

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”

Programa de Pós - Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Fabricio Trombini Russo

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELÉTRICAS E
ESTRUTURAIS EM AMETISTA**

BAURU

2011

Fabricio Trombini Russo

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELÉTRICAS E
ESTRUTURAIS EM AMETISTA**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de
Pós - Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientadora: Professora Doutora Rosa Maria Fernandes Scalvi.

BAURU

2011

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU**

Russo, Fabricio Trombini.

Investigação das propriedades ópticas, elétricas e estruturais em Ametista / Fabricio Trombini Russo, 2011

113 f.: il.


Orientadora: Rosa Maria Fernandes Scalvi

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011

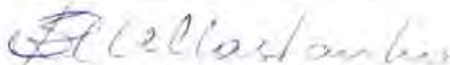
1. Ametista. 2. Quartzo. 3. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada. 4. Propriedades Elétricas Fotoinduzidas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE FABRÍCIO TROMBINI RUSSO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 05 dias do mês de agosto do ano de 2011, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. ROSA MARIA FERNANDES SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO do(a) IPEN / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Profa. Dra. MARIA CRISTINA PERUSI do(a) Campus Experimental da UNESP / Ourinhos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de FABRÍCIO TROMBINI RUSSO, intitulado "INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS EM AMETISTA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Profa. Dra. ROSA MARIA FERNANDES SCALVI



Profa. Dra. SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO



Profa. Dra. MARIA CRISTINA PERUSI

*Para minha querida esposa Angela e meus
filhos Victor e Laura, pela tolerância,
compreensão e paciência durante a realização
deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS pela vida e por iluminar meu caminho.

Agradeço de maneira muito especial à Professora Dr^a. Rosa Maria Fernandes Scalvi pela orientação, oportunidade concedida, confiança, paciência, apoio, amizade e disponibilidade durante todo este período.

Agradeço ao Professor Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, pelo apoio, incentivo e colaboração com sugestões e correções valiosas para o trabalho.

Agradeço à minha esposa Angela, meu filho Victor, e minha filha Laura, pelo companheirismo durante todo o tempo que precisei me dedicar em casa às tarefas deste trabalho.

Agradeço ao meu pai Roberto, e minha mãe Sueli, pela boa educação que me proporcionaram em todas as fases da minha vida. Aos meus irmãos, Ni, Beto e Beta pelo apoio, especialmente ao Beto pelo suporte de “TI” 24h.

Agradeço à Professora Dr^a. Ligia de Oliveira Ruggiero pela disponibilidade do espectrofotômetro, pela presença e contribuição em minha banca de qualificação.

Agradeço à Professora Dr^a. Sonia Regina Homem de Mello Castanho pela presença e contribuição no exame de qualificação, como também pela medida de FTIR.

Agradeço ao Professor Dr. Américo Sheitiro Tabata, às Professoras Dr^a. Dayse Iara dos Santos e Dr^a. Elisabete Aparecida Andrello Rubo pelo empréstimo de equipamentos e sugestões nas medidas.

Agradeço aos Professores Dr. Francisco Carlos Lavarda e Dr. Renato Carlos Tonin Ghioto pela carta de recomendação enviada ao POSMAT em 2009.

Agradeço aos colegas de laboratório Emerson, Marcus e José Roberto pelas colaborações nas medidas, discussões e sugestões para a realização do trabalho.

Agradeço a todos os professores da UNESP e POSMAT, dos departamentos de Física, Química, Matemática e Educação que me propiciaram boa formação acadêmica.

Agradeço aos meus colegas e gestores da Claro, Antônio Marcos, Folquito, Geber, Passini, Renato e Warley, que colaboraram com certa flexibilidade de horário.

Enfim, agradeço a todos aqueles que tenham contribuído de alguma forma para a realização deste trabalho.

"Tenha em mente que tudo que se aprende na escola é trabalho de muitas gerações. Receba essa herança, honre-a, acrescente a ela e, um dia, fielmente, deposite-a nas mãos de seus filhos."

(Albert Einstein)

RUSSO, F. T. **Investigação das propriedades ópticas, elétricas e estruturais em ametista**, 2011, 113 f. Dissertação (Mestre em Ciência de Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

RESUMO

Propriedades elétricas, ópticas e estruturais de SiO_2 na variedade Ametista foram investigadas, utilizando as técnicas de Difração de Raios X, Absorção Óptica e Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE), tanto com procedimento convencional como Fotoinduzido (CDTEFI). Objetivo principal, as técnicas de CDTE buscam a relação entre a relaxação observada, através das bandas de corrente obtidas na despolarização do material, e as impurezas no Quartzo, visto que os cristais de Quartzo mais perfeitos têm traços de ferro, lítio, sódio, potássio, alumínio, manganês e titânio. Adicionalmente às medidas de CDTE, as técnicas de Difração de Raios X e Absorção Óptica foram utilizadas para verificação da estrutura e bandas de absorção do material, respectivamente. Os difratogramas de Raios X mostraram que as amostras utilizadas exibem boa pureza, pois os picos correspondem aos dados catalogados de Quartzo puro. Os dados de Absorção Óptica permitiram tanto a identificação de bandas de absorção características na Ametista como uma relação com as medidas de CDTE e CDTEFI, ou seja, uma correlação entre as bandas de absorção para determinados comprimentos de onda, e a incidência de luz com comprimentos próximos a essas bandas. Foram realizadas medidas de CDTEFI com variação da potência de incidência do laser de Ar^+ da ordem de 250 mW, 500 mW e 610 mW nas linhas de 488 nm e 541 nm. Os resultados das medidas de CDTE, CDTEFI e de Absorção Óptica analisados em conjunto, permitiram comprovar a presença de defeitos formados por íons de Fe^{3+} e Fe^{4+} na estrutura da Ametista, bem como sugerir que estes defeitos, além de participarem da estrutura como formadores dos centros de cor, são elementos contribuintes na formação das bandas de CDTE, fazendo, portanto, com que estas bandas sejam afetadas pela incidência de luz monocromática do laser de Ar^+ nas amostras (CDTEFI). Nestas medidas, foi possível se verificar uma redução de até 71,1% na área sob a curva de corrente em relação a uma medida de CDTE convencional. Estudos preliminares foram realizados no Quartzo Rosa, mostrando o surgimento de banda de CDTE.

Palavras-Chave: Ametista, Quartzo, Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada, Propriedades Elétricas Fotoinduzidas.

RUSSO, F. T. **Investigation of optical, electrical and structural properties in Amethyst**, 2011, 113 l. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials) - UNESP, FC, Bauru, 2011.

ABSTRACT

Electrical, optical and structural properties of SiO₂ in the amethyst form have been investigated, using techniques such as X-ray diffraction, optical absorption and thermally stimulated depolarization current (TSDC) in the conventional procedure as well as in the photo-induced case (PITSDC). Main objective in this work, TSDC techniques aim to analyze the relationship of observed relaxation phenomena, through the obtained current bands in the material depolarization, with quartz impurities, because even the most perfect quartz crystals present traces of iron lithium, sodium, potassium, aluminum, manganese and titanium. In addition to TSDC measurements, X-ray diffraction and optical absorption techniques have been used to verify the structure and the material absorption bands, respectively. X-ray diffractograms show that samples exhibits good purity, since the peaks correspond to published data for pure quartz. Optical absorption data allow identifying the characteristic bands of amethyst as well as to relate them with TSDC and PITSDC measurements, which means that there is a relationship between an absorption band at some fixed wavelength and light irradiation with wavelengths close to these bands. PITSDC was carried out using an Ar⁺ laser with varying power of about 250 mW, 500 mW and 610mW tuned at lines 488 nm and 541 nm. TSDC and PITSDC results, along with optical absorption data, when analyzed in conjunction, allow the verification of defects formed by Fe³⁺ and Fe⁴⁺ ions in the amethyst structure, as well as the suggestion that these defects, besides the participation in the amethyst structure as color centers, also play a role in the formation of TSDC bands, contributing for the effect of monochromatic light irradiation of an Ar⁺ laser on these bands (PITSDC). In this measurement, a reduction of up to 71.1% compared to conventional procedure, in the area under the current curve, was observed. Preliminary studies have also been carried out on Rose Quartz samples, revealing also the existence of a TSDC band.

Keywords: Amethyst, Quartz, Thermally Stimulated Depolarization Current, Photo-induced Electrical Properties.

SUMÁRIO

| | |
|--|------------|
| 1. INTRODUÇÃO | 16 |
| 2. MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA | 19 |
| 3. MATERIAL | 23 |
| 3.1. Quartzo (SiO ₂) na variedade Ametista | 30 |
| 4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO..... | 32 |
| 4.1. Difração de Raios X | 32 |
| 4.1.1. Fundamentos Teóricos | 32 |
| 4.1.2. Procedimento Experimental para Difração de Raios X | 36 |
| 4.2. Absorção Óptica | 37 |
| 4.2.1. Fundamentos Teóricos | 38 |
| 4.2.2. Procedimento Experimental para Absorção Óptica..... | 42 |
| 4.3. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)..... | 42 |
| 4.3.1. Fundamentos Teóricos | 43 |
| 4.3.2. Procedimento Experimental para CDTE | 48 |
| 4.3.3. Sistema de medidas de CDTE..... | 50 |
| 4.4. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada Fotoinduzida (CDTEFI)..... | 51 |
| 4.4.1. Procedimento Experimental para CDTEFI..... | 55 |
| 4.4.2. Sistema de medidas de CDTEFI | 56 |
| 4.5. Preparação das amostras | 59 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 62 |
| 5.1. Caracterização estrutural | 62 |
| 5.2. Absorção óptica | 63 |
| 5.3. Formação da banda de CDTE..... | 70 |
| 5.4. Influência da Luz na medida de CDTE | 76 |
| 6. OUTROS RESULTADOS | 96 |
| 6.1. Medida de FTIR em Ametista e Quartzo Rosa..... | 96 |
| 6.2. Medida de Análise Térmica Diferencial (DTA) em Ametista | 97 |
| 6.3. Quartzo Rosa | 99 |
| 7. CONCLUSÕES | 104 |
| 8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS | 108 |
| 9. REFERÊNCIAS | 109 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Tetraedro [SiO ₄]..... | 24 |
| Figura 2 - (a) Bi pirâmide hexagonal, (b) romboedro predominante, (c) bi pirâmide hexagonal duplamente terminada, (d) Quartzo direito, (e) Quartzo esquerdo (f) eixos de simetria..... | 26 |
| Figura 3 - Esquema bidimensional da estrutura cristalina do Quartzo..... | 28 |
| Figura 4 - Estrutura do Quartzo..... | 28 |
| Figura 5 - Cella unitária de Quartzo. | 29 |
| Figura 6 - Estrutura cristalina do Quartzo | 29 |
| Figura 7 - Sítios intersticiais no Quartzo | 31 |
| Figura 8 - (a) Interferência destrutiva e (b) interferência construtiva. | 35 |
| Figura 9 - Fenômenos que ocorrem na interação da luz com o material..... | 40 |
| Figura 10 - Esquema de um espectrofotômetro UV-VIS de duplo feixe. | 41 |
| Figura 11 - Representação esquemática do experimento de CDTE | 50 |
| Figura 12 - Equipamentos utilizados para as medidas de CDTE. (A) Criostato, (B) Fonte de Tensão, (C) Controlador de temperatura, (D) Eletrômetro, (E) Bomba de vácuo..... | 51 |
| Figura 13 - Esquema de medidas de CDTEFI em que a incidência de luz ocorre quando o sistema de dipolos está previamente polarizado e congelado..... | 53 |
| Figura 14 - Esquema de medidas de CDTEFI em que a incidência de luz ocorre quando o sistema de dipolos está previamente polarizado e congelado..... | 54 |
| Figura 15 - Equipamentos de medidas de CDTEFI. | 57 |
| Figura 16 - Equipamentos de medidas de CDTEFI com laser de 541nm. | 58 |
| Figura 17 - Equipamentos de medidas de CDTEFI com laser de 448nm. | 58 |
| Figura 18 - Amostra natural de Ametista proveniente do estado do Rio Grande do Sul..... | 59 |
| Figura 19 - Amostras de Ametista em forma de plaquetas..... | 60 |
| Figura 20 - Difratoograma de raios X para uma amostra de Ametista antes e após tratamento térmico..... | 62 |
| Figura 21 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de pó e da cubeta de Quartzo utilizada para a medida. | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de pó e plaquetas..... | 65 |
| Figura 23 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de pó e plaquetas, destacando a banda em torno de 220nm..... | 66 |
| Figura 24 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de plaquetas, destacando a banda em torno de 355nm..... | 66 |
| Figura 25 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de plaquetas, destacando a banda em torno de 550nm..... | 67 |
| Figura 26 - Medida de CDTE que indica o início da corrente, mas sem definição da banda..... | 72 |
| Figura 27 - Medida de CDTE polarizando a amostra de formas diferentes | 75 |
| Figura 28 - Formação das bandas de CDTE e dependência com a tensão de polarização. Detalhe: Pico de CDTE em função de V_p , mostrando a linearidade da variação..... | 76 |
| Figura 29 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI..... | 79 |
| Figura 30 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com variação de potência do laser de incidência na linha de 488 nm. | 80 |
| Figura 31 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com variação de potência do laser de incidência na linha de 541 nm. | 83 |
| Figura 32 - Variação da área sob a curva de CDTE em função da potência do feixe de laser incidente em dois comprimentos de onda distintos. | 85 |
| Figura 33 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com variação de comprimento de onda do laser de incidência com potência de 250 mW..... | 86 |
| Figura 34 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com variação de comprimento de onda do laser de incidência com potência de 500 mW..... | 88 |
| Figura 35 - Variação da área sob a curva de CDTE em função do comprimento de onda do feixe de laser incidente em duas potências distintas..... | 89 |
| Figura 36 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com e sem campo elétrico..... | 90 |
| Figura 37 - Estrutura cristalina da Ametista e suas impurezas..... | 92 |
| Figura 38 - Estrutura cristalina da Ametista sob a influência de campo elétrico..... | 93 |
| Figura 39 - Estrutura cristalina da Ametista sob a influência de laser. | 94 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 40 - | Estrutura cristalina da Ametista após irradiação do laser. | 95 |
| Figura 41 - | Medida de FTIR da Ametista e Quartzo Rosa. | 97 |
| Figura 42 - | Curva de DTA, onde: a = variação da capacidade calorífica, b = reação exotérmica, c = reação endotérmica | 98 |
| Figura 43 - | Medida de DTA da Ametista. | 99 |
| Figura 44 - | Medida de CDTE convencional para amostra de Quartzo Rosa e absorção óptica (no detalhe)..... | 102 |
| Figura 45 - | Medida de CDTE convencional para outra amostra de Quartzo Rosa, $T_p=200K$ | 103 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 1 - | Características das amostras quanto à procedência e dimensões. | 61 |
| Tabela 2 - | Valores dos picos de CDTE em função do tempo de incidência do laser..... | 78 |
| Tabela 3 - | Valores dos picos de CDTE, mostrando variação da área sob a curva e largura da banda com laser de incidência de 488 nm. | 82 |
| Tabela 4 - | Valores dos picos de CDTE, mostrando variação da área sob a curva e largura da banda com laser de incidência de 541 nm. | 84 |
| Tabela 5 - | Valores dos picos de CDTE, mostrando variação da área sob a curva e largura da banda com laser de potência de 250 mW. | 87 |
| Tabela 6 - | Valores dos picos de CDTE, mostrando variação da área sob a curva e largura da banda com laser de potência de 500 mW. | 88 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

