

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

*Eletrodifusão, Absorção Óptica  
e  
Termoluminescência no Quartzo e Berilo*

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

**Keizo Yukimitu**

**Banca examinadora:**

**Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto**

**Prof. Dr. Carlos Alberto Pelá**

**Profa. Dra. Adelaide de Almeida**

**Profa. Dra. Linda V. E. Caldas**

*Linda V. E. Caldas*

*Shiguo Watanabe*

**Orientador: Prof. Dr. Shiguo Watanabe**

**São Paulo**

**1993**



**SBI-IFUSP**



305M810T2136

535.356

y74e

D

e-1

### **FICHA CATALOGRÁFICA**

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

**Yukimitu, Keizo**

**Eletrodifusão, absorção óptica e termoluminescência  
do quartzo e berilo. São Paulo, 1993.**

**Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto  
de Física. Departamento de Física Nuclear.**

**Área de Concentração: Física Nuclear**

**Orientador: Prof. Dr. Shiguo Watanabe**

**Unitermos: 1.Quartzo; 2. Berilo; 3. Termoluminescência;  
4. Defeitos; 5. Eletrodifusão.**

## AGRADECIMENTOS

ao professor SHIGUEO WATANABE, pela oportunidade no desenvolvimento do presente trabalho, orientação eficaz e segura, interesse e, principalmente, pelo seu apoio na hora mais crítica.

à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista - UNESP, pelo apoio ao desenvolvimento do presente trabalho.

à CAPES/PICD pelo apoio financeiro.

aos amigos do Departamento de Ciências da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, pelo apoio e ajuda para a execução do presente trabalho.

aos técnicos da oficina mecânica e eletrônica do Departamento de Física Nuclear do Instituto de Física da USP, pelos serviços executados.

ao Chubaci, pela amizade e interesse.

aos meus AMIGOS do grupo de dosimetria do Departamento de Física Nuclear pelo apoio durante o desenvolvimento do presente trabalho.

a todos, que de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução do presente trabalho.

## RESUMO

No presente trabalho, foi montado um sistema de eletrodifusão para o estudo dos efeitos da substituição de íons alcalinos, presentes no canal estrutural, por íons de hidrogênio ( $H^+$ ), nas propriedades termoluminescentes e ópticas do quartzo.

A corrente elétrica de eletrólise apresenta, na parte inicial de aquecimento, um ombro ou pico de corrente. Através da análise do comportamento deste pico e informações obtidas de dados de absorção óptica na região espectral do infravermelho, concluiu-se que o pico presente na curva inicial de eletrólise se deve ao complexo  $[Al^{3+}/M^+]$ .

As medidas de termoluminescência e absorção óptica na região espectral do visível e ultra-violeta foram feitas em amostras de quartzo eletrodifundidos e não eletrodifundidos e chegou-se à proposição de uma reação envolvendo os alcalinos presentes no canal. Nesta reação, os íons alcalinos fazem o papel de centros armadilhões de íons de oxigênio  $O^-$ , produzidos pela radiação ionizante, e estabilizadores de vacâncias de oxigênio. O aquecimento, em torno de  $300\text{ }^{\circ}C$ , provoca a desestabilização desses centros armadilhões, liberando os íons alcalinos que reagem com os defeitos  $[AlO_4]^0$  emitindo luz TL.

Aproveitando a existência de canais estruturais, semelhantes ao quartzo, tentou-se eletrodifundir  $H^+$  no berilo. Através de medidas de termoluminescência e corrente inicial de eletrólise, discute-se a possibilidade da existência do defeito  $[Fe^{3+}/M^+]$  no berilo.

## ABSTRACT

A system of electrodiffusion was made in the laboratory to investigate effects of exchanging alkali ions, usually present in the structural channels by protons, in the optical and thermoluminescent properties of quartz.

In the initial part of heating, the sweeping current presents a peak at about 350 °C. The analysis of the behaviour of this peak with additional data of optical absorption in the region of infrared, it was concluded that the peak at 350 °C of the current is due to  $[Al^{3+}/M^+]$ -system.

Thermoluminescence and optical absorption spectra in the visible and ultraviolet light region for swept and unswept quartz were compared. Based on this comparison it was shown that, once irradiated to  $\gamma$ - or X-rays, alkali ions are removed from  $[Al^{3+}/M^+]$  and either couple to  $O^-$  ions or capture electron and become interstitial alkali atom, leaving, further,  $[AlO_4]^0$  hole center. Heating at about 300 °C electrons from  $M^0$  or  $M^+O^-$  recombine with holes in  $[AlO_4]^0$ , emitting TL light, besides regrouping  $Al^{3+}$  and  $M^+$  to reform  $[Al^{3+}/M^+]$  system by coulomb attraction.

The electrodiffusion experiment was extended to beryl crystal, because beryl has also structural channels. To explain initial sweeping current behaviour as well as thermoluminescent property a mechanism involving  $[Fe^{3+}/M^+]$  system is proposed.

## ÍNDICE

### CAPITULO I INTRODUÇÃO

1) quartzo.....	01
2) berilo.....	07
OBJETIVOS .....	10

### CAPITULO II MÉTODOS EXPERIMENTAIS

equipamento de eletrodifusão.....	11
preparação das amostras.....	16

### CAPITULO III RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1.Experimentosde eletrólise.....	19
2.Absorção óptica no infravermelho.....	26
efeito da radiação ionizante e tratamentos térmicos sobre as bandas de absorção óptica na região espectral do infravermelho.....	31
3.Absorção óptica na região espectral do visível e ultra-violeta próximo.....	36
4.Termoluminescência.....	40

## CAPITULO IV EXPERIMENTO DE ELETRODIFUSÃO NO BERILO

apresentação dos resultados .....	46
-----------------------------------	----

## CAPITULO V DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

a) Discussão quanto a corrente inicial de eletrólise.....	54
b) Origem do pico de corrente elétrica em 350 °C .....	56
c) Efeito da radiação ionizante no espectro de absorção óptica do quartzo.....	56
d) Termoluminescência do quartzo na região de temperatura em torno de 300 °C.....	58
e) Absorção óptica na região espectral do visível e ultra-violeta.....	59

DISCUSSÃO ACERCA DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS CO O BERILO.....	60
------------------------------------------------------------------	----

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	63
---------------------------------------	----

BIBLIOGRAFIA.....	64
-------------------	----

# CAPITULO I

## INTRODUÇÃO

### 1) Quartzo

O quartzo é o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) cristalino.

Ele pode se apresentar em diferentes fases à pressão atmosférica (Levin et al.(1964)).

O quartzo- $\alpha$  é o mais comumente encontrado na natureza, incluindo o gemológico. A fase  $\beta$  forma o quartzo de granito. A tridimita, encontrada em lavas, forma-se acima de  $867^\circ\text{C}$  e abaixo de  $1470^\circ\text{C}$ ; pode ter modificação- $\alpha$  com cristalização trigonal e, modificação- $\beta$ , hexagonal. Acima de  $1470^\circ\text{C}$ , a tridimita transforma-se em cristobalita, que têm, também, duas modificações. À uma temperatura de  $1710^\circ\text{C}$  a cristobalita funde-se e, ao se esfriar mais ou menos rapidamente, solidifica-se dando origem a um vidro.

O quartzo se cristaliza no sistema trigonal (romboédrico). Idealmente, o quartzo teria duas extremidades consistindo de pirâmides hexagonais e um corpo de prisma hexagonal (Fig.I.1.a). As doze faces triangulares não são, porém, faces piramidais, a não ser desenvolvimento igual das faces de dois romboedros, um positivo, outro negativo (Fig. I.1.b), e os cristais mostram claramente a natureza trigonal de cristalização. Às vezes, as faces romboédricas predominantes são tão grandes, obscurecendo quase que totalmente o outro romboedro e as faces do prisma, de modo que o cristal toma a forma de um romboédro e, um aspecto, aproximadamente ao de um cubo (Fig. I.1.c). Alguns cristais podem ter desenvolvimento igual das faces romboédricas, com uma ausência completa do prisma hexagonal, dando uma forma bi-piramidal, o que é chamado de quartzóide (Fig.I.1.d).



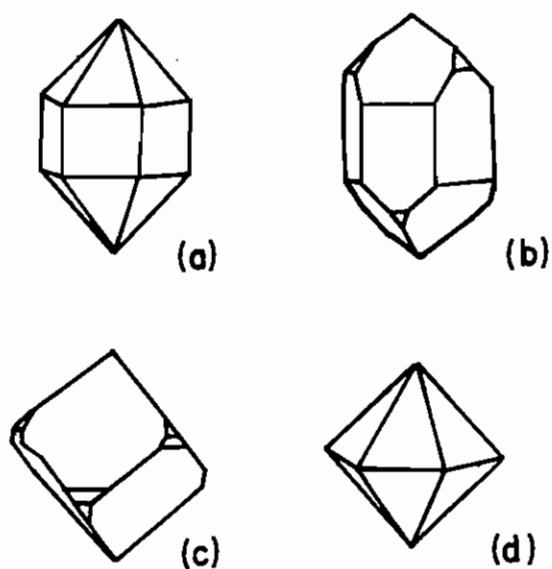


Figura I.1 Várias formas do cristal de quartzo.

O estudo de raios-X tem mostrado que a estrutura atômica do quartzo é helicoidal e, este arranjo espiralado dos átomos pode ser dextrógiro ou levógiro. Esta estrutura ocasiona o cristal rodar o plano de polarização da luz. A figura I.2 representa uma célula unitária do quartzo.

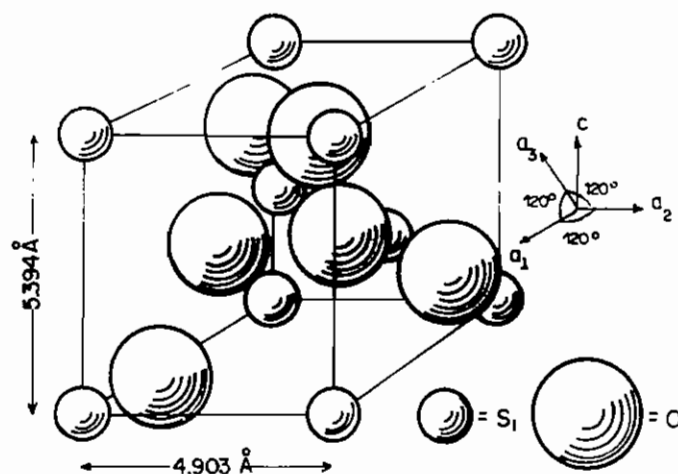


Figura I.2 Célula unitária do quartzo.

Dependendo de impurezas contidas nos quartzos naturais, podem se apresentar com coloração arroxeada (ametista), amarelo-alaranjada (citrino), rósea (quartzo rosa), avermelhado (quartzo vermelho). Lapidados, eles adquirem valor comercial, às vezes, elevado. O mais comumente encontrado na natureza é, porém, o quartzo incolor, também chamado cristal de rocha.

O cristal de quartzo apresenta na direção do eixo-c um canal característico.

Devido a suas propriedades piezoelétricas, os cristais de quartzo são, hoje, amplamente usados como padrões de frequência. Em muitas das aplicações, como em satélites e sistemas de guias, exige-se alta estabilidade na frequência nos ressoadores de quartzo. Num ambiente de radiação surgem, porém, problemas (Flanagan and Wrobel(1969), King and Sander(1972)). As variações nas frequências estão relacionadas a impurezas e outros defeitos na rede (King(1959)); é naturalmente importante conhecer estas entidades, o melhor possível, mesmo que sua presença seja pequena, da ordem de ppm. Embora cristais naturais e sintéticos tenham sido usados, atualmente, para muitas aplicações, crescem cristais com máximo de pureza ou, dependendo da finalidade, com dopagens controladas.

Das impurezas que poderiam estar presentes no quartzo, os cátions trivalentes substitucionais  $Al^{3+}$ , que substituem  $Si^{4+}$ , têm recebido muita atenção, além dos íons alcalinos, que compensam a deficiência de carga do alumínio. O  $Na^+$  é importante nos cristais sintéticos, pois,  $Na_2CO_3$  ou  $NaOH$  é usado como um mineralizador no método hidrotermal, principal técnica usada, principalmente, na produção industrial.  $H^+$  e  $Li^+$  são, também, comumente encontrados. Esses íons alcalinos ocupam posições intersticiais. Por causa da atração coulombiana, eles se acoplam aos íons  $Al^{3+}$ . Tais pares têm sido estudados por relaxação dielétrica Stevels e Volger(1962) e Park e Nowick(1974) e por relaxação anelástica Fraser(1968), sendo Al-Na, o par mais investigado, dando dois picos dielétricos em temperaturas baixas. O próton,  $H^+$ , liga-se ao oxigênio formando  $OH^-$ , que pode ou não estar localizado adjacente ao íon  $Al^{3+}$ . A presença de  $OH^-$  pode ser detectada

através das medidas de absorção infravermelha na região de  $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ , que depende da vizinhança do sítio particular em que se encontra o íon  $\text{OH}^-$  (Brunner e col.(1961) e Brown e Kahan(1975)).

No estudo dos alcalinos ( $\text{M}^+$ ) intersticiais têm sido usadas medidas da condutividade elétrica. Como a energia de separação da banda de valência e a banda de condução no quartzo, é grande, cerca de 9 eV, acreditou-se sempre que sua condutividade elétrica é devido ao movimento de íons, em particular, os íons  $\text{M}^+$  que se dissociam dos íons  $\text{Al}^{3+}$ . Os íons alcalinos movem-se livremente ao longo dos canais típicos, que existem na estrutura do quartzo- $\alpha$  trigonal e paralelos ao eixo-c. Assim, a condutividade encontrada experimentalmente é anisotrópica, com a condutividade  $\sigma_{//}$ , na direção do eixo-c, cerca de 1000 vezes a condutividade  $\sigma_{\perp}$ , na direção perpendicular ao eixo-c Glushkova e Firsova(1968). Essa anisotropia é, também, observada na difusão de íons alcalinos nos cristais de quartzo Frischat(1972). As medidas iniciais da condutividade elétrica no quartzo cristalino foram feitas, usando o método DC Wenden(1957), que não é bem reproduzível, por causa dos efeitos transientes devido à polarização dos eletrodos e à perda dos íons alcalinos da amostra (Kolodieva(1969)). Sabe-se, queo melhor meio de separar o fenômeno dentro da amostra do que acontece no eletrodo é usando corrente AC, num intervalo amplo de frequências, e, então, efetuar a análise da impedância complexa (Bauerle(1969), MacDonald(1976) e Lidiard(1957)) dos dados. A energia de ativação nos cristais sintéticos é cerca de 1,36 eV, enquanto que nos cristais naturais é menor, cerca de 0,8 eV. Isto porque nos cristais naturais,  $\text{Li}^+$  é o portador principal de cargas, enquanto que nos cristais sintéticos,  $\text{Na}^+$  é predominante. O diâmetro menor de  $\text{Li}^+$  explica o resultado obtido.

A irradiação de cristais de quartzo, por raios-X ou raios- $\gamma$ , produz um aumento transiente da condutividade e, que decai dentro de algumas horas (Verhoogen(1952)). Essa condutividade adicional é produzida por íons  $\text{M}^+$  ( alcalinos ), que são liberados durante a irradiação.

A eletrodifusão ou eletrólise (sweeping = varredura) é outra técnica usada no estudo dos íons alcalinos  $M^+$  e é um processo de alta temperatura, que troca os íons monovalentes. Atualmente, a eletrodifusão é comercialmente usada para substituir os íons alcalinos que se introduzem nos cristais de quartzo, industrialmente crescidos, pois ela altera as propriedades desses cristais por dois motivos: (a) a eletrodifusão afeta defeitos pontuais como o alumínio substitucional e seus íons alcalinos intersticiais associados, (b) a eletrodifusão afeta a rede extensa de deslocamentos (ou discordâncias) com suas impurezas precipitadas, que formam os canais de "etching". A substituição dos íons alcalinos associados com o alumínio por hidrogênio melhora a dureza à radiação dos osciladores de quartzo, e reduz significativamente a densidade de canais de etching. O primeiro efeito é importante nas aplicações espaciais e defesas militares, enquanto o segundo produz impacto na produção de dispositivos de quartzo por processamento de etch profundo. Verhoogen efetuou o primeiro experimento de eletrodifusão deliberada de alcalinos. King(1959) usou, pela primeira vez, a eletrodifusão no quartzo para estudar o seu efeito nos ressoadores. A espectrometria infravermelha foi usada para mostrar que os prótons e íons alcalinos podem ser introduzidos ou eliminados, por eletrodifusão, nos quartzos naturais ou crescidos no laboratório Katz(1962). Se a eletrólise for efetuada no vácuo, acima da temperatura de transição de fase (573 °C), os buracos podem ser varridos (swept) para dentro do quartzo.

Ha varios defeitos intrinsecos no cristal de  $SiO_2$  associados com vacancias de oxigênio, chamados centros- $E'$ . Muitas das propriedades físicas observadas, como a optica, dependem desses defeitos. O quartzo- $\alpha$ , a sílica amorfa e o filme fino de  $SiO_2$  em dispositivos de Si-MO (Brice(1985)), onde M é um metal, têm suas propriedades físicas que parecem depender de centros- $E'$ . Há variedades de centros- $E'$ :  $E'_1$ ,  $E'_2$  e  $E'_4$  McKeever(1984). Desses, o mais importante é o centro  $E'_1$ . Tudo indica que este centro consiste de uma vacância de oxigênio, com um elétron desemparelhado, localizado em um dos átomos de Si não equivalentes, enquanto que o centro  $E'_2$  é uma vacância de oxigênio,

que tem um próton a ela associado. O centro  $E'_4$  é uma vacância de oxigênio com um  $\text{OH}^-$  a ela associada. A introdução de íons alcalinos, no  $\text{SiO}_2$ , produz novos centros, detectados por absorção ótica, relaxação dielétrica e ressonância do spin eletrônico. Outra impureza muito importante é do alumínio substitucional, mas, muitas vezes, são também encontrados os íons de Ge, também, substitucionais. Tanto  $\text{Al}^{3+}$  como  $\text{Ge}^{4+}$  substituem  $\text{Si}^{4+}$ .

Medlin (1963), Mattem et al. (1975) e Kohnke & Sibley (1981) investigaram curvas de emissão e espectros de emissão TL de quartzo, abaixo da temperatura ambiente. Medlin atribuiu o pico TL intenso em 165 K ao íon  $\text{Ti}^{4+}$ . A curva de emissão abaixo da temperatura ambiente apresenta uma variedade de formas. Durrani et al. (1977b) mostraram que, no quartzo- $\alpha$ , os picos TL entre 513 e 693 K decrescem se a irradiação em 95 K é precedida de uma irradiação acima de 200 K. Malik et al. (1981) encontraram um resultado semelhante para picos TL entre 180 e 270 K. Acima de 200 K os íons alcalinos tornam-se móveis. A figura I.1.1 de Malik et al. (1981) combinada com a figura I.1.2 de Durrani et al. (1977b) mostram, além dos comportamentos acima mencionados, um aumento nas concentrações dos centros (Al-OH) e os centros ( $\text{Al}^{3+}$ ) com buracos capturados. A formação desses centros é imputada aos íons alcalinos, que se difundem, repelidos pelos íons de Alumínio.

Chentsova et al. (1957) e Batrak (1958) encontraram indicações de que os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Li}^+$  desempenham um papel importante no processo TL, usando a técnica de eletrodifusão. A eletrodifusão provoca o intercâmbio  $\text{Li}^+$ - $\text{Na}^+$ . Essa troca produz diferentes profundidades das armadilhas, porém, o pico principal aparece na mesma região de temperatura, a saber, 300-350 °C.

Jani, Bossoli e Halliburton (1983) e Jani, Halliburton e Kohnke (1983) dividiram os picos TL em aqueles abaixo de 200 °C e, é claro, outros acima. O primeiro grupo contém picos na região de 60 a 130 °C e um perto de 180 °C. Os estudos anteriores têm revelado que os centros  $E''_1$  (dois centros  $E'_1$  vizinhos com várias geometrias possíveis)

decaem no intervalo de 60 a 100 °C, enquanto que os centros E'1 e E'4 o fazem em 180 °C. No entanto, não foi encontrada uma relação nítida entre o comportamento dos picos TL e dos centros-E', embora se acredite que há uma associação indireta, intermediada por defeitos não observados. Por outro lado, os picos TL na região de 200 a 300 °C podem ser observados no quartzo não varrido, sintético ou natural, após a irradiação na temperatura ambiente. A varredura provoca a ausência desses picos. Esse resultado foi interpretado, admitindo que os íons alcalinos removidos dos sítios de alumínio, servem de armadilhas de elétrons. Ao mesmo tempo, os centros de buraco (AlO<sub>4</sub>)<sup>o</sup> são criados e participam do processo TL. O fato de que na região de 200 a 300 °C pode haver o pico 245 °C ou 280 °C dependendo da amostra usada, e como só pode existir uma só temperatura característica para o centro (AlO<sub>4</sub>)<sup>o</sup>, Jani et al. (1983) concluíram que os elétrons liberados dos íons alcalinos recombinaem-se com os buracos dos centros (AlO<sub>4</sub>)<sup>o</sup>.

No seu trabalho, Jani et al. (1983) encontraram que a irradiação na temperatura ambiente não forma imediatamente os centro-E'1. Um tratamento térmico em 300 °C, durante 15 minutos, com uma irradiação adicional na temperatura ambiente, aumenta a concentração dos centros E'1, por um fator de 20. A primeira irradiação à temperatura ambiente transforma os defeitos "precursores", presentes no cristal como foi formado, num estado intermediário, que é então, convertidos nos centros E'1, por um tratamento térmico subsequente em 300 °C por 15 minutos. A possibilidade de uma segunda vacância de oxigênio participar no centro E'1, baseado na interação hipertina muito traca de <sup>29</sup>Si, foi proposta como um possível mecanismo.

## 2) Berilo

O berilo é um mineral de silicato com a fórmula química Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> e é encontrado em abundância no Brasil. Cristaliza-se no sistema hexagonal, formando um

prisma hexagonal muitas vezes de tamanho e peso muito grande. A estrutura atômica é formada por agrupamentos  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  em anéis sêxtuplos independentes, constituídos de seis grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  ligando-se através de átomos de oxigênio. Esses anéis estão unidos por íons relativamente pequenos de alumínio e berílio, tanto lateral como verticalmente. Essa ligação forte dificulta a clivagem prismática, permitindo apenas uma mal definida e fraca clivagem, paralela ao plano basal. A figura I.3 apresenta o canal estrutural do berilo.

