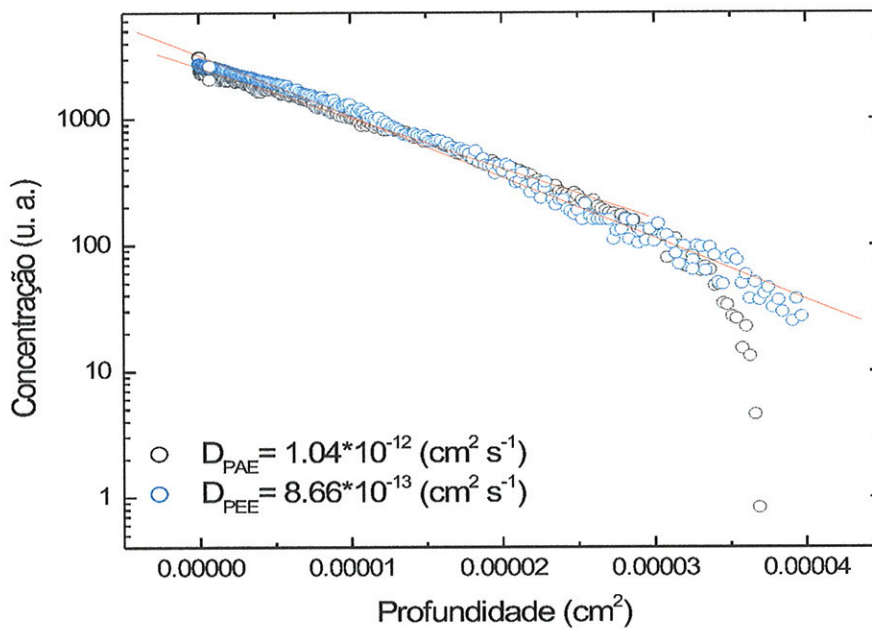


Figura 3.104: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Cr nas amostras PAE e PEE com tempo de difusão de um mês (Método Simples B).

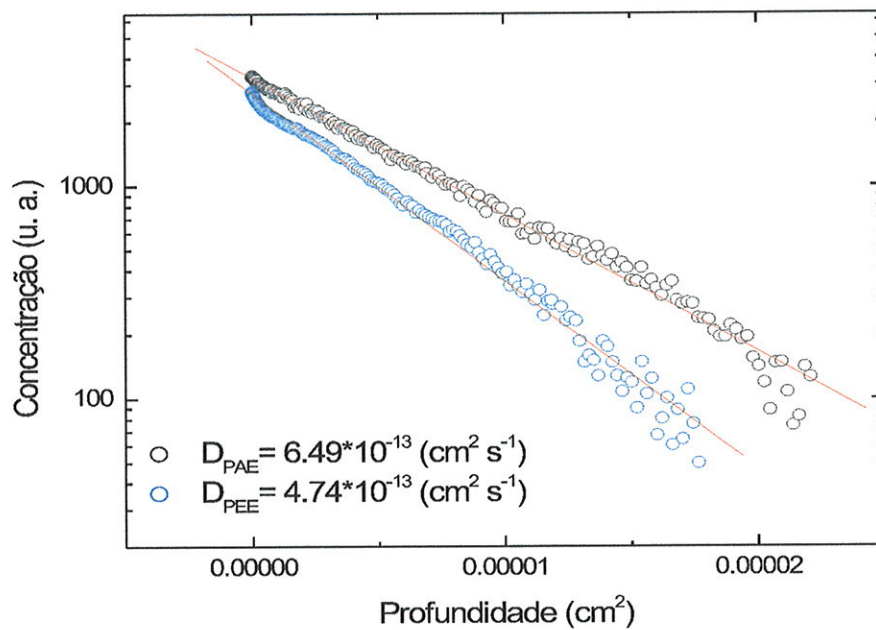


Figura 3.105: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Mn nas amostras PAE e PEE com tempo de difusão de um mês (Método Simples B).

Tabela 3.5: Coeficiente de difusão de V, Cr e Mn nas amostras PAE e PEE com tempo de difusão de um mês (Método Simples B).

Elemento	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tempo (s)	Coeficiente de Difusão (cm^2s^{-1})
V	600	2592000	$5,38.10^{-13}(PAE)$
			$6,83.10^{-13}(PEE)$
Cr	600	2592000	$1,04.10^{-12}(PAE)$
			$8,66.10^{-13}(PEE)$
Mn	600	2592000	$6,49.10^{-13}(PAE)$
			$4,74.10^{-13}(PEE)$

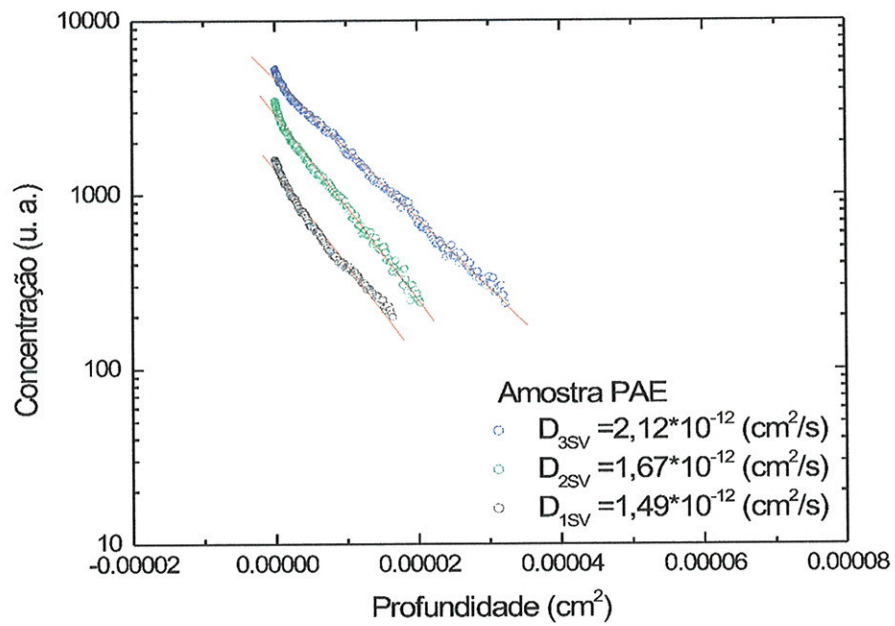


Figura 3.106: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do V na amostra PAE com diferentes tempos (Método Encapsulado).

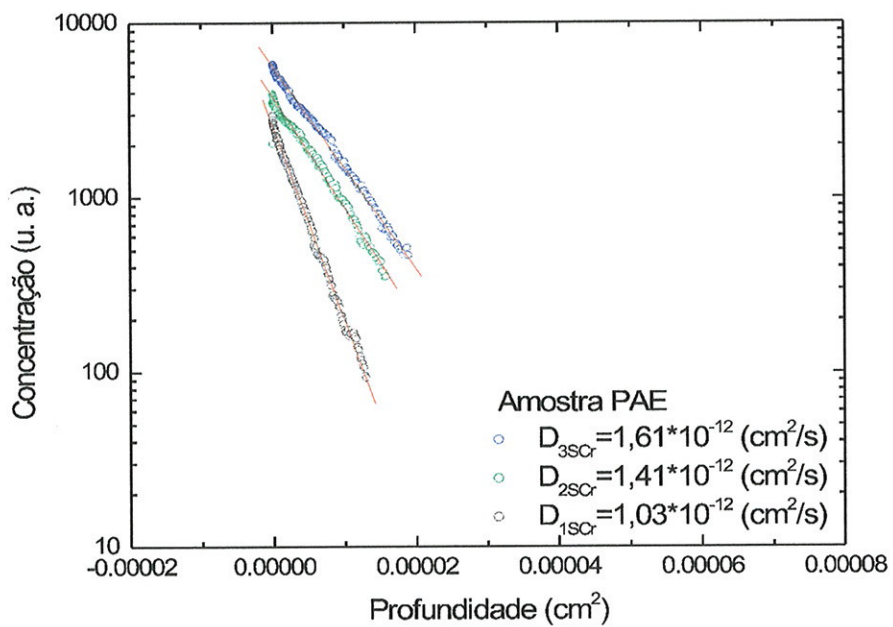


Figura 3.107: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Cr na amostra PAE com diferentes tempos (Método Encapsulado).

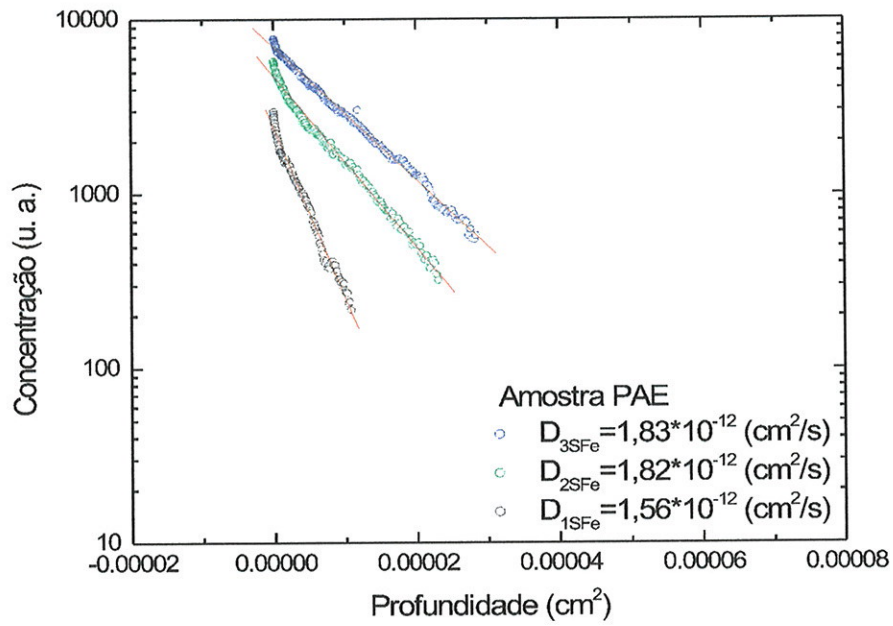


Figura 3.108: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Fe na amostra PAE com diferentes tempos (Método Encapsulado).

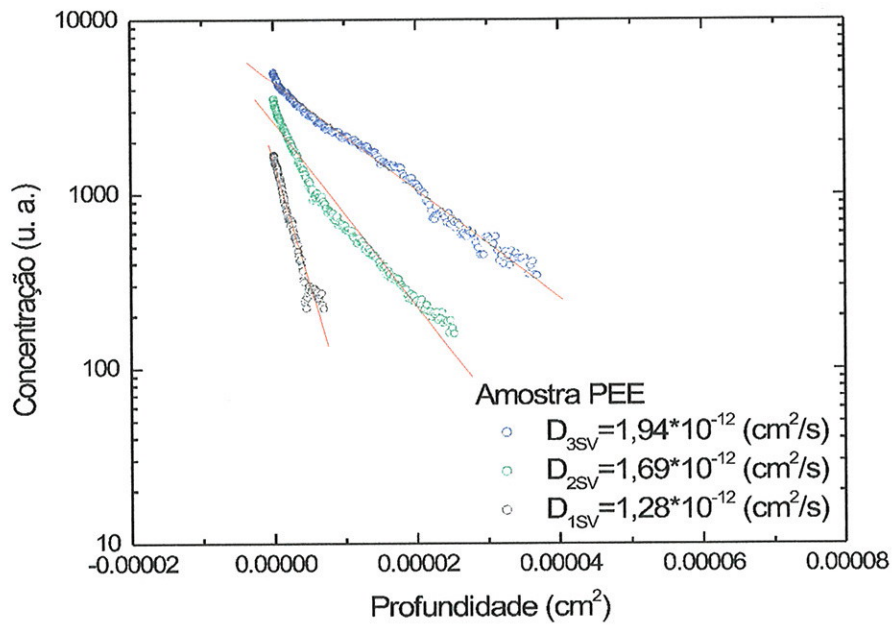


Figura 3.109: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do V na amostra PEE com diferentes tempos (Método Encapsulado).