θ : Ângulo de Bragg

λ : Comprimento de onda da radiação eletromagnética

φ : Fator geométrico dependente da rede

α : Coeficiente de absorção óptica

ϕ : Ângulo entre a direção do dipolo e a direção do campo elétrico

ν : Frequência da onda eletromagnética

Å: Angström

A: Absorção Óptica

a_0 : Parâmetro de rede no eixo “a” da cela unitária

A_i : Área do eletrodo

b: Taxa de aquecimento

c_0 : Parâmetro de rede no eixo “c” da cela unitária

CDTE: Corrente de despolarização termicamente estimulada

CDTEFI: Corrente de despolarização termicamente estimulada fotoinduzida

cm: Centímetro

cos: Cosseno

D.O: Densidade Óptica

DRX: Difração de raios X

d_{hkl} : Distância interplanar do cristal

DTA: Differential thermal analysis

e: Espessura da amostra

E: Campo elétrico

E_a : Energia de ativação

E_p : Campo elétrico de polarização

eV: Eletronvolt

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

FTIR: Fourier transform infrared

h : Constante de Planck

h, k e l : Índices de Miller

$h\nu$: Energia do laser incidente

Hz: Hertz

I_0 : Intensidade da Luz incidente

I_a : Intensidade da luz absorvida

I_t : Intensidade da luz transmitida

I_r : Intensidade da luz refletida

$i(T)$: Corrente de despolarização

ICDD: International Centre for Diffraction Data

IR: Infrared

$j(T)$: Densidade de corrente

K: Kelvin

K_B : Constante de Boltzmann

KV: Kilovolt

Mhz: Megahertz

MSC: Mobile Switching Center

mA: Miliampère

mg: Miligrama

min: Minuto

mm: Milímetro

mW: Miliwatt

μ V: Microvolt

N: Quantidade de dipolos por cm^3

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

nm: Nanômetro

P: Polarização total do sistema

p: Momento de dipolo

PDH: Plesiochronous Digital Hierarchy

PDF: Powder diffraction data

pA: Picoampère

Q: Carga total liberada na despolarização

RPE: Ressonância paramagnética eletrônica

SDH: Synchronous Digital Hierarchy

τ : Tempo de relaxação

tdc: Tempo de descarga capacitiva

TNL: Temperatura de nitrogênio líquido

t_p : Tempo de polarização

T_p : Temperatura de polarização

τ_0 : Fator pré-exponencial para o tempo de relaxação

torr: Torricelli

TT: Tratamento térmico

U: Energia potencial

UV: Ultraviolet

u.a: Unidade arbitrária

V: Volt

V_p : Tensão de polarização

VIS: Visible

1. INTRODUÇÃO

O Quartzo é uma das principais fontes de insumos básicos para as indústrias de alta tecnologia nas áreas de microeletrônica, vidros, fibras ópticas e dispositivos piezelétricos para controle de frequência, este último sendo usado, por exemplo, em equipamentos de telecomunicações (BRICE, 1985; GUZZO *et al.*, 1990, 2009; JUCHEN, 1999). Devido à grande variedade e origens geológicas de diversos tipos, o Quartzo brasileiro desperta grande interesse científico. O Brasil, desde a segunda Guerra Mundial, se destaca no cenário internacional como um dos principais supridores desta matéria prima para o processamento industrial em diversos países. Os estudos de incorporação de impurezas são de grande importância porque estão diretamente relacionados aos mecanismos de crescimento e formação geológica dos cristais. O potencial brasileiro de recursos deste tipo de material sugere diferentes ambientes de formação e conseqüentemente, variações nos estados de impurezas e defeitos estruturais. As impurezas do Quartzo podem ser classificadas como inclusões sólidas, inclusões fluídas e impurezas estruturais. Os tipos, as concentrações, as formas e os mecanismos de incorporação dessas impurezas certamente estão relacionados às condições de crescimento do cristal. A utilização do Quartzo, natural ou sintético, é dependente do conteúdo de impurezas e da concentração de defeitos na estrutura do material, portanto, conhecer as características e propriedades de impurezas do Quartzo natural pode facilitar seu beneficiamento e aperfeiçoar suas aplicações (GUZZO, 1992).

A variedade de coloração violeta de Quartzo é a mais apreciada e valorizada dentre os minerais da família da sílica, sendo utilizada pelo homem desde os primórdios da civilização. Existem registros de uso deste mineral já na antiguidade, quando se

utilizava Ametista proveniente do Egito, Sudeste Asiático, Montes Urais e parte do Oeste Europeu (JUCHEN, 1999).

Apesar da importância econômica desse bem mineral, ainda há pouco conhecimento científico com relação aos depósitos naturais de Ametista (AMORIM, 2007), conseqüentemente, o material ainda tem muito a ser explorado para fins científicos.

Dentre vários produtores, o Brasil é um dos maiores fornecedores mundiais desse mineral, sendo que o destaque é o estado do Rio Grande do Sul, como maior produtor nacional, fato que torna interessante o estudo deste material. Neste estado, são conhecidas grandes jazidas de Ametista, em depósitos do tipo Geodo em Basalto, na Formação Serra geral relacionadas aos derrames basálticos da bacia do Paraná (AMORIM, 2007; CASSINI, 1998; GILG, 2009; GUZZO *et al.*, 2009; JUCHEN, 1988; DUARTE, 2008).

Este trabalho propõe uma verificação das propriedades ópticas, com a técnica de Absorção Óptica, análise da estrutura, com a técnica de Difração de Raios X e um estudo mais detalhado do comportamento dipolar dos defeitos do Quartzo na variedade cristalina Ametista, principalmente, seu comportamento sob a incidência de luz, com as técnicas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) e Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada Fotoinduzida (CDTEFI). Pretende-se, com os resultados, contribuir e disponibilizar dados adicionais sobre as características físicas do mineral estudado, visando o controle e maior conhecimento das propriedades do mesmo, seja em aplicações tecnológicas ou como gema.

A seção que se segue deste trabalho traz uma descrição de algumas características do material estudado, mais especificamente sobre suas aplicações principais, que justificam o interesse em estudar e conhecer melhor cada característica

do material. Na terceira seção é realizada uma apresentação detalhada das informações de literatura do Quartzo, dando maior destaque à Ametista e também trazendo as principais informações sobre o Quartzo Rosa. A seção 4 se refere às técnicas de caracterização utilizadas, apresenta os fundamentos teóricos das mesmas, bem como os procedimentos experimentais empregados para a execução das medidas. Traz também informações sobre a forma de preparação das amostras para cada tipo de medida, já que não é possível utilizar a amostra na mesma forma para técnicas diferentes, por exemplo, CDTE e DRX. Ainda na seção 4, são incluídas algumas ilustrações com o intuito de dar maiores detalhes sobre as técnicas principais do trabalho, a CDTE e a CDTEFI. Os resultados obtidos através de todas as técnicas utilizadas, a estrutura, as principais bandas de absorção presentes, a formação da banda de CDTE, a influência da luz no resultado das medidas são mostrados na seção 5, onde também são apresentados os primeiros resultados obtidos nas medidas com o Quartzo Rosa.

2. MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Quartzo tem muitas e variadas aplicações. Suas formas coloridas são largamente utilizadas como gemas ou material ornamental, como por exemplo, a Ametista e Quartzo Rosa. Devido a sua propriedade piezométrica, o Quartzo tem usos específicos, por exemplo, placas de Quartzo orientadas são utilizadas em telecomunicações como osciladores em relógios internos de sincronismo em centrais de comutação (MSC), oscilando em uma determinada frequência e como osciladores de rádios de transmissão microondas PDH e SDH, permitindo a transmissão de voz e dados em bandas de frequências específicas e ajustáveis eletronicamente. Os cristais possuidores dessa propriedade podem ser previstos através de estudos cristalográficos. A piezeletricidade ocorre em cristais que não possuem um centro de simetria.