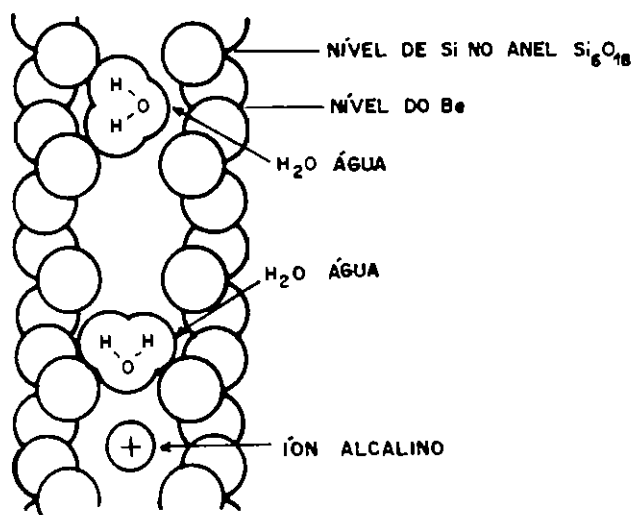


Figura I.3 Estrutura do canal do berilo.

Os íons de cromo e vanádio, como dopantes, dão uma coloração verde, dando origem a uma das gemas mais cobiçadas, a esmeralda. A presença de ferro produz coloração azul, e o berilo recebe o nome de aquamarina, também muito valorizada.

O cristal de berilo tem, também, canal na direção do eixo c (eixo óptico).

Como já foi mencionado, o berilo tem uma estrutura hexagonal, semelhante a um favo de abelha, com os anéis hexagonais de  $\text{SiO}_4$ -tetraédrico, arranjados um em cima do outro, formando colunas ou canais, paralelos ao eixo-c. Esses canais ligam-se, lateralmente, um ao outro por intermédio de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Be}^{2+}$ . O diâmetro efetivo do canal

varia de 2,8 angstrom, no plano dos anéis de silicato a 5,1 angstrom, no meio caminho dos anéis adjacente, segundo Wood e Nassau (1967).

Em consequência dessa estrutura, o berilo, como o quartzo, pode acomodar impurezas em dois ambientes muito diferentes : (i) ou intersticialmente dentro do canal, que é vazio sem esses íons estranhos, (ii) ou substitucionalmente nas paredes dos canais. Os íons de metais de transição,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  são as impurezas que são consideradas substitucionais dos íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$ . As propriedades espectroscópicas desses íons foram estudadas por Wood e Nassau (1968) e Price e col.(1976).

Outras impurezas, como íons alcalinos pesados, moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  foram encontradas dentro dos canais por Wood e Nassau(1967), observando espectros infravermelhos dessas moléculas. Como esses espectros não diferem muito dos de moléculas livres, concluíram que eles estão fracamente presas às paredes dos canais. Bershov(1970) observou a formação de radicais  $\text{CH}_3^-$  e átomos de hidrogênio,  $\text{H}^0$ , depois de irradiação- $\gamma$ . Blak e col.(1982) investigaram berilos azul, verde, rosa e incolor usando as técnicas de absorção óptica (ultra-violeta-visível-infravermelho próximo) e de ressonância magnética de spin eletrônica.



## OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

O quartzo e o berilo cristalinos têm uma característica em comum, o de possuírem canais ao longo do eixo-c. A eletrodifusão provoca movimento de íons alojados nos canais. No caso do quartzo, são os íons alcalinos, notadamente,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , além de  $\text{H}^+$  e, no berilo, íons alcalinos pesados e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . No quartzo, há dados experimentais mostrando o movimento dos íons alcalinos leves e de  $\text{H}^+$ , ao longo dos canais, durante a eletrodifusão.

Não há registro de experiências de eletrodifusão no Brasil.

O primeiro objetivo do trabalho foi o de montar o sistema de eletrodifusão no nosso laboratório e o segundo é o de estudar as propriedades de termoluminescência e de absorção óptica( infravermelho) do quartzo e do berilo, cristais com canais, comparando o comportamento desses cristais com e sem eletrodifusão.

## CAPÍTULO II

### MÉTODOS EXPERIMENTAIS

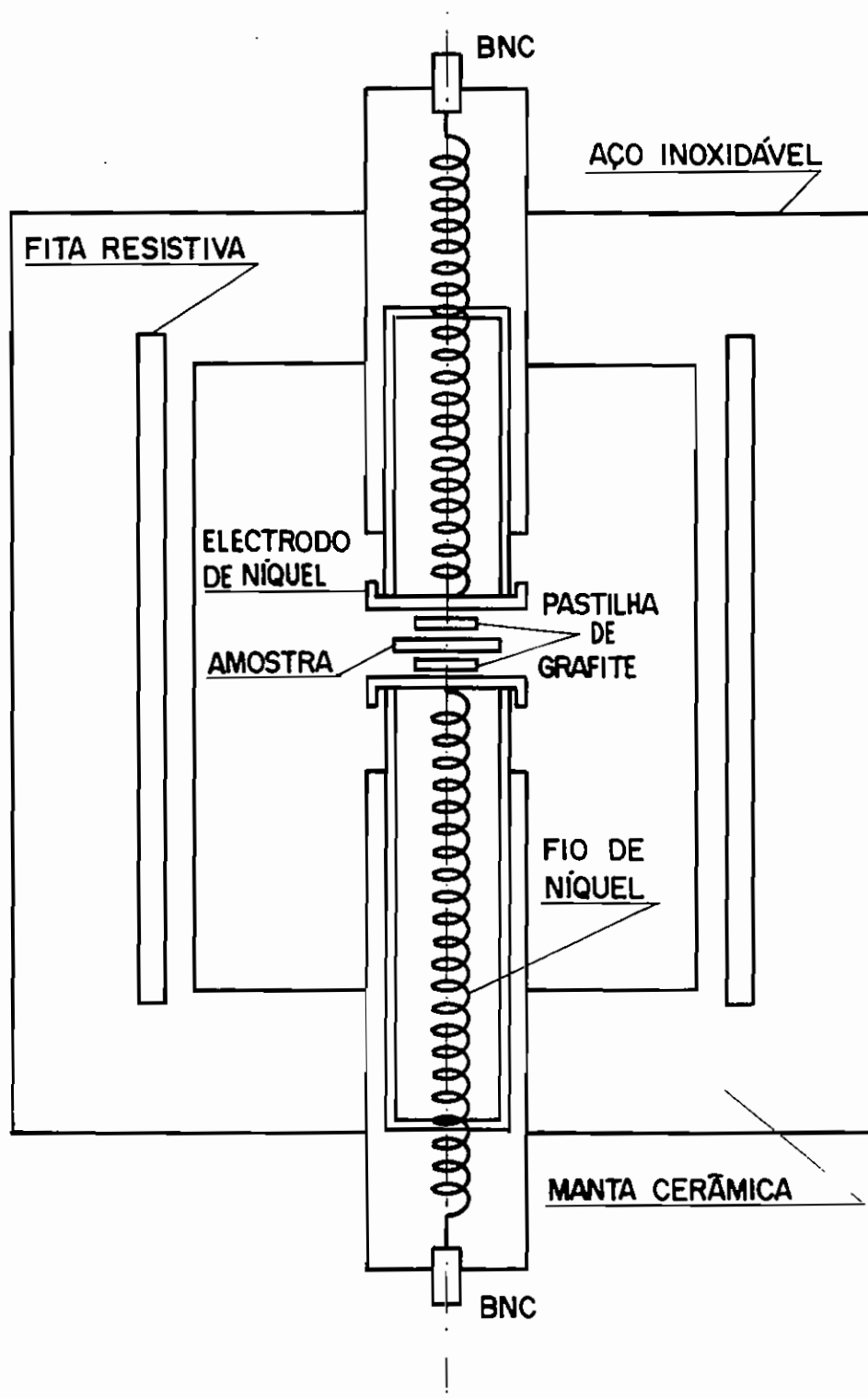
#### Equipamento de eletrodifusão

O princípio em que se baseia a troca iônica no quartzo é a retirada de impurezas iônicas presentes no canal e sua substituição por outras. Esta troca iônica é induzida pela aplicação de um campo elétrico e simultâneo aquecimento da amostra. A figura II.1 mostra o esquema do equipamento projetado e construído.

Este equipamento basicamente constitui-se de um forno cilíndrico de duas partes semi-cilíndricas articuladas, que confere ao sistema facilidade na colocação e retirada das amostras. Os eletrodos de níquel, material bastante resistente à oxidação à alta temperatura, são suportados por dois tubos de alumina dispostos de maneira que a amostra fique na região central da câmara de aquecimento. O guia do tubo de alumina permite que o sistema receba amostras com variadas espessuras (1 mm a 35 mm). A cerâmica refratária e o material isolante térmico são colocados entre as paredes interna e externa do forno. A cerâmica refratária foi moldada com furos longitudinais para a introdução da fita resistiva de aquecimento. Esta disposição elimina o efeito do campo magnético produzido pela passagem de corrente alternada pelo elemento resistivo. A temperatura do forno é controlada eletronicamente por um programador de temperatura construído no laboratório. O sensor térmico é um termopar tipo K (junção Chromel-Alumel), colocado junto à parede refratária, local mais quente do forno.

O monitoramento da temperatura da amostra também é feito por um termopar tipo K, colocado o mais perto possível da amostra. A tensão D.C. elétrica é aplicada nos eletrodos através de fios de níquel. Externamente, a conexão é feita por cabos coaxiais com

FIGURA II-1 ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DE ELETRO-DIFUSÃO.



tomadas tipo BNC. Na figura II.2 são apresentados os esquemas elétricos utilizados nos experimentos de eletrólise executados no presente trabalho.

No arranjo experimental da figura II.2a, o fluxo de corrente no cátodo é medido por um eletrômetro da marca Keithley mod. 610C. A tensão no anodo é fornecida por uma fonte estabilizada de tensão D.C da Tectrol TC3000, 2 mA, regulável de 0 a 3000 Volts.

A temperatura e a corrente no cátodo foram registrados por um registrador (2x,t) da marca ECB de duas penas.

A aplicação da tensão nos eletrodos é feita por conectores BNC, fixos na estrutura externa de aço inoxidável do forno. Para evitar danos devido ao aquecimento, toda a estrutura externa do forno é resfriada por dois ventiladores. A temperatura máxima que é possível atingir, dentro da câmara, com este sistema de resfriamento externo é da ordem de 800 °C, temperatura suficiente para executar os experimentos de eletrólise. Para se atingir a temperatura estável de 530 °C, temperatura típica de eletrodifusão, o sistema demanda um tempo aproximado de 50 minutos. Após atingir a estabilidade na temperatura, a flutuação é menor do que  $\pm 1$  °C. O elemento resistivo utilizado para aquecimento do forno foi fita de Kanthal tipo A-1, resistência de 5 ohms/m. Utilizou-se uma resistência de 40 ohms, que confere ao forno 1400 Watts de potência.

O arranjo experimental da figura II.2b difere somente na forma de detecção da corrente no catodo. Neste caso o catodo é aterrado por um resistor de 1000 Ohms. A queda de tensão nos terminais devido a corrente no catodo é medido por um microvoltmetro Hewlet-Packard HP 419A. O limite de detecção é de 0,3  $\mu$ V, que corresponde a uma corrente de 0,3 nA.

Uma curva de aquecimento típica da câmara é apresentada na figura II.3

No decorrer dos testes efetuados no equipamento, verificou-se que após um ciclo de aquecimento do forno ate 530°C, durante algumas horas, a superfície dos eletrodos estavam levemente oxidados. Este fato determinou a rotina de limpar as superfícies com lixa fina antes de cada experimento de eletrodifusão.

## ESQUEMA DO CIRCUITO DE DETECÇÃO DA CORRENTE DE ELETRÓLISE

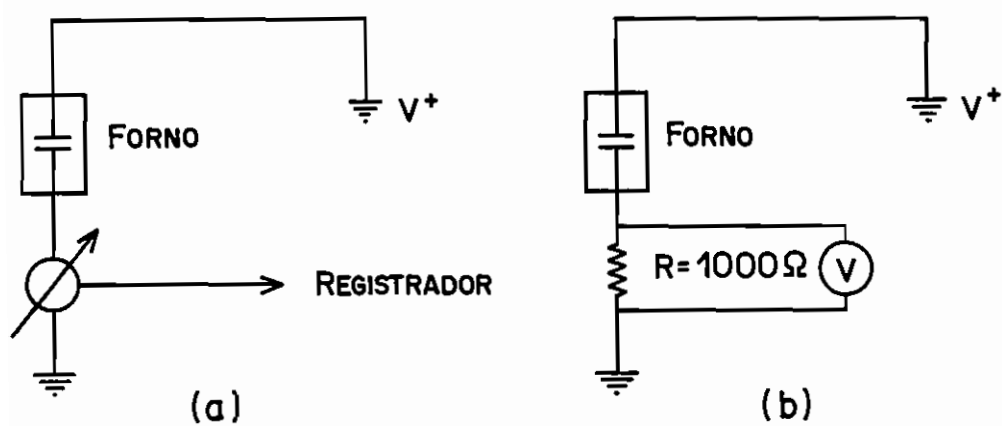


FIGURA II-2

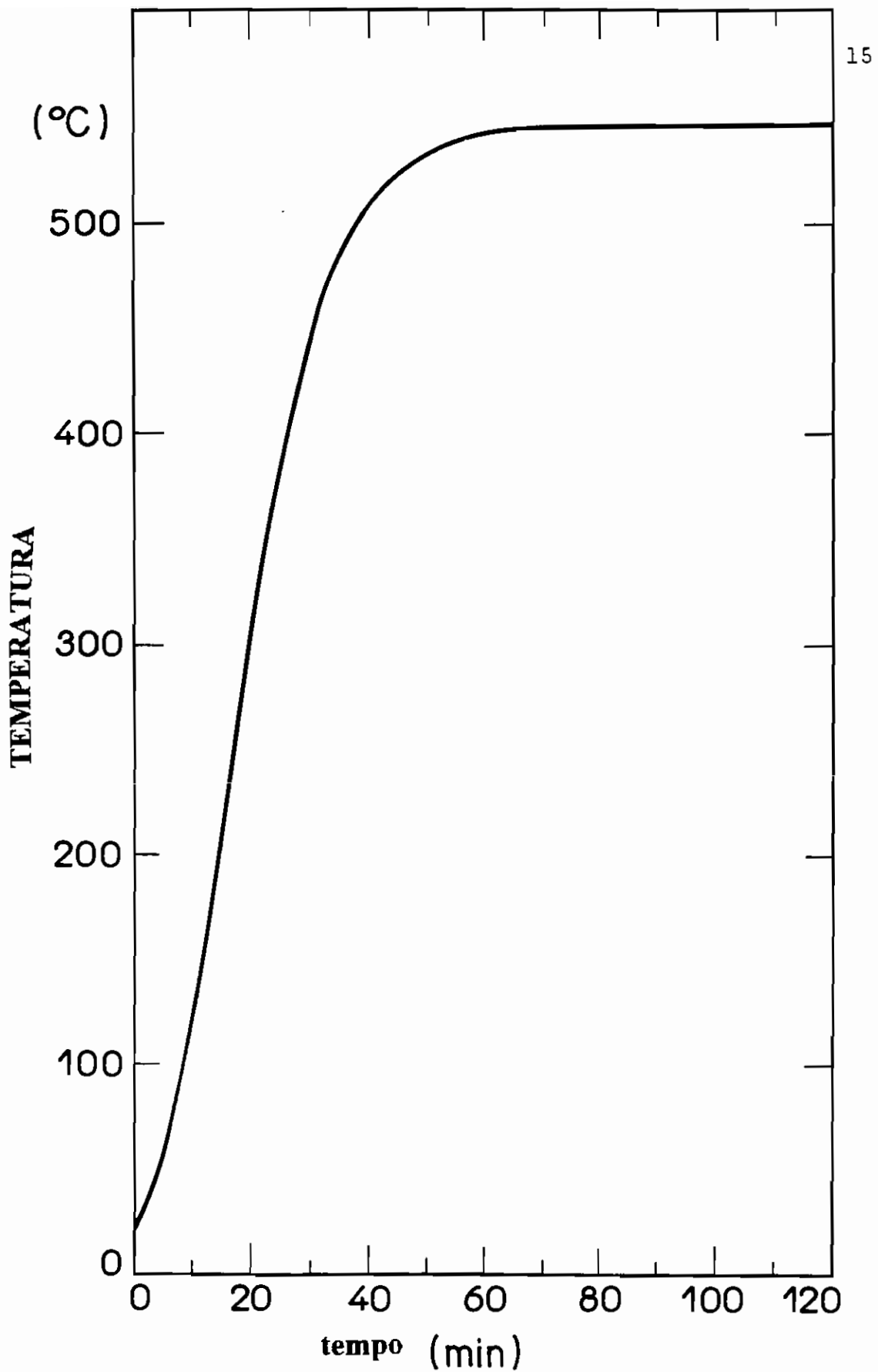


FIGURA II-3 - CURVA TÍPICA DE AQUECIMENTO DA CAMARA DE ELETRODIFUSÃO.

## PARTE EXPERIMENTAL

### material utilizado

Quartzo natural cristalino incolor (ialino)

Quartzo natural cristalino marrom esfumado (citrino)

### PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### a) Experimentos de eletrodifusão.

As amostras foram preparadas utilizando um conjunto ISOMET e MINIMET da Buhler ltd.

O modelo ISOMET é um equipamento de corte de precisão que utiliza serras circulares diamantadas, com 4" de diâmetro. Este equipamento permite obter amostras tão finas quanto 0.3mm. O polimento mecânico foi feito utilizando o modelo MINIMET. Primeiramente, utilizamos lixas abrasivas para reparar as imperfeições devido ao corte, seguimos o procedimento padrão para polimento de materiais, isto é, iniciamos o processo de polimento utilizando inicialmente lixas com texturas mais grossas e diminuindo gradativamente a granulação das lixas. Por último, para dar a amostra o polimento óptico final, utilizamos pó de alumina de 0,05 micron.

As dimensões típicas das amostras utilizadas neste trabalho foram  $10 \times 5 \times 1.5 \text{ mm}^3$ .

A orientação cristalina, isto é, a determinação do eixo óptico c, foi feita utilizando a morfologia externa do cristal. Quando não foi possível, pois muitos pedaços de quartzo disponível eram lascas, o eixo c foi determinado através do padrão de espalhamento de raios X (padrão de Laue). O erro na determinação do eixo c foi estimado em  $3^\circ$ .

No experimento de eletrodifusão de prótons ( $H^+$ ), as duas faces da amostra, perpendiculares ao eixo  $c$ , foram pinceladas com grafite coloidal em suspensão em álcool isopropílico e postos a secar numa estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 5 minutos. Após seca, a amostra foi colocada entre duas pastilhas de grafite, para melhorar o contato. O conjunto então, pronto para o experimento, foi colocado entre os eletrodos do equipamento de eletrólise.

A introdução de metais alcalinos foi feita aplicando os respectivos halogenetos, em forma de suspensão em álcool iso-propílico, na face da amostra que era feita positiva. A outra face, lado negativo, foi pincelada com grafite coloidal. Após seca, a amostra foi, novamente, colocada entre duas pastilhas de grafite, para melhor contato elétrico.

A aplicação do material fonte de alcalinos, em forma de suspensão alcoólica, permitiu a deposição de uma fina camada do material sobre a amostra, permitindo um bom contato e distribuição homogênea sobre a superfície do cristal, que se mostrou bastante adequado para os experimentos de eletrodifusão.

#### b) Espectrofotometria de absorção óptica

O estudo da absorção de luz na região espectral do infra-vermelho foi feita utilizando um espectrofotômetro de marca JASCO, modelo FT/700. Este espectrometro permite a observação da absorção na região compreendida entre  $5000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

A absorção na região do infra-vermelho próximo até na ultra violeta foi feita com espectrofotômetro de marca ZEISS, modelo DMR-21, duplo feixe, que permite analisar o espectro entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $50000\text{ cm}^{-1}$ .

#### c) Termoluminescência



Os experimentos em termoluminescência foram executados utilizando um conjunto analisador fabricado pela HARSHAW Chemical Co., modelo 2000 AB. Este conjunto leitor de termoluminescência é dotado internamente de um programa de aquecimento da amostra até no máximo 400 °C. Para registros da emissão TL acima desta temperatura, foi construído um gerador de sinal externo. Com isto pode-se obter aquecimentos lineares até 480 °C. Um outro conjunto leitor termoluminescente, montado no laboratório, foi utilizado.

As medidas de termoluminescência foram feitas com o material em forma de pó. Para tanto, os cristais de quartzo foram pulverizados num almofariz e os grãos com dimensões adequadas foram selecionados utilizando-se peneiras analíticas. Os grãos utilizados neste trabalho estavam entre 0,074 a 0,177 mm. Optou-se por utilizar o material pulverizado neste trabalho tendo em vista as seguintes características: melhor contato com a placa aquecedora do leitor termoluminescente; facilidade na padronização da massa ; homogeneização da distribuição dos defeitos , já que a concentração de defeitos no volume de um cristal de quartzo não é homogênea.

O padrão de massa para medidas de termoluminescência foi um pequeno cilindro maciço de lucite, onde numa das bases foi feito um orifício. Cada leitura TL, foi feita com a massa do material definido por esse orifício. Cinco determinações de massa, utilizando este medidor, apresentaram uma dispersão em torno de 7%, que foi considerado adequado para os nossos experimentos.

## CAPÍTULO III

### 1. EXPERIMENTOS DE ELETRÓLISE

#### Observações quanto à corrente inicial

Convém neste ponto fazer algumas observações quanto ao registro da corrente de eletrólise executado em todos os experimentos.

Após a preparação das amostras de acordo com o já descrito anteriormente, o material é colocado entre os eletrodos de níquel. A pressão exercida pela força peso do conjunto superior **eletrodo de níquel-suporte de alumina** confere ao sistema um bom contato elétrico.