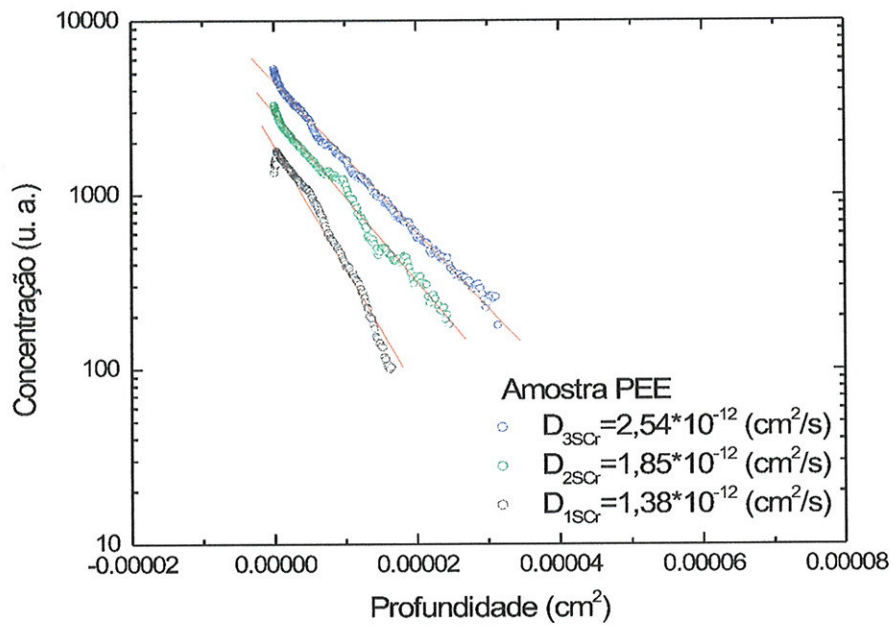


Figura 3.110: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Cr na amostra PEE com diferentes tempos (Método Encapsulado).

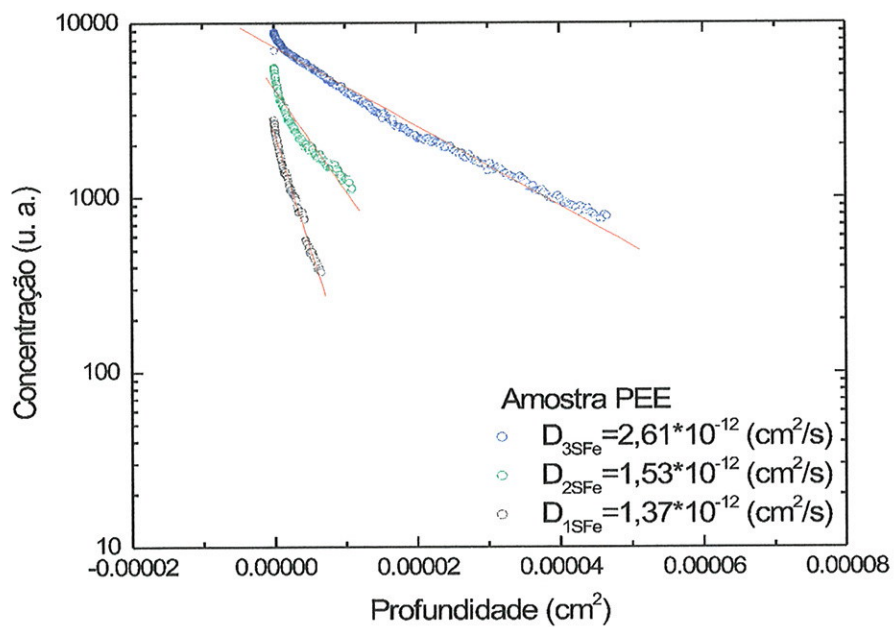


Figura 3.111: Gráfico da concentração em função do quadrado da profundidade para a difusão do Fe na amostra PEE com diferentes tempos (Método Encapsulado).

Tabela 3.6: Coeficiente de difusão de V, Cr e Fe nas amostras PAE (Método Encapsulado).

Elemento	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tempo (s)	Coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})
V	750	604800	$1,49 \cdot 10^{-12}$
		1209600	$1,67 \cdot 10^{-12}$
		1814400	$2,12 \cdot 10^{-12}$
Cr	750	604800	$1,03 \cdot 10^{-12}$
		1209600	$1,41 \cdot 10^{-12}$
		1814400	$2,61 \cdot 10^{-12}$
Fe	750	604800	$1,56 \cdot 10^{-12}$
		1209600	$1,82 \cdot 10^{-12}$
		1814400	$1,83 \cdot 10^{-12}$

Tabela 3.7: Coeficiente de difusão de V, Cr e Fe nas amostras PEE (Método Encapsulado).

Elemento	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Coeficiente de difusão (cm ² s ⁻¹)
V	750	604800	1,28.10 ⁻¹²
		1209600	1,69.10 ⁻¹²
		1814400	1,94.10 ⁻¹²
Cr	750	604800	1,38.10 ⁻¹²
		1209600	1,85.10 ⁻¹²
		1814400	2,54.10 ⁻¹²
Fe	750	604800	1,37.10 ⁻¹²
		1209600	1,53.10 ⁻¹²
		1814400	2,61.10 ⁻¹²

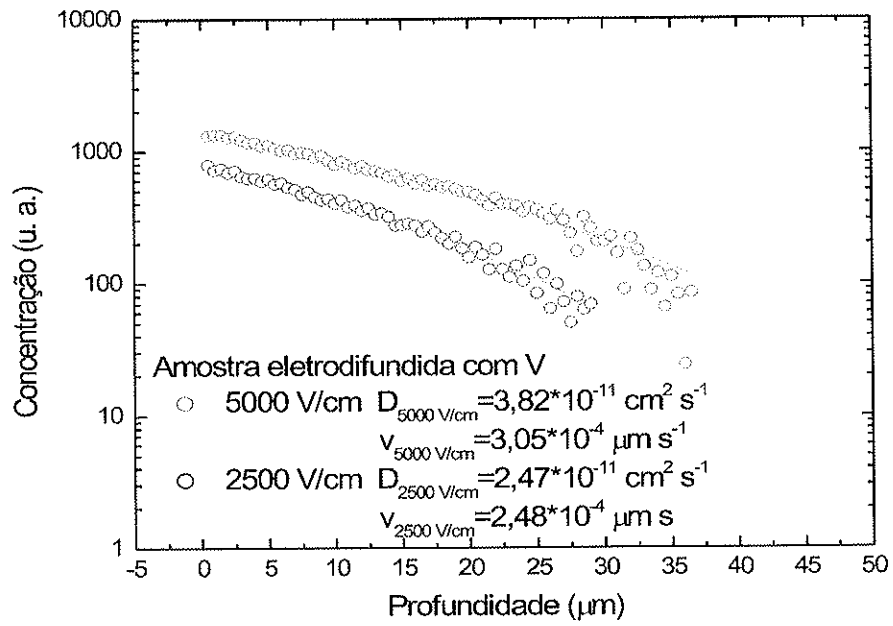


Figura 3.112: Gráfico da concentração em função da profundidade para eletrodifusão do V ao ar na amostra PEE.

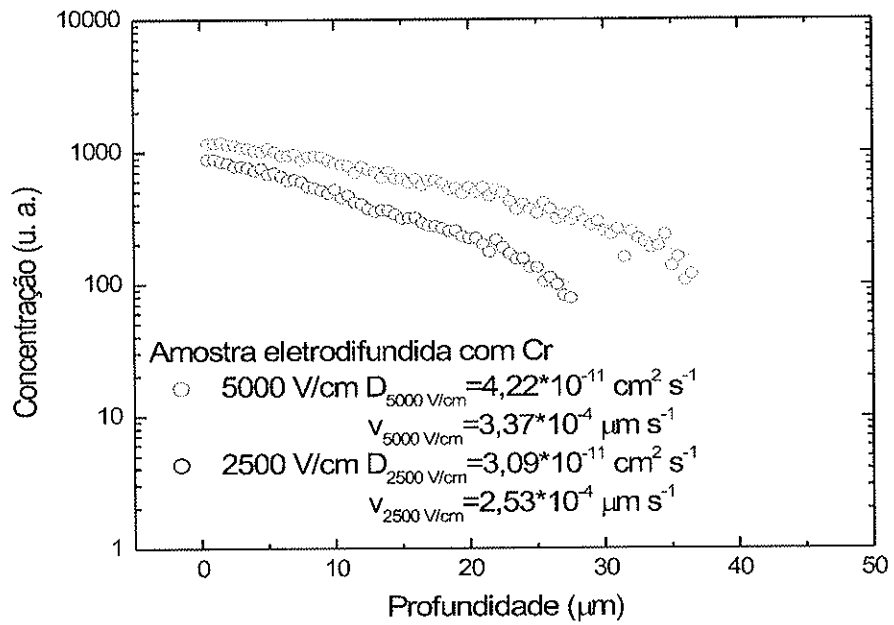


Figura 3.113: Gráfico da concentração em função da profundidade para eletrodifusão do Cr ao ar na amostra PEE.

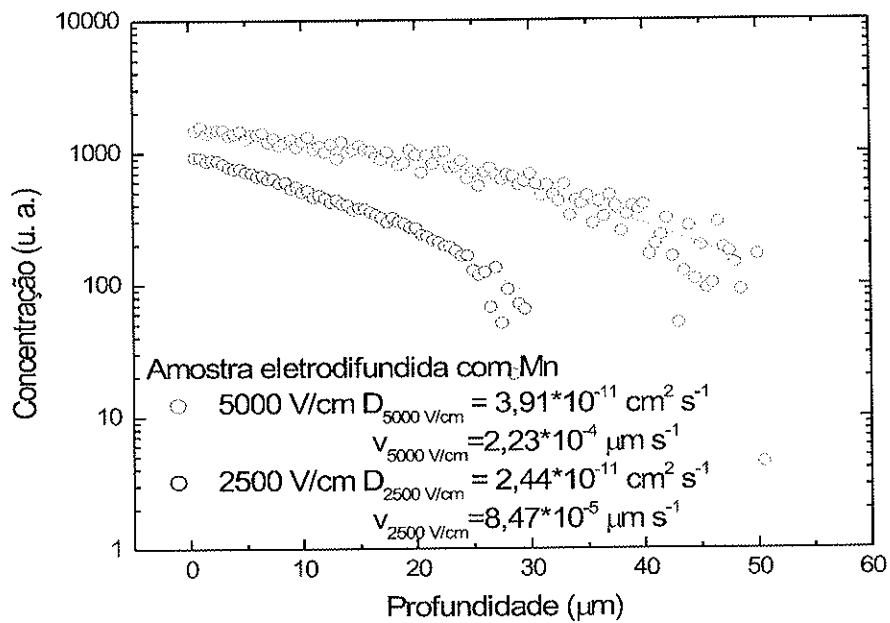


Figura 3.114: Gráfico da concentração em função da profundidade para eletrodifusão do Mn ao ar na amostra PEE.