O efeito piezométrico surge quando a compressão sobre um material dielétrico deforma o entrelaçamento cristalino, causando uma separação dos centros de gravidade de espécies opostamente carregadas, o que provoca um momento dipolar em cada molécula. Quando cristais de Quartzo são comprimidos em direções particulares, um potencial elétrico é produzido entre as superfícies deformadas, sendo proporcional à pressão aplicada. O oposto também ocorre, ou seja, a aplicação de uma voltagem sobre um cristal de Quartzo provoca distorções físicas no mesmo. O Quartzo quando submetido a uma breve carga elétrica, vibra mecanicamente por um curto período, até o equilíbrio físico ser restabelecido. O Quartzo α é bastante utilizado como detector piezométrico devido a suas características particularmente desejáveis, insolubilidade em água e resistência a altas temperaturas (até 579 °C). A frequência ressonante do Quartzo depende das dimensões físicas da lâmina cristalina e da espessura dos eletrodos metálicos depositados sobre a mesma. Os cristais de Quartzo mais frequentemente

usados em trabalhos analíticos como osciladores em circuitos eletrônicos são os de 9MHz (ANDRADE *et al.*, 1991). As dimensões das lâminas de Quartzo variam entre 10 mm a 16 mm e apresentam formatos de disco, quadrado e até retangular, com aproximadamente 0,15 mm de espessura. As películas metálicas circulares (eletrodos), que são depositadas em ambas as faces dos cristais, apresentando espessura de 3.000 Å até 10.000 Å e diâmetros de 3 mm até 8 mm, são feitas de ouro, prata, alumínio ou níquel (ANDRADE *et al.*, 1991).

Esta propriedade também o torna útil em medições de pressões instantâneas elevadas, como as resultantes de explosões atômicas. Usa-se Quartzo em aparelhos ópticos e científicos. As lentes de Quartzo são utilizadas em equipamentos ópticos devido a sua transparência às porções do espectro, tanto infravermelho, como ultravioleta (AMORIM, 2007; DANA, 1969; GUZZO *et al.*, 2009). A atividade óptica do Quartzo é utilizada na fabricação de instrumentos para produzir luz monocromática de comprimentos de ondas diferentes (DANA, 1969; ORIEUX, 1968).

O Quartzo é também um material muito importante em outras aplicações industriais. A primeira delas consiste no emprego de areias e quartzitos como agregados para a construção civil. Em segundo lugar, o Quartzo é usado, em graus de pureza variados, na produção de tintas, esmaltes, porcelanas, louças sanitárias, vidros convencionais e sílica vítrea para a produção de prismas, filtros, lentes e fibras ópticas. O Quartzo é o material mais utilizado para a produção de dispositivos piezelétricos para medidas de grandezas físicas por meio do monitoramento da frequência de ressonância no domínio dos ultra-sons (BRICE, 1985). Esta hegemonia deve-se às notáveis propriedades físicas e à disponibilidade de cristais naturais com alto grau de perfeição cristalina. Cabe ressaltar que as ocorrências de Quartzo natural existente no Brasil ocupam papel de destaque no suprimento deste insumo para diversos segmentos da

indústria mundial. Após o silício, o Quartzo é o material mais empregado na indústria eletrônica (GUZZO, 2008).

Os recursos de Quartzo natural são aplicados em diversos segmentos, desde aplicações convencionais, onde, quando muito, o mineral é utilizado diretamente após algum processamento primário, como britagem, moagem, lavagem ou classificação, até as aplicações que requerem um grande aporte de conhecimento tecnológico para processá-lo. As aplicações do segundo caso são ainda pouco difundidas nos setores de extração mineral no Brasil, no entanto o impacto tecnológico e econômico é muito superior (COSTA *et al.*, 2006).

Em decorrência do amplo espectro de aplicações dos recursos naturais do Quartzo, existe um grande número de especificações físicas e químicas para seu aproveitamento. Em geral, pureza, distribuição granulométrica e morfologia da partícula, além da existência de inclusões sólidas, são parâmetros de grande relevância. Por exemplo, o aumento da pureza e a redução do tamanho de partícula são parâmetros determinantes para a produção de sílica vítrea e vidros convencionais. Geminações são cruciais à indústria de Quartzo, sendo neste item, importante se atentar às especificações das lascas e blocos de Quartzo para a indústria de cristais cultivados, como também, nas características necessárias das lascas para a produção de silício, destinado à fabricação de fibras ópticas e semicondutores. Nestes dois setores, os recursos de Quartzo natural são aplicados para finalidades relevantes atualmente, porém, são setores que possuem protocolos técnicos de especificações que ainda podem ser melhorados (GUZZO, 2008; JUCHEN, 1988).

Estudos com Quartzo, especificamente Ametista têm sido realizados em trabalhos anteriores de nosso grupo, por exemplo, CDTE em amostras que receberam tratamentos térmicos variados e os resultados comprovam a influência dos mesmos

sobre os mecanismos de coloração e formação de centros de cor deste mineral (TRINDADE *et al.*, 2006; VISMARA *et al.*, 2008). Além da confirmação da influência dos tratamentos térmicos, foi verificada também neste trabalho, a influência da incidência de radiação luminosa sobre as características dipolares do material, através de medidas de CDTE e CDTEFI, com o propósito de estabelecer relações entre elas que possibilitem contribuir com os estudos do comportamento destes minerais.

Ainda que estudos sobre os princípios físicos e influência de defeitos em Ametista venham sendo realizados em trabalhos isolados, não existe um conhecimento científico abrangente sobre isso. Desta forma, o trabalho aqui proposto é uma contribuição nesse sentido, onde as técnicas de CDTE e principalmente CDTEFI foram empregadas visando aprofundar os conhecimentos sobre a origem e estrutura local de defeitos dipolares neste material. Com isso, espera-se contribuir para a possível aplicação tecnológica de Ametista.

3. MATERIAL

O material estudado é o Quartzo, variedade cristalina de granulação grossa. Oxigênio e silício, nessa ordem, são considerados os elementos mais abundantes da litosfera. É consenso de que a ligação Si-O seja aproximadamente 50% iônica e consideravelmente mais forte do que outras ligações do oxigênio com qualquer outro elemento químico (PUTNIS, 1995). Uma consequência imediata disso é que os silicatos constituem os minerais mais abundantes da maioria das rochas, dentre esses minerais, destaca-se o Quartzo e suas variedades macro e microcristalinas como um dos principais constituintes da crosta terrestre (PUTNIS, 1995). A denominação Quartzo aplica-se aos minerais de composição química SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, idêntica ou semelhante. Quartzo, também chamado de sílica, tem em sua estrutura átomos de silício em coordenação 4 com o oxigênio, constituindo um tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$, onde cada um dos quatro vértices é ocupado por um átomo de oxigênio, enquanto que o centro é ocupado por um átomo de silício. Este arranjo tetraédrico pode ser ligeiramente distorcido, dependendo da fase do Quartzo, α ou β . No Quartzo, os tetraedros de sílica se ligam entre si pelos vértices, formando uma rede tridimensional de sílica, com proporção final de um silício para cada dois átomos de oxigênio (GUZZO, 1992). A estrutura cristalina do Quartzo é hexagonal com a cela unitária apresentando as seguintes dimensões: $a_0 = 4,913 \text{ \AA}$ e $c_0 = 5,405 \text{ \AA}$ (GUZZO, 2008; SILVA, 2006). A Figura 1 representa como são os tetraedros de SiO_4 .

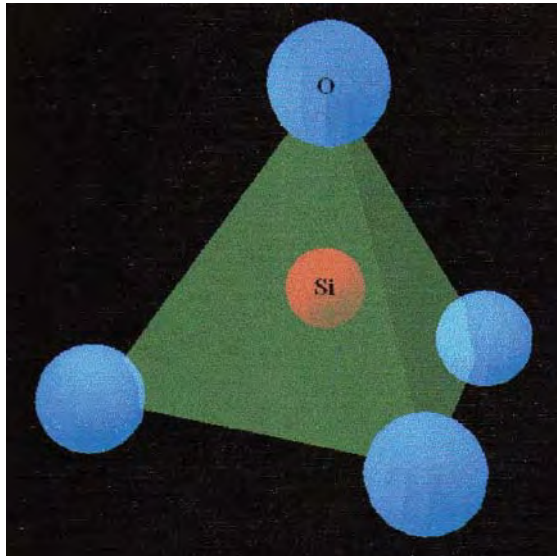


Figura 1 - Tetraedro $[\text{SiO}_4]$. (Figura adaptada de SILVA, 2006, p. 19).

Quando quimicamente puro, o Quartzo é transparente em uma ampla faixa do espectro eletromagnético desde o ultravioleta próximo (λ em torno de 300 nm) até λ aproximadamente 2000 nm, na região do infravermelho próximo (GUZZO, 2008). O Quartzo é um material de dureza 7 (escala de Mohs) e alta estabilidade, apresenta simetria não cúbica, possui longos canais estruturais ao longo do eixo c e ligações químicas mistas, ou seja, uma mistura de iônicas e covalentes (CORTEZÃO, 2001).

A cristalografia do Quartzo α é hexagonal-R, de simetria trigonal, e do Quartzo β é hexagonal-trapezoédrica. Em geral, o Quartzo forma cristais prismáticos, com as faces do prisma estriadas horizontalmente, sendo terminados, normalmente, por uma combinação de romboedros positivo e negativo que, muitas vezes, são desenvolvidos de maneira tão igual a ponto de darem impressão de uma bi pirâmide hexagonal (Figura 2a). Em alguns cristais, um dos romboedros predomina ou ocorre sozinho (Figura 2b). Em outros, as faces do prisma podem estar ausentes e a combinação dos romboedros tem aparência de uma bi pirâmide hexagonal duplamente terminada (Figura 2c). Alguns

cristais são mal formados, mas o reconhecimento das faces do prisma por suas estriações horizontais ajuda na orientação do cristal. As faces trigonais x são observadas ocasionalmente e revelam a simetria verdadeira, normalmente, estas faces são pequenas e truncadas entre uma face do prisma e a de um romboedro adjacente, elas ocorrem na parte superior direita das faces do prisma no Quartzo direito (Figura 2d) e na superior esquerda no Quartzo esquerdo (Figura 2e). O Quartzo tem hábito prismático piramidal, pertence ao sistema trigonal e sua classe de simetria cristalina é a 32. A ausência de planos e centro de simetria faz com que os cristais desta classe sejam enantiomorfos, isto é, suas imagens especulares não se sobrepõem. Por esse motivo, encontram-se cristais ditos *direito* e *esquerdo*. O Quartzo dito direito é justamente aquele que desvia a luz no sentido horário se a mesma incidir paralelamente ao eixo helicoidal “c” (Figura 2f), no caso do Quartzo esquerdo, a luz é desviada no sentido oposto (Guzzo, 2008). Os trapezoédros trigonais direito e esquerdo são formas enantiomorfas e refletem a estrutura interna. O arranjo dos tetraedros SiO_4 sob forma de hélice orientada determina a natureza do Quartzo. Muitas vezes, os cristais estão alongados, apresentando-se sob formas afiliadas e pontiagudas, em consequência de uma combinação oscilante entre as faces dos diferentes romboedros e as do prisma (DANA, 1969).

O Quartzo, quando aquecido a $573\text{ }^\circ\text{C}$, sofre uma transformação de fase reversível, da forma Quartzo α (baixa temperatura) para Quartzo β (alta temperatura), acompanhada de um deslocamento dos tetraedros da estrutura cristalina (PUTNIS, 1995). Esta transição de fase $\alpha - \beta$ a $573\text{ }^\circ\text{C}$ limita sua utilização como filtros e sensores que operam em temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, por exemplo, em motores e turbinas (GUZZO *et al.*, 2009). Com esta transformação, não há mudança na estrutura cristalina do material, mas sim uma ligeira distorção na rede, o que já é suficiente para provocar

alteração em algumas propriedades. Esta distorção envolve uma rotação do tetraedro ao redor do eixo “c” de simetria. (PUTNIS, 1995).