Entenda-se doravante, como ciclo de eletrólise, o aquecimento da amostra a partir da temperatura ambiente, com o campo aplicado, até a temperatura denominada de temperatura de eletrólise. O tempo de eletrólise é contado a partir do momento em que a câmara do forno atinge essa temperatura. A corrente no catodo, em todo o ciclo, é denominada corrente de eletrólise. A corrente registrada durante o estágio de aquecimento da amostra, a partir da temperatura ambiente até a temperatura de eletrólise será denominada, utilizando a nomenclatura de Martin(1988), de corrente inicial.

A figura III.1.1 apresenta o resultado de dois experimentos típicos de eletrodifusão. A curva a) representa a difusão de  $H^+$  em uma amostra de quartzo citrino, e b) o mesmo experimento efetuado numa amostra de quartzo incolor (ialino). Na mesma figura é apresentada a curva de aquecimento da amostra c). Algumas observações merecem ser destacadas nesta figura. A primeira é o comportamento da corrente inicial, na região de temperaturas em torno de 350 °C. Nesta região de temperatura, as duas amostras

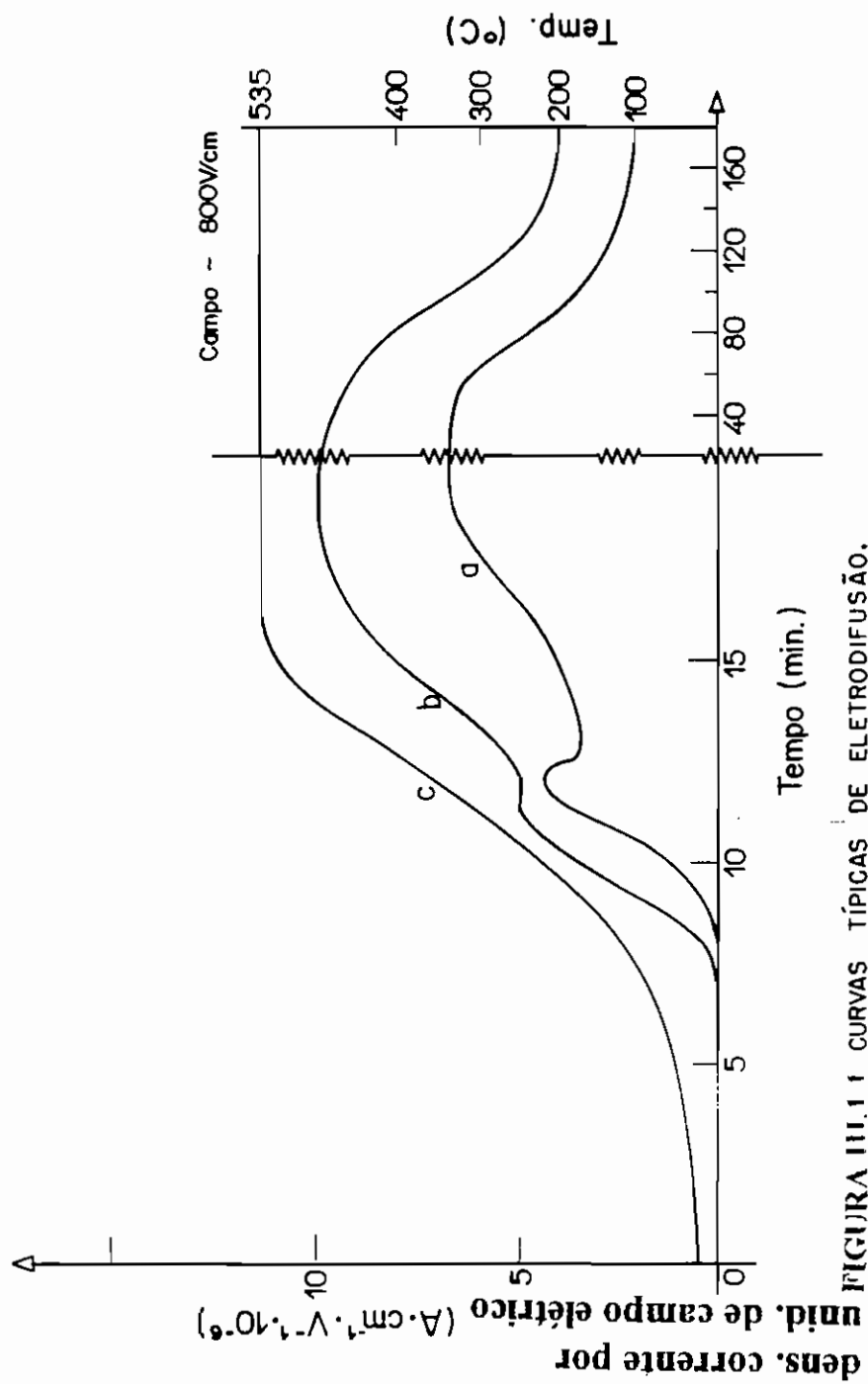


FIGURA III.1.1 CURVAS TÍPICAS DE ELETRODIFUSÃO.

- a) QUARTZO CITRINO
- b) QUARTZO INCOLOR
- c) CURVA DE AQUECIMENTO

apresentam um ombro ou pico de corrente elétrica. Outra característica, comum às duas amostras, é a queda de corrente na região onde a temperatura tende a se estabilizar. Esta queda se estende ao longo do tempo de eletrólise mostrado na figura.

A posição em temperatura do ombro ou pico varia de acordo com a amostra. Uma característica notável é o comportamento da amplitude da corrente nesta região. Quando uma amostra é submetida a uma eletrólise parcial, isto é, se o ciclo de eletrólise for interrompido antes da corrente entrar em regime estacionário, este pico ou ombro comparece com a amplitude reduzida, se aplicarmos à amostra um segundo ciclo de eletrólise. Por outro lado, numa amostra em que o ciclo de eletrólise foi completado, isto é, o campo elétrico e o aquecimento foram mantidos até a corrente atingir o valor estacionário, a aplicação de um segundo procedimento de eletrólise não apresenta o ombro a 350°C. Estas características podem ser vistas na figura III.1.2.

Outro fato que merece atenção é o comportamento da corrente na região onde a temperatura atinge o valor constante. Quando a temperatura na câmara atinge a temperatura final, a corrente tende a diminuir. Reportando novamente a curva relativa de eletrodifusão parcial, podemos observar que o decrescimento da corrente não é observado quando o procedimento de eletrólise é aplicado a uma amostra já uma vez eletrolisada.

As figuras III.1.3 e III.1.4 representam a curva de condutividade aparente das duas amostras referidas na figura III.1.1. Esta curva foi determinada através da queda da corrente que se observa abaixando-se a temperatura da amostra, desligando-se o forno, com o campo elétrico aplicado. O termo "aparente" origina-se da forma em que foi calculada a condutividade elétrica. Neste caso, a densidade de corrente elétrica através da amostra foi determinada aplicando-se a lei de Ohm na região de queda da temperatura. A figura III.1.5 apresenta a curva de condutividade aparente do quartzo incolor transparente, submetida a um longo período de eletrólise. As curvas de condutividade apresentadas nas figuras III.1.3 e III.1.4 referem-se a amostras parcialmente eletrolisadas com hidrogênio. Nestes dois casos são apresentados dois valores de energias de ativação, um valor para

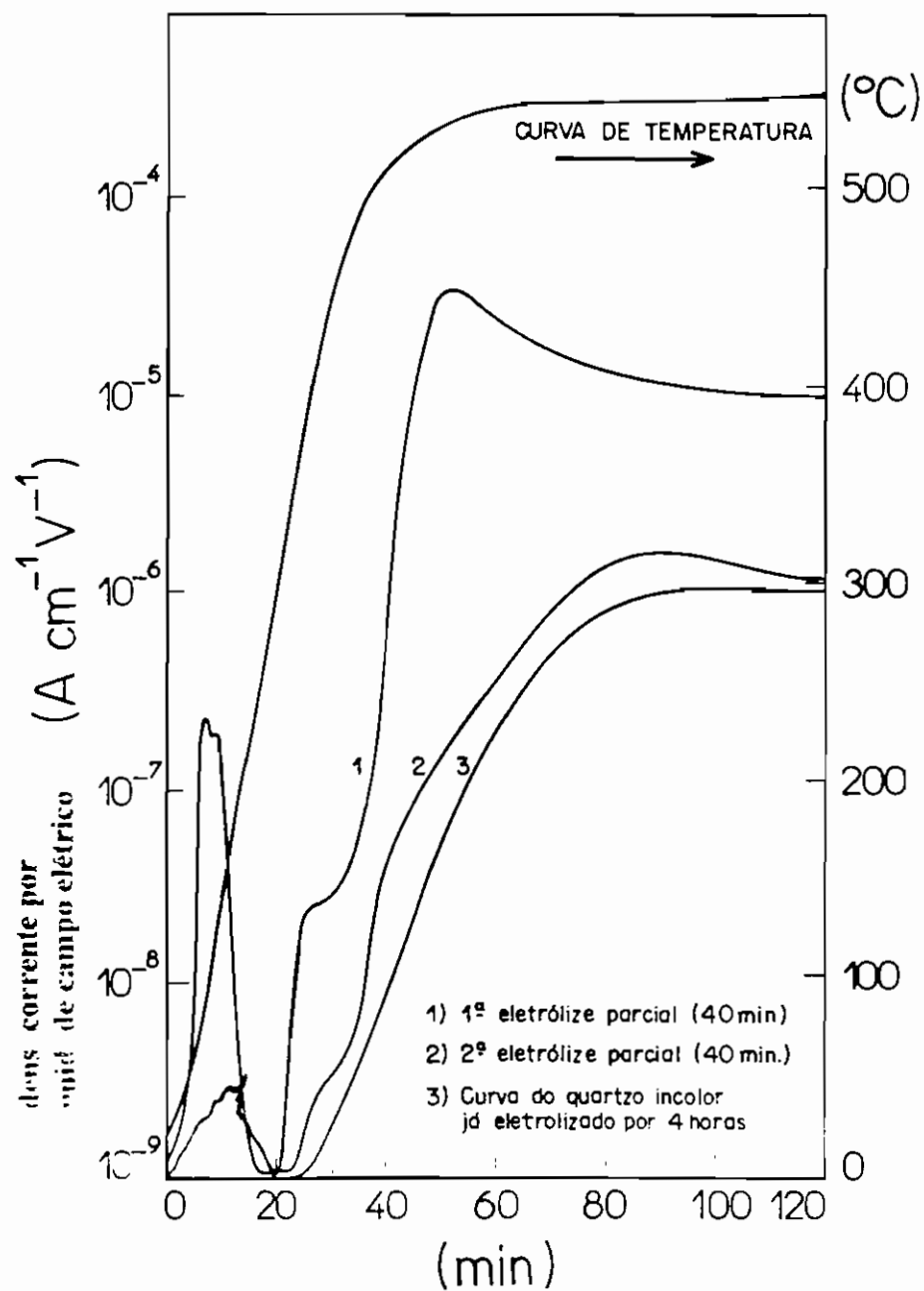


FIGURA III.1.2

**Eletrólise parcial no quartzo incolor.**

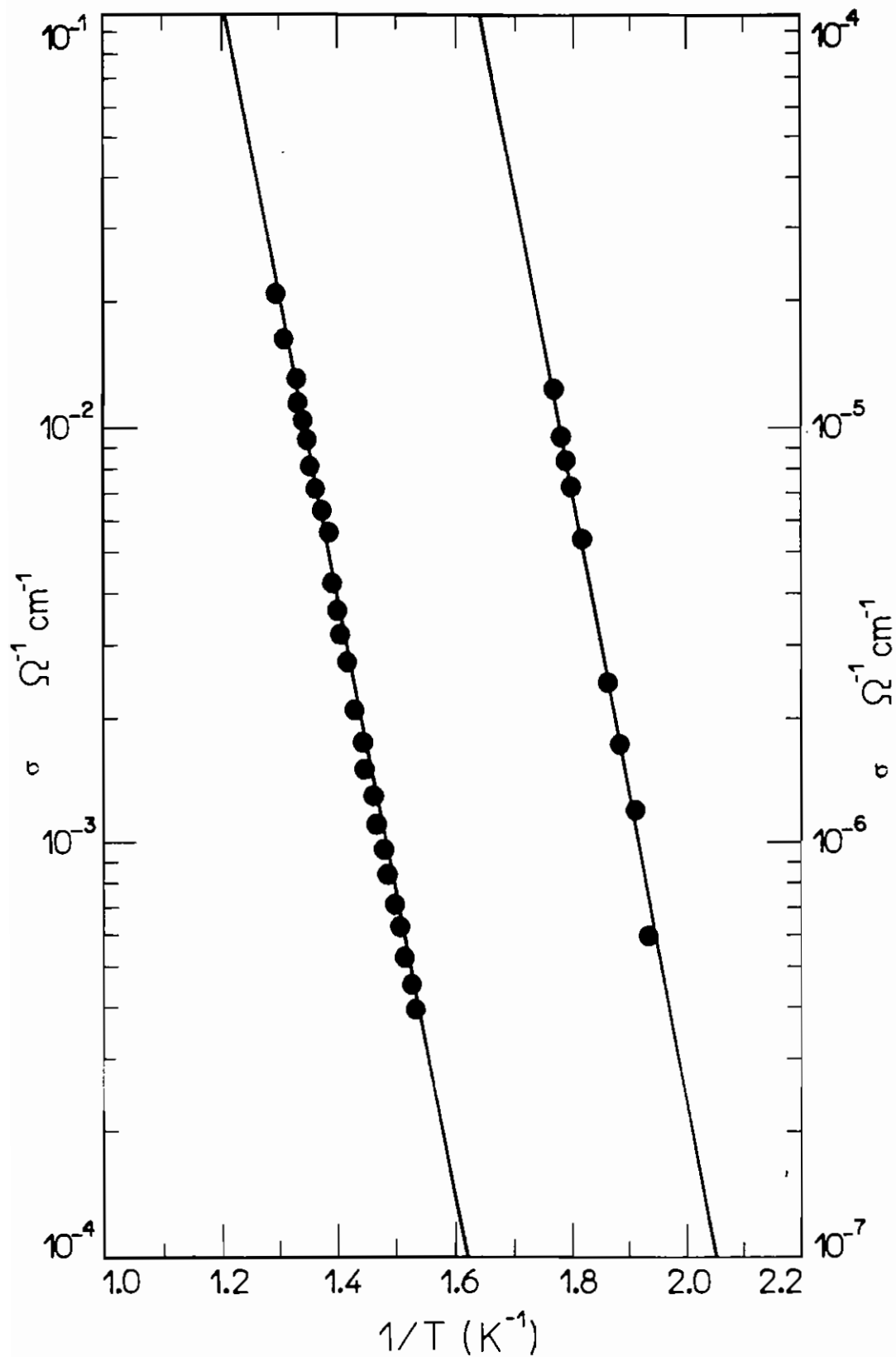


FIGURA III.1.3 - CURVA DE CONDUTIVIDADE AMOSTRA DE QUARTZO CITRINO.

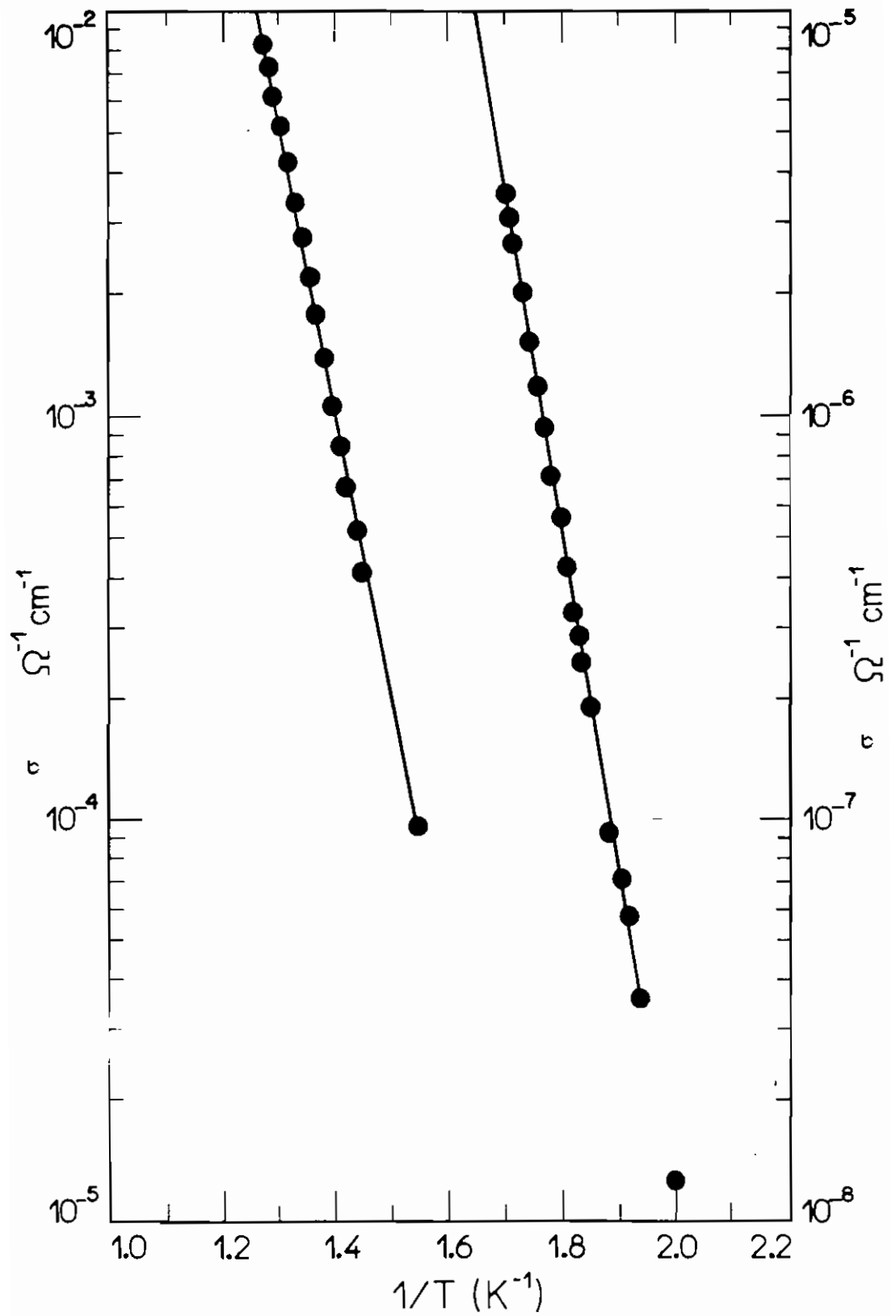


FIGURA III.1.4 - CURVA DE CONDUTIVIDADE  
QUARTZO INCOLOR

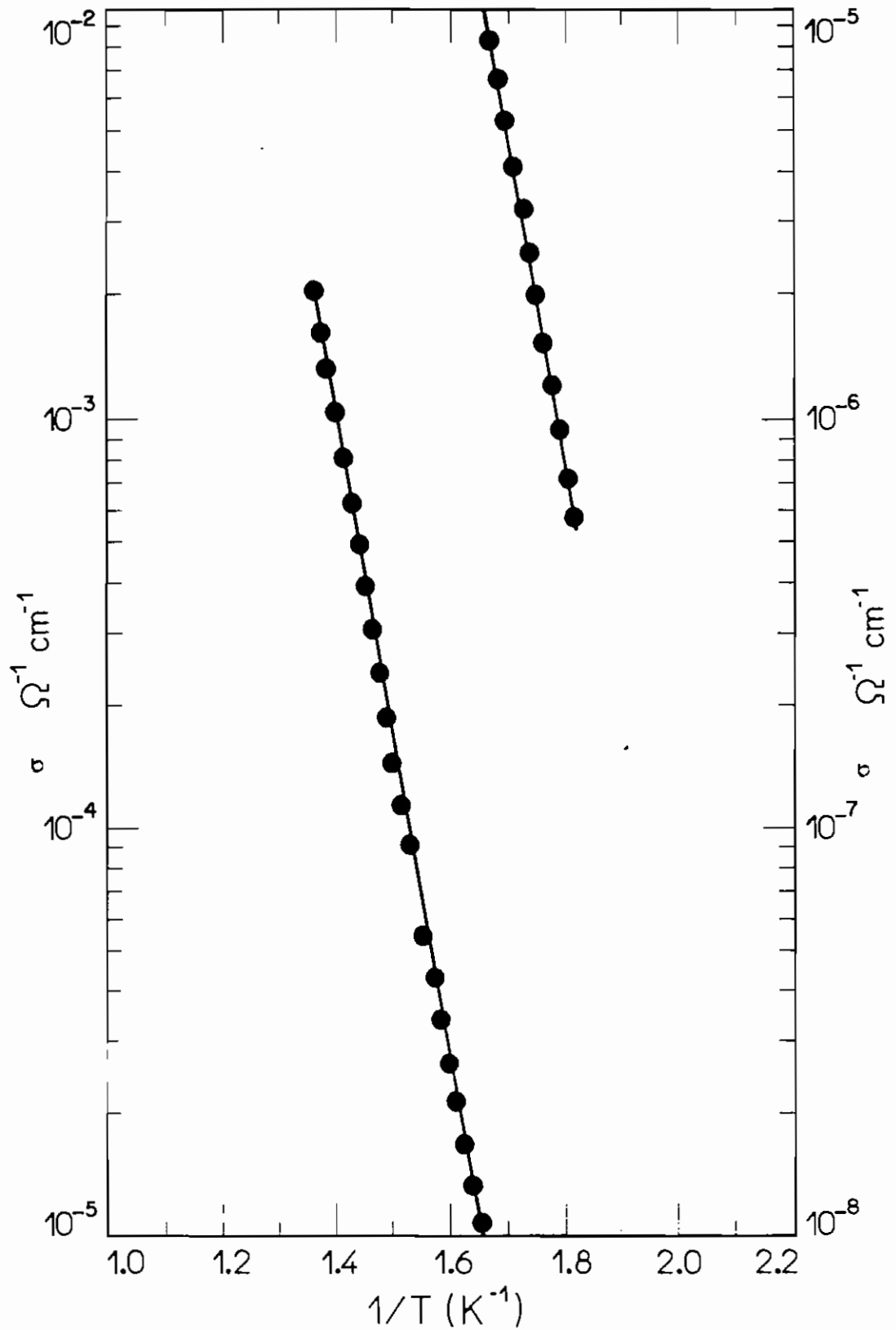


FIGURA III.1.5 - CURVA DE CONDUTIVIDADE APÓS LONGA ELETROLÍSE (20 horas) DO QUARTZO INCOLOR.