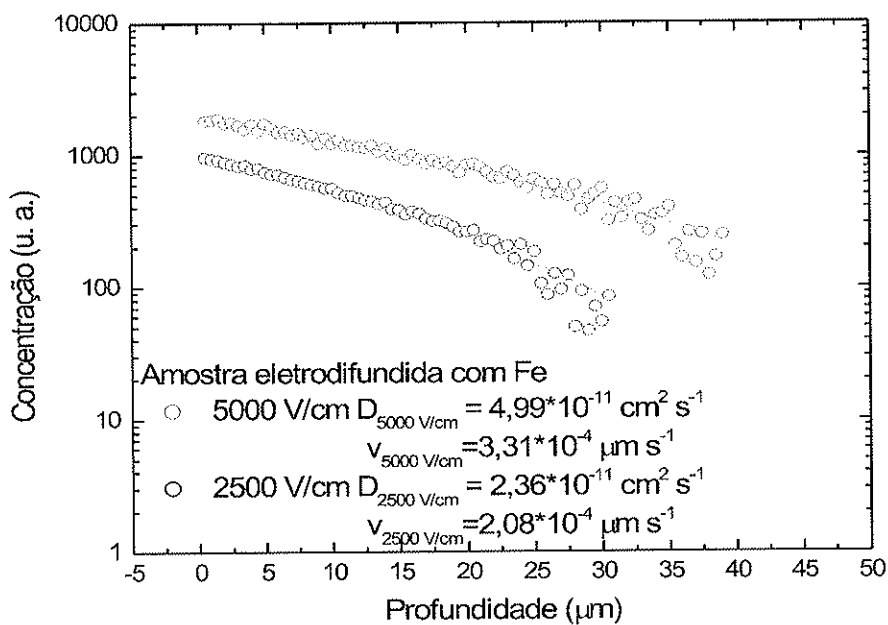


Figura 3.115: Gráfico da concentração em função da profundidade para eletrodifusão do Fe ao ar na amostra PEE.

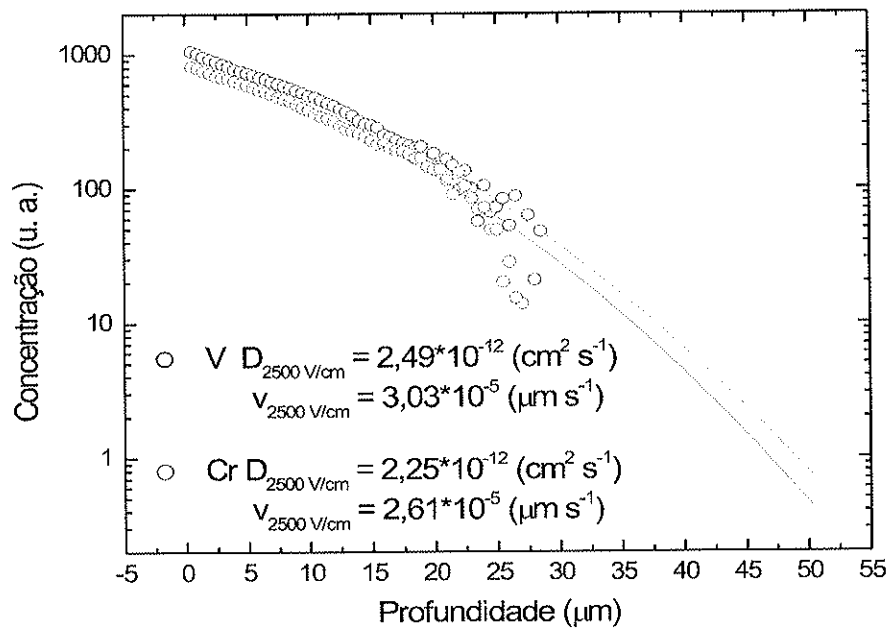


Figura 3.116: Gráfico da concentração em função da profundidade para eletrodifusão sob vácuo do V e Cr na amostra PEE.

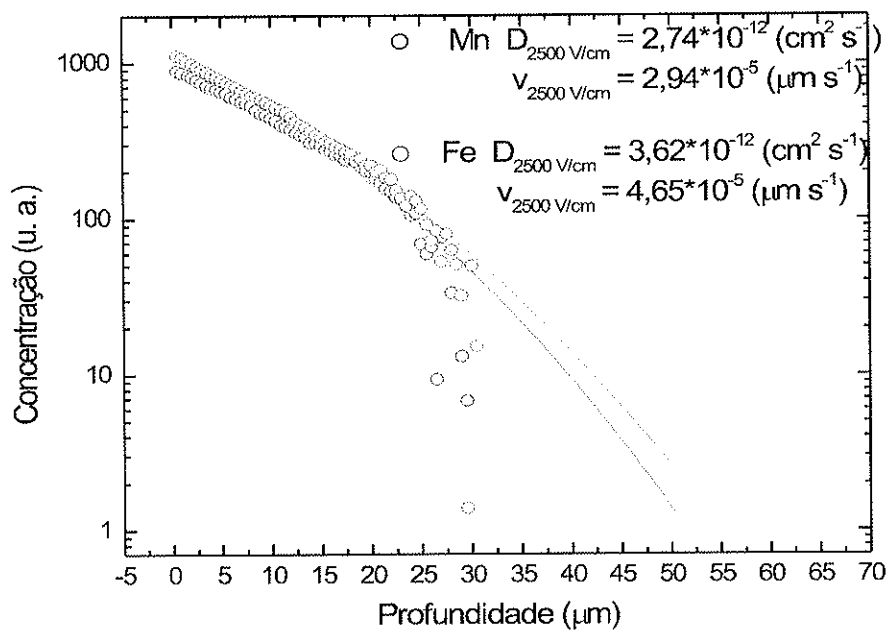


Figura 3.117: Gráfico da concentração em função da profundidade para eletrodifusão sob vácuo do Mn e Fe na amostra PEE.

Tabela 3.8: Coeficiente de difusão e velocidade meia dos ions V, Cr, Mn e Fe eletrodifundidas com 2500 V/ cm ao ar.

Elemento	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tempo (s)	Coeficiente de Difusão (cm^2s^{-1})	Velocidade $\mu m.s^{-1}$
V	500	86400	$2,47.10^{-11}$	$2,48.10^{-4}$
Cr	500	86400	$3,09.10^{-11}$	$2,53.10^{-4}$
Mn	500	86400	$2,44.10^{-11}$	$8,47.10^{-5}$
Fe	500	86400	$2,36.10^{-11}$	$2,08.10^{-4}$

Tabela 3.9: Coeficiente de difusão e velocidade meia dos ions V, Cr, Mn e Fe eletrodifundidas com 5000 V/ cm ao ar.

Elemento	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tempo (s)	Coeficiente de Difusão (cm^2s^{-1})	Velocidade $\mu m.s^{-1}$
V	500	86400	$3,82.10^{-11}$	$3,05.10^{-4}$
Cr	500	86400	$4,22.10^{-11}$	$3,37.10^{-4}$
Mn	500	86400	$3,91.10^{-11}$	$2,23.10^{-4}$
Fe	500	86400	$4,99.10^{-11}$	$3,31.10^{-4}$

Tabela 3.10: Coeficiente de difusão e velocidade meia dos ions V, Cr, Mn e Fe eletrodifundidas com 2500 V/cm sob vácuo.

Elemento	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tempo (s)	Coeficiente de Difusão (cm^2s^{-1})	Velocidade ($\mu m.s^{-1}$)
V	500	604800	$2,49.10^{-12}$	$3,03.10^{-5}$
Cr	500	604800	$2,25.10^{-12}$	$2,61.10^{-5}$
Mn	500	604800	$2,74.10^{-12}$	$2,94.10^{-5}$
Fe	500	604800	$3,62.10^{-12}$	$4,65.10^{-5}$

3.5 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

As medidas do índice de refração de amostras naturais, amostras difundidas e eletrodifundidas e amostras com implante iônico foram feitas no refratômetro Abbe Refractometer Model 2WAJ .

Os valores dos índices de refração medidos no refratômetro são apresentados nas tabelas 3.11 a 3.16 a continuação para os diferentes processos empregados:

Tabela 3.11: Índice de refração de amostras difundidas usando o método de difusão simples A.

Amostra	PEE	PAE
Natural1	1,5843 ±0,0002	1,5829 ±0,0002
Natural2	1,5841 ±0,0003	1,5828 ±0,0002
1SV	1,5846 ±0,0004	1,5824 ±0,0003
2SV	1,5831 ±0,0003	1,5814 ±0,0002
3SV	1,5824 ±0,0003	1,5813 ±0,0003
1SCr	1,5807 ±0,0002	1,5800 ±0,0005
2SCr	1,5789 ±0,0003	1,5762 ±0,0003
3SCr	1,5778 ±0,0003	1,5742 ±0,0002
1SMn	1,5827 ±0,0002	1,5812 ±0,0003
2SMn	1,5804 ±0,0005	1,5781 ±0,0003
3SMn	1,5785 ±0,0002	1,5774 ±0,0005
1SFe	1,5847 ±0,0005	1,5823 ±0,0002
2SFe	1,5839 ±0,0004	1,5816 ±0,0003
3SFe	1,5809±0,0003	1,5796±0,0002

Tabela 3.12: Índice de refração de amostras difundidas usando o método de difusão simples B.

Amostra	PEE	PAE
1MV	1,5835 ±0,0002	1,5817 ±0,0002
1MCr	1,5831±0,0003	1,5813 ±0,0003
1MMn	1,5826±0,0003	1,5811 ±0,0002

Tabela 3.13: Índice de refração de amostras difundidas usando o método de difusão encapsulado.

Amostra	PEE	PAE
1SV	1,5841 ±0,0004	1,5826 ±0,0005
2SV	1,5834 ±0,0003	1,5823 ±0,0004
3SV	1,5832 ±0,0003	1,5822 ±0,0003
1SCr	1,5830 ±0,0002	1,582 ±0,001
2SCr	1,5829 ±0,0002	1,5808 ±0,0002
3SCr	1,5829 ±0,0004	1,5792 ±0,0004
1SFe	1,5842 ±0,0002	1,5798 ±0,0003
2SFe	1,5822 ±0,0003	1,5758 ±0,0003
3SFe	1,5760 ±0,0005	1,5750 ±0,0005

Tabela 3.14: Índice de refração de amostras eletrodifundidas com 2500 e 5000 V/cm ao ar.

Amostra	2500 V/cm	5000 V/cm
Grafite	1,5820 ±0,0001	1,5810 ±0,0005
V	1,5791 ±0,0004	1,5790 ±0,0003
Cr	1,5803 ±0,0004	1,5749 ±0,0004
Mn	1,5727 ±0,0003	1,5720 ±0,0002
Fe	1,5804 ±0,0002	1,5797 ±0,0002

Tabela 3.15: Índice de refração de amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm sob vácuo.

Amostra	2500 V/cm
V	1,5805 ±0,0003
Cr	1,5810±0,0002
Mn	1,5793±0,0003
Fe	1,5809±0,0002

Tabela 3.16: Índice de refração de amostras com implante iônico.