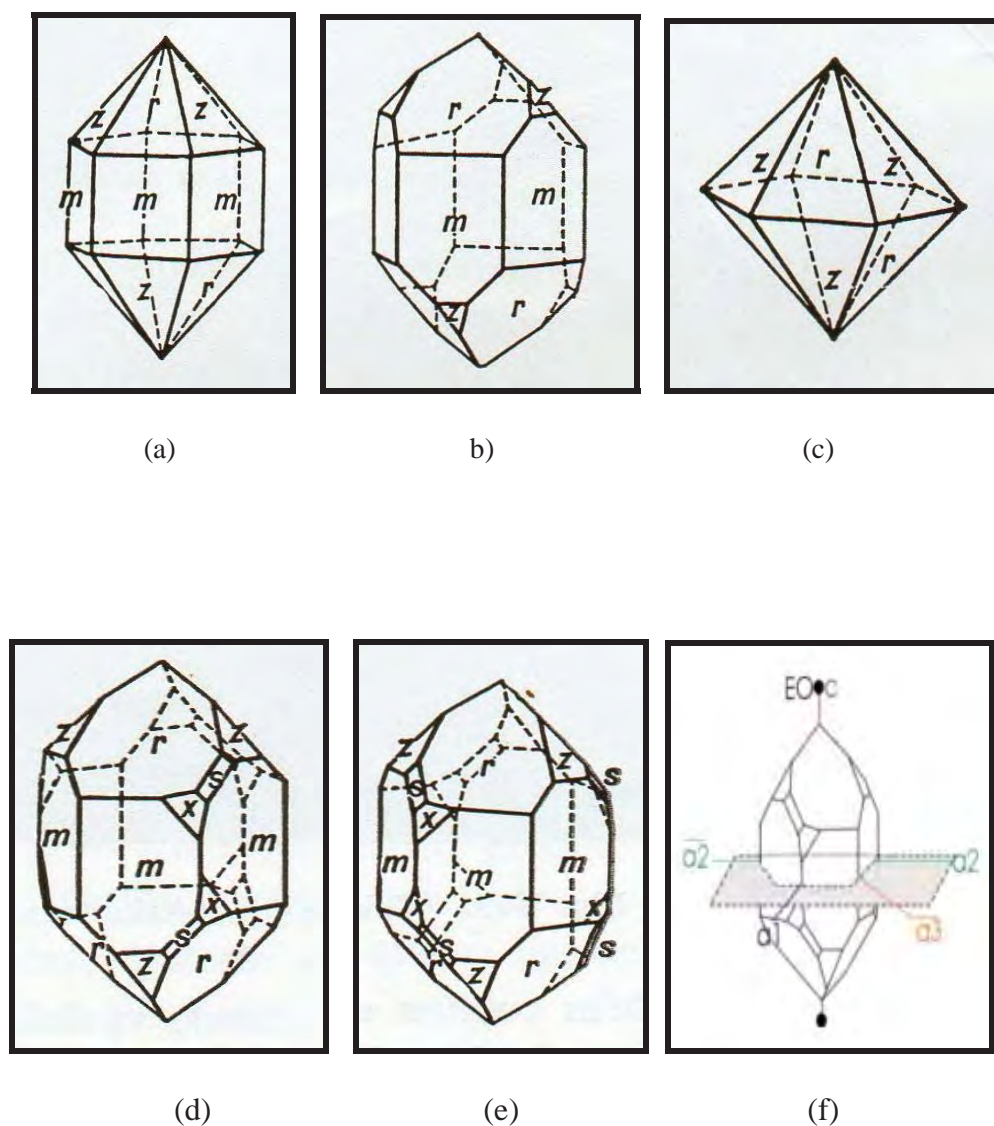


Figura 2 - (a) Bi pirâmide hexagonal, (b) romboedro predominante, (c) bi pirâmide hexagonal duplamente terminada, (d) Quartzo direito, (e) Quartzo esquerdo (f) eixos de simetria. (Figura adaptada de DANA, p. 527).

O peso molecular do Quartzo ($60,08 \text{ g mol}^{-1}$) é composto por 46,7% de silício e 53,3% de oxigênio. Entre todos os minerais, o Quartzo é um composto químico de pureza quase completa e possui propriedades físicas constantes. Entretanto, análises de absorção óptica (UV-VIS e IR), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e análises químicas revelam que mesmo seus cristais mais perfeitos têm traços de lítio, sódio, potássio, alumínio, ferro, manganês e titânio (HALLIBURTON, 1989; HUTTON, 1964; NUTTAL, 1980; WEIL, 1994; VIEIRA, 2005) e que estas impurezas causam variações nas propriedades físicas do Quartzo. Tem dureza 7 (escala Mohs), densidade de $2,65 \text{ g/cm}^3$ e brilho vítreo, em algumas variedades parece gorduroso. Habitualmente incolor ou branco, mas frequentemente, colorido devido a diversas impurezas, sendo a cor, o que dá origem a diferentes variedades (GUZZO, 1992).

Este mineral ocorre como um constituinte importante das rochas ígneas que possuem um excesso de sílica, tais como o granito, o riólito e o pegmatito. É extremamente resistente tanto ao ataque químico, como físico e, assim, a desintegração das rochas ígneas que o contem produz grãos de Quartzo que podem acumular e formar a rocha sedimentar, arenito. Ocorre também em rochas metamórficas e a partir de deposição de alguma solução, sendo o mais comum mineral de veio e de ganga. Ocorre em grandes quantidades, como areia, nos leitos dos rios, sobre praias e como constituinte dos solos (DANA, 1969). As Figuras 3, 4, 5 e 6 mostram a estrutura cristalina do Quartzo.

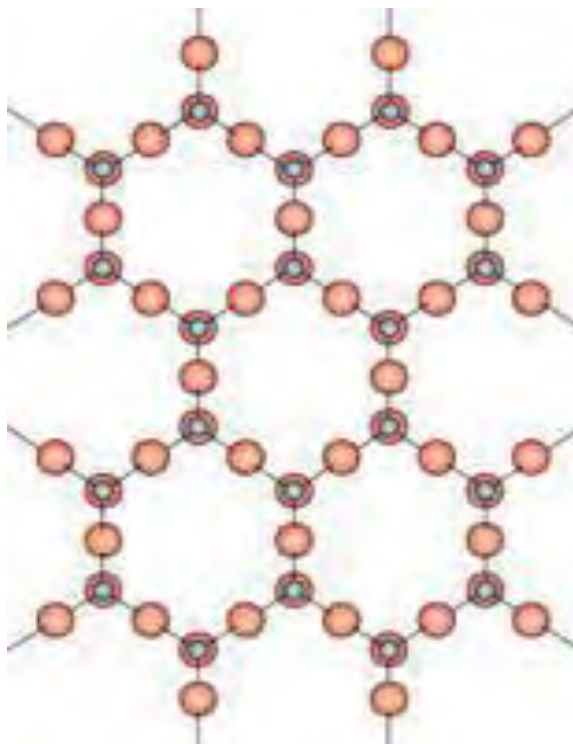


Figura 3 - Esquema bidimensional da estrutura cristalina do Quartzo. (Figura adaptada de CALLISTER, 2002, p. 39).

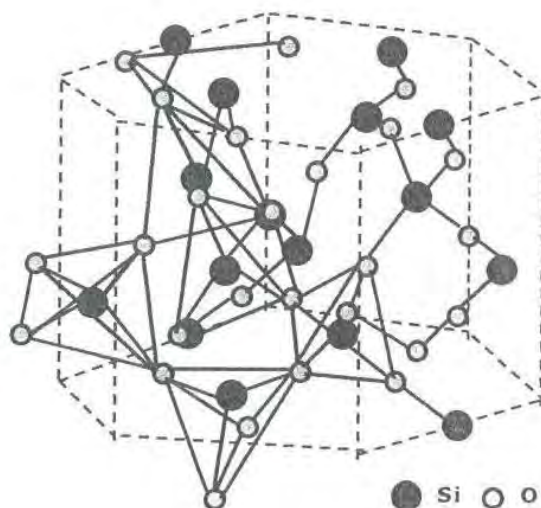


Figura 4 - Estrutura do Quartzo. (Figura adaptada de CORTEZÃO, 2001, p. 24).

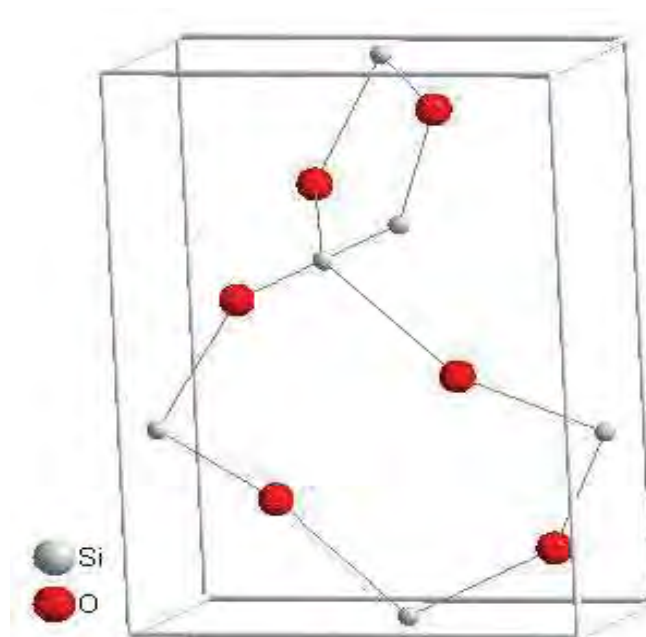


Figura 5 - Cella unitária de Quartzo. (Figura adaptada de BRUNELLI *et al.*, 2004).

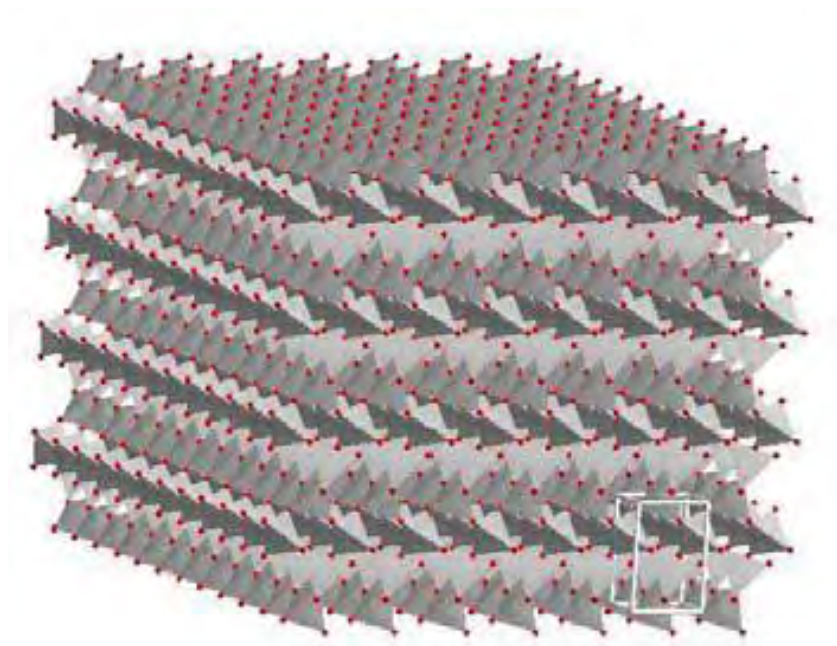


Figura 6 - Estrutura cristalina do Quartzo. (Figura adaptada de BRUNELLI *et al.*, 2004).

3.1. Quartzo (SiO₂) na variedade Ametista

Trata-se da variedade de Quartzo de cor violeta ou púrpura, onde a presença de impurezas de ferro é o que determina a cor. A Ametista é a pedra mais apreciada do grupo do Quartzo. Os cristais sempre crescem sobre uma base. As pirâmides prismáticas se desenvolvem pouco, por isso predominam as pontas dos cristais. Nestas pontas é onde a cor é mais intensa. Estas partes são destacadas da base. Pode-se conseguir variedades amarelo-claras, vermelho-acastanhadas, verdes ou incolores através de calcinação em temperaturas entre 470 °C e 750 °C. Existem Ametistas que empalidecem a luz do dia. A cor original pode ser recuperada por meio de radiações de Raios X. Elas são encontradas em geodos, gretas ou jazidas aluvionares. As jazidas mais importantes encontram-se no Brasil (CORTEZÃO, 2001; DANA, 1969; TRINDADE *et al.*; 2006; PUTNIS, 1995).