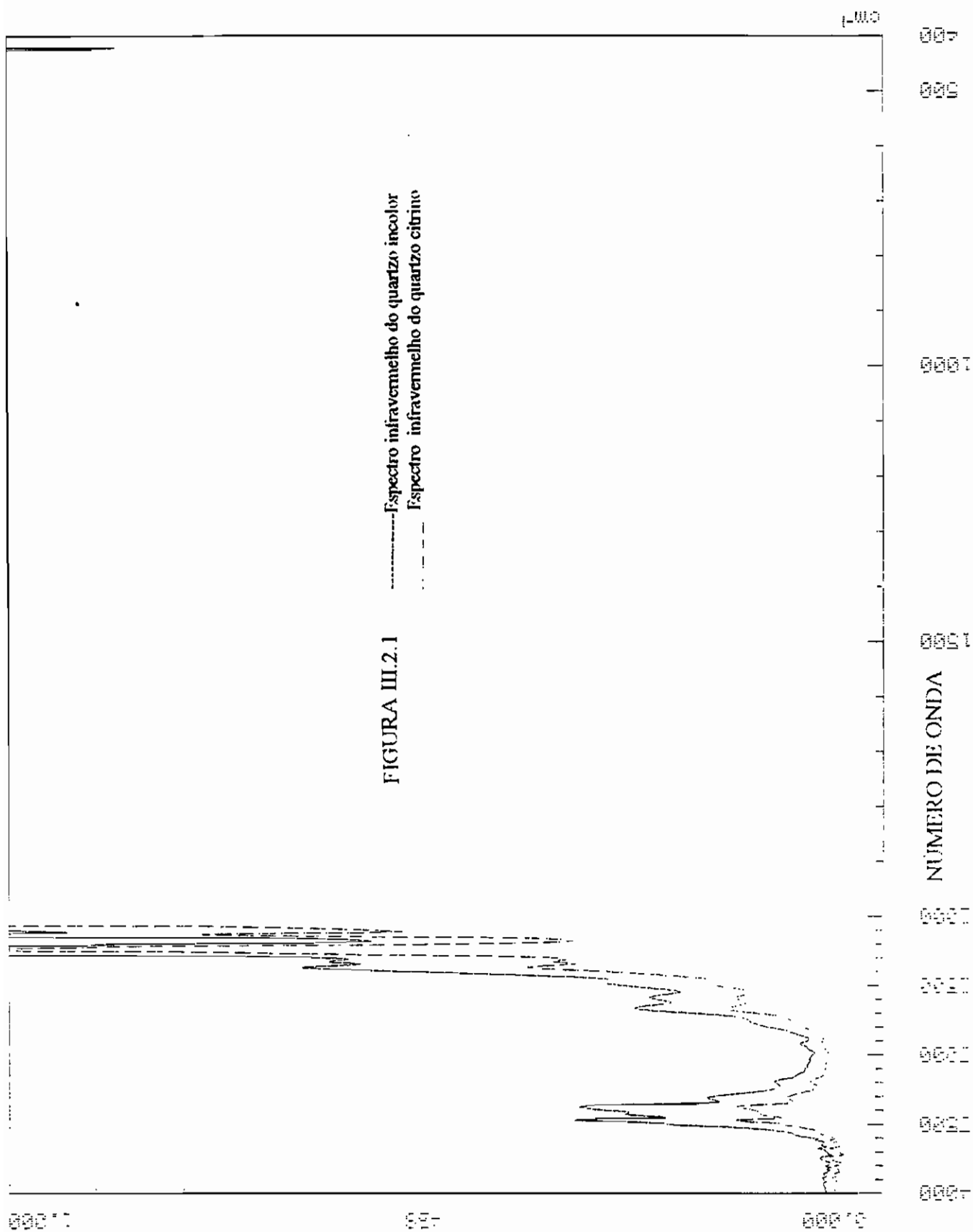


temperaturas maiores que 300 °C e outra para temperaturas menores. Os valores calculados são:  $E_{>incolor} = 1,65 \text{ eV}$  ,  $E_{>citri\tilde{n}o} = 1,62 \text{ eV}$  ;  $E_{<incolor} = 1,37 \text{ eV}$  ,  $E_{<citri\tilde{n}o} = 1,42 \text{ eV}$ . A curva de condutividade, da figura III.1.5, para amostra de quartzo incolor submetida à eletrólise durante aproximadamente 20 horas, diferentemente daquela não eletrolisada, apresenta um valor bem definido para a energia de ativação  $E_a = 1,53 \text{ ev}$ .

## 2. ABSORÇÃO ÓPTICA NO INFRAVERMELHO

A figura III.2.1 apresenta a curva de absorção óptica na região do infravermelho de amostras de quartzo natural citrino e ialino (transparente incolor) observadas à temperatura ambiente. O espectro apresenta várias bandas de absorção na região de  $3.600 \text{ cm}^{-1}$  a  $3.200 \text{ cm}^{-1}$  e na região abaixo de  $3.000 \text{ cm}^{-1}$ . Esta região caracteriza a absorção devido à vibração da rede cristalina do quartzo.

A região em torno de  $3.400 \text{ cm}^{-1}$  caracteriza a absorção vibracional devido a defeitos extrínsecos no quartzo. Um estudo enciclopédico de absorção óptica na região do infravermelho devido a impurezas foi feito por Katz (1962). Neste trabalho, utilizando técnicas de eletrodifusão e difusão de hidrogênio a alta pressão e temperatura (1000 atm. e  $1000^\circ\text{C}$ .) ele estudou e correlacionou os variados picos de absorção óptica na região do infravermelho devido a impurezas de metais alcalinos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  , ao  $\text{H}^+$  e a metais  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^+$ . A maioria das medidas neste trabalho foi feita à temperatura do nitrogênio líquido (79K). Para medidas realizadas à temperatura ambiente, as amostras de quartzo cristalino natural incolor apresentaram picos de absorção centrados nas seguintes posições:  $3.517 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3.485 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3.443 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3.405 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3.383 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3.318 \text{ cm}^{-1}$  e  $3.252 \text{ cm}^{-1}$ .



Podemos observar que amostras de quartzo citrino e incolor apresentam espectros de absorção semelhantes.

A figura III.2.2 apresenta o espectro de absorção de amostras de quartzo incolor eletrolisado com prótons ( $H^+$ ) e não eletrolisado. O espectro de absorção da amostra não eletrolisada, observado à temperatura ambiente, apresenta máximos de absorção centrados nas seguintes posições:  $3.480\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.428\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.379\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.310\text{ cm}^{-1}$  e  $3.200\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro de absorção da amostra eletrolisada apresenta picos centrados nas seguintes posições:  $3.468\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.420\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.379\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.310\text{ cm}^{-1}$  e  $3.200\text{ cm}^{-1}$ . As seguintes características devem ser observadas: a) a amplitude do pico centrado em  $3.379\text{ cm}^{-1}$  é aumentado para amostras eletrolizadas. b) Os picos centrados em  $3.480\text{ cm}^{-1}$  e  $3.428\text{ cm}^{-1}$  desaparecem e outros aparecem na posição  $3.468\text{ cm}^{-1}$  e  $4.420\text{ cm}^{-1}$ .

Os íons alcalinos  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  juntamente com o núcleo de hidrogênio ( $H^+$ ) são as impurezas mais comuns presentes no canal estrutural do quartzo. Convém lembrar que outras impurezas também estão presentes no canal, ainda que em quantidade bem menores. Podemos citar os alcalinos terrosos  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . Além dessas impurezas que ocupam posições intersticiais, existem impurezas que ocupam posições substitucionais ao  $Si^{4+}$ , como o  $Al^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$  e  $Fe^{3+}$ . No caso do quartzo ametista a principal impureza substitucional a sítios de  $Si^{4+}$  (Silício) é o  $Fe^{3+}$  tendo, semelhantemente ao defecto  $[Al^{3+}Al^{IV}]$  (Hantehzadeh et al. (1990)), uma impureza alcalina ou uma impureza  $F^-$  em sua vizinhança como elemento neutralizador da carga local.

A figura III.2.3 apresenta o espectro de absorção de uma amostra de quartzo incolor submetido a eletrólise utilizando como fonte doadora de cátions  $K^+$ , o sal cloreto de potássio, nominalmente puro. O sal foi posto em suspensão no álcool iso-propílico e foi aplicado na face da amostra que foi feita positiva. A outra face da amostra foi pincelada com grafite coloidal para melhor contacto elétrico. Após seca, a amostra foi colocada entre duas pastilhas de grafite e eletrolisada. Nessa figura podemos observar que houve um aumento da banda de absorção centrada em  $3379\text{ cm}^{-1}$ . Outro fato que deve ser notado é o

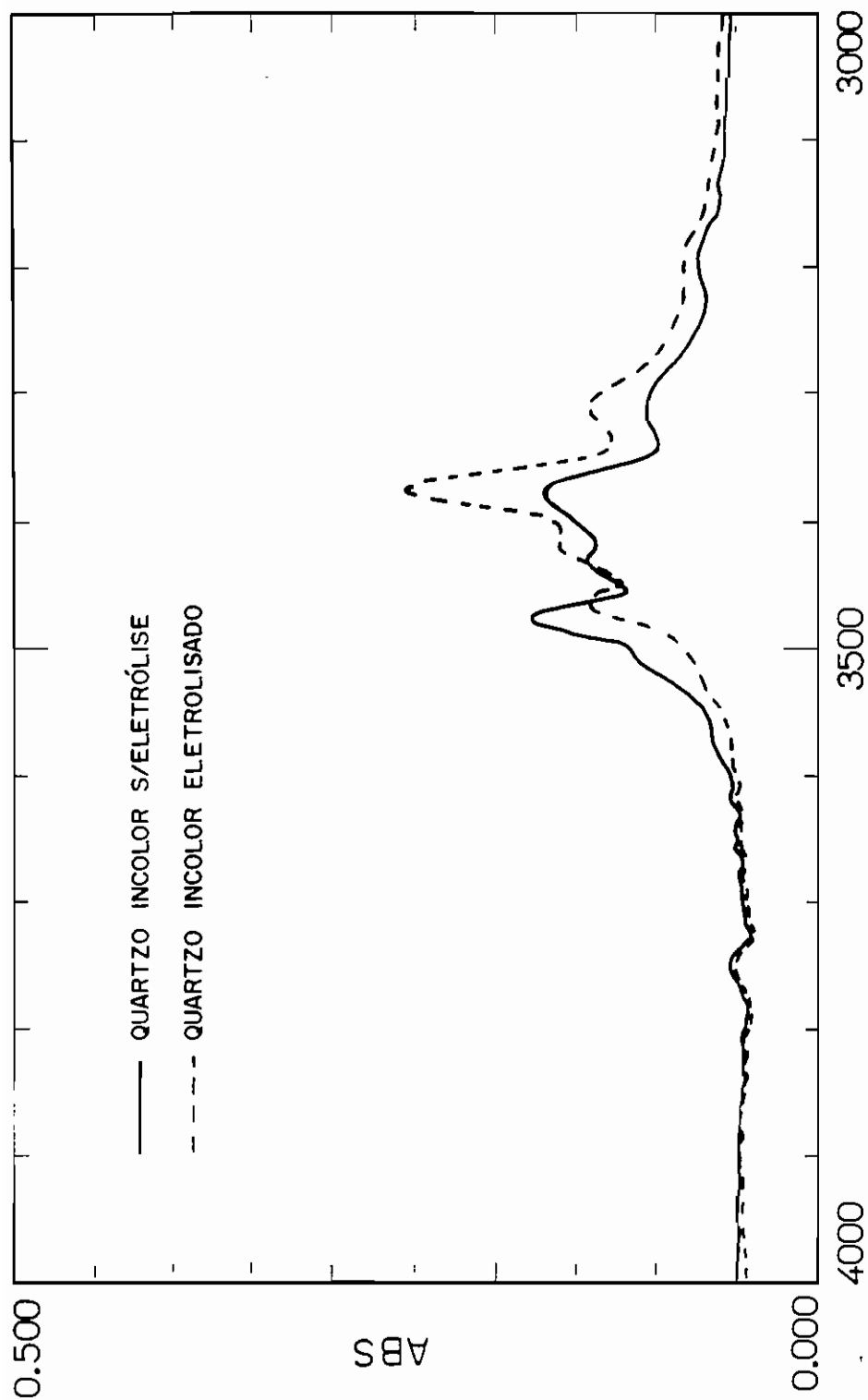
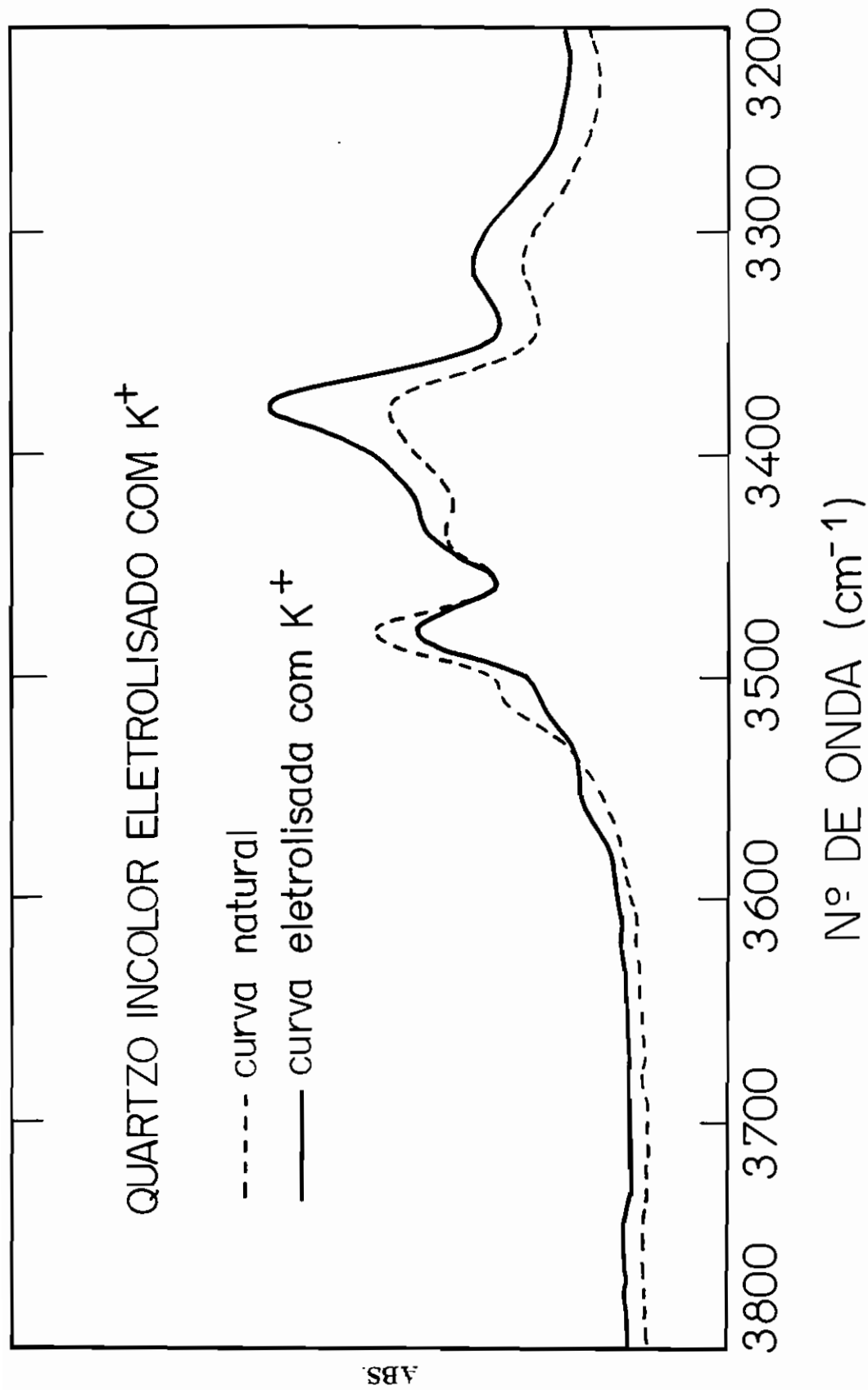


FIGURA III.2.2



aparecimento de uma nova banda de absorção centrada em  $3.560 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda não comparece em nenhum espectro de absorção infravermelho de amostras de quartzo submetidas a eletrólise com troca iônica de núcleos de hidrogênio. As figuras III.2.4a e III.2.4b apresentam o espectro de absorção de amostra de quartzo ialino e citrino submetidos a uma eletrólise prolongada de 18 e 20 horas respectivamente. Nestas figuras podemos observar um significativo aumento das bandas de absorção, em relação àquelas observadas na figura III.2.2.

### **Efeito da radiação ionizante e tratamentos térmicos sobre as bandas de absorção óptica na região espectral do infravermelho**

A figura III.2.5 apresenta o espectro de absorção de amostra de quartzo ialino tratado termicamente a  $535 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 4 horas. Na mesma figura é apresentado o espectro de absorção da mesma amostra submetida à radiação X, produzida por 250 kV, 15 mA de corrente e tubo de metal-cerâmica.

Na figura III.2.6 são apresentados os espectros de absorção óptica de amostras de quartzo citrino e ialino submetidas a eletrólise, com as impurezas possíveis de serem retiradas do canal substituídas por núcleos de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) e a seguir irradiadas com raios X.

Observando estas figuras, dois fatos devem ser notados. A primeira observação é que a absorção na região espectral acima de  $3379 \text{ cm}^{-1}$  é diminuída pela radiação ionizante, enquanto a banda centrada em  $3379 \text{ cm}^{-1}$  cresce. Outro fato que deve ser notado é que a radiação ionizante não produz qualquer alteração observável no espectro de absorção infravermelho do quartzo incolor e citrino submetidas à eletrólise de  $\text{H}^+$ .