Amostra	PEE	PAE
V	1,5810 ±0,0003	1,5815 ±0,0003
Cr	1,5820 ±0,0005	1,5821 ±0,0002
Mn	1,5816 ±0,0002	1,5811 ±0,0002
Fe	1,5837 ±0,0004	1,5812 ±0,0003

Capítulo 4

DISCUSSÃO

Como foi mencionado na seção 1.4.1, a difusão de um íon num sólido se dá via vacância ou via posições intersticiais. Quando o cristal apresenta defeitos extensos como deslocações, micro-rachaduras e canais, o íon pode difundir-se ao longo deles. Nesse segundo caso, esses defeitos extensos (o canal não é um defeito propriamente dito) constituem em princípio, caminhos de fácil difusão, o que na realidade nem sempre é verdadeiro, figura 4.1.

Na difusão por volume ao longo de defeitos pontuais os átomos difusores movimentam-se por caminhos ao longo dos quais se realize o mínimo trabalho possível. Estes caminhos, seguidos pelo íon difusor com dispêndio mínimo, de energia dependem de muitos fatores, tais como: o tamanho do átomo que está se difundindo (raio iônico), estrutura cristalina do sólido etc. Por exemplo, um íon com raio iônico pequeno difundindo-se num sólido cuja distância interatômica da rede cristalina é igual ou maior do que o raio do íon difusor, o caminho de fácil difusão será via interstícios. Já em outros casos em que o raio iônico do átomo difusor é maior do que a distância interatômica do sólido, o caminho de difusão será via vacâncias.

A formação e a concentração de defeitos no cristal, geralmente, são determinadas por dois parâmetros principais: a temperatura do cristal e a energia requerida para formar o defeito (equação 1.24). Geralmente, na maioria de silicatos, devido ao fato de existirem vários tipos de íons na sua composição, a formação de defeitos pontuais (vacâncias e intersticiais) não é tão simples. Assim, na difusão de um íon através dos defeitos pontuais no sólido (via as posições intersticiais ou vacâncias), o movimento do íon torna-se restrito e confinado.

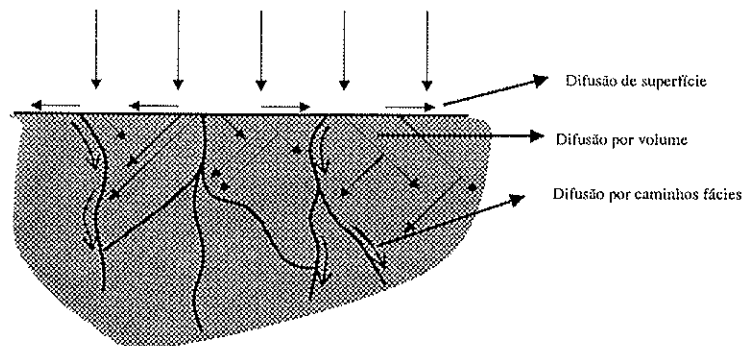


Figura 4.1: Caminhos para a difusão em volume e por micro rachaduras

4.1 COEFICIENTES DE DIFUSÃO (método simples A e encapsulado)

Segundo *Boltaks (1961)* a difusão é cineticamente análoga a uma reação química, isto porque componentes são decompostos ou formados. Assim, a dissociação de uma molécula AB em seus átomos constituintes A e B ($AB \rightarrow A+B$) ou o processo reverso $A+B \rightarrow AB$ exigem que a partícula supere uma barreira de energia oposta à reação.

Estes mesmos requisitos se aplicam ao processo de difusão, desde que uma partícula em difusão tenha que vencer uma barreira de energia para cada transição entre duas posições de equilíbrio figura 4.2

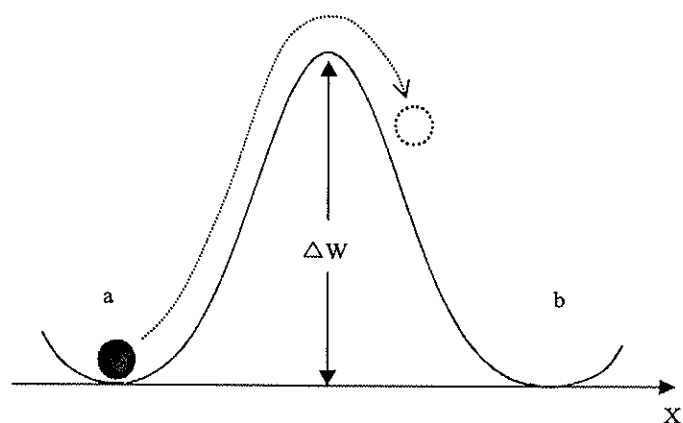


Figura 4.2: *Passagem de um átomo sobre uma barreira de potencial*

Todo processo, no qual um sistema de partículas previamente num estado inicial muda para um outro final, deve envolver algum estado crítico intermediário. Este estado de transição crítico, geralmente, na química é conhecido como complexo ativado. Considere, por exemplo, uma simples reação de intercâmbio entre um átomo A e uma molécula BC (Figura 4.3).

Imagine que os átomos da molécula BC estejam ligados por uma ligação covalente ordinária e, o átomo A tenha um elétron de valência desemparelhado. Seja U_0 a energia potencial do sistema em seu estado inicial ($A + BC$). Quando A se aproxima do conjunto BC a interação eletrônica de atração entre os átomos de BC diminuirá e, a repulsão entre A e BC aumentará. Em outras palavras, a energia potencial do sistema aumentará, mas, depois que A tenha-se aproximado de uma distância crítica de BC tais forças atrativas e repulsivas entre $A \leftrightarrow B$ e $B \leftrightarrow C$ tornam-se iguais. Então, quando A se aproxima mais e mais de BC, A é atraído para B e C é repelido ou reciprocamente. A energia potencial do sistema agora começa a diminuir e, toma o valor U_1 quando o sistema alcançou o estado final $AB + C$. Antes que o sistema possa passar de seu estado inicial para seu estado final e, antes que a reação de substituição possa acontecer, as espécies reagentes têm que adquirir uma quantidade de energia correspondente ao máximo da barreira de energia. A configuração atômica $A - B - C$ em que a energia é máxima é o estado ativado ou complexo ativado. Neste estado B pode agora formar uma ligação tanto com A como com C. A diferença de energia entre o estado inicial e o máximo da energia potencial é a energia de ativação do

processo ΔQ .

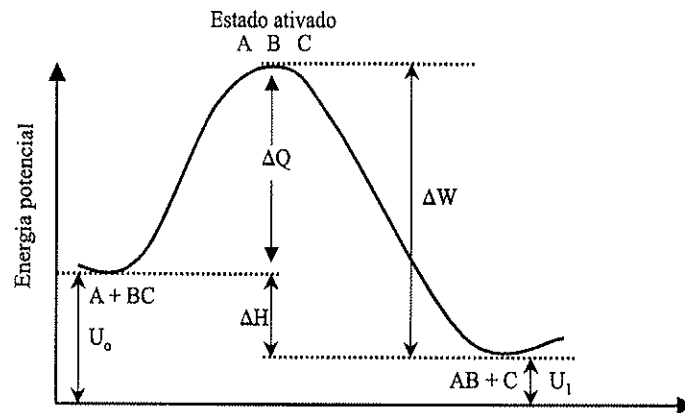


Figura 4.3: Variação na energia potencial do sistema durante a transição do estado $A + BC$ para o estado $AB + C$.

De igual maneira, um íon, difundindo-se via mecanismo de vacância ou intersticial, para passar de um estado de equilíbrio inicial a outro final tem que vencer uma barreira de energia entre os dois estados.

Segundo os valores experimentais, aqui obtidos, tanto para as energias de ativação como para os coeficientes de difusão, nos processos de difusão simples e encapsulado dos íons de V, Cr, Mn e Fe (tabelas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7), foi observado que o Fe é um íon que facilmente se difunde no cristal de berilo, seguido pelos íons Mn e Cr. Já no caso do íon de V, os resultados têm mostrado a dificuldade deste para se difundir no cristal.

O íon de Fe no cristal de berilo (heliodoro e água marinha) encontra-se no estado trivalente Fe^{3+} ou divalente Fe^{2+} , seja na posição tetraédrica no lugar do berilo ou na posição octaédrica no lugar do alumínio. Semelhantemente o Mn encontra-se na Morganita como um íon divalente Mn^{2+} ou trivalente, mas, só na posição octaédrica do alumínio. Os íons V e Cr encontram-se na esmeralda como íons trivalentes ocupando a posição do íon alumínio.

A tabela 4.1 mostra os valores dos raios iônicos dos íons Be, Al e Si, componentes do cristal, assim como dos íons divalentes e trivalentes de V, Cr, Mn e Fe segundo

Deer (1986) pág. 376. Da tabela pode-se observar que os íons Be e Si apresentam raios iônicos pequenos em comparação com o íon Al. Também se observa que os íons divalentes de V, Cr, Mn e Fe apresentam um raio iônico maior do que os íons trivalentes e, estes últimos mostram raios iônicos quase iguais exceto o vanádio, que tem um raio iônico um pouco maior.

Tabela 4.1: Raios iônicos dos ions V, Cr, Mn e Fe.

Ion	Raio iônico (Å)
Be ²⁺	0,35
Al ³⁺	0,51
Si ⁴⁺	0,42
Mn ²⁺	0,80
Mn ³⁺	0,65
Fe ²⁺	0,74
Fe ³⁺	0,64
Cr ³⁺	0,63
V ³⁺	0,74

Como já tinha sido mencionado no início desta discussão no processo de difusão, o trabalho realizado por um íon para se deslocar de um lugar depende de vários fatores.

Se se fizer uma análise da difusão dos íons V, Cr, Mn e Fe em função de seus raios atômicos, pode-se dizer que os íons difundidos em estado trivalente devido ao seu raio iônico ser menor em comparação com o dos íons divalentes, teriam maior facilidade em se movimentar dentro do cristal.

Segundo mencionado na seção 2.5, na estrutura do berilo o Si está num ambiente tetraédrico com ligação covalente a 4 átomos de oxigênio, enquanto que o Be e Al estão ligados a 4 e 6 átomos de oxigênio em ambientes tetraédrico e octaédrico, respectivamente, distorcidos, com os íons Be e Al ligados fracamente aos oxigênios.

Para formar uma vacância no silício precisaria de muita energia devido à sua

ligação covalente muito forte com os oxigênios. Já no caso dos íons Be e Al, é mais fácil formar vacâncias devido a sua ligação fraca e seus ambientes distorcidos. Quanto aos raios atômicos dos íons Be e Al observa-se que o raio atômico do Al é maior que o do Be tornando menos trabalhoso para os íons trivalentes se difundir, via vacâncias do Al que as do Be, embora o íon trivalente, devido a seu raio iônico ser maior do que o Al, precise de bastante energia para ocupar a posição vacante. Segundo esta análise dos quatro íons difundidos (V, Cr, Mn e Fe), o íon de V por ter um raio iônico maior terá mais dificuldade em se difundir, portanto, os resultados aqui obtidos estão em concordância.

Tem sido observado um outro fato bastante curioso, a saber: o raio iônico dos íons trivalentes Cr, Mn e Fe segundo a tabela 4.1, são quase iguais e, no entanto, o íon de Fe tem mostrado mais facilidade para se difundir no cristal do que os outros dois íons Cr e Mn, o que significaria que neste caso, além do raio iônico, haveria algum outro fator influenciando o processo de difusão.