A Ametista é o Quartzo alfa transparente, com a presença de Fe como impureza, na proporção de algumas dezenas de ppm até 350 ppm em peso, e que apresenta a cor violeta. Embora a cor violeta esteja indubitavelmente associada à presença de íons Fe³⁺ substituindo Si⁴⁺, tal substituição não assegura as tonalidades de violeta, uma vez que tratamentos térmicos acima de 400 °C descolorem a Ametista, resultando no Quartzo incolor, ou no Quartzo-citrino. Em alguns experimentos, foi observado o fotodecaimento da Ametista, fator que contribui para incentivar o seu tratamento para a produção de citrino, uma gema de ocorrência menos comum na natureza (ARAÚJO *et al.*, 2001).

Os defeitos no Quartzo que, conforme literatura, são responsáveis pela cor da Ametista, são os centros de ferro. O ferro pode ocupar, tanto um sítio substitucional de silício na configuração tetraédrica de SiO₄, quanto sítios intersticiais (ARAÚJO, 2001;

CORTEZÃO, 2001; 2006; JUCHEN, 1999; PUTNIS, 1995). A Figura 7 mostra um exemplo de sítios intersticiais no Quartzo.

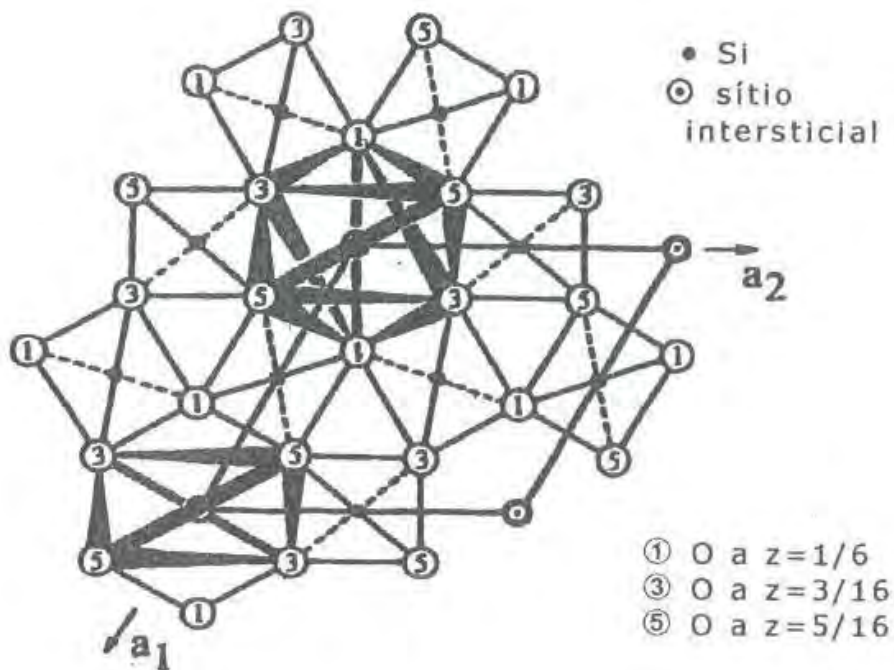


Figura 7 - Sítios intersticiais no Quartzo (Figura adaptada de CORTEZÃO, 2001, p. 34).

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1. Difração de Raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas que possuem elevadas energias, sendo que a faixa de comprimentos de ondas mais utilizada em equipamentos de caracterização é de 0,5 Å a 2,5 Å (CULLITY, 2001; RODRIGUES, 2005), que é da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Porém, é importante ressaltar que a faixa total abrange mais do que isto, ou seja, varia de 3×10^{16} Hz e 3×10^{23} Hz, que corresponde a faixa de comprimentos de ondas 10^{-5} Å a 100 Å (RODRIGUES, 2005). A técnica de difração de raios X (DRX) fornece informações importantes sobre estrutura cristalina de sólidos. A difração de raios X é um fenômeno de espalhamento, pois quando os raios X incidem no material, são desviados em todas as direções pela estrutura cristalina. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferências destrutivas, resultando em mínimos de intensidade. Em outras, elas sofrem interferências construtivas, resultando em máximos de intensidade.

4.1.1. Fundamentos Teóricos

Desde a sua descoberta em 1912, por Von Laue, a difração de raios X tem sido uma importante fonte de informação para a ciência e para a indústria (SKOOG, 2002, ASKELAND, 2008). Por exemplo, a maior parte do que é conhecido sobre espaçamento e arranjo dos átomos em materiais cristalinos foi determinada diretamente por estudos

de difração. Além disso, esses estudos levaram ao entendimento das propriedades físicas dos metais, dos materiais poliméricos e de outros sólidos. A difração de raios X é atualmente o método de maior importância na elucidação de estruturas de produtos naturais de estrutura complexa, tais como os esteróides, as vitaminas e os antibióticos (SKOOG, 2002).

A difração de raios X também fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método de difração de raios X usando amostra policristalina, ou método de pó, é único, porque somente este método analítico é capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em uma amostra sólida. Por exemplo, o método de pó pode determinar a porcentagem de KBr e NaCl em uma mistura sólida desses dois compostos. Outros métodos analíticos revelam somente a porcentagem de K^+ , Na^+ , Br^- e Cl^- na amostra (SKOOG, 2002).

Os métodos de difração de raios X de pó estão baseados no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída (SKOOG, 2002).

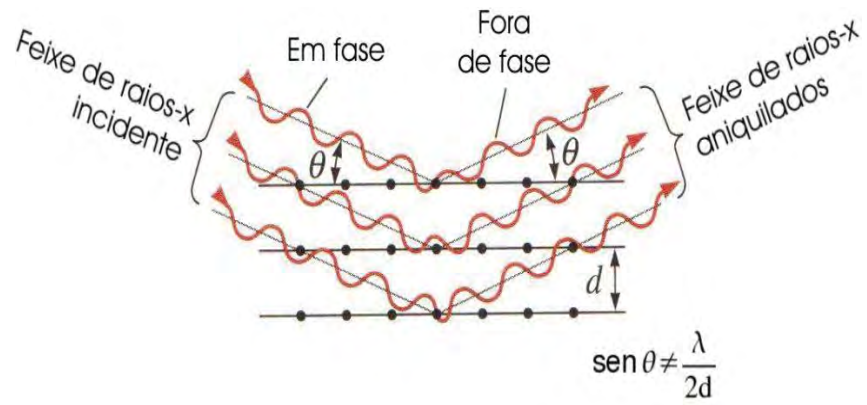
Um sólido cristalino é constituído por um arranjo de átomos dispostos numa rede periódica nas três dimensões. De forma representativa, um cristal pode ser constituído de vários planos paralelos, separados por uma distância d_{hkl} , onde os índices h , k e l são conhecidos como índices de Miller e utilizados para representar famílias de planos de um cristal. Conforme já mencionado, o fato da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X serem similar à distância interplanar possibilita o estudo estrutural dos sólidos cristalinos por meio da técnica de difração de raios X. De acordo com a lei de Bragg, dois feixes de raios X, paralelos entre si, incidindo sobre

dois planos paralelos separados de uma distância d_{hkl} , percorrendo uma distância $2d_{hkl} \sin\theta$, propiciam interferência construtiva quando a diferença do caminho percorrido for múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação λ (CULLITY, 2001).

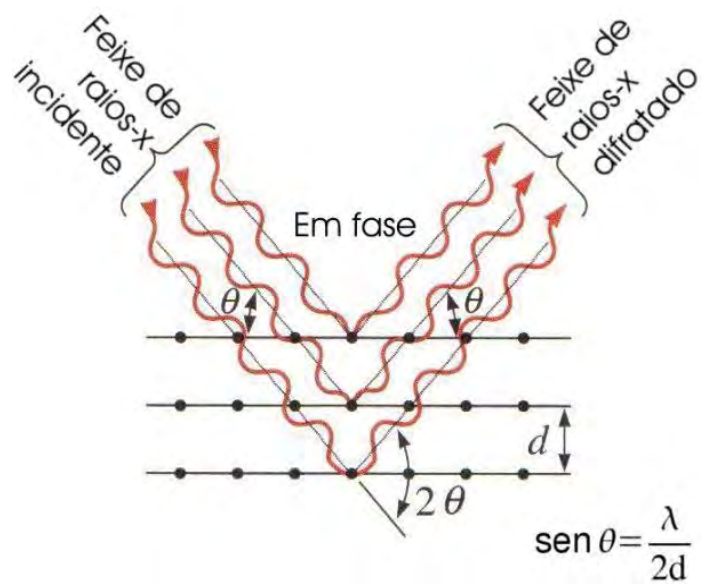
O princípio da difração de raios X é basicamente o resultado de um processo em que há um espalhamento de raios X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase e nem energia. A colisão é inelástica (BLEICHER, 2008).

A lei de Bragg para a difração por um cristal supõe que esse seja formado por planos atômicos paralelos entre si e que sejam separados por uma distância d constante. Então, para que haja um feixe intenso refletido pelo cristal é necessário que um plano cristalino reflita parcialmente e especularmente a radiação incidente e que os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtivamente (PUREUR, 2001)

As Figuras 8a e 8b trazem um diagrama simplificado da orientação do feixe de raios X incidente e difratado e que pode sofrer interferência destrutiva ou construtiva.



(a)



(b)

Figura 8 - (a) Interferência destrutiva e (b) interferência construtiva (Figura adaptada de ASKELAND, 2008, p. 76).

A lei de Bragg pode ser representada pela Equação 1.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad (1)$$

Onde:

$$n = 1, 2, 3, \dots;$$

λ é o comprimento de onda dos raios-X;

d_{hkl} é a distância interplanar do cristal;

θ é o ângulo de Bragg, que corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe incidente na amostra.

Conhecendo-se o comprimento de onda dos raios X, é possível determinar os espaçamentos interplanares e identificar os planos que causam difração. Através da largura a meia altura da intensidade máxima dos picos difratados, é possível estimar o tamanho dos cristalitos e através da comparação das intensidades relativas dos picos de difração da amostra estudada com as intensidades de uma referência padrão, é possível obter informações sobre a texturização em cada plano (hkl) (CULLITY, 2001). Durante o processamento dos materiais, investigar a orientação preferencial dos cristalitos (textura) em materiais sólidos policristalinos é muito importante, uma vez que a orientação cristalográfica preferencial determina algumas propriedades específicas dos materiais (CULLITY, 2001).

4.1.2. Procedimento Experimental para Difração de Raios X

Para a obtenção dos difratogramas, foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo D/MAX 2100PC equipado com uma fonte de radiação de CuK_α (1,5405 Å) e

um filtro de Ni para eliminação da radiação K_{β} . Os dados para as amostras de Ametista foram obtidos utilizando o método do pó.

Os parâmetros utilizados, na realização da medida de DRX, estão descritos abaixo:

- Corrente elétrica de 20 mA;
- Tensão de 40 KV;
- Intervalo da medida de 20° a 80° ;
- Método do pó;
- Taxa de varredura: $1^{\circ}/\text{min}$

4.2. Absorção Óptica

Algumas propriedades dos materiais são bastante influenciadas por imperfeições na rede cristalina, portanto, é importante ter conhecimento sobre seus papéis no comportamento dos materiais. A Absorção Óptica é uma ferramenta importante para se investigar como estas impurezas interagem entre si e com os elementos principais do material da estrutura, alterando uma ou mais propriedades da matriz. Podemos mencionar exemplos como ligas metálicas, dispositivos eletrônicos ou ainda materiais dielétricos, que podem ter aplicação como meio ativo para laser, somente quando são sintetizados com determinada impureza incorporada intencionalmente no material hospedeiro.