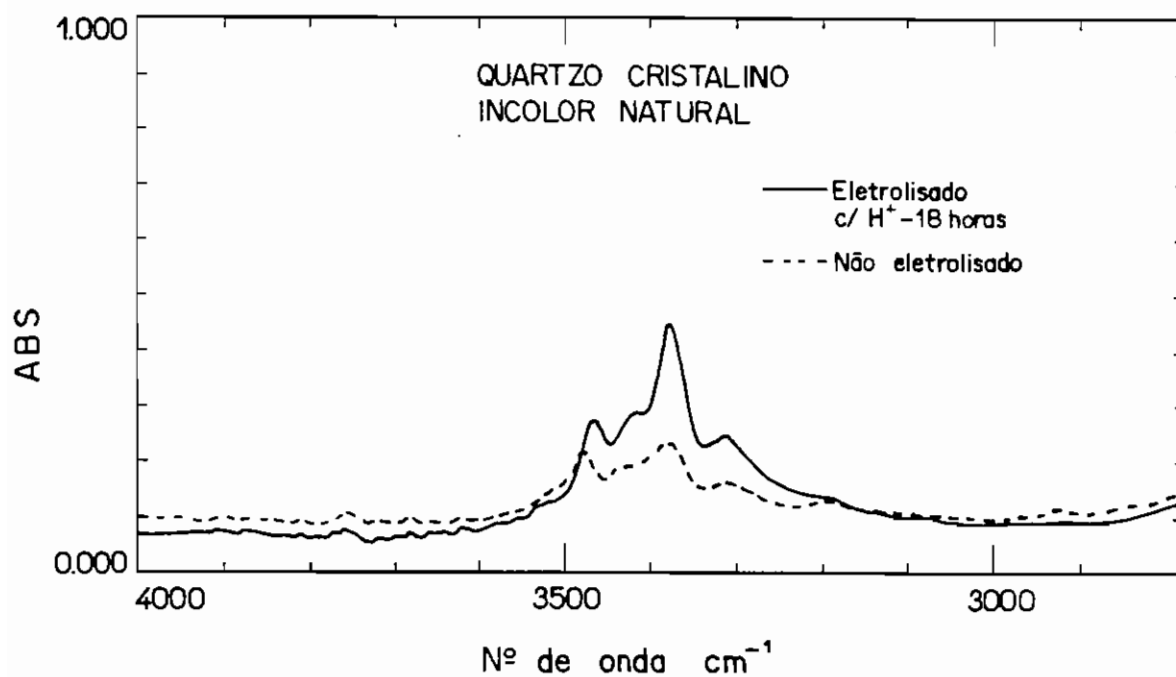


FIGURA III.2.4a

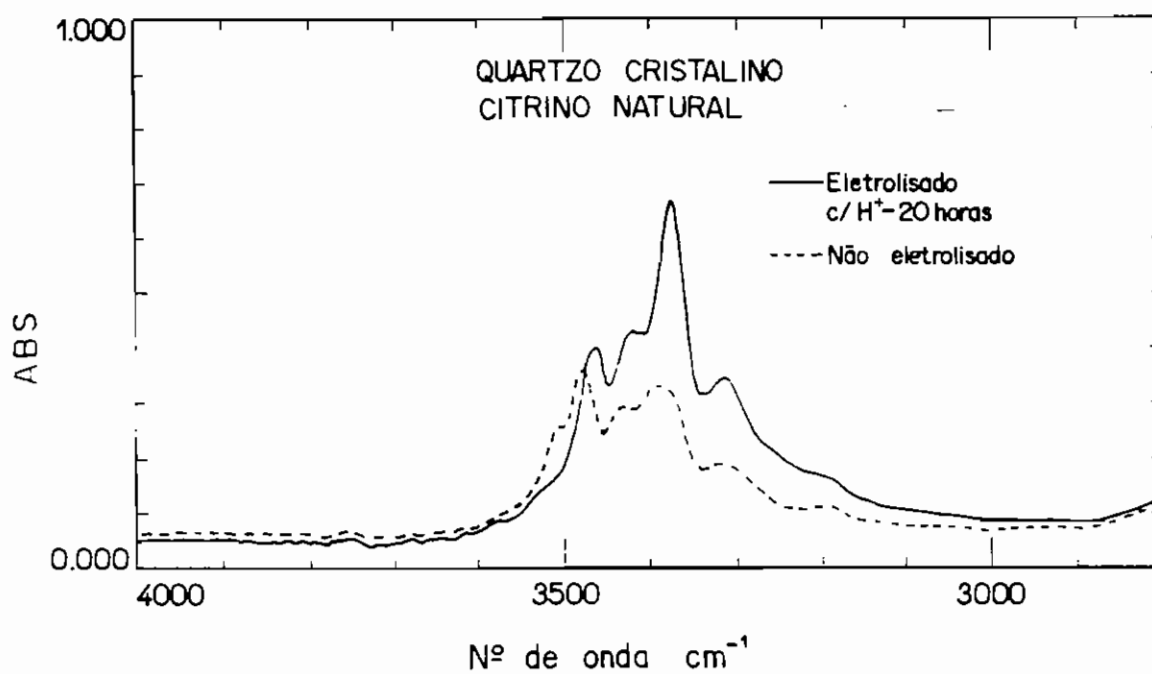


FIGURA III.2.4b

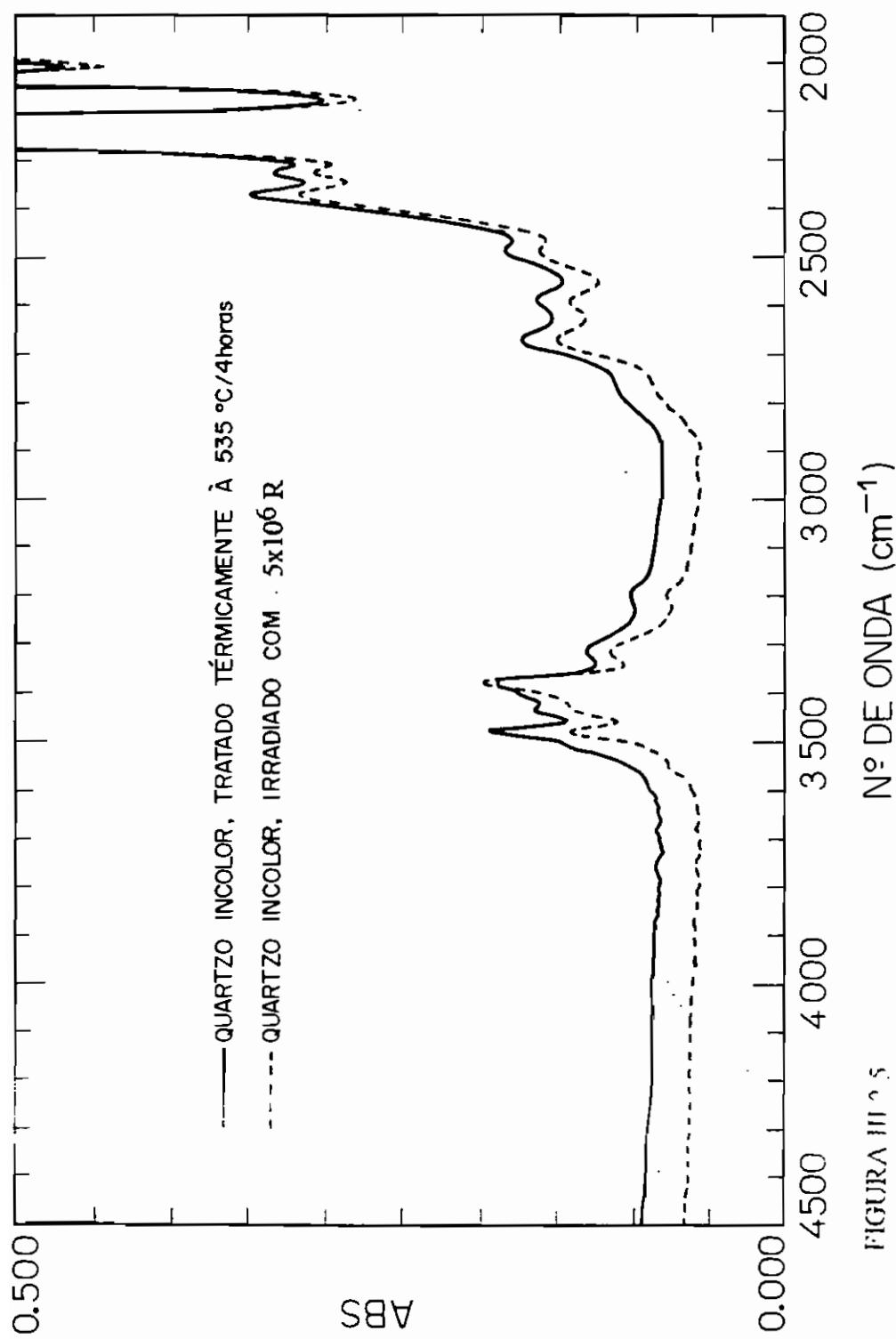


FIGURA III 5

Nº DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )



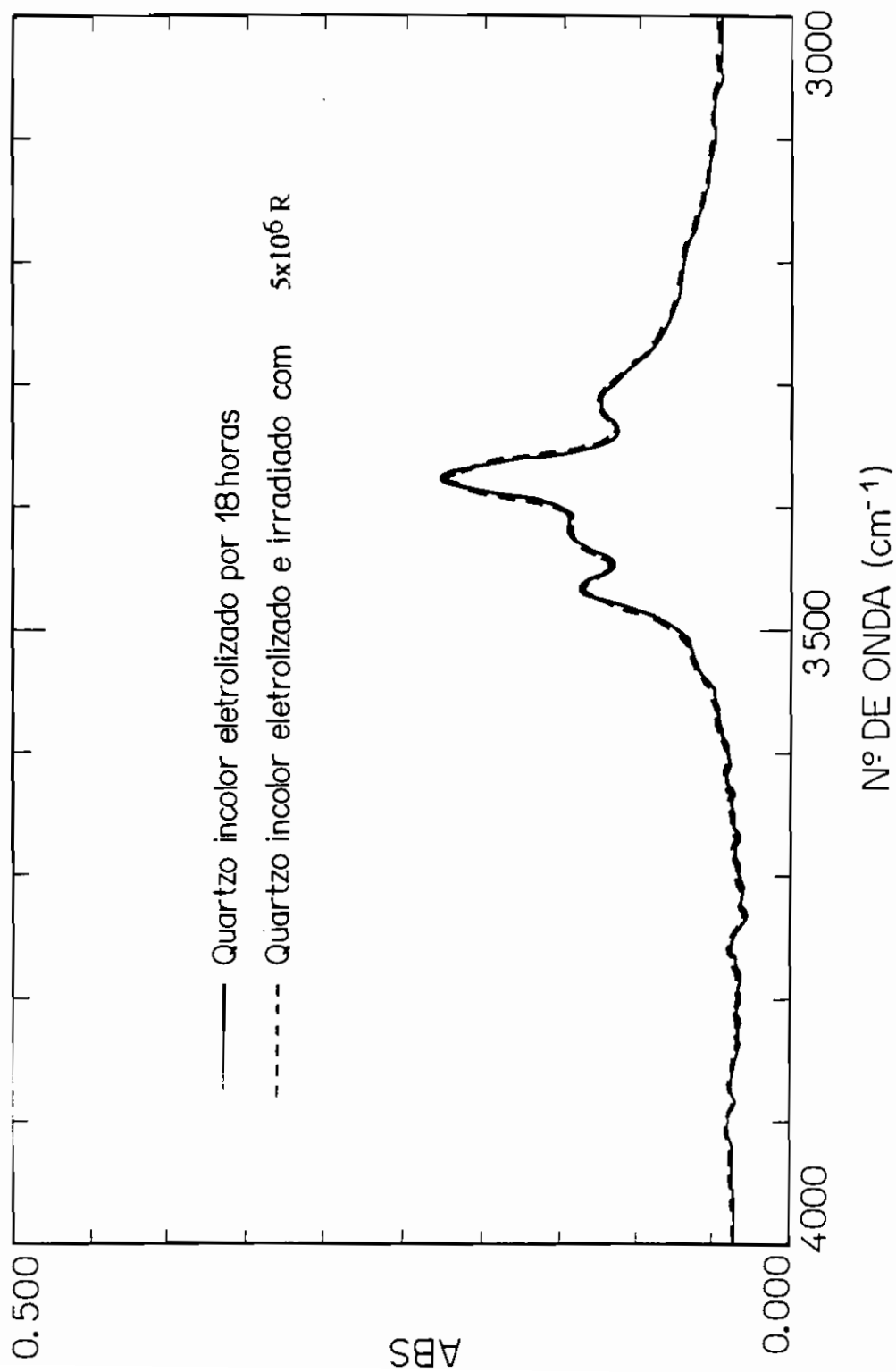


FIGURA III.2.6a

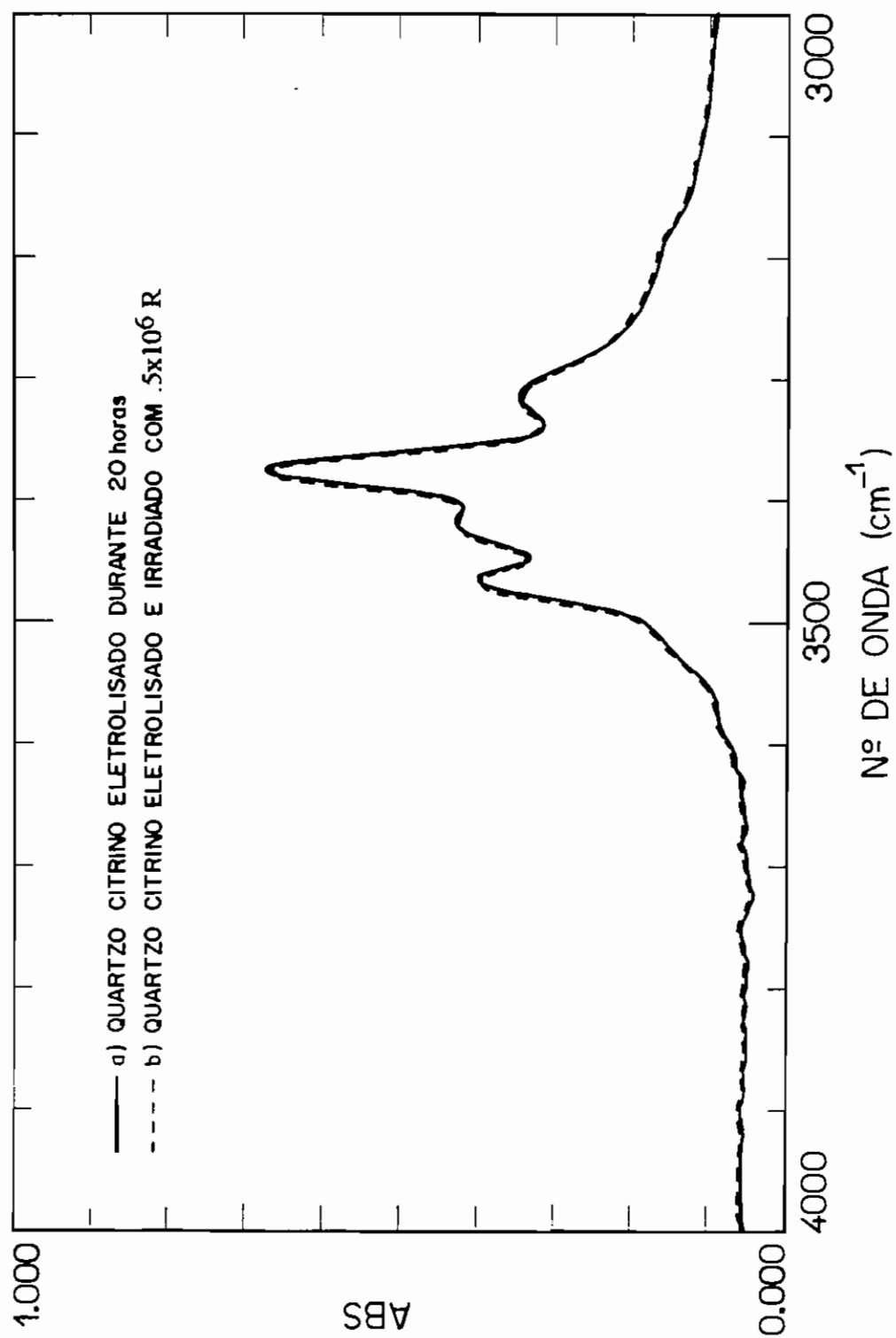


FIGURA III.2.6b..

Tentativas de eletrólise no quartzo ametista foram feitas, mas não foi obtido sucesso. Convém lembrar que no quartzo ametista a principal impureza substitucional é  $\text{Fe}^{3+}$  e alcalinos nos canais, tendo poucos íons de hidrogênio.

Foi visto, através dos espectros das figuras III.2.5 e III.2.6, que a radiação ionizante produz modificações no espectro de absorção e, que o tratamento térmico a  $535^{\circ}\text{C}$  restaura o espectro de absorção pré-irradiação. Nas amostras eletrolisadas a radiação ionizante não produz modificações observáveis. A figura III.2.7 apresenta o comportamento do espectro de absorção óptica de uma amostra exposta a  $5 \times 10^6$  R de raios X, submetida a tratamentos isocrônicos, a diferentes temperaturas entre a temperatura ambiente e  $500^{\circ}\text{C}$ .

### 3. ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO ESPECTRAL DO VISÍVEL E ULTRAVIOLETA PRÓXIMO.

A figura III.3.1 apresenta os espectros de absorção óptica na região visível e ultravioleta de amostras de quartzo cristalino incolor submetidas aos seguintes tratamentos:

curva 1) amostra natural sem tratamento

curva 2) amostra tratada termicamente a  $535^{\circ}\text{C}$ , durante 4 horas e, posteriormente irradiada com  $5 \times 10^6$  R.

curva 3) amostra eletrolisada e, posteriormente, irradiada com  $5 \times 10^6$  R.

A figura III.3.2 apresenta os espectros de absorção, desta vez, de amostras de quartzo citrino, submetidas ao mesmo procedimento adotado na amostra da figura III.3.1.

Um fato que deve ser salientado é o comportamento da banda de absorção centrada na posição de  $48.000 \text{ cm}^{-1}$  no espectro de absorção. Esta banda é atribuída a um centro de vacância de oxigênio conhecido genericamente por centro E, pois ainda não existem estudos suficientes para a sua identificação. Em amostras submetidas à

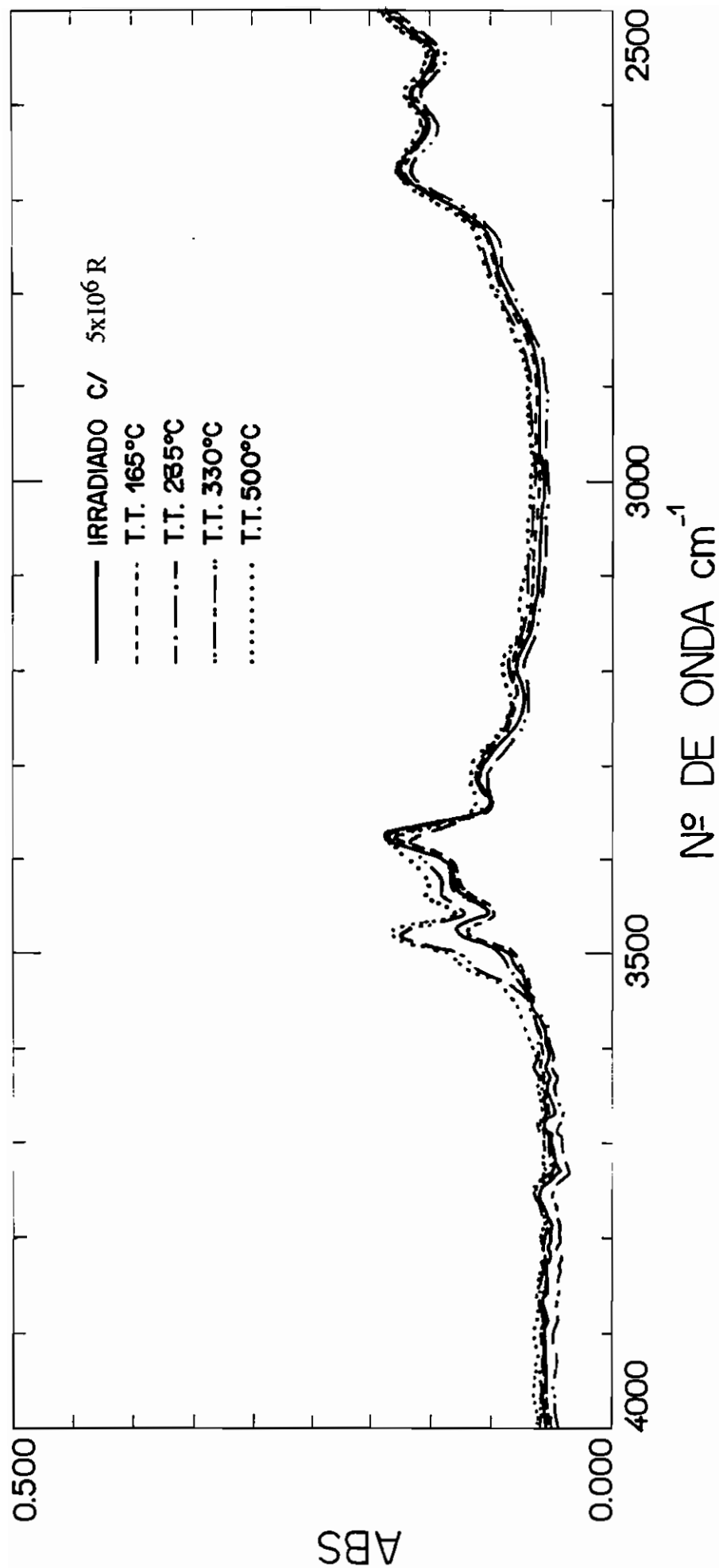
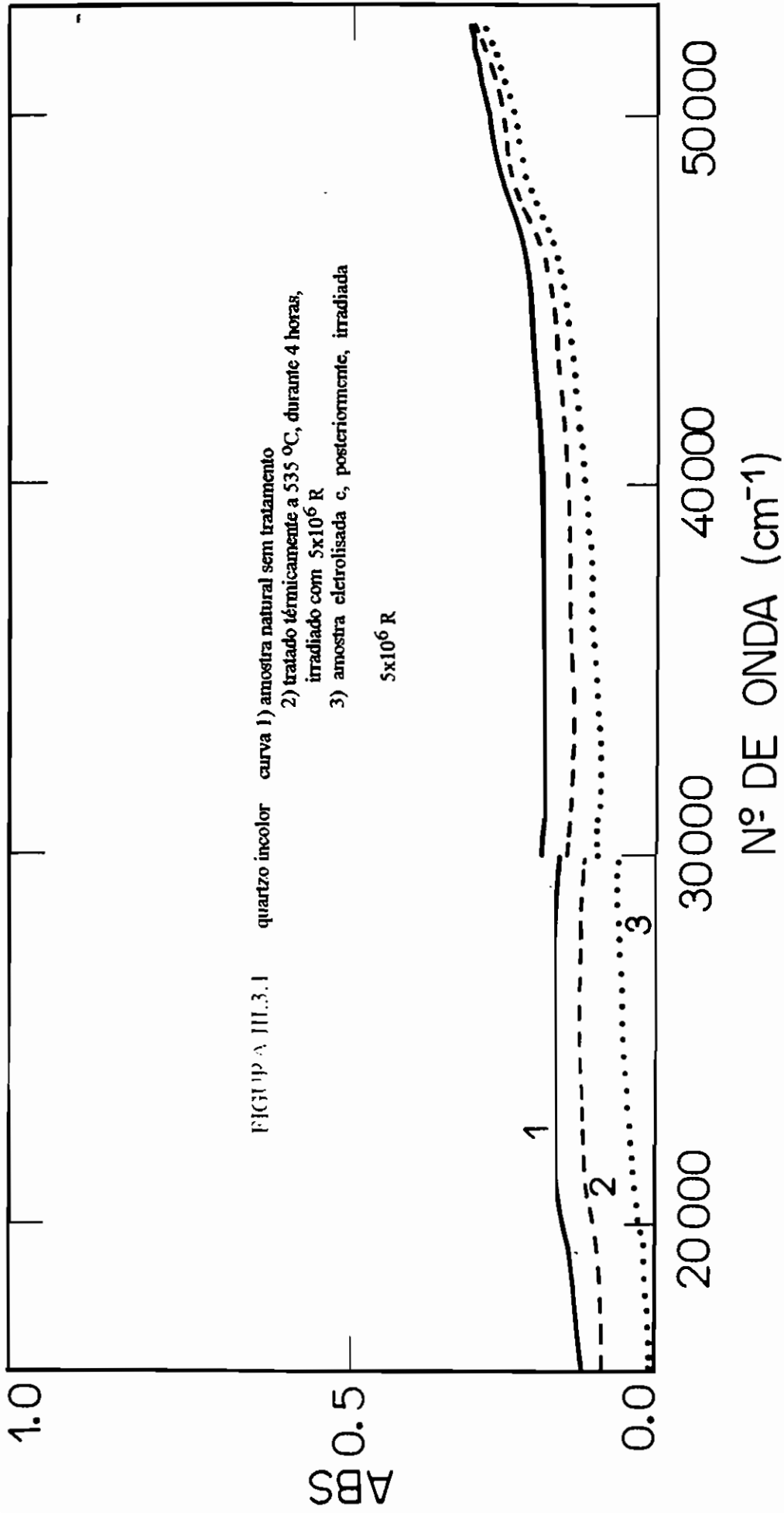
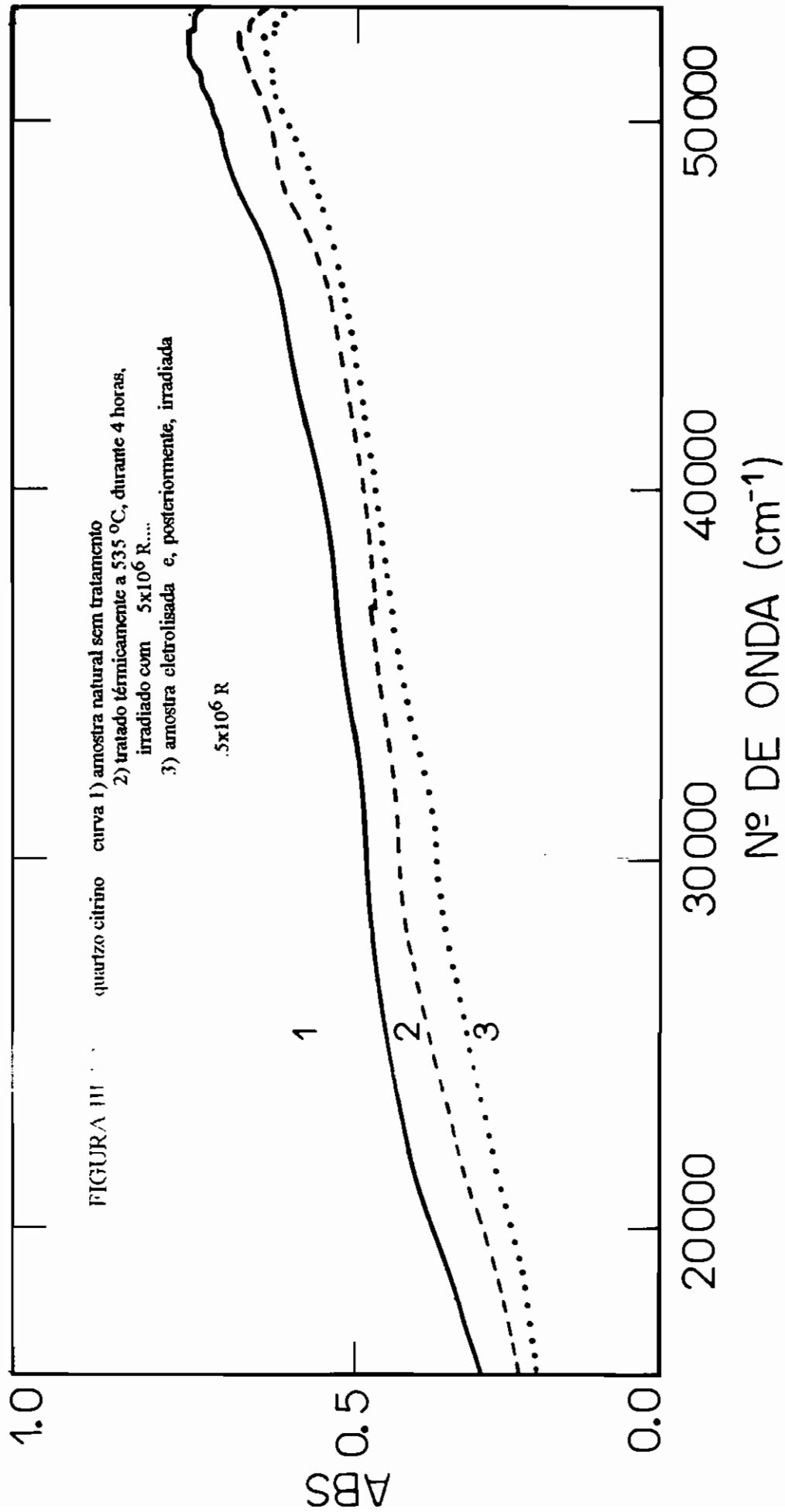