Batra et al. (1980) mostrou que o campo cristalino tem uma forte influência no processo de difusão. Ele difundiu íons de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Zn (íons divalentes cujos raios iônicos diminuem com o número atômico) em cristais cloreto de prata (*AgCl*) e, constatou que a energia de ativação diminui de 2,08eV para o V até 1,18eV para o Mn e aumenta novamente para o Fe (1,26eV) até o Ni (1,88eV), voltando a diminuir para o Zn (1,01eV). Estas variações nas energias de ativação não têm relação com o raio iônico que diminui do V até o Zn. Segundo *Batra*, se a influência do campo cristalino fosse nula, então o único fator a ser considerado seria o raio iônico, portanto, o íon com raio atômico menor apresentaria uma energia de ativação menor do que aqueles com raio iônico maior. Como isto não tem sido observado, um íon para se deslocar rumo à posição vacante vizinha necessita de uma certa energia só para pular, mas a isto tem que se acrescentar o trabalho que o íon deve realizar (especificamente na camada eletrônica *d*) para passar do estado, no qual se encontra dentro do ambiente cristalino, para um outro numa posição intermediária entre os dois sítios vacantes. Este trabalho é nulo no caso dos íons com configurações d^5 (Mn^{2+}) e d^{10} , mas para os outros íons não é (Apêndice C).

A mesma situação parece acontecer no presente caso, pois o íon Fe^{3+} também apresenta à configuração d^5 igual à do Mn^{2+} (Apêndice C) e, da mesma forma que no caso anterior, o trabalho realizado pelo íon Fe^{3+} é nulo enquanto que para os outros

íons V^{3+} e Cr^{3+} não é nulo. No caso do Mn, como foi mencionado anteriormente, ele pode ficar no cristal como íon trivalente ou divalente; se ele se está difundindo dentro do berilo como íon divalente o trabalho extra será nulo, mas, no caso de este estar se difundindo como íon trivalente, o trabalho extra realizado será não nulo.

Então, como têm sido observado, o raio iônico e o campo cristalino têm uma forte influência no processo de difusão. A influência destes fatores, além da concentração baixa de defeitos pontuais (vacâncias e íons difundidos em posições intersticiais) no cristal durante o processo de difusão, terá como resultado coeficientes de difusão muitos pequenos, e concentrações baixas dos íons difundidos e, por conseguinte, a profundidade de difusão somente atingirá algumas micras da superfície de difusão.

4.2 COEFICIENTES DE DIFUSÃO DAS AMOSTRAS ELETRODIFUNDIDAS AO AR E SOB VÁCUO

Como já tinha sido comentado na seção 3.2.2, medidas EPR e AO, feitas na amostra natural e natural-irradiada com diferentes doses de radiação- γ mostrou que os canais do nosso cristal esta entupida com vários tipos de moléculas e íons como H_2O , CH_4 , CO_3^{2-} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e íons alcalinos compensadores de carga sempre presentes no berilo. Este entupimento do canal devido a estas impurezas dificulta a passagem dos íons que desejamos difundir ao longo do canal. Por tal motivo foram feitas difusões aplicando campo elétrico com o propósito de tentar tirar estas moléculas e, difundir os íons de V, Cr, Mn e Fe. Essas tentativas não deram os resultados esperados poi não é tão simples tirar estas impurezas, ainda mais no caso das moléculas como H_2O para as quais seria necessário além do campo elétrico, irradiar a amostra com algum tipo de radiação ionizante e, dessa maneira, quebrar a molécula em seus átomos componentes e, com ajuda do campo elétrico aplicados tirá-los para fora. Os coeficientes de difusão encontrados nas amostras eletrodifundidas ao ar atmosférico apresentaram valores bem maiores do que aqueles encontrados nos processos de difusão simples A e encapsulado. Já no caso dos coeficientes de difusão das amostras eletrodifundidas a vácuo, os valores encontrados foram bem menores do que as das amostras eletrodifundidas ao ar, porém, similares aos das amostras difundidas usando os processos de difusão simples e encapsulado. Uma das causas

desta diferença nos coeficientes de difusão entre as amostras eletrodifundidas ao ar e sob vácuo, talvez seja devido a haver difusão de átomos de hidrogênio (prótons) nas amostras eletrodifundidas ao ar já que, devido à grande quantidade destes átomos, produtos da eletrolise do H_2O do meio ambiente, serem facilmente introduzidos para dentro do canal pelo campo elétrico, movimentando-se forçadamente ao longo deste (devido à presença de impurezas). Este movimento forçado dos átomos de hidrogênio ao longo do canal estaria produzindo um aumento no diâmetro do canal (deslocações dos átomos da parede do canal) e, este aumento teria facilitado a movimentação dos íons V, Cr, Mn e Fe, principalmente na superfície do cristal. No caso das amostras eletrodifundidas a vácuo, a presença de moléculas da água é mínima dentro da câmara de eletrodifusão e praticamente nenhum átomo de hidrogênio será introduzido para dentro do cristal. Em consequência não haverá aumento no diâmetro do canal e a movimentação dos íons V, Cr Mn e Fe será mais difícil.

4.3 DIFUSÃO SIMPLES A, B, E ENCAPSULADO

No presente trabalho as medidas de EPR, AO e TL foram feitas nas amostras difundidas com V, Cr, Mn e Fe com o propósito de identificar a extensão da difusão destes íons dentro da rede cristalina do berilo e se possível, ter idéia do mecanismo seguido pelos íons durante a difusão.

Como já foi mencionado no item 4.1, muitos fatores estão influenciando no processo de difusão (raio iônico do átomo difusor, campo cristalino, criação de defeitos, etc.) por isso, a concentração dos íons difundidos em função da profundidade é muito pequena e nada fácil de determinar a profundidade de difusão por EPR e AO.

Por esse motivo, para o cálculo da concentração em função da profundidade foi utilizado o ICP-MS adquirido com recurso do Proc 00/00251-3 da FAPESP. O ICP-MS já descrito no capítulo 3 é uma técnica de análise bastante sensível que pode detectar elementos traço da ordem de até ppb.

Voltando à discussão da baixa concentração dos íons difundidos na maioria das nossas amostras, diga-se de passagem que não foi possível a observação tanto dos sinais EPR como de absorção ótica. Como é sabido, as medidas de EPR assim como as de

AO, para apresentarem sinais ou bandas necessitam de um mínimo de concentração de íons difundidos que no presente caso não foi atingido.

Uma exceção onde foram observados novos sinais de EPR, foi nas amostras difundidas com Fe, nas quais foram usados os métodos de difusão simples A e encapsulado. Os espectros EPR destas amostras mostraram sinais referentes aos íons Mn^{2+} fora de sua posição octaédrica, localizados talvez numa posição intersticial ou no canal do berilo, isto devido à presença das linhas típicas de interação hiperfina próprias dos íons localizados fora do conjunto principal de sinais. Os outros sinais observados foram dos íons de Fe localizados na posição do silício e em posições intersticiais.

Estes sinais do Mn fora de sua posição na rede cristalina mostram que o íon está deixando vacante seu ambiente octaédrico e, talvez, sendo ocupado pelos íons de Fe difundidos.

As bandas de absorção ótica foram encontrados nas amostras difundidas com Cr e Fe, especificamente as amostras com maior tempo de difusão. Estas amostras apresentaram bandas relacionadas com estes íons difundidos. As bandas mostradas no caso do Cr e Fe estão relacionadas aos íons ocupando ambientes octaédricos (da posição do alumínio).

Estes resultados encontrados das medidas de EPR e absorção ótica para as amostras difundidas com Fe e Cr mostraram que os íons estão se difundindo em maior proporção via vacâncias e via interstício.

No caso das medidas TL tem sido observado que na maioria das curvas (exceto nas amostras difundidas usando o método difusão simples B) tem havido um aumento bastante considerável dos picos TL, especialmente, dos picos de altas temperaturas (260 e 320°C) mas em nenhum deles têm sido observados novos picos, além dos já mencionados. Em algumas amostras o pico de 320°C aumentou, em intensidade em função do tempo de difusão.

As amostras foram difundidas com diferentes tipos de íons (V, Cr, Mn e Fe); no entanto, todas apresentaram curvas TL com características semelhantes, no sentido de ter havido aumento considerável dos picos de temperaturas altas. Uma das prováveis hipóteses é que estes picos de temperaturas altas estão relacionados com algum tipo de defeito da estrutura cristalina, devido ao fato das amostras terem permanecido durante longos períodos de tempo à temperatura de 750°C tendo havido criação de mais defeitos de estrutura. De fato, o pico de 320°C em algumas amostras cresceu

com o tempo de difusão. Esta hipótese de formação de defeitos na estrutura da rede cristalina devido a temperaturas altas também pode ser confirmada nas amostras, nas quais foi feita a difusão à temperatura de 600°C durante um mês (difusão simples B). As curvas TL para estas amostras foram iguais ou similares às das amostras naturais, o que significaria que a criação de defeitos na rede nestas amostras com difusão simples B não aconteceu devido à temperatura baixa na qual foi feita a difusão.

4.4 ELETRODIFUSÃO AO AR, SOB VÁCUO, IMPLANTE IÔNICO

As medidas de EPR nas amostras nas quais foi feita eletrodifusão ao ar e sob vácuo também não mostraram novos sinais.

Já as medidas de absorção ótica, quase na maioria das amostras (especialmente amostras submetidas a 5000 V/cm e amostras com implante iônico), apresentaram bandas muito intensas (5000 V/cm) em alguns casos e menos intensas (2500 V/cm) em outras na região entre 370 e 500 nm . Devido ao fato desta banda surgir na mesma região em todas as amostras eletrodifundidas e, também nas amostras com implante com diferentes íons, pode-se afirmar que ela esteja relacionada também com algum tipo de defeito de estrutura, produzido, no caso da eletrodifusão pelo campo elétrico aplicado no processo da eletrodifusão (já que estas bandas foram intensas nas amostras eletrodifundidas com 5000 V/cm e menos intensas nas amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm) e, no caso das amostras implantadas ao fenômeno balístico dos íons implantados.

As medidas TL feitas nas amostras eletrodifundidas como no caso de amostras com difusão simples ou encapsulada apresentaram sempre os três picos TL muito intensos em comparação com a amostra natural. Mas como característica em comum o pico de 150°C sempre foi muito mais intenso que os picos TL de temperaturas altas. O pico TL de 150°C das amostras eletrodifundidas ao ar mostrou-se bastante intenso em comparação com o pico TL das amostras eletrodifundidas sob vácuo.

Blak et al (1993) medindo EPR do sinal H° , e TL do pico de 150°C em amostras de berilo sem cor (goshenitas), previamente irradiadas com UV e tratadas termicamente a diferentes temperaturas, mostraram que existe uma correlação entre o átomo

de hidrogênio proveniente da foto - dissociação da hidroxila em O^- e H^o e o pico de $150^{\circ}C$. Nas amostras eletrodifundidas ao ar, além de eletrodifundir os íons de V, Cr, Mn ou Fe, também são introduzidos átomos de hidrogênio provenientes da água de atmosfera, previamente catalisados num dos eletrodos. Devido a esta introdução de átomos de hidrogênio, haverá um excesso destes átomos no cristal dando lugar, assim, ao aumento na intensidade do pico TL de $150^{\circ}C$. No caso das amostras eletrodifundidas a vácuo justamente por causa deste último ($10^{-3}Torr$) a quantidade de átomos de hidrogênio eletrodifundidos para dentro do cristal será bem menor produzindo assim também um pequeno aumento no pico de $150^{\circ}C$. No caso de implante iônico, as medidas TL das amostras apresentaram um ligeiro aumento nos picos TL de altas temperaturas devido aos defeitos introduzidos pelo fenômeno balístico do implante.