A absorção óptica é uma técnica espectroscópica para estudo dessas impurezas que podem afetar as propriedades físicas dos materiais, além de trazer informações básicas sobre a estrutura eletrônica do material. O processo consiste no decréscimo da intensidade de radiação eletromagnética ao atravessar um meio material. Diversos

fenômenos físicos ocorrem durante a interação da radiação com a matéria e conseqüentemente contribuem para esse decréscimo da intensidade da radiação. Alguns desses fenômenos são inerentes ao meio, mais tipicamente relacionados com transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais que o material possui. Além disso, alguns fenômenos podem ser provenientes de impurezas ou do meio hospedeiro (SIU LI, 2000; SKOOG, 2002).

A energia absorvida causa transições entre os níveis de energia eletrônicos dos átomos, centro de cor etc, ou transições da banda de valência para a banda de condução (SCALVI, 2000).

A absorção óptica possibilita o estudo de defeitos e de impurezas responsáveis pelas diferentes cores observadas em cristais. Esta técnica nos permite estudar propriedades ópticas de materiais que são influenciadas pela presença de impurezas na rede hospedeira. A técnica se refere à absorção, por uma amostra, de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na faixa do infravermelho até o ultravioleta.

4.2.1. Fundamentos Teóricos

Na região espectral do ultravioleta e do visível são observadas excitações eletrônicas, que incluem os processos em que a absorção de energia provoca alteração nos estados eletrônicos de valência e cargas são deslocadas sem envolver o deslocamento dos átomos. Como átomos e moléculas possuem níveis eletrônicos de energia, determinadas transições entre esses níveis correspondem à emissão ou absorção de radiação eletromagnética de frequência definida. O conjunto dessas transições constitui o espectro característico de emissão ou de absorção da substância, que pode ser utilizado na sua identificação (CORTEZÃO, 2001). A energia absorvida depende da

diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado, assim, quanto menor essa diferença, maior será o comprimento de onda de absorção. Como a energia absorvida é quantizada, deveria corresponder a uma única linha discreta de transição eletrônica no espectro resultante, porém, devido a sobreposições dos subníveis rotacionais e vibracionais à absorção eletrônica, observa-se uma banda de absorção no espectro (GUZZO, 1992).

As principais características de uma banda de absorção são a sua posição, que corresponde à transição eletrônica num determinado comprimento de onda e a sua intensidade, que pode estar ligada a dois fatores: a probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico, de modo a permitir a transição eletrônica e a polaridade do estado excitado (GUZZO, 1992). Supondo que os centros que dão origem à absorção não interajam entre si, a área sob a curva obtida será diretamente proporcional a concentração de centros absorvedores presentes na amostra (CORTEZÃO, 2001; TRINDADE, 2009).

Quando a luz incide num material, vários fenômenos podem ocorrer, dentre eles o fenômeno de absorção óptica. Durante o processo, parte da luz incidente (I_0) pode ser transmitida (I_t) após a passagem pelo material, parte da luz é absorvida (I_a) durante a passagem pelo material e ainda, parte pode ser refletida (I_r) na interface entre os dois meios (FLORIANO, 2009; SKOOG, 2002). A Figura 9 ilustra estes fenômenos.

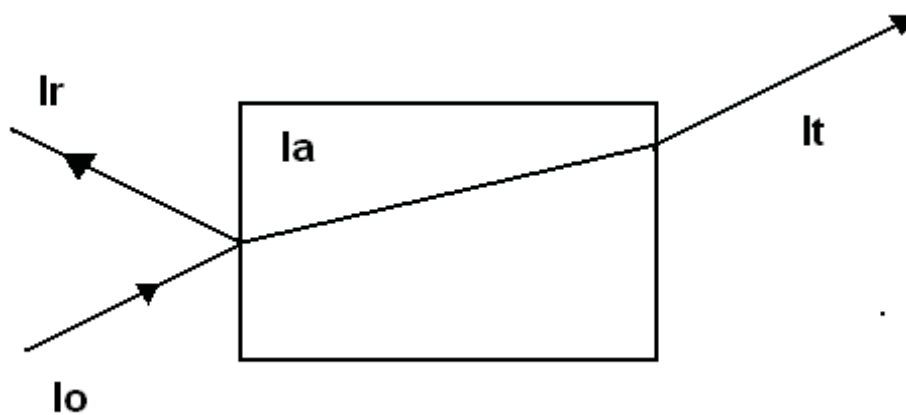


Figura 9 - Fenômenos que ocorrem na interação da luz com o material.

A absorção óptica ou absorbância A (SIU LI, 2000), também denominada de Densidade Óptica (D.O.), é definida pela relação:

$$A = D.O = \log \frac{I_0}{I_t} \quad (2),$$

Sendo:

I_0 é a intensidade da luz incidente;

I_t é a intensidade da luz emergente.

O coeficiente de absorção óptica (α) pode ser obtido através dos dados de densidade óptica e se conhecendo a espessura da amostra (e), através da Equação 3 (SIU LI, 2000; SKOOG, 2002):

$$\alpha = 2,303 \cdot \frac{D.O}{e} \quad (3),$$

Onde :

D.O é densidade óptica ou absorbância;

e é a espessura da amostra.

Na Figura 10, é apresentado um desenho esquemático do funcionamento do equipamento para as medidas de absorção óptica, que, resumidamente, consiste na passagem de um feixe de luz monocromática pelo suporte com amostra, e um feixe de mesma intensidade por um suporte sem amostra, que serve como referência. Os feixes de luz transmitida pela amostra e pela referência são detectados pelos fotodetectores. A partir da amplificação do sinal, a diferença calculada a partir dos resultados de ambas é visualizada no monitor, em forma espectral.

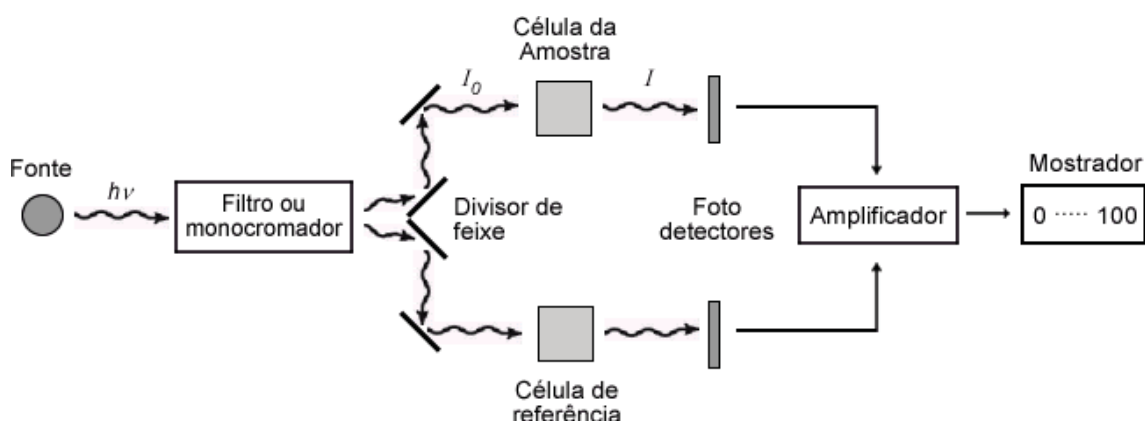


Figura 10 - Esquema de um espectrofotômetro UV-VIS de duplo feixe (SKOOG, 2002, p. 289).

4.2.2. Procedimento Experimental para Absorção Óptica

As medidas de Absorção Óptica, foram realizadas num espectrofotômetro modelo Cary 1G da Varian, com intervalo espectral de varredura de 200 a 900nm, faixa espectral do UV-VIS, que fica instalado no *Laboratório de Produção e Caracterização de Filmes Dielétricos*, coordenado pela Prof^a. Dra. Lígia de Oliveira Ruggiero, do Departamento de Física, na UNESP, campus de Bauru. Para estas medidas, foram utilizadas amostras em formas de plaquetas com espessuras variando entre 1mm e 2mm.

4.3. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)

Embora outras técnicas de caracterização tenham sido empregadas, o principal objetivo deste trabalho é a caracterização de cristais naturais de Quartzo na variedade Ametista com a utilização da técnica de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada e Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada Fotoinduzida. Assim, neste capítulo, serão abordados o histórico da técnica, princípios básicos e o procedimento experimental empregado para a realização das medidas.

Na literatura (CORTEZÃO, 2001; VISMARA, 2008), estudos com Ametista utilizando CDTE já foram reportados, desta forma, consideramos importante a utilização desta técnica juntamente com sua variação, a CDTEFI na verificação das características e comportamento do material sob influência de incidência de luz.

A técnica tem sido amplamente utilizada para o estudo de vários tipos de materiais, tais como sólidos iônicos (filmes e cristais de haletos alcalinos da família KCl, dopados com impurezas metálicas), polímeros, óxidos e até mesmo para análises em materiais semicondutores (SCALVI, 2000; SCALVI *et al.*, 2003; CARVALHAES, 2008).

4.3.1. Fundamentos Teóricos

A técnica de CDTE tem como principal característica contribuir para o estudo do comportamento de defeitos de origem dipolar e a natureza de agregação destes dipolos. A Ametista pode ser caracterizada com esta técnica, visto que cristais naturais possuem em sua estrutura uma grande quantidade de impurezas, que podem favorecer a formação de bandas de CDTE (CORTEZÃO, 2001).

Inúmeros tipos de imperfeições podem estar presentes em uma rede cristalina. A interação entre imperfeições pode dar origem à formação de dipolos elétricos, criados quando a configuração local de cargas na estrutura do cristal é alterada. Para que haja compensação de cargas, vacâncias e/ou interstícios podem surgir próximos de impurezas. Neste contexto, a técnica de CDTE faz parte de um conjunto de processos que são termicamente estimulados em que o sistema tem seu estado de equilíbrio termodinâmico alterado de alguma forma. Uma forma é através de absorção de energia, sendo que o sistema é retornado ao seu estado de equilíbrio por estímulo térmico. O processo de absorção de energia pode ser por radiação ionizante, bombardeamento iônico, aplicação de campo elétrico externo, entre outros. Após a amostra atingir temperatura de nitrogênio líquido, por exemplo, ela é aquecida de maneira controlada enquanto certa propriedade física é monitorada (CARVALHAES, 2008).

De acordo com os mecanismos de polarização e despolarização de dielétricos, um material não condutor pode originar um deslocamento de carga sob a ação de um campo elétrico aplicado (CORTEZÃO, 2001).

A técnica de CDTE se mostra uma técnica bastante sensível e precisa na determinação de parâmetros físicos, como o tempo de relaxação (τ) associado aos defeitos, a energia de ativação (E_a) com que os defeitos se reorientam dentro do

material hospedeiro e o tamanho do dipolo (p) responsável pela relaxação dipolar, em materiais sólidos, por meio de uma única medida. Um dos pré-requisitos para a utilização desta técnica é que os sólidos analisados possuam comportamento clássico e apresentem características de dipolo elétrico.

Neste sentido, ao se considerar um sistema de N dipolos/cm³, sendo cada dipolo de magnitude p , livres no espaço, submetidos a um campo elétrico E , a energia potencial U do dipolo p será:

$$U = -pE = -pE \cos \phi \quad (4),$$

Onde:

ϕ é o ângulo entre a direção do dipolo e a direção do campo elétrico.

A polarização total do sistema é:

$$P = Np(\cos \phi) \quad (5),$$

Onde:

$(\cos \phi)$ representa o valor médio dos ângulos de uma distribuição em equilíbrio térmico e pode ser determinada através da distribuição de Boltzmann.

O método das medidas de CDTE pode ser descrito como segue:

1 – A amostra é primeiramente polarizada em um campo elétrico E_p em um tempo t_p , a uma temperatura de polarização T_p . Essa temperatura deve ser tal que os dipolos ainda possam ser orientados estatisticamente com o campo elétrico aplicado no instante t_1 , e não pode ser muito alta, impedindo fortes contribuições de carga espacial, a polarização deve ser por um tempo $t_p \gg \tau(T_p)$.