FIGURA III.2.7





eletrodifusão de hidrogênio, não é observado o crescimento desta banda. Tratamentos térmicos acima de 300 °C desestabilizam este centro criado pela radiação ionizante. Tratamentos térmicos isocrônicos de 5 minutos, a diversas temperaturas, entre a temperatura ambiente até 500 °C em amostras de quartzo incolor e citrino, não submetidas à eletrólise, irradiadas com  $5 \times 10^6$  R são apresentados na figura III.3.3.

#### 4. TERMOLUMINESCÊNCIA

As medidas efetuadas neste tópico foram realizadas com as amostras na forma de pó. Todos os tratamentos nas amostras foram feitos com o material já na forma de pó. Todas as irradiações foram executadas com raios-X. Para efetuar os tratamentos térmicos foi utilizado um forno construído no próprio laboratório.

As figuras III.4.1 e III.4.2 apresentam as curvas de emissão termoluminescente do quartzo citrino e incolor, tratados termicamente a 535 °C, durante 4 horas, e posteriormente irradiados com  $5 \times 10^6$  R. As duas amostras mostram máximos de emissão termoluminescente em temperaturas em torno de 180 °C e 300 °C. Sabe-se que o quartzo apresenta picos TL na região abaixo de 180 °C. O não aparecimento destes picos nas curvas apresentadas deve-se ao fato de que as leituras ou observações da TL termoluminescente foram feitas vários dias após a irradiação, o que acarretou no decaimento destes picos TL de temperaturas baixas.

As figuras III.4.3 e III.4.4 mostram curvas comparativas de intensidades TL entre amostras eletrolisada e não eletrolisada. Estas amostras foram pulverizadas antes do tratamento térmico e irradiadas com raios X, com uma exposição de  $5 \times 10^6$  R. Um fato interessante deve ser notado. As curvas de emissão TL das amostras submetidas a eletrólise com  $H^+$  apresentam a emissão TL na região em torno de 300 °C bastante

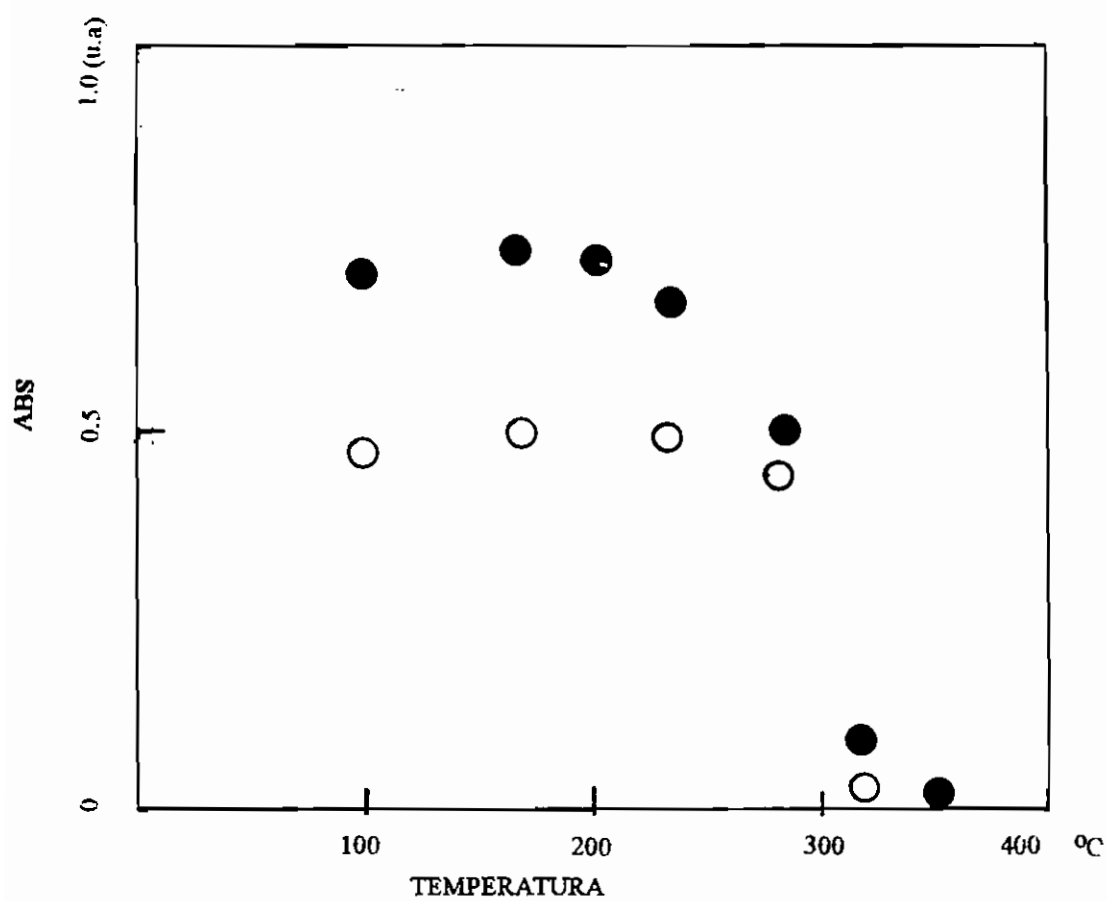


FIGURA III.3.3 Curva de decaimento térmico da banda de  $48.000\text{ cm}^{-1}$  a diversas temperaturas.  
tempo de tratamento: 5 minutos. Exposição:  $5 \times 10^6\text{ R}$   
○ quartzo incolor      ● quartzo citrino



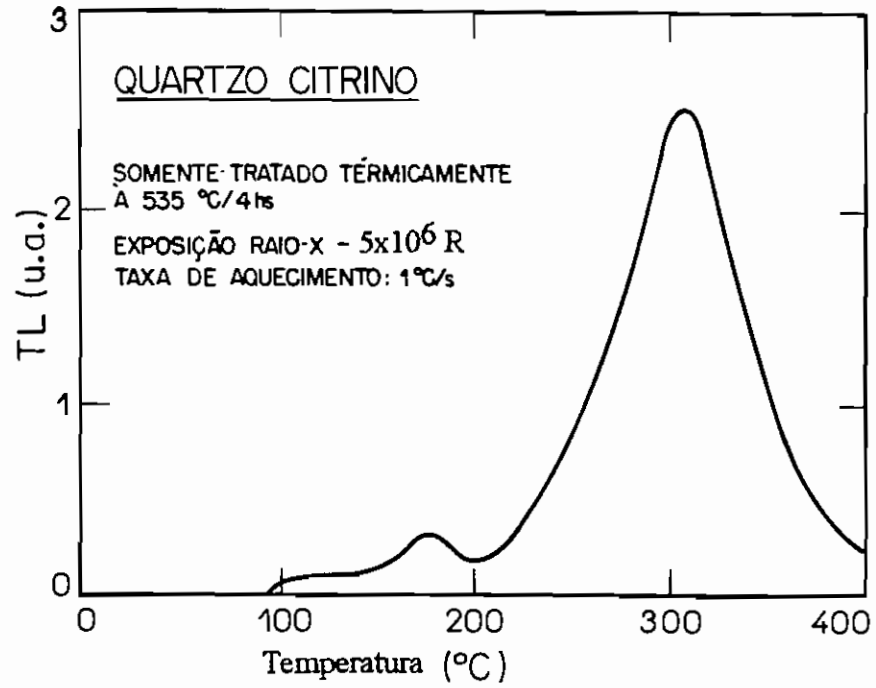


FIGURA III.4.1

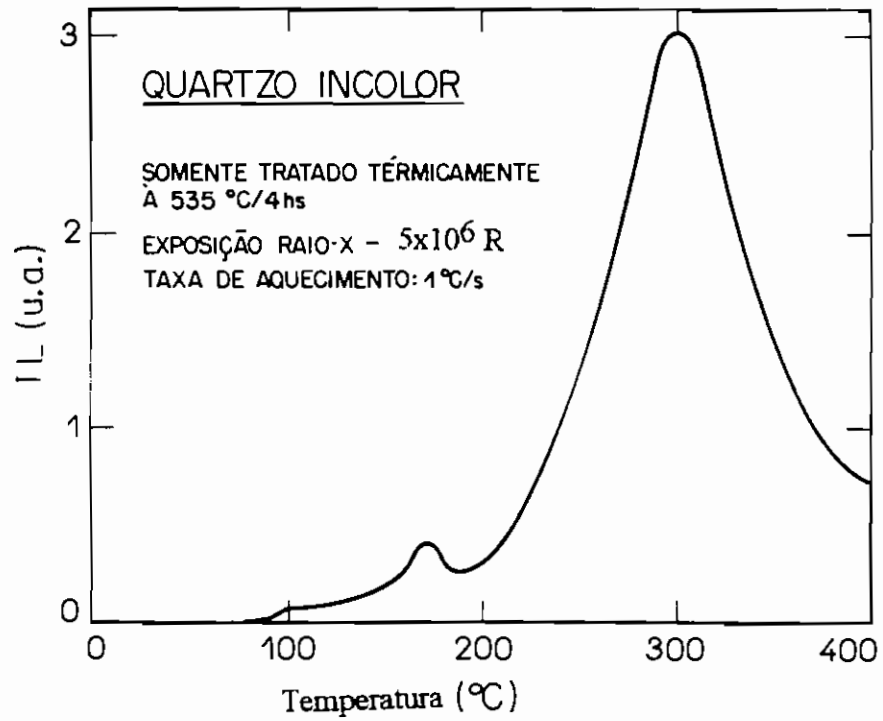


FIGURA III.4.2

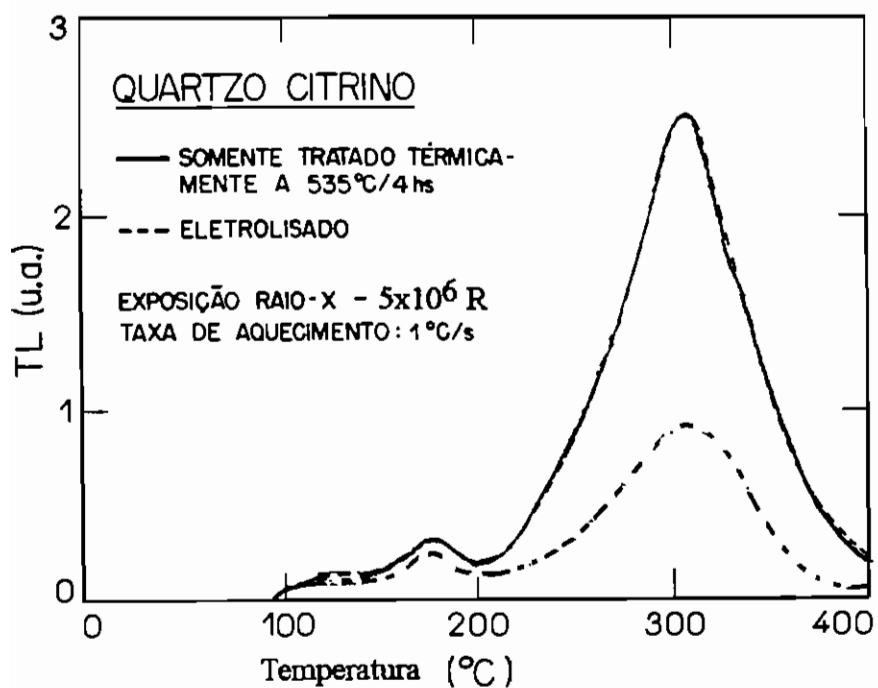


FIGURA III.4.3

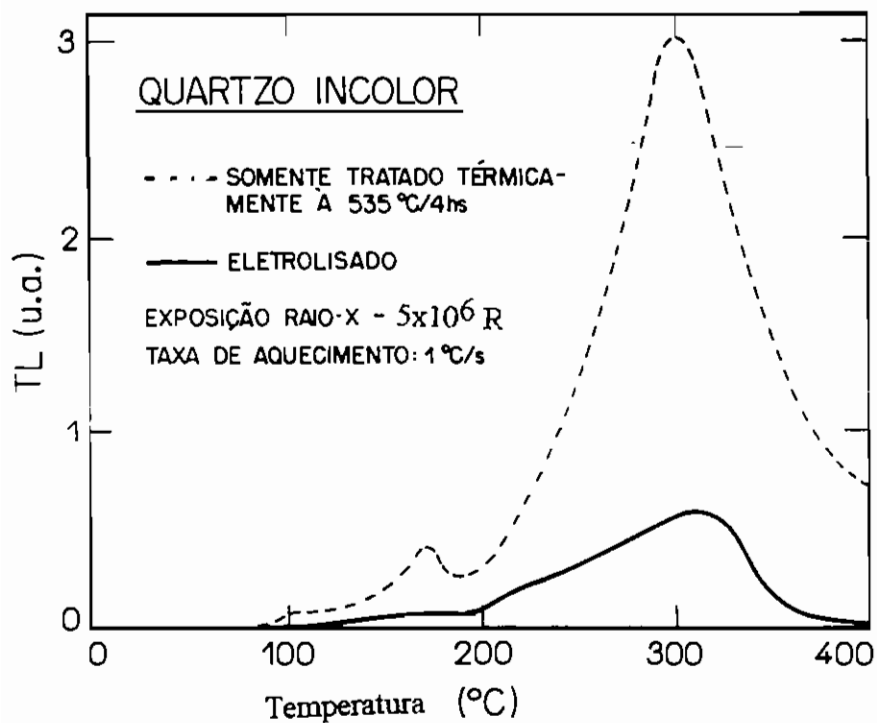


FIGURA III.4.4

reduzida, quando comparada com a emissão TL daquelas amostras não submetidas à eletrodifusão. Lembre-se, neste ponto, que quando nos referimos às amostras eletrolisadas, estas são materiais em que as impurezas alcalinas foram substituídas por prótons. A figura III.4.5 apresenta a curva de decaimento da intensidade TL de amostras de quartzo citrino e incolor, tratados termicamente a 535 °C, durante 4 horas e, depois irradiadas com raios X, com uma exposição total de  $5 \times 10^6$  R. As amostras, assim irradiadas, foram submetidas a tratamentos térmicos a temperaturas variadas entre a temperatura ambiente e 500 °C, durante 5 minutos.

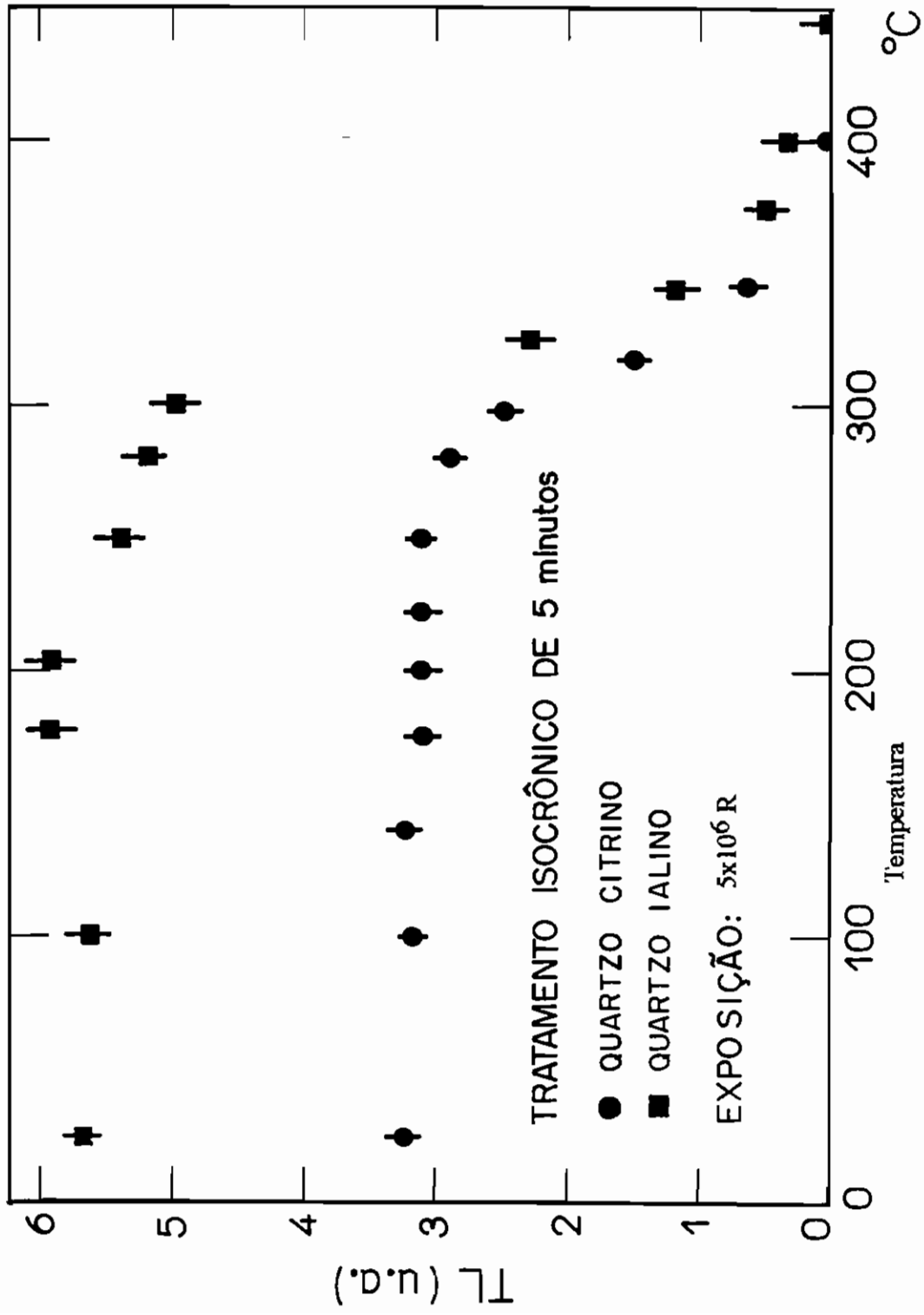


FIGURA III.4.5

## CAPITULO IV

### EXPERIMENTO DE ELETRODIFUSÃO NO BERILO.

O berilo, já apresentado na Introdução, de modo semelhante ao quartzo, possui canais estruturais na direção do eixo óptico  $c$ . É também nestes canais onde os íons ou moléculas de impurezas podem se alojar. Os defeitos mais conhecidos, além daqueles que originam as cores no berilo, são aqueles que se alojam ao longo do canal estrutural do berilo, tais como: moléculas de  $H_2O$ ,  $CO_2$ , íons alcalinos pesados, principalmente o  $Cs^+$  e íons alcalinos terrosos  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , além dos defeitos substitucionais como o  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ .

O intuito dos experimentos que apresentaremos a seguir foi, usando técnicas de caracterização utilizadas no quartzo e, principalmente, aplicando o método de eletrodifusão, tentar modificar a concentração de impurezas presentes no canal estrutural do berilo.