4.5 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Devido à estrutura cristalina do berilo o raio de luz que atravessa o cristal é duplamente refratado em todas as direções à exceção daquele que atravessa paralelo ao *eixo - C*, ao longo do qual somente uma refração simples acontece. As medidas feitas sob diferentes ângulos em relação ao *eixo - C*, o raio de luz divide-se em duas componentes polarizadas divergindo nos seus valores; a máxima diferença destes valores se dá quando o raio de luz incide perpendicular ao eixo-C. Foram medidos índices de refração de 4 amostras naturais (duas amostras PAE e duas PEE). Estes índices de refração apresentam valores diferentes para os dois tipos de amostra PAE e PEE o que está de acordo com o mencionado anteriormente e, os valores destes também estão em concordância com os valores da literatura. Todas as amostras difundidas e eletrodifundidas apresentaram mudanças nos seus valores de índice de refração medidos e, em geral, todas mostram valores inferiores aos valores da amostra natural. No caso das amostras difundidas usando os métodos simples e encapsulado os valores do índice de refração apresentaram uma diminuição em função do tempo de difusão. Nas amostras eletrodifundidas ao ar o índice de refração obtido com 5000 V/cm apresenta valores menores ao das amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm. Já nas amostras eletrodifundidas a vácuo, os valores medidos foram bem maiores do que nas das amostras eletrodifundidas ao ar.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Serão a seguir, relacionadas as principais conclusões.

1. De todos os processos de difusão empregados (método simples A, B, encapsulado, eletrodifusão ao ar e sob vácuo) o processo de difusão simples A, mostrou ser o mais eficiente na difusão dos íons.
2. As amostras PEE apresentaram valores um pouco maiores do coeficiente de difusão (difusão simples A, B e encapsulado) e, valores menores para a energia de ativação (difusão simples A), em comparação com os valores respectivos para as amostras PAE. Estes resultados obtidos indicam que os íons estão se difundindo mais facilmente nas amostras PEE que nas PAE.
3. Dos quatro íons (V, Cr, Mn e Fe) usados no processo de difusão simples e encapsulado, o íon de Fe mostrou-se mais fácil de se difundir, seguido do íon Mn. Já os íons Cr e V especialmente este último mostrou-se mais difícil de se difundir no cristal. Isto pode ser observado também nos valores dos coeficientes de difusão e das energias ativação obtidas.
4. Nos processos de difusão simples A e encapsulado, os íons estão se difundindo tanto por mecanismo de vacância como por interstícios como se vê nos resultados das medidas de EPR e absorção ótica das amostras difundidas com Fe e Cr.
5. Devido à baixa concentração de íons difundidos no cristal as medidas de EPR das amostras, em todos os processos de difusão empregados, não

mostraram sinais significativos dos íons difundidos, com exceção do Fe difundido pelo processo simples A e encapsulado (amostras 3SFe). O mesmo tem acontecido com as medidas de AO. Foram encontradas somente bandas devido aos íons de Fe e Cr na difusão simples A e B.

6. As medidas de TL das amostras com difusão simples e encapsulada não apresentaram picos novos, mas foi observado um aumento bastante considerável dos picos de temperaturas altas.
7. As medidas TL das amostras eletrodifundidas ao ar e sob vácuo também mostraram aumento na intensidade de seus picos, mas a diferença das amostras com difusão simples e encapsuladas, neste caso, foi o pico de 150°C que apresentou maior intensidade que os picos de temperaturas altas.
8. O pico de 150°C foi mais intenso nas amostras eletrodifundidas ao ar do que nas amostras eletrodifundidas sob vácuo. Como já foi discutida, esta diferença é devido à eletrodifusão de H dentro do cristal, nas amostras eletrodifundidas ao ar produto da catalização do H_2O do ambiente.
9. As amostras eletrodifundidas com 5000 V/cm apresentaram maior densidade de corrente que as amostras eletrodifundidas com 2500 V/cm, como era de se esperar.
10. As medidas de AO das amostras eletrodifundidas (2500 e 5000 V/cm ao ar e 2500 V/cm sob vácuo) com diferentes íons mostraram uma banda na região entre 370 e 500 nm. Uma banda na mesma região também foi encontrada nas amostras com implante iônico.
Esta banda talvez seja devido a algum defeito da estrutura produzido pela ação do campo elétrico nas amostras eletrodifundidas e, ao fenômeno balístico por parte dos íons implantados nas amostras com implante iônico.
11. As amostras eletrodifundidas ao ar mostraram valores maiores para os coeficientes e velocidades de difusão que no caso das amostras eletrodifundidas sob vácuo.
12. As amostras difundidas, eletrodifundidas e com implante iônico mostraram valores sempre menores para os índices de refração em relação com os

valores da amostra natural. No caso das amostras com difusão simples A e encapsulada os valores do índice de refração diminuem conforme maior é o tempo de difusão.

Sugestões para trabalhos futuros

- Efetuar a difusão dos íons usando tempos mais longos acima de um mês.
- Fazer eletrodifusão das amostras em vácuo e durante o "sweeping" e irradiar a amostra com algum tipo de radiação ionizante para limpar o canal das impurezas.
- Efetuar eletrodifusão dos íons por períodos de tempos longos (exemplo: um mês).

Apêndice A

A.1 Solução Geral da equação de difusão para um corpo infinito

Considere um corpo infinito no qual a distribuição inicial de soluto num tempo $t = 0$ é dada por

$$C(x, 0) = f(x) \quad (\text{A.1})$$

Supondo que o coeficiente de difusão é independente da concentração procuramos a solução para a segunda lei de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{A.2})$$

Usando separação de variáveis, $C(x, t)$ pode-se escrever como o produto de duas funções $C(x, t) = T(t)X(x)$. Substituindo esta expressão na equação A.2 obtemos

$$X \frac{\partial T}{\partial t} = DT \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (\text{A.3})$$

Dividindo (A.3) por DXT obtém se:

$$\frac{1}{DT} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2 \quad (\text{A.4})$$

Pode-se observar que, o lado esquerdo da equação, não depende de x da mesma forma que o lado direito não depende de t mas isto será verdadeiro se ambos os lados da igualdade forem identicamente iguais a uma mesma constante, que chamaremos de λ^2 obtendo assim as expressões :

$$\frac{dT}{T} = -\lambda^2 D dt \quad (\text{A.5})$$

e

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2 X \quad (\text{A.6})$$

integrando equação A.5

$$\int \frac{dT}{T} = -\lambda^2 D \int dt \quad (\text{A.7})$$

obtemos

$$T = \gamma e^{-\lambda^2 D t} \quad (\text{A.8})$$

e a equação A.6

$$\frac{d^2 X}{dx^2} = -\lambda^2 X \quad (\text{A.9})$$

$$X(x) = \alpha \cos(\lambda x) + \beta \sin(\lambda x) \quad (\text{A.10})$$

A solução geral para a equação A.3 será:

$$C(x, t) = e^{-\lambda^2 D t} [(\gamma\alpha) \cos(\lambda x) + (\gamma\beta) \sin(\lambda x)] \quad (\text{A.11})$$

fazendo $(\gamma\alpha) = A(\lambda)$ e $(\gamma\beta) = B(\lambda)$

Podemos escrever a solução geral A.11 como

$$C(x, t) = e^{-\lambda^2 D t} [A(\lambda) \cos(\lambda x) + B(\lambda) \sin(\lambda x)] \quad (\text{A.12})$$

Esta solução geral pode ser expressa como uma somatória de soluções parciais na forma seguinte

$$C(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\lambda_m^2 D t} [A(\lambda_m) \cos(\lambda_m x) + B(\lambda_m) \sin(\lambda_m x)] \quad (\text{A.13})$$

Já que o parâmetro λ é inteiramente arbitrário quando um meio infinito é considerado podemos substituir a somatória dos valores discretos de λ por uma integral de $(-\infty$ a $\infty)$

$$C(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda^2 Dt} [A(\lambda) \cos(\lambda x) + B(\lambda) \sin(\lambda x)] d\lambda \quad (\text{A.14})$$

Para avaliar as funções $A(\lambda)$ e $B(\lambda)$ fazemos uso das condições iniciais mencionadas no início e o teorema da integral de Fourier para uma função $f(x)$

$$C(x, 0) = f(x)$$

$$C(x, 0) = f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} [A(\lambda) \cos(\lambda x) + B(\lambda) \sin(\lambda x)] d\lambda \quad (\text{A.15})$$

Teorema da Integral de Fourier

Se $f(x)$ satisfaz as condições de Dirichlet isto é :

a) No intervalo no qual a função é definida num número finito de intervalos, em cada um delas $f(x)$ é contínua e monótona

b) Em todo ponto de descontinuidade de $f(x)$ existe $f(x-0)$ e $f(x+0)$; então, a série de Fourier desta função será convergente e sua soma é igual a $f(x)$, enquanto que nos pontos de descontinuidade é igual a

$$\frac{f(x-0) + f(x+0)}{2}$$

Verifica-se, então, a equação:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iux} du \int f(t) e^{-iut} dt$$

Se a função $f(x)$ for real a identidade acima se pode escrever numa forma real vale a seguinte expressão:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} du \int f(t) \cos u(t-x) dt$$

Voltando ao nosso caso, a integral de Fourier na forma real pode ser escrita como

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos \lambda(\xi-x) d\xi \right] d\lambda \quad (\text{A.16})$$

como

$$\cos(\alpha - \beta) = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \quad (\text{A.17})$$

segue-se que:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos(\lambda\xi) d\xi \right] \cos(\lambda x) d\lambda + \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \sin(\lambda\xi) d\xi \right] \sin(\lambda x) \right\} d\lambda \quad (\text{A.18})$$

$$C(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos(\lambda\xi) d\xi \right] \cos(\lambda x) d\lambda + \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \sin(\lambda\xi) d\xi \right] \sin(\lambda x) \right\} d\lambda \quad (\text{A.19})$$

Comparando a expressão acima A.19 com a expressão A.15, obtemos:

$$C(x, 0) = f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} [A(\lambda) \cos(\lambda x) + B(\lambda) \sin(\lambda x)] d\lambda \quad (\text{A.20})$$

Onde as expressões para $A(\lambda)$ e $B(\lambda)$ são

$$A(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos(\lambda\xi) d\xi \quad (\text{A.21})$$

e

$$B(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \sin(\lambda\xi) d\xi \quad (\text{A.22})$$

Substituindo estas expressões na solução A.15, podemos escrever:

$$C(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda^2 D t} \left\{ \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos(\lambda\xi) d\xi \right] \cos(\lambda x) d\lambda + \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \sin(\lambda\xi) d\xi \right] \sin(\lambda x) \right\} d\lambda \quad (\text{A.23})$$

e

$$C(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda^2 D t} \cos \lambda(\xi - x) d\lambda \right] d\xi \quad (\text{A.24})$$

Procurando a solução de A.24 com a integral definida

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2x^2} \cos(bx) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} e^{-\frac{b^2}{4a^2}} \quad (\text{A.25})$$

obtemos a seguinte expressão:

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} C(\xi, 0) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{A.26})$$

Definimos um ponto "a" tal que a função $f(x)$ num tempo $t = 0$ (distribuição inicial do soluto) tem um valor constante N_o na região $(a - h, a + h)$ e é zero nas outras regiões. A quantidade de matéria α contida nesta região será dada por $N_o 2h$. Para expressar o perfil da concentração num tempo t , usamos

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \int_{a-h}^{a+h} N_o e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{A.27})$$

onde ξ é um ponto na região compreendida entre $(a - h)$ e $(a + h)$, e $N_o 2h$ é igual a α . Portanto, usando o teorema do valor médio, obtemos

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{Dt}} \frac{1}{2h} \int_{a-h}^{a+h} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{A.28})$$

Teorema do valor médio

Se $f(x)$ é continua no intervalo $[a, b]$, então, neste intervalo tem-se no mínimo um ponto ξ tal que

$$\int_a^b f(x) dx = (b - a) f(\xi)$$

A interpretação geométrica do teorema é mostrado na figura A.1 no qual entre os pontos a e b existe um ponto ξ tal que a área da figura ABCD e igual à área do retângulo AB'C'D

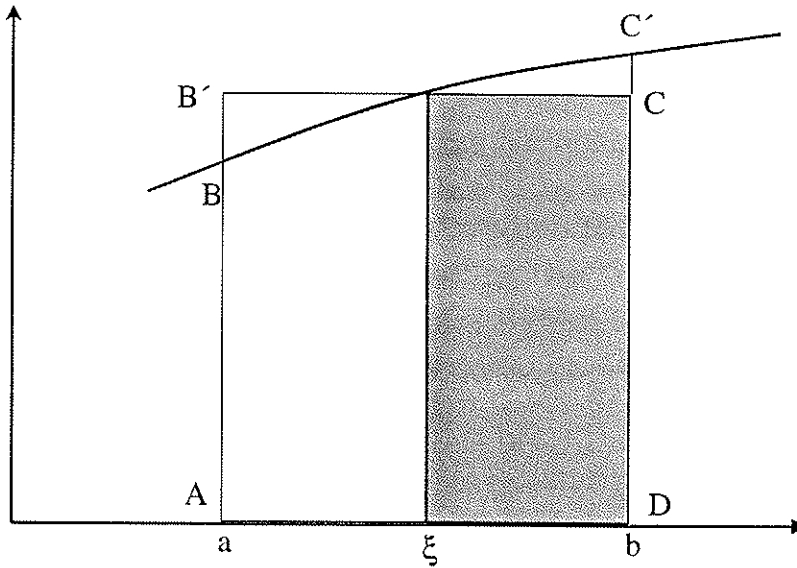


Figura A.1:

Voltando ao nosso caso, temos

$$\frac{1}{2h} \int_{a-h}^{a+h} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi = \frac{1}{2h} 2he^{-\frac{(\theta h-x)^2}{4Dt}} = e^{-\frac{(\theta h-x)^2}{4Dt}} \quad (\text{A.29})$$

Substituindo na equação A.28 temos:

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(\theta h-x)^2}{4Dt}} \quad (\text{A.30})$$

Fazendo h tender para zero isto é que, uma dada quantidade de soluto, está confinada dentro de uma região de volume infinitesimal de modo que o soluto chegue a ficar concentrado num só ponto a . Neste caso, o perfil da concentração no tempo $t = 0$ é descrito pela função delta, isto é, zero para $x \neq a$ e infinito para $x = a$. Então,

$$\frac{1}{\alpha} \int_{a-h}^{a+h} f(x) dx = 1 \quad (\text{A.31})$$

Desta maneira temos uma fonte de soluto descontínua no ponto a e o perfil da concentração para $t > 0$ é dado por

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(a-x)^2}{4Dt}} \quad (\text{A.32})$$

Se a fonte do soluto estivesse no ponto $x = 0$, o perfil da concentração equação seria dado por

$$N(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (\text{A.33})$$

Apêndice B

B.1 Equação diferencial para uma difusão forçada

A equação diferencial $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ aplica-se somente quando a difusão acontece livremente, isto é, quando o movimento do soluto esta submetido exclusivamente ao gradiente da concentração. Agora, se um campo externo de algum tipo força o processo de difusão, um fluxo J_v igual a Nv (onde v é a velocidade da partícula devido ao campo aplicado) é acrescentado ao fluxo da difusão, definido por $J = -D \frac{dC}{dx}$. Assim o fluxo total será:

$$J = -D \frac{dC}{dx} + C\bar{v} \quad (\text{B.1})$$

A segunda lei de Fick também sofrerá alteração com a presença do campo externo

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{B.2})$$

Substituímos as expressões abaixo na equação B.2

$$C(x, t) = e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} C^*(x, t) \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{v^2}{4D} e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} C^*(x, t) + e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} \frac{d[C^*(x, t)]}{dt} \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{dC}{dx} = \frac{v}{2D} e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} C^*(x, t) + e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} \frac{d[C^*(x, t)]}{dx} \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{v^2}{4D^2} e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} C^*(x, t) + \frac{v}{D} e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} \frac{d[C^*(x, t)]}{dx} + e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} \frac{d^2[C^*(x, t)]}{dx^2} \quad (\text{B.6})$$

A equação para a difusão forçada, expressa em termos da função $C(x, t)$ é reduzida à equação da difusão livre introduzindo a equação da difusão livre, introduzindo a função $C^*(x, t)$:

$$\frac{\partial C^*(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C^*(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{B.7})$$

Usando a equação para a difusão livre A.26, temos:

$$C^*(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} C^*(\xi, 0) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{B.8})$$

onde

$$C^*(\xi, 0) = C^*(\xi, t) |_{t=0} \quad (\text{B.9})$$

$$C(x, t) = e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} C^*(x, t) \quad (\text{B.10})$$

$$C^*(\xi, 0) = e^{\frac{-v}{2D}\xi} C(\xi, 0) \quad (\text{B.11})$$

$$C^*(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} C(\xi, 0) e^{\frac{-v}{2D}\xi - \frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{B.12})$$

Da equação B.10 temos que:

$$C(x, t) = e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} C^*(x, t) \quad (\text{B.13})$$

$$C^*(x, t) = e^{\frac{v^2 t}{4D} - \frac{v}{2D}x} C(x, t) \quad (\text{B.14})$$

substituindo na equação B.12 tem-se

$$e^{\frac{v^2 t}{4D} - \frac{v}{2D}x} C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} C(\xi, 0) e^{\frac{-v}{2D}\xi - \frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{B.15})$$

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} C(\xi, 0) e^{\frac{v}{2D}\xi - \frac{v^2 t}{4D} - \frac{v}{2D}x - \frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{B.16})$$

Resolvendo somente a parte exponencial da equação anterior B.16

$$\frac{v}{2D}\xi - \frac{v^2t}{4D} - \frac{v}{2D}\xi - \frac{(\xi - x)^2}{4Dt} \quad (\text{B.17})$$

obtemos a expressão a qual substituímos em B.16

$$-\frac{[\xi - (x - vt)]^2}{4Dt} \quad (\text{B.18})$$

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} C(\xi, 0) e^{-\frac{[\xi - (x - vt)]^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{B.19})$$

B.1.1 Difusão forçada de uma camada infinitesimal num corpo infinito

Assim como na difusão normal a distribuição inicial é $C(x, t) = 0$ em qualquer outra parte exceto na região $(-h, +h)$ onde $C(x, t) = C_o = Cte$ tem-se

$$C(x, t) = \frac{C_o}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-h}^h e^{-\frac{[\xi - (x - vt)]^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{B.20})$$

Se h é aproximado a zero, mantendo $N_o 2h$ igual a α , onde α é a quantidade total do material da fonte de soluto, a expressão resultante que expressa e a difusão sobre a ação de um campo externo será:

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{2h} \int_{-h}^h e^{-\frac{[\xi - (x - vt)]^2}{4Dt}} d\xi \quad (\text{B.21})$$

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x - vt)^2}{4Dt}} \quad (\text{B.22})$$

Apêndice C

C.1 Estados atômicos termos e símbolos

Configurações eletrônicas que descrevem a estrutura atômica como as que estamos acostumados a ver nos livros, indicam o preenchimento dos estados eletrônicos caracterizados pelos números quânticos n, l, m_l e m_s , como por exemplo:

$$Si \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

$$O \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4$$

A descrição dos estados de um átomo requer que se leve em conta as interações eletrônicas (repulsão entre elétrons) e a interação dos elétrons com o núcleo de modo que a nomenclatura no exemplo acima nem sempre é válida. Tem-se dois casos de interações eletrônicas nos átomos: para átomos com $Z < 30$ e para átomos pesados. Trataremos aqui apenas os átomos com $Z < 30$, para os quais a interação elétron-elétron é descrita por meio dos números quânticos L e S que determinam o momento resultante do átomo. Este caso é referido como o acoplamento - LS (Russell- Saunders). A resultante do momentum angular L e a resultante do momento de spin S do átomo são determinados como a soma vetorial dos respectivos momentos orbitais e de spin dos elétrons. Então, o momento resultante total do átomo é obtido:

$$L = l_1 + l_2 + \dots = \sum l$$

$$S = s_1 + s_2 + \dots = \sum s$$

$$J = L + S$$

Os valores do momento angular resultante L são nomeados pelas mesmas letras do número quântico orbital de um elétron mas com letras maiúsculas.

$$\begin{array}{lcccccc}
l & = & s & p & d & f & g & h \\
& & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\
L & = & S & P & D & F & G & H
\end{array}$$

O numero quântico de spin de um elétron é sempre $s = \frac{1}{2}$ enquanto que o número quântico de spin do átomo pode ser inteiro ou semi-inteiro isto é $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2} \dots$

Os números quânticos M_L , M_S e M_I determinam a projeção do momento resultante angular, de spin e total do átomo.

Um estado eletrônico total de um átomo é designado pela notação $^{2S+1}L_J$

Na tabela abaixo estão relacionados os estados eletrônicos totais dos íons com configuração d^n .