2 – Na seqüência, a amostra deve ter a temperatura reduzida a $T_0 \ll T_p$, de forma que o tempo de relaxação dos dipolos é bastante longo, o que impossibilita sua reorientação a baixa temperatura. De acordo com o que se queira verificar, T_0 pode ser temperatura de nitrogênio ou hélio líquido, estágio em que podemos dizer que os dipolos estão congelados e estatisticamente alinhados com o campo aplicado.

3 – Atingida a temperatura de nitrogênio líquido (TNL), o campo é retirado e um eletrômetro é ligado à amostra. É esperado um tempo para que ocorra a descarga capacitiva inicial da amostra e ela é aquecida com taxa constante $b = dT/dt$, registrando-se a corrente como uma função da temperatura. O tempo de relaxação fica cada vez mais curto e uma corrente de despolarização $i(T)$ será detectada quando os dipolos perderem sua orientação de polarização preferencial. Durante o tempo em que este processo ocorre, a corrente primeiro aumenta exponencialmente até atingir um valor máximo e então cai rapidamente. Esta é chamada de corrente de despolarização termicamente estimulada ou termo-estimulada (CDTE).

A densidade de corrente $j(T)$ para um processo de aquecimento com taxa constante b , num experimento de CDTE é dada por:

$$j(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{1}{b \tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T'}\right) dT'\right] \quad (6),$$

Onde:

E_a é a barreira de potencial que os dipolos precisam vencer para reorientar-se em outra direção durante a relaxação, ou seja, é a energia de ativação;

k_B é a constante de Boltzmann;

τ_0 é o fator pré-exponencial para o tempo de relaxação, na expressão de Arrhenius;

b é a taxa de aquecimento.

A área delimitada pela curva de CDTE é proporcional à carga total (Q) liberada na despolarização e está relacionada ao número de dipolos por unidade de volume (CORTEZÃO, 2001; SCALVI, 2000; PAPATHANASSION, 2003; NEAGU *et al.*, 2006). A Equação 7 mostra esta relação:

$$N = \frac{k_B T_p Q}{A_1 \phi \cdot p^2 E_p} \quad (7),$$

Onde:

T_p é a temperatura de polarização;

A_1 é a área do eletrodo (cm²);

ϕ é o fator geométrico dependente da rede;

p é o momento de dipolo;

E_p é campo elétrico de polarização.

Em um processo clássico de relaxação dipolar por ativação térmica, a dependência do tempo de relaxação com a temperatura é representada pela Equação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / k_B T) \quad (8),$$

Assim, $1/\tau_0$ é a frequência vibracional do íon em torno de sua posição de equilíbrio; e $\exp(E_a / k_B T)$ é o fator estatístico de Boltzmann.

Nesse caso o íon se desloca de uma posição de equilíbrio para outra, ou seja, se desloca entre dois poços de potencial i e j , ao adquirir energia térmica suficiente para vencer a barreira de potencial.

Assim, analisando um pico de CDTE, as seguintes informações podem ser obtidas:

(1) A área delimitada pela CDTE é proporcional ao número de dipolos de uma dada espécie presente na amostra. A área sob a curva de corrente nos permite calcular a carga total da polarização (Q).

(2) O gráfico de:

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} = \ln \left[\int_{t(T)}^{\infty} i(t) dt \right] - \ln i(T) \quad (9)$$

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

Cálculos de E_a e τ_0 a partir de picos de CDTE podem ser feitos de diversos métodos. Entre eles, muitos são similares aos métodos utilizados em termoluminescência (CHEN, 1981). Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos

descrevendo a interpretação das curvas de CDTE aplicadas a vários materiais naturais e sintéticos, como por exemplo, cristais iônicos, tipo NaCl, Alexandrita (SCALVI, 2000; TRINDADE, 2009) e $MgAl_2O_4$ (CARVALHAES, 2008). Os métodos utilizados na análise de curvas complexas de CDTE podem ser tanto experimentais quanto baseados em cálculos numéricos para a decomposição da curva experimental de CDTE (CORTEZÃO, 2001; PRAKASH, 1986; VILA VASQUEZ, 1994).

4.3.2. Procedimento Experimental para CDTE

Nas medidas de CDTE, assim como nas medidas de Absorção Óptica, são utilizadas amostras em formas de plaquetas. Essa amostra tem áreas iguais nas duas faces e recebe uma cobertura de tinta de prata em ambas, que tem a finalidade de fazer os contatos elétricos (eletrodos) para que a amostra sofra a polarização e, conseqüentemente, tenha o alinhamento dos dipolos.

Após colocar a amostra no criostato e atingindo-se pressão inferior a 10^{-6} torr, utiliza-se uma fonte de alta tensão para aplicar uma tensão de polarização, baseada em resultados de amostras padrão, que segue a seguinte relação (TRINDADE, 2009):

$$V_p = 1,38 \times 10^4 \times e \quad (10)$$

Onde:

V_p é a tensão aplicada na amostra;

e é a espessura (em cm) da amostra a ser medida.

Foram realizadas medidas onde a tensão foi aplicada por 5 minutos à temperatura ambiente e em seguida, foi colocado nitrogênio líquido no criostato até que a temperatura na amostra chegasse a 77K. Chegando a essa temperatura, desligava-se a fonte de alta tensão. Esperava-se a corrente se estabilizar e em seguida era iniciada a subida de temperatura com uma taxa constante de 5K/min até atingir 300K, coletando-se dados de corrente elétrica em função da temperatura.

A unidade de temperatura utilizada neste trabalho para as medidas de CDTE e CDTEFI foi Kelvin (K) pelo motivo de que a maioria dos fenômenos observáveis e de maior interesse no material investigado, ocorrerem em temperaturas criogênicas.

Um diagrama esquemático do processo experimental de CDTE é mostrado na Figura 11.

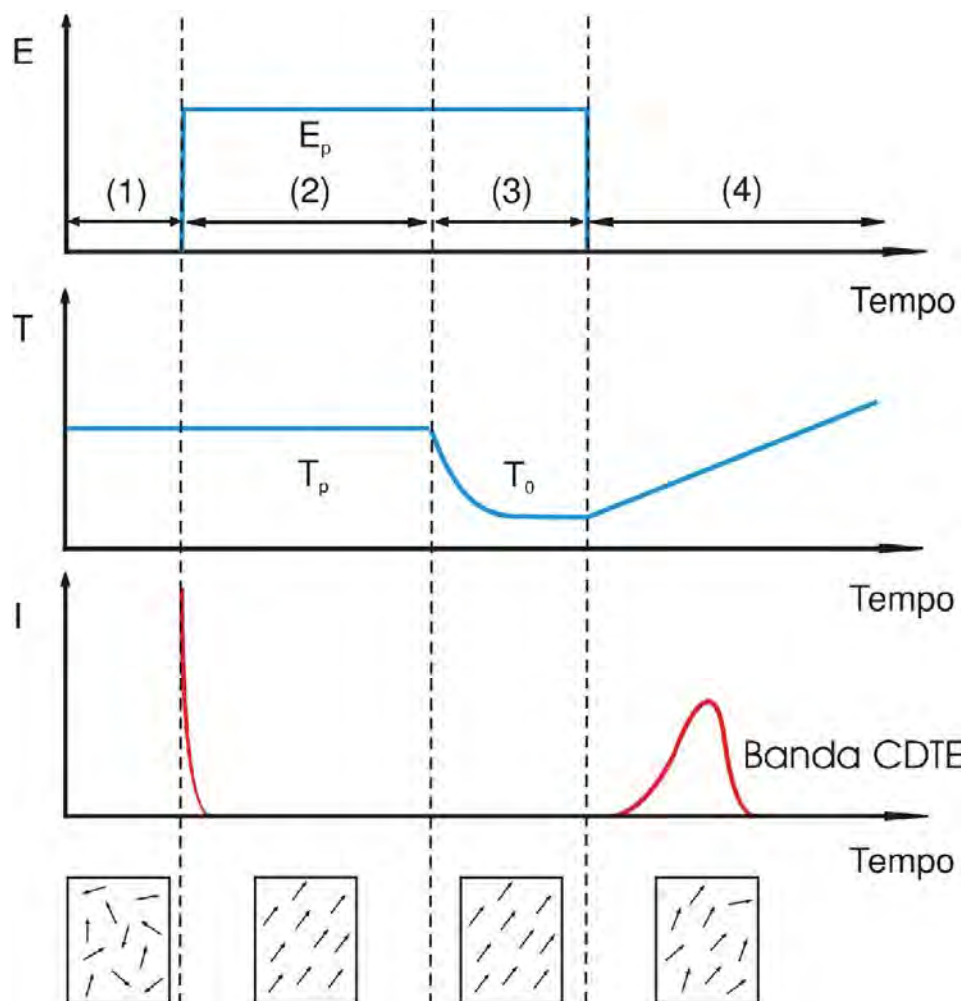


Figura 11 - Representação esquemática do experimento de CDTE, mostrando os parâmetros campo elétrico (E), temperatura (T) e corrente (I) em função do tempo. Antes de aplicar o campo, a polarização é zero. Depois de aplicar o campo à T_p (1), um rápido aumento de I é detectado, seguido de um decaimento exponencial enquanto a polarização é feita. À T_0 o campo é removido (3). Sob aquecimento (4) um pico de corrente aparece. O esquema do movimento dos dipolos na amostra, correspondendo à situação física descrita é mostrado também (TRINDADE, 2009; SCALVI, 2000).

4.3.3. Sistema de medidas de CDTE

Conforme ilustrado na Figura 12, os equipamentos utilizados para as medidas são:

- A) Criostato JANIS RESEARCH modelo VPF - 100, que possui janelas transparentes de fluorita;
- B) Fonte de alta tensão KEITHLEY, modelo 248 HIGH VOLTAGE SUPPLY, podendo chegar até 5 kV;
- C) Controlador de temperatura LAKESHORE modelo 321;
- D) Eletrômetro KEITHLEY modelo 6517A;
- E) Bomba turbo molecular BOC EDWARDS GI, modelo 70H/E2M1.5/TICCART;

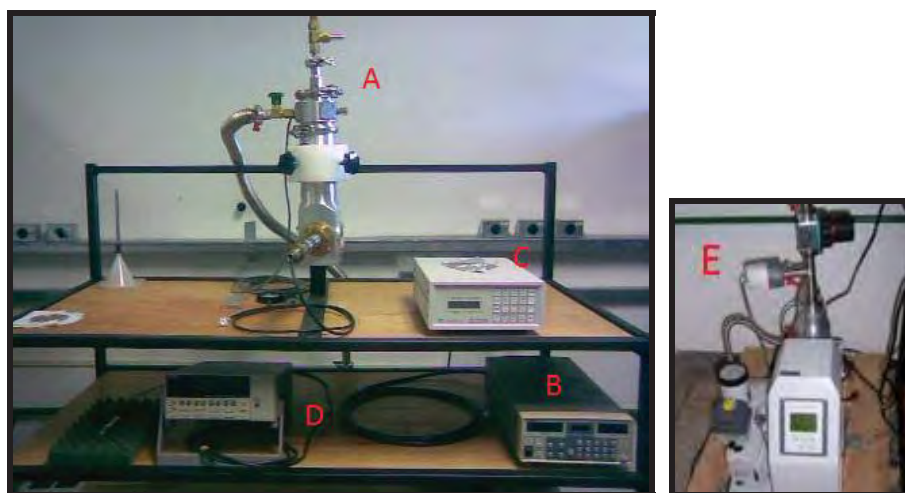


Figura 12 - Equipamentos utilizados para as medidas de CDTE. (A) Criostato, (B) Fonte de Tensão, (C) Controlador de temperatura, (D) Eletrômetro, (E) Bomba de vácuo.

4.4. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada Fotoinduzida (CDTEFI)

É uma forma de medida de CDTE modificada, utilizando excitação com luz monocromática, além do campo elétrico aplicado, a fim de observar sua influência sobre o comportamento dos dipolos presentes na amostra e comparar com as bandas obtidas

pelo procedimento usual de CDTE. Nos resultados reportados neste trabalho, a luz monocromática é advinda de um feixe de laser de Argônio da Spectra, modelo 2017, com energia de excitação principal em $h\nu = 2,51$ eV. Foram utilizadas excitações nos comprimentos de ondas 488nm e 541nm, com variação de potência na faixa de 250 mW a 600mW. Este feixe de laser é direcionado até a janela do criostato através de espelhos e lentes posicionados de forma adequada.