A preparação do material seguiu os métodos aplicados para os estudos de cristais de quartzo. As amostras utilizadas foram: berilo verde leitoso, originário de Governador Valadares, Estado de Minas Gerais; berilo esverdeado, transparente, gentilmente cedidas pelo Museu do Instituto de Geociências da USP.

As amostras foram serradas, e a direção do eixo óptico  $c$  ou direção do canal estrutural foi determinada pela morfologia externa do cristal natural. Novamente, para os experimentos iniciais de eletrodifusão tentamos eletrodifundir prótons ( $H^+$ ), por ser uma impureza de pequeno tamanho. A figura IV.1 apresenta a curva de corrente obtida onde o procedimento de eletrodifusão foi executada numa amostra de berilo de Governador Valadares, denominado daqui para frente de Be-GV, serrada perpendicularmente ao eixo

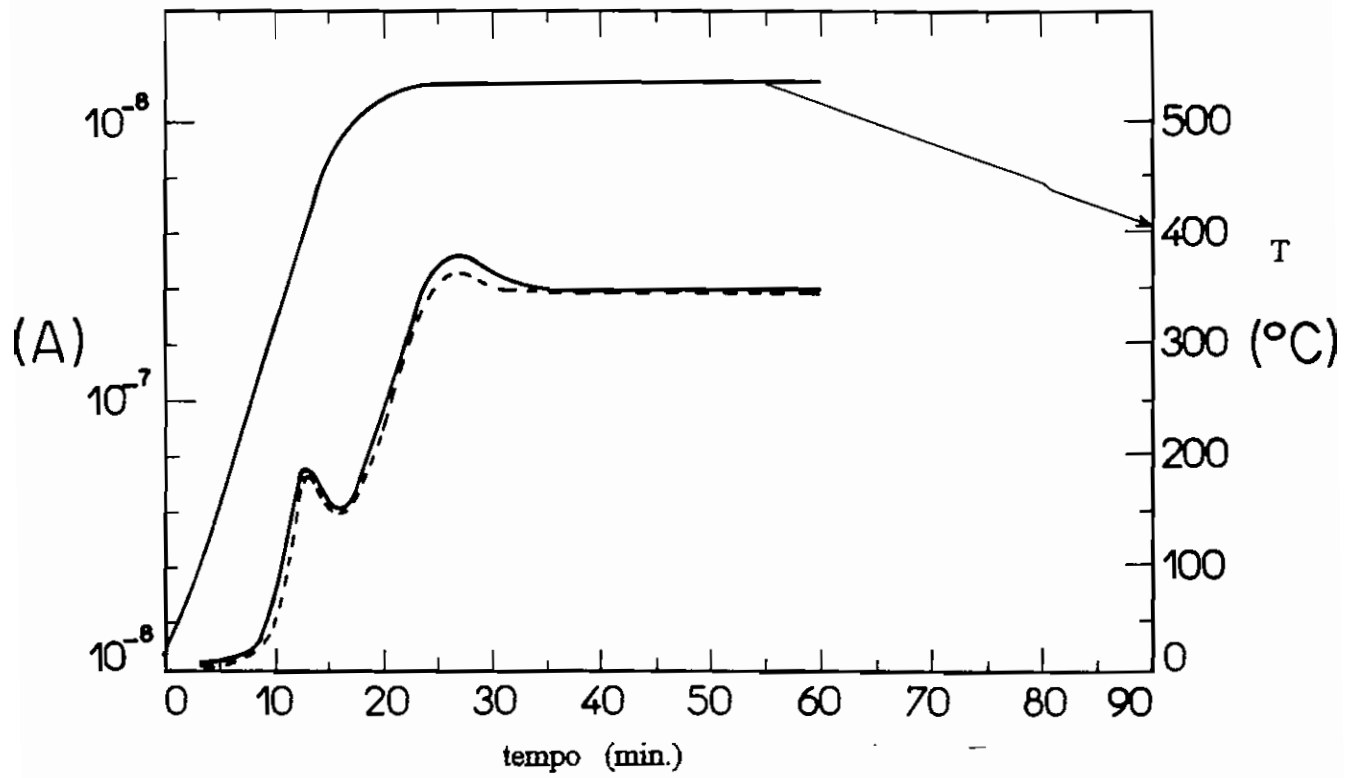


FIGURA IV.1 ————— primeira eletrólise no Berilo Be-GV  
----- segunda eletrólise.

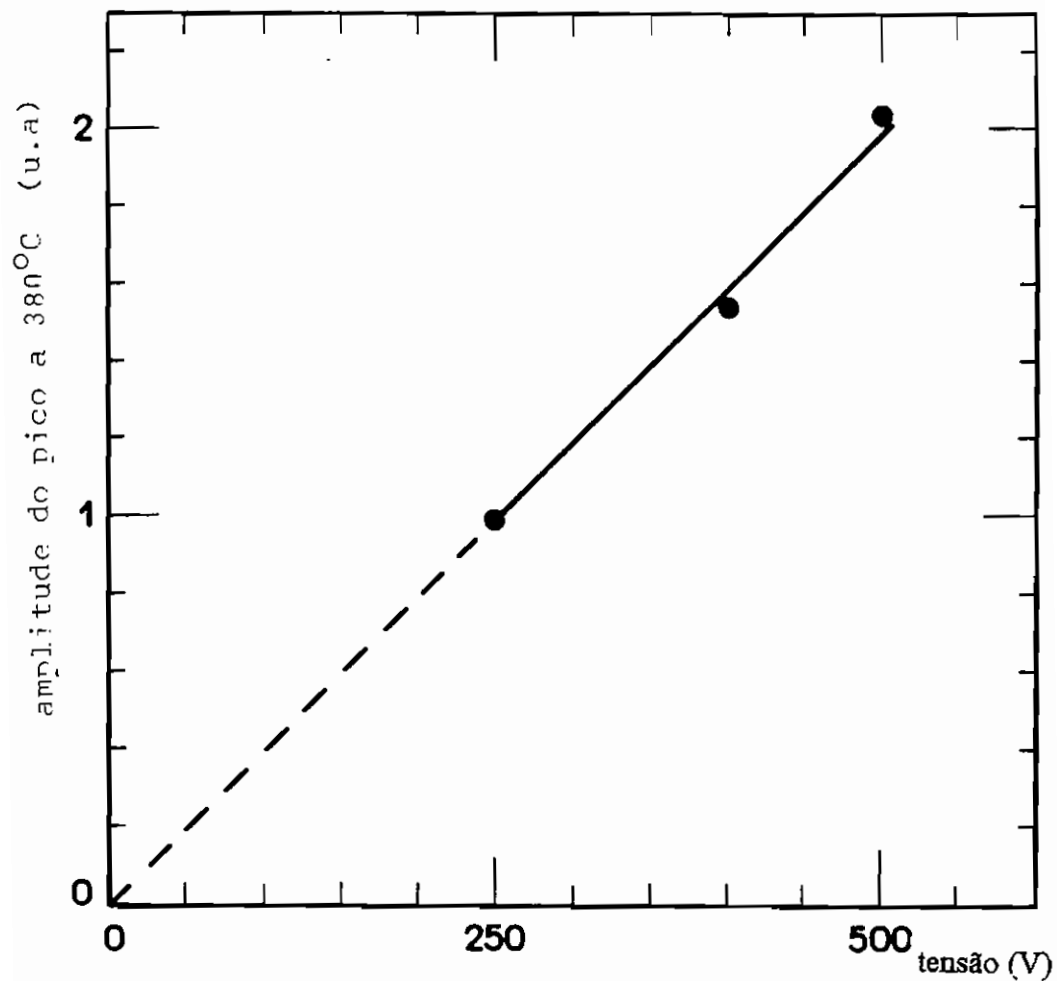


FIGURA IV.2 Curva de crescimento da amplitude do pico de 380 °C, em função da tensão aplicada.

óptico c, com as faces perpendiculares ao canal estrutural pinceladas com grafite coloidal. Novamente, para melhorar o contato, a amostra foi colocada entre duas pastilhas de grafite e postos entre os eletrodos de níquel. A temperatura máxima atingida foi novamente de 535°C.

A figura apresenta, novamente, na região de corrente inicial, onde a temperatura está crescendo, um pico centrado em 380 °C. Na região onde a temperatura atinge o valor constante, a corrente também se estabiliza com a temperatura e se mantém constante com o tempo. Na mesma figura é apresentada a curva inicial da corrente elétrica da mesma amostra submetida a um segundo procedimento de eletrólise. Analisando as duas figuras, dois aspectos merecem ser imediatamente discutidos. O primeiro é a presença do pico de corrente na região de 380 °C. Este pico, apesar de estar presente na mesma região de temperaturas onde o quartzo também o apresenta, se comporta de forma totalmente diferente. Uma segunda aplicação do campo elétrico e aquecimento numa amostra em que o procedimento de eletrólise já foi uma vez aplicada, o pico a 380 °C ainda comparece, e mais ainda, com a mesma amplitude, se as mesmas condições experimentais são repetidas. Um outro aspecto que difere da curva de corrente do quartzo é o comportamento na região onde a temperatura se estabiliza. No quartzo, verificou-se que a corrente, nesta região, diminuía de intensidade até atingir um valor constante. Este fato foi interpretado como sendo devido a corrente de íons de impureza sendo retirados do quartzo. No caso do berilo, conforme pode-se observar, a queda da corrente não é observada na região de estabilidade de corrente. A figura IV.2 apresenta a curva de crescimento da amplitude do pico de 380 °C, para vários valores de tensão DC aplicada a uma amostra Be-GV, com o campo elétrico aplicado na direção do eixo c, paralelo ao canal estrutural. Pela figura observa-se que o comportamento da corrente nesta região é proporcional ao campo aplicado.

Com o intuito de se verificar se houve ou não troca iônica no berilo, utilizamos a técnica de termoluminescência, que é uma técnica bastante sensível, e diretamente vinculada aos possíveis defeitos causados pela radiação ionizante. A curva a) da figura



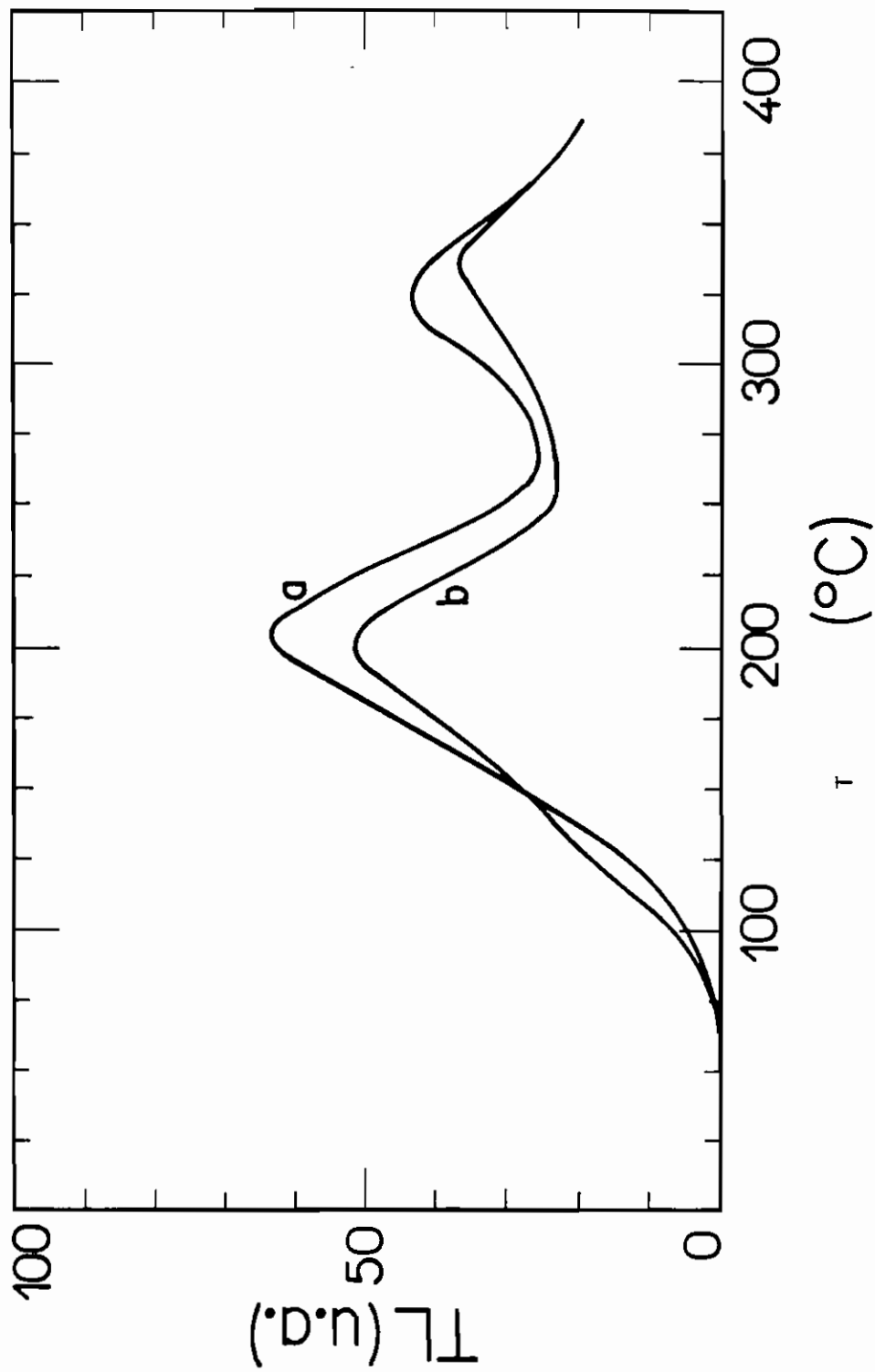


FIGURA IV : ( curva a) Emissão TL de amostra de berilo Be-GV não eletrolisada.  
b) Emissão TL de amostra de berilo Be-GV eletrolisada

exposição  $3 \times 10^7$  R

IV.3 apresenta a emissão termoluminescente da amostra Be-GV não submetida à eletrólise, irradiado com raios  $\gamma$  de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ . com exposição total de  $3 \times 10^7$  R; a curva b) a mesma amostra em a) submetida à eletrodifusão. Não foi observada diferença entre os dois materiais. Mesmo para materiais irradiados com outros valores de exposição, não observamos qualquer diferença entre os materiais eletrolisados e não eletrolisados. Este fato pode ser constatado, observando-se as figuras IV.4 e IV.5, onde os materiais foram irradiados com exposições crescentes. Na figura IV.4 é apresentada a emissão termoluminescente para exposições de  $1,0 \times 10^4$ ,  $2,0 \times 10^4$  e  $5,0 \times 10^4$  R. Na figura IV.5 são apresentadas curvas de emissão termoluminescente para materiais submetidos a exposições de  $5,0 \times 10^6$  R,  $1,0 \times 10^7$  R,  $3,0 \times 10^7$  R e  $5,0 \times 10^7$  R.

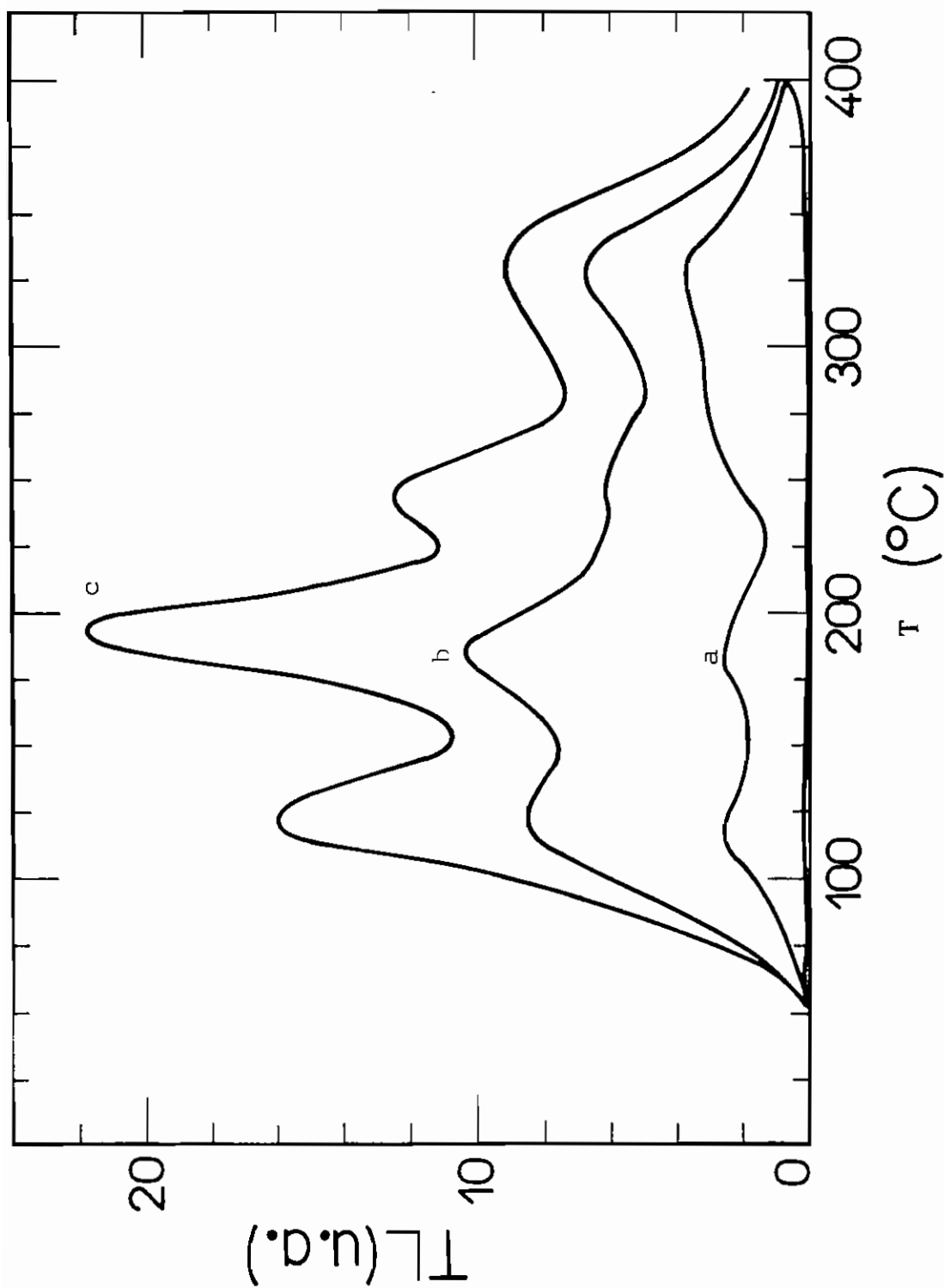


FIGURA IV - Emissão TL de amostras de berilo Be-GV, submetidas a várias exposições de raios- $\gamma$  de  $^{60}\text{Co}$ .

- a)  $1,0 \times 10^4$  R
- b)  $2,0 \times 10^4$  R
- c)  $5,0 \times 10^4$  R

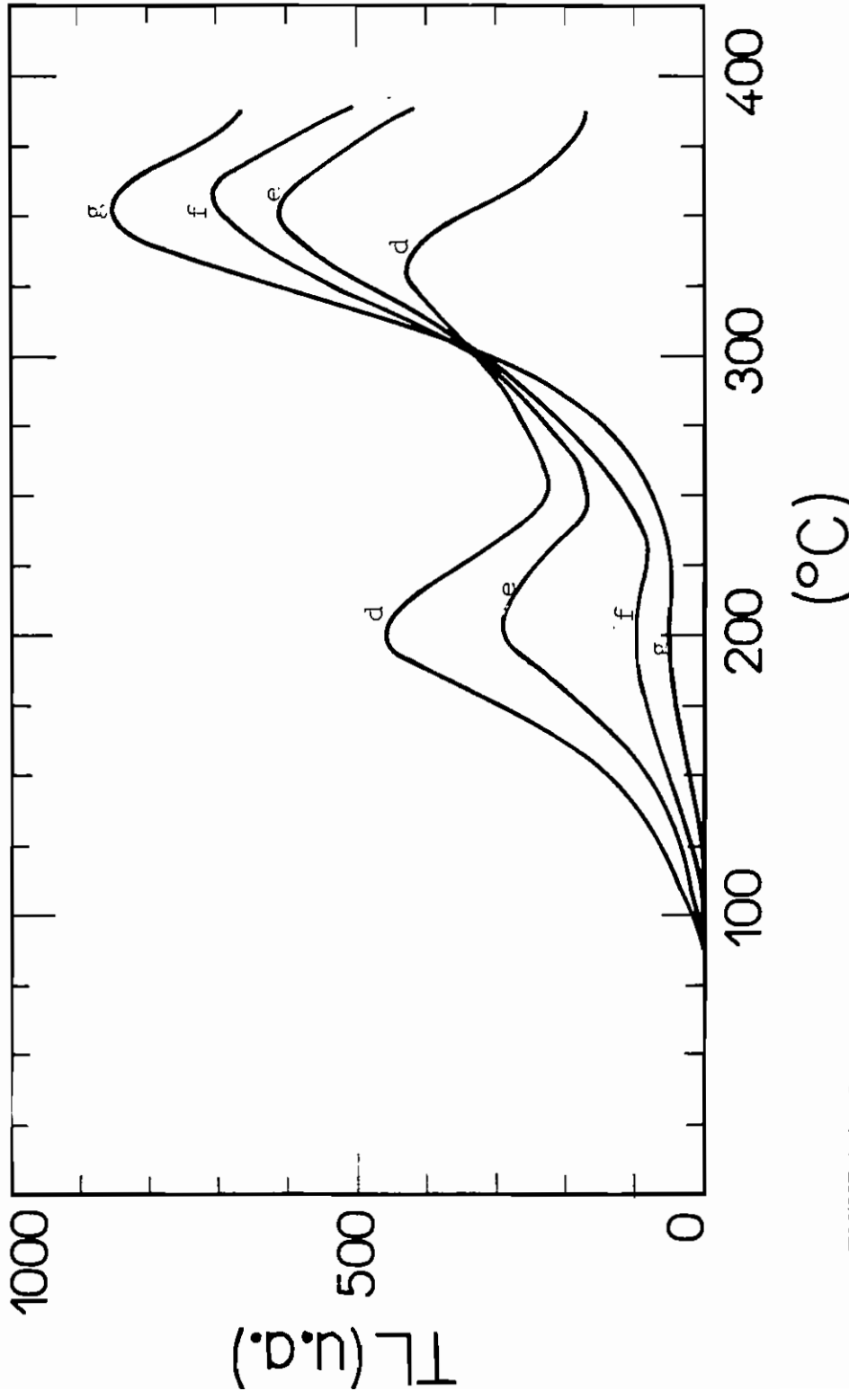


FIGURA IV 5 Emissão TL de amostras de berilo Be-GV, submetidas a várias exposições de raios  $\gamma$  de  $60\text{Co}$ .