$d^1 d^9$	2D	$Ti^{3+}, V^{4+}(d^1); Cu^{2+}(d^9)$
$d^2 d^8$	$^3F^3P$	$V^{3+}(d^2); Ni^{2+}(d^8)$
	$^1G^1D^1S$	
$d^3 d^7$	$^4F^4P$	$V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}(d^3); Co^{2+}(d^7)$
	$^2H^2G^2F^2D^2D^2P$	
$d^4 d^6$	5D	$Mn^{3+}(d^4); Fe^{2+}(d^6)$
	$^3H^3G^3F^3F^3D^3P^3P$	
	$^1I^1G^1G^1F^1D^1D^1S^1S$	
d^5	6S	Mn^{2+}, Fe^{3+}
	$^4G^4F^4D^4P$	
	$^2I^2H^2G^2G^2F^2F^2D^2D^2D^2P^2S$	

Tome-se como exemplo, a configuração d^2 dos elétrons da mesma camada para o caso do V^{3+} . Como $l = 2$ para ambos, tem-se $L = 4, 3, 2, 1, 0$. Os termos possíveis são S, P, D, F, G . Cada um dos elétrons pode estar nos estados com m 's iguais a $-2, -1, 0, 1, 2$. Se os dois elétrons ocupam um mesmo estado de m , a única possibilidade de spins é estarem antiparalelos, para não violar o princípio de Pauli. Se ocuparem os estados de m 's diferentes, podem ser tanto paralelos como anti-paralelos. Os numeros de configurações que compõem os estados multieletrônicos possíveis que não violam o princípio de Pauli é dado por $C_{10}^2 = \frac{10!}{8!2!} = 45$ e são os seguintes:

Configurações	-2	-1	m 0	1	2	M_L	M_S
1	↑↓					-4	0
2		↑↓				-2	0
3			↑↓			0	0
4				↑↓		2	0
5					↑↓	4	0
6	↑	↓	↓			-3	0
7	↑↑		↓	↓		-2	0
8	↑↑			↓		-1	0
9	↑↑				↓	0	0
10	↓↓	↑				-3	0
11	↓↓		↑			-2	0
12	↓↓			↑		-1	0
13	↓				↑	0	0
14		↑	↓	↓		-1	0
15		↑↑		↓		0	0
16		↑↑			↓	1	0
17		↓↓	↑			-1	0
18		↓↓		↑		0	0
19		↓			↑	1	0
20			↑↑	↓		1	0
21			↑↑		↓	2	0
22			↓↓	↑		1	0
23			↓↓		↑	2	0
24				↑	↓	3	0
25				↓	↑	3	0
26	↑	↑				-3	1
27	↑↑		↑			-2	1
28	↑↑			↑		-1	1
29	↑				↑	0	1
30		↑↑	↑			-1	1
31		↑↑		↑		0	1
32		↑			↑	1	1
33			↑↑	↑		1	1
34			↑↑		↑	2	1
35				↑	↑	3	1
36	↓	↓				-3	-1
37	↓↓		↓			-2	-1
38	↓↓			↓		-1	-1
39	↓				↓	0	-1
40		↓	↓			-1	-1
41		↓↓		↓		0	-1
42		↓			↓	1	-1
43			↓	↓		1	-1
44			↓		↓	2	-1
45				↓	↓	3	-1

Figura C.1:

Os estados obtidos da configuração são:

Estado 1

$$\begin{array}{l} M_L = 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad -3 \quad -4 \\ M_S = 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \end{array} \quad 9 \text{ configurações}$$

$${}^1G_4 \quad 2S + 1 = 1 \quad |L + S| = 3 + 1 = 4$$

Estado 2

$$\begin{array}{l} M_L = 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad -3 \\ M_S = 1,0,-1 \quad 1,0,-1 \quad 1,0,-1 \quad 1,0,-1 \quad 1,0,-1 \quad 1,0,-1 \quad 1,0,-1 \end{array} \quad 21 \text{ configurações}$$

$$\begin{array}{l} {}^3F_{2,3,4} \quad 2S + 1 = 2(1) + 1 = 3 \quad |L + S| = 3 + 1 = 4 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad |L + S| = 3 + 0 = 3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad |L + S| = 3 + (-1) = 2 \end{array}$$

Estado 3

$$\begin{array}{l} M_L = 2 \quad 1 \quad 0 \quad 1 \quad -2 \\ M_S = 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \end{array} \quad 5 \text{ configurações}$$

$${}^1D_2 \quad 2S + 1 = 2(0) + 1 = 1 \quad |L + S| = 2 + 0 = 2$$

Estado 4

$$\begin{array}{l} M_L = 1 \quad 0 \quad -1 \\ M_S = 1,0,-1 \quad 1,0,-1 \quad 1,0,-1 \end{array} \quad 9 \text{ configurações}$$

$$\begin{array}{l} {}^3P_{0,1,2} \quad 2S + 1 = 2(1) + 1 = 3 \quad |L + S| = 1 + 1 = 2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad |L + S| = 1 + 0 = 1 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad |L + S| = 1 + (-1) = 0 \end{array}$$

Estado 5

$$\begin{array}{l} M_L = 0 \\ M_S = 0 \end{array} \quad 1 \text{ configuração}$$

$${}^1S_0 \quad 2S + 1 = 2(0) + 1 = 1 \quad |L + S| = 0 + 0 = 0$$

Entre os diversos multipletos provenientes de alguma configuração atômica, uma delas deve ter a energia mais baixa. Para se descobrir qual deles tem a energia mais baixa lança-se mão das *regras de Hund* mencionado em muitos livros de teoria de grupos aplicados a sólidos. No caso da configuração d^2 para o V^{3+} , o estado com a energia mais baixa é o 3F_2

Um íon na presença de um campo cristalino tem os seus estados desdobrados segundo a simetria do ambiente cristalino onde se encontra o íon.

Íon Livre		O_h (Octaédrico)	T_d (Tetraédrico)
L=0	1S	${}^1A_{1g}$	1A_1
L=1	3P	${}^3T_{1g}$	3T_1
L=2	1D	1E_g ${}^1T_{2g}$	1E 1T_2
L=3	3F	${}^3A_{2g}$ ${}^3T_{1g}$ ${}^3T_{2g}$	3A_2 3T_1 3T_2
L=4	1G	${}^1A_{1g}$ 1E_g ${}^1T_{1g}$ ${}^1T_{2g}$	1A_1 1E 1T_1 1T_2

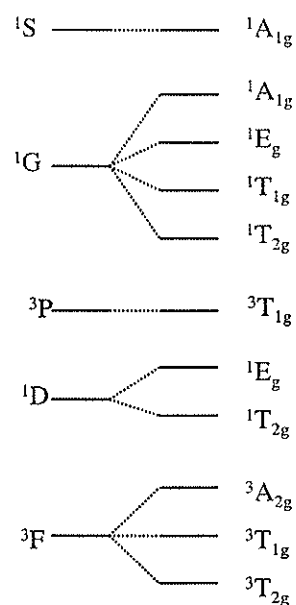


Figura C.2:

Bibliografia

- [1] Argonz R., Torikai D., Suzuki C. K., and Nagai Y. E. Etch channel elimination in synthetic quartz by electrodiffusion process. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 147:17, (1997).
- [2] Bahadur H. Hydroxyl defects and electrodiffusion (sweeping) in natural quartz crystal. *J. Appl. Phys.*, 73:7790, (1993).
- [3] Batra A. P., Hernandez J. P., and Slifkin L. M. Crystal-field effects in the diffusion of transition-metal ions in silver chloride. *Physical Review B*, 22:22, (1980).
- [4] Bershov L. V. Methane and hydrogen in some natural minerals. *Geokhimiya*, 10:1275, (1970).
- [5] Blak A. R., Isotani S., and Watanabe S. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of colorless in pink beryl. *Revista Brasileira de Fisica*, 12:285, (1982).
- [6] Blak A. R., Pontuschka W. M., and Isotani S. Electron paramagnetic resonance of hydrogen centers in natural beryl. *An. Acad. Bras. Ci.*, 60:9, (1988).
- [7] Blak A. R. and McKeever S. W. Optical absorption and thermoluminescence in natural beryl. *Radiation Protection Dosimetry*, 47:95, (1993).
- [8] Boltaks B. I. *Diffusion in Semiconductors*. Academic Press INC, (1961).
- [9] Borg R. J. and Dienes G. J. *An Introduction to Solid State Diffusion*. Academic Press INC, (1988).

- [10] Burns R. G. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge University Press, (1993).
- [11] Deer W. A., Howie R. A., and Zussman J. *Rock-Forming Minerals*. Longman Scientific and Technical, (1986).
- [12] Dvir M. and Low W. Paramagnetic resonance and optical spectrum of iron in beryl. *Physical Review*, 119:1587, (1960).
- [13] Edgar A. and Vance E. R. Electron paramagnetic resonance, optical absorption, and magnetic circular dichroism studies of the CO_3^- molecular-ion in irradiated natural beryl. *Phys. Chem. Minerals*, 1:165, (1977).
- [14] Gaite J. M., Izotov V. V., Nikitin S. I., and Prosvirnin S. Y. Epr and optical spectroscopy of impurities in two synthetic beryls. *Appl. Magn. Reson.*, 20:307, (2001).
- [15] Geusic J. E., Peter M., and Schulz du E. O. Paramagnetic resonance spectrum of cr in emerald. *The Bell System Technical Journal*, page 291, (1959).
- [16] Goldman D. S., Rossman G. R., and Parkin K. M. Channel constituents in beryl. *Phys. Chem. Minerals*, 3:225, (1978).
- [17] Iliescu B., Enculescu I., Vasiliu F., and Secu M. Growth of metal structures in quartz crystals by electrodiffusion. *Journal of Crystal Growth*, 198:507, (1999).
- [18] Isotani S., Albuquerque A. R. P. L., Dias O. L., and Furtado W. W. Colouration in natural beryls: a spectroscopic investigation. *Journal Geological Society of India*, 56:393, (1988).
- [19] Jones E. D. Experiment to demonstrate diffusion doping. *Am. J. Phys.*, 1:66, (1995).
- [20] Koryagin V. F. and Grechushnikov B. N. Electron paramagnetic resonance of atomic hydrogen in beryllium. *Soviet Physics -Solid State*, 7:2010, (1966).
- [21] Marfunin A. S. *Physics of Minerals and Inorganic Materials*. Springer-Verlag, (1979).

- [22] Marfunin A. S. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Springer-Verlag, (1979).
- [23] Martin J. J. Electrodiffusion (sweeping) of ions in quartz-a review. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Frequency Control*, 35:288, (1988).
- [24] Mathew G., Karanth R. V., Gundu T. K. Rao, and Deshpande R. S. Maxixe-type colour centre in natural colourless beryl from orissa , india: an esr and oa investigation. *Jour. Gemmology*, 26:238, (1998).
- [25] Mathew G., Karanth R. V., Gundu T. K. Rao, and Deshpande R. S. Colouration in natural beryls: a spectroscopic investigation. *Journal geological Society of India*, 56:285, (2000).
- [26] Miller R. P. and Mercer R. A. The high temperature behaviour of beryl melts and glasses. *Mineralogical Magazine*, 35:250, (1965).
- [27] Mittani J. C. R., Matsuoka M., and Watanabe S. Esr and tl studies of feldspars. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 149:175, (1999).
- [28] Nassau K., Prescott B. E., and Wood D. L. The deep blue maxixe-type color center in beryl. *American Mineralogist*, 61:100, (1976).
- [29] Platonov A. N., Taran M. N., Minko O. E., and Polshyn E. V. Optical absorption spectra and nature of color of iron-containing beryls. *Phys. Chem. Minerals*, 3:87, (1978).
- [30] Price D. C., Vance E. R., Smith G., Edgar A., and Dickson B. L. Mossbauer effect studies of beryl. *Journal de Physique*, 37:811, (1976).
- [31] Shewmon P. G. *Diffusion in Solids*. McGraw-Hill Book Company, Inc, (1963).
- [32] Sinkankas J. and Peter G. R. *Beryl*. Butterworths Gem Books, (1986).
- [33] Solntsev V. P. and Bukin G. V. The color of natural beryls from rare-metal mozambique pegmatites. *Russian Geology and Geophysics*, 38:1661, (1997).
- [34] Wickersheim K. A. and Buchanan R. A. The near infrared spectrum of beryl. *The American Mineralogist*, 44:440, (1959).

- [35] Wood D. L. and Nassau K. Infrared spectra of foreign molecules in beryl. *The Journal of Chemical Physics*, 47:2220, (1967).
- [36] Wood D. L. and Nassau K. Colouration in natural beryls: a spectroscopic investigation. *The American Mineralogist*, 53:777, (1968).