- d)  $5,0 \times 10^6$  R
- e)  $1,0 \times 10^7$  R
- f)  $3,0 \times 10^7$  R
- g)  $5,0 \times 10^7$  R

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

#### a) Discussão quanto à corrente inicial de eletrólise

O primeiro pesquisador a observar e fazer experimentos significativos de condutividade elétrica no quartzo foi Jacques Curie [1886, 1888 e 1889], no seu trabalho de estudos das propriedades elétricas de cristais. Na mesma época, a pesquisa sobre condutividade elétrica do quartzo foi desenvolvida por Warburg e Tegetmeier [1887, 1888]. Estes trabalhos pioneiros obtiveram notáveis sucessos, e a maioria das importantes características da condutividade elétrica do quartzo foi observada. Curie estabeleceu a dependência da resistividade com o tempo de passagem de corrente através da amostra, sugerindo uma relação exponencial da corrente com o tempo. Paralelamente, Warburg e Tegetmeier, de uma forma inequívoca, mostraram que o transporte axial (na direção do canal estrutural) de cargas através de placas de quartzo era feita por ions de Sódio, e corretamente concluíram que a maior parte da condução de curto tempo é eletrolítica. Estas observações, entretanto, não levam a correta inferência a respeito do mecanismo geral da condução elétrica no quartzo. A literatura posterior de investigações desta propriedade está em grande desacordo e repleta de inconsistências, principalmente devido a negligência dos experimentadores quanto ao fator tempo de passagem de corrente.

Esta passagem de corrente pode estar diretamente ligada as propriedades do quartzo estudadas neste trabalho, no tópico referente aos experimentos de eletrólise.

A figura III.1.1 apresenta curvas de corrente elétrica típicas de eletrodifusão, com troca de  $H^+$  por impurezas alcalinas presentes no canal do quartzo. Estas figuras representam dois experimentos de eletrólise efetuados em amostras de quartzo cristalino

natural incolor e citrino ( coloração marron ou amarelo esfumado). Duas características devem ser abordadas. Inicialmente a presença de um pico ou ombro de corrente elétrica inicial de eletrólise, na região de temperatura em torno de 350 °C. Este pico possui uma característica que merece uma melhor discussão. A figura III.1.2 apresenta o resultado de dois experimentos de eletrólise parciais sobre uma amostra de quartzo incolor. Relembrando que chamamos de eletrólise parcial ao ciclo incompleto de eletrólise com o campo elétrico aplicado sendo retirado da amostra antes da corrente atingir o valor estacionário. Uma característica que podemos observar é o comportamento do pico da corrente inicial. Observa-se que numa segunda aplicação de campo elétrico ele comparece com amplitude reduzida, enquanto que a mesma amostra submetida a uma prolongada eletrólise não apresenta mais o pico na corrente inicial. Este fato demonstra que de alguma forma as impurezas alcalinas são responsáveis por este pico na corrente inicial. Os primeiros pesquisadores a observarem este pico na condutividade elétrica do quartzo sob um campo elétrico constante foram Kolodieva e Firsova (1969). Para o entendimento da relação existente com o presente trabalho, é necessário salientar alguns procedimentos na tomada de dados de condutividade elétrica nos cristais, que será feita a seguir: as amostras são serradas ou clivadas de sua matriz, com duas faces paralelas. Para o contato dos eletrodos são normalmente utilizados metais nobres evaporados nas faces de contato elétrico. São também utilizados grafite coloidal aplicado nas faces. O conjunto então é aquecido a uma dada temperatura e então o campo elétrico é aplicado. Eles mediram a condutividade elétrica de amostras de quartzo entre a temperatura ambiente até 600 °C. O pico comparece na região de 300 °C a 400 °C. Foi constatado que em amostras resfriadas, logo após um ciclo de medidas, a curva de condutividade de um segundo ciclo de medidas, imediatamente depois, não mais apresenta o pico de corrente elétrica. Este pico reaparece num outro experimento realizado após alguns dias.

É de fundamental importância invocar os aspectos discutidos acima, visando um melhor entendimento e discussão a respeito dos resultados apresentados no presente trabalho.

### Origem do pico de corrente elétrica em 350 °

Um pico, observado nas condições experimentais descritas na seção III.1, tem muita semelhança com o pico de corrente de polarização termicamente estimulada (CPTe), causado principalmente por dipolos (impureza/vacância), embora a maioria dos picos CPTe tenham sido observados em temperaturas bem inferiores. O fato desse pico diminuir à medida que os íons alcalinos são removidos da vizinhança dos sítios de alumínio, por eletrodifusão, faz-nos admitir que os íons alcalinos façam parte dos dipolos. Por causa da atração coulombiana, um íon intersticial alcalino ( $M^+$ ) forma um par ligado com  $Al^{3+}$ . Esses pares foram estudados por Sibley e col.(1979) e Markes e Halliburton(1979), que usaram a técnica de relaxação dielétrica. Doherty e col.(1980) estudaram o comportamento dos pares  $[Al^{3+}/M^+]^0$ , por relaxação anelástica. O mais investigado é o par Al-Na, que dá origem a dois picos, porém, em temperaturas baixas.

O par  $[Al^{3+}/M^+]$  e na realidade um sistema mais complexo que o dipolo (impureza/vacância) encontrado nos halogenetos alcalinos. Assim, espera-se que para a orientação do par  $[Al^{3+}/M^+]$ , para um dado campo elétrico, a temperatura seja bem mais alta daquela exigida na orientação do dipolo I-V nos haletos alcalinos. Em consequência, o pico de polarização aparece em temperatura tão alta como 350 °C.

## EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO QUARTZO

Uma das formas de se monitorar defeitos em cristais é estudar o seu comportamento quanto a sua absorção óptica na região espectral do infravermelho. A absorção óptica nesta região se dá por excitação de modos vibracionais. O estudo das absorções nesta região pode revelar aspectos importantes quanto a estrutura do defeito responsável.

Os resultados obtidos neste trabalho são:

- a) espectro de absorção devida ao quartzo natural
- b) espectro de absorção devido ao material eletrolisado com  $H^+$  e  $K^+$
- c) espectro de absorção de quartzo natural, não eletrolisado, e irradiado
- d) espectro de absorção de quartzo natural eletrolisado com  $H^+$
- e) efeito dos tratamentos térmicos isocrônicos em materiais irradiados.

De acordo com os nossos resultados, o espectro de absorção na região do infravermelho apresenta bandas de absorção em torno de  $3.400\text{ cm}^{-1}$ .

Comparando com o espectro do material eletrodifundido com  $H^+$ , com troca das impurezas alcalinas presentes no canal estrutural, podemos observar que a eletrólise destruiu os defeitos responsáveis pela banda de absorção na região centrada em  $3.480\text{ cm}^{-1}$  e  $3.428\text{ cm}^{-1}$  e produziu novas bandas de absorção centradas em  $3.468\text{ cm}^{-1}$  e  $3.420\text{ cm}^{-1}$ . Outro fato que deve ser observado é que a eletrodifusão de hidrogênio incrementa significativamente a banda de absorção centrada em  $3.379\text{ cm}^{-1}$ . Estas observações podem ser vistas nas figuras III.2.4a e III.2.4b. Os resultados apresentados até agora permitem concluir que a impureza alcalina retirada pela eletrólise participa diretamente do centro responsável pela absorção na região espectral do infravermelho, e que o próton ( $H^+$ ) participa diretamente do centro responsável pela banda centrada em  $3.379\text{ cm}^{-1}$ .

### **Efeito da radiação ionizante**



Conforme os resultados mostrados pela figura III.2.5, observamos que a radiação ionizante produz modificação no espectro de absorção na região espectral do infravermelho. A modificação se dá na região espectral de números de onda maiores do que  $3.379 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que esta banda, centrada em  $3.379 \text{ cm}^{-1}$ , é incrementada na sua absorção. Pela figura III.2.6 podemos observar que, se a amostra de quartzo for eletrolisada e posteriormente irradiada com raios X, a radiação ionizante não produz qualquer modificação observável na amostra. Isto nos leva à conclusão de que o defeito responsável pelo ombro na figura de eletrólise parcial está correlacionado com impurezas alcalinas ou núcleo de hidrogênio  $\text{H}^+$  pois, já foi visto que a eletrólise remove os íons  $\text{M}^+$  dos sítios de  $\text{Al}^{3+}$ . Como a radiação, também, quebra o complexo  $(\text{Al}^{3+}/\text{M}^+)$ , passando  $\text{M}^+$  para  $\text{M}^0$  intersticial. Outra característica importante que deve ser invocada neste ponto, em relação ao efeito da radiação ionizante, é o comportamento das bandas de absorção infravermelho de amostras irradiadas frente aos tratamentos térmicos isocrônicos, na região de temperatura entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Conforme a figura III.2.7, observamos que a recuperação do espectro pré-irradiação se dá no intervalo entre  $280$  e  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , região de temperatura onde os alcalinos se tornam móveis. Isto reforça a idéia de que este centro responsável pela absorção ora referida está estreitamente relacionado com o ombro na curva de corrente de eletrólise

### **Termoluminescência do quartzo na região de temperatura em torno de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

Conforme a discussão feita até o presente, um centro armadilhador de impurezas alcalinas, que pode estar intimamente ligado ao ombro de corrente apresentado pela curva de eletrólise, é o conhecido centro  $[\text{Al}^{3+}/\text{M}^+]$ . Sabe-se que a radiação ionizante expulsa a impureza alcalina deste centro, deixando em seu lugar um buraco, capturado de um oxigênio vizinho. Este centro produzido pela radiação é o conhecido centro  $[\text{AlO}_4]^0$ , que

tem como precursor, portanto, o centro  $[Al^{3+}/M^+]$ . Conforme vários autores Jani e col.(1983),  $[AlO_4]^0$  é o centro de luminescência responsável pela emissão termoluminescente do quartzo na região de temperaturas altas, em torno de 300 °C. As curvas das figuras III.4.3 e III.4.4 mostram que a luz TL emitida pelo quartzo eletrolisado é cerca de dez vezes inferior à do quartzo não varrido. Isto ocorre porque, como foi visto, a radiação ionizante transforma  $M^+$  do complexo  $[Al^{3+}/M^+]$  em  $M^0$  intersticial, após a captura de um elétron, deixando  $[AlO_4]^0$ , que é um centro de buraco. O aquecimento em temperatura perto ou acima de 280 °C libera o elétron de  $M^0$  intersticial, que se recombina com o buraco de  $[AlO_4]^0$ , emitindo a luz TL. Como a eletrodifusão remove  $M^+$  do complexo  $[Al^{3+}/M^+]$ , a irradiação subsequente não pode produzir o efeito acima exposto.

## ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO ESPECTRAL DO VISÍVEL E ULTRA-VIOLETA

Os espectros de absorção óptica na região do visível do quartzo citrino e incolor natural, tratados termicamente a 500 °C durante 4 horas, e posteriormente irradiados com radiação de raios X, com exposição de  $5.0 \times 10^6$  R, são mostrados nas figuras III.3.1 e III.3.2. Nas mesmas figuras são mostrados também os espectros de visível do quartzo eletrolisado e posteriormente irradiado.

Observe-se que, em amostras de quartzo natural tratadas termicamente, e depois irradiadas com radiação ionizante, a banda centrada em torno de  $48000 \text{ cm}^{-1}$  é regenerada, enquanto em amostras submetidas a eletrólise, com ions  $H^+$  eletrodifundidos, a mesma radiação não é capaz de regenerar essa banda. Essa banda é atribuída às vacâncias de oxigênio, denominado de banda C. O fato que deve ser observado é a

correlação da produção deste centro com a presença de íons alcalinos no canal, isto é, a ausência deles dificulta a produção da banda C.

O decaimento térmico da banda C, frente a tratamentos térmicos isocrônicos no intervalo de temperaturas entre a ambiente e 500 °C, mostra que este centro é destruído na região de 300 °C.

Através da análise dos dados apresentados até o momento, é sugerido o seguinte mecanismo na reação da produção dos defeitos provocados pela radiação ionizante: a radiação ionizante provoca a destruição do defeito  $[Al^{3+}/M^+]$  e produz em seu lugar o centro de buraco  $[AlO_4]^0$ . O íon alcalino, expulso pela radiação, é capturado por um íon de oxigênio  $O^-$ , também produzido pela radiação, presente no canal, formando um par  $(M^+O^-)^0$ . O oxigênio por sua vez deixa uma vacância de oxigênio do tipo  $E'$  (vacância de oxigênio com um elétron capturado), dando origem à banda C, observado em  $48000\text{ cm}^{-1}$ . Com o aquecimento, na região de temperaturas em torno de 300 °C, o par  $(Na^+O^-)$  se torna instável e o átomo alcalino é atraído para o centro de buraco  $[AlO_4]^0$ . Na recombinação do elétron do átomo alcalino com o buraco do centro de alumínio é emitida luz, na forma de luz TL. O átomo de oxigênio  $O$ , por sua vez, retorna ao seu sítio de origem, destruindo a vacância tipo  $E'$ .

## DISCUSSÃO ACERCA DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM O BERILO:

Neste trabalho, as amostras usadas são de aquamarina, devido à presença de  $Fe^{3+}$  substitucionais e intersticiais. Os resultados obtidos dos experimentos de eletrólise no berilo permitem algumas considerações a respeito da mobilidade iônica no berilo. Sabe-se que no canal estrutural do berilo alojam-se inúmeras impurezas, tanto iônicas como moleculares. Moléculas de água e  $CO_2$  são encontradas em quantidades muito altas no

canal do berilo. O alcalino  $\text{Cs}^+$  é uma impureza iônica bastante comum, também, dentro desses canais. O raio iônico do Cs é da ordem de 1,67 ( $\text{Li}^+$ -0,68  $\text{Na}^+$  - 0,98 e  $\text{K}^+$  - 1,33) em unidades de angstrom, enquanto as dimensões características das moléculas neutras são bem maiores do que os alcalinos citados. A presença destes ions e moléculas de dimensões tão grandes faz com que a mobilidade das impurezas ao longo do canal seja prejudicada.

Invocando o fato de que o Si na rede do berilo faz parte da parede do canal, e é também ligado a quatro oxigênios, formando um sistema tetraédrico, semelhante ao do quartzo, pode-se propor a existência semelhante ao sistema  $[\text{Al}^{3+}/\text{M}^+]$ , onde no berilo é um  $\text{Fe}^{3+}$  substitucional ao silício. Como no quartzo, a neutralidade de carga exige a presença de um ion alcalino  $\text{M}^+$ , possivelmente  $\text{Cs}^+$ . O comportamento do  $[\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+]$  comparado com o de  $[\text{Al}^{3+}/\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+]$  difere muito quando se consideram os raios iônicos dos ions alcalinos envolvidos :  $\text{Li}^+$  - 0,68,  $\text{Na}^+$  - 0,98,  $\text{K}^+$  - 1,33 ,  $\text{Cs}^+$  - 1,67, em unidades de angstrom. Os raios iônicos de  $\text{Al}^{3+}$  (0,68 angstrom) e de  $\text{Fe}^{3+}$ (0,69 angstrom) são praticamente iguais (Kittel (1967)). O raio iônico de  $\text{Cs}^+$ , mais de dobro do de  $\text{Li}^+$  e pouco menor que o dobro do de  $\text{Na}^+$ , torna sua mobilidade difícil. Em primeiro lugar, devido a esse raio iônico do  $\text{Cs}^+$  o pico de CPTe na curva de eletrodifusão, região inicial, aparece em temperatura acima da do pico no quartzo. Em segundo lugar, sua mobilidade pelo canal estrutural do berilo torna-se difícil por dois fatores : seu raio iônico avançado e a presença de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  nos canais, como já foi mencionado.

Outro fato importante a notar, é que a termoluminescência no berilo só se observa, quando a amostra é irradiada com uma exposição superior a  $5,0 \times 10^3$  R. Admitindo-se um mecanismo semelhante ao discutido no caso do quartzo, segundo o qual a radiação rompe o sistema  $[\text{Al}^{3+}/\text{M}^+]$ , originando o centro de buraco  $[\text{AlO}_4]^0$  e um alcalino intersticial  $\text{M}^0$ , que agora funciona como armadilha de elétron. O aquecimento para a leitura TL libera o elétron, que se recombina com o buraco do centro de recombinação  $[\text{AlO}_4]^0$  e emite a luz TL. No caso do berilo, o desmembramento do sistema  $[\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+]$  para levar

$\text{Cs}^+$  a uma posição intersticial, após a captura de um elétron, requer muito mais energia. Isto só se consegue com intensa radiação.

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudo sistemático do efeito das impurezas  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Ag}^+$  na termoluminescência e CDTE (Corrente de Despolarização Térmicamente Estimulada) no quartzo.

Estudo do processo de condução elétrica no quartzo, na região de altas temperaturas, na direção paralela e perpendicular ao eixo óptico  $c$ .

Estudo da viabilidade de se construir espelhos ópticos, pela técnica de eletrólise, saturando os canais estruturais do quartzo com metais  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^+$ .

Utilizando a técnica de eletrodifusão, estudar o fenômeno da **pré-dose** do quartzo que ainda é um processo não elucidado.

Executar a eletrólise no berilo e corderita, materiais que possuem canais estruturais, na presença de um campo de radiação ionizante intenso.

**BIBLIOGRAFIA**

- Batrak, E.N. Sov.Phys.-Crystall 3, 633(1958).**
- Bauerle, J.E., J. Phys. Chem. Solids 30, 2657 (1969).**
- Bershov, L. V., Geochemistry, 7, 853 (1970).**
- Blak, A.R., Isotani, S. and Watanabe, S, Phys. Chem. of Minerals, 8, 161 (1982).**
- Brice, J.C., Reviews of Modern Physics, 57, 105 (1985).**
- Brown, R. N. and A.Kahan, J. Phys. Chem. Solids 36, 467 (1975).**
- Brunner, G. O., Wondratschek, H. and Laves, F., Z. Elektrochem. 65, 735(1961).**
- Chentsova, L. G., Grechushnikov, B.N. and Batrak, E.N., Opt Spectrosc. 3, 619 (1957).**
- Doherty, S.P., Martin J.J., Armington, A. F. and Brown, J.D. J. Appl. Phys., 51, 4164 (1980)**
- Durrani, S. A., Groom, P. J., Khazal, K. A. R. and McKeever, S.W.S., J. Phys. D: Appl. Phys. 10, 1351 (1977).**
- Flanagan, T.M and Wrobel, T.F, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-16, 130 (1969).**
- Fraser, D. B., in Physical Acoustics V, edited by W.P. Mason (Academic, New York, 1968) p. 59.**
- Frischat, G.H., Glastech. Ber. 45, 309 (1972).**
- Glushkova, T.M. and Firsova, M.M., Sov. Phys. Cryst. 12, 871 (1968).**
- Hantehzadeh, M.R., Han, C.S. and Halliburton, L.E., J. Phys. Chem. Solids, 5, 425 (1990).**
- Halliburton, L.E.. Appl. Radiat. Isot. 40 p. 859 (1989).**
- Halliburton, L. L., Markes, M., Martin, J.J., Armington, A.J. and Brown, R. N., IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-26, 4851 (1979).**
- Jani, M.G, Halliburton, L.E. and Kohnke, E.E, J. Appl. Phys. 54, 6321 (1983).**
- Jani, M.G., Bossoli, R.B. and Halliburton, Physical Review B4 27, 2285 (1983).**
- Katz, A., Philips Res. Rep. 17, 133 (1962).**
- King, J.C and Sander, H.H, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-19, 23 (1972).**
- King, J.C, Bell Syst. Tech. J. 38, 573 (1959).**

- Kittel, C., Intr. Solid State Physics, 3rd. Ed., J. Wiley and Sons Inc., N. York, 104 (1967)**
- Kolodieva, S. V. and Firsova, M.M., Sov. Phys. Cryst. 13, 540(1969)**
- Levin, E.M., Carl, R.R and Howard F. McMurdie, Phase diagram for ceramists, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, p.84, (1964).**
- Lidiard, A.B., Hand. d. Physik 20, 246 (1957).**
- Macdonald, J.R., in Superionic Conductors, edited by G.D. Mahan and W.L. Roth (Plenum, New York , 1976), p.81.**
- Malik, D.M, Kohnke, E.E. and Sibley, W.A. J.Appl. phys. 52, 3600 (1981).**
- Markes, M. E. and Halliburton, L. E., J. Appl. Phys. 50, 8172 (1979)**
- Martin, J.J., IEEE Trans. on Ultrasonic Ferroelectrics, and Frequency Control, 35 (1988).**
- Mattern, P. L., Lengweiler, K. and Levy, P. W., Radiat. Eff. 26, 237 (1975).**
- McKeever, S.W.S, Radiation Protection and Dosimetry, 8, 81 (1984).**
- Medlin, W.L. J. Chem.Phys. 38, 1132 (1963).**
- Park, D.S. and Nowick, A.S., Phys. Status Solidi A 26, 617 (1974).**
- Price, D.C., Vance, E.R., Smith, G., Edgar, A. and Dickson, B.L., J. de Physique, 37C,sup. 12, 147 (1976).**
- Sibley, W.A., Martin, J.J., Wintersgill, M.C. and Brown, J. D. J. Appl. Phys. 50, 5449 (1979)**
- Stevens, J.M. and Volger, J., Philips Res. Rep. 17, 283 (1962).**
- Tegetmeier, F.and Warburg, E. Ueber die elektrolytische Leitung der Bergkrystalls: Ann. d. Physik u. Chemie. 35. 455 (1888)**
- Verhoogen, J. , Amer. Mineral. 37, 637 (1952).**
- Wenden, H.E., Am. Mineral. 42, 859(1957).**
- Wood , D.L. and Nassau, K. , J Chem. Phys. 47, 2220 (1967).**