Os lasers são largamente utilizados em instrumentação analítica por causa de sua alta intensidade, de suas pequenas larguras de banda e da natureza coerente de sua emissão. O laser de íons de argônio (Ar^+), que produz linhas intensas nas regiões do verde (514,5 nm) e azul (488,0 nm), é um importante exemplo de laser de íons. É um dispositivo de quatro níveis no qual os íons argônio são formados por uma descarga elétrica ou de radiofrequência. A energia inicial necessária é alta, pois os átomos de argônio devem primeiramente ser ionizados, e então excitados a partir do seu estado fundamental, com o número quântico principal igual a 3, aos vários estados $4p$. A atividade do laser ocorre quando os íons excitados relaxam para o estado $4s$. O laser de íon argônio pode ser usado como fonte nas espectroscopias de fluorescência e Raman, devido à alta intensidade de suas linhas (SKOOG, 2002).

São estas características do laser de Ar^+ , ou seja, alta energia e coerência na emissão das linhas que se pretendeu explorar nas medidas de CDTEFI deste trabalho, de modo a se verificar o efeito desta radiação sobre o comportamento dos dipolos previamente orientados por um campo elétrico atuante sobre as extremidades das amostras do material. Além disso, verificar se este tipo de radiação somente tem efeito de redução das intensidades das bandas de CDTE ou se em algum caso pode agir como componente favorecedor à formação destas bandas.

A foto excitação pode ser utilizada de modos e etapas distintas durante o procedimento, variando-se, por exemplo, a potência e linha de emissão do laser, para possibilitar a verificação da sua influência nos resultados das medidas nas diversas fases do processo.

De modo geral, o método de CDTEFI consiste na foto excitação das amostras em uma temperatura, na qual o sistema de dipolos já se encontre plenamente congelado, seja em condição de polarização ou despolarização. As Figuras 13 e 14 são representações esquemáticas do experimento de CDTEFI realizado neste trabalho. Em ambos os casos mostrados nessas figuras, temos a amostra sob as mesmas condições iniciais, ou seja, no estágio (1) a amostra se encontra no escuro, sem nenhum campo elétrico aplicado e mantida à temperatura ambiente. A diferença entre os processos das Figuras 13 e 14, tem origem no estágio (2) onde as condições iniciais antes de aplicar a foto excitação são diferentes para cada caso, obedecendo ao seguinte procedimento:

A Figura 13 ilustra uma forma de se proceder com a medida:

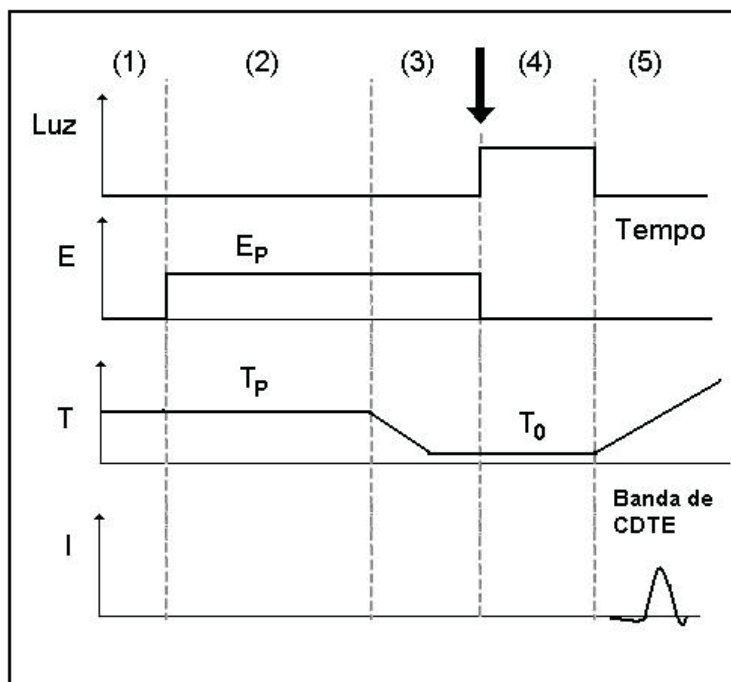


Figura 13 - Esquema de medidas de CDTEFI em que a incidência de luz ocorre quando o sistema de dipolos está previamente polarizado e congelado.

• O sistema de dipolos é previamente polarizado, orientado e congelado:

Nesse caso (Figura 13), no estágio (2) a amostra é polarizada e a uma temperatura T_p , onde os dipolos se encontram relaxando, por aplicação de um campo elétrico E_p , ou seja, o mesmo procedimento utilizado nas medidas usuais de CDTE. Em (3) a temperatura é abaixada rapidamente até 77K com o campo elétrico ainda aplicado. Após desligar o campo elétrico e esperar a corrente de descarga capacitiva, a amostra é irradiada com luz por 5 a 30 minutos (4). Em seguida, a amostra é retornada ao escuro e a temperatura é aumentada a uma taxa fixa (5). Neste processo a única modificação em relação a CDTE normal é a foto excitação da amostra a baixa temperatura, quando os dipolos já se encontram plenamente congelados numa condição de polarização.

A Figura 14 ilustra a outra forma de se proceder com a medida:

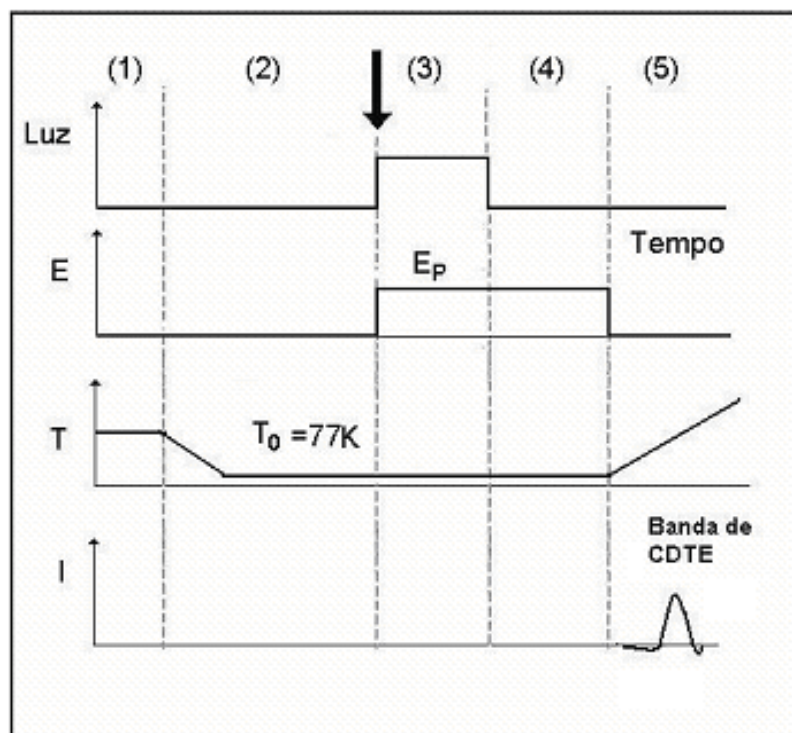


Figura 14 - Esquema de medidas de CDTEFI em que a incidência de luz ocorre quando o sistema de dipolos está previamente polarizado e congelado.

• O sistema de dipolos previamente não polarizado e congelado aleatoriamente:

Observando agora a Figura 14, em (2) a amostra é levada rapidamente, a partir da temperatura ambiente até 77K sem a aplicação do campo elétrico. Nessa temperatura, em (3), é aplicado o campo elétrico de polarização que, nesse caso, não poderia mudar a distribuição aleatória original dos dipolos que se encontram congelados, mas junto com o campo elétrico se incide luz na amostra por 2 a 15 minutos. Em seguida, na etapa (4) a amostra é retornada ao escuro e o campo elétrico é desligado, quando então se inicia o aquecimento da amostra a uma taxa fixa (5). Portanto, nesse caso a foto excitação é realizada numa situação em que os dipolos se encontrem congelados e com orientação aleatória.

Podemos dizer que com o processo da Figura 13 pretendemos observar a ocorrência ou não de uma destruição das bandas com a foto excitação da amostra e, com o processo da Figura 14 pretendemos observar a ocorrência ou não da “formação” das bandas de CDTE com a foto excitação.

A montagem dos equipamentos nas medidas de CDTEFI é exatamente a mesma descrita na seção 4.3.3, com a única diferença de que agora, uma das janelas do criostato é transparente, utilizada para permitir a passagem do feixe de luz que irá incidir sobre a amostra da maneira desejada.

4.4.1. Procedimento Experimental para CDTEFI

Para as medidas de CDTEFI, a montagem do sistema é praticamente a mesma do utilizado para medidas de CDTE convencional. A diferença para este caso é que além

da utilização do campo elétrico proveniente da fonte de alta tensão, para polarizar os dipolos da amostra, é também utilizada a excitação da amostra através de um laser de argônio sintonizado nos comprimentos de onda 488nm e 541nm, que através de espelhos e lentes, é corretamente direcionado até a amostra posicionada dentro do criostato.

Nesta medida, a sala onde é feito o experimento é mantida escura e mesmo assim a janela transparente do criostato fica tapada com uma fita preta e grossa. Isto é feito para que não se tenha a influência de outra fonte de iluminação que não seja a proveniente do laser.

4.4.2. Sistema de medidas de CDTEFI

A Figura 15 ilustra o momento do experimento de CDTEFI no instante em que a janela do criostato é aberta para que haja a incidência de luz diretamente na amostra. Após a utilização do laser pelo tempo desejado, a janela do criostato é novamente tapada com a fita.

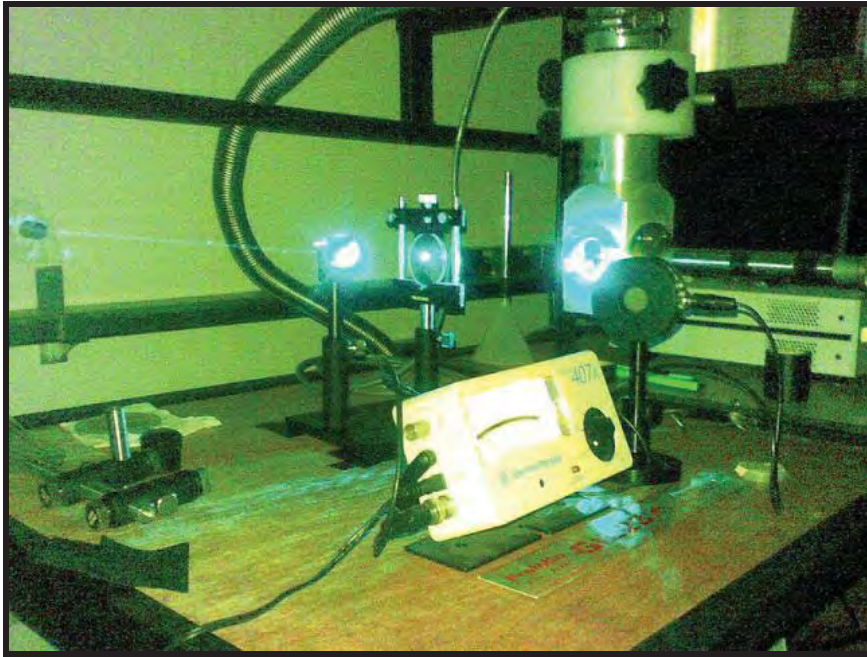


Figura 15 - Equipamentos de medidas de CDTEFI.

As Figuras 16 e 17 mostram o experimento de CDTEFI com as amostras sendo incididas por duas linhas distintas (comprimentos de onda diferentes) do laser de Ar^+ . As linhas utilizadas são 541nm, na Figura 16 e 488nm na Figura 17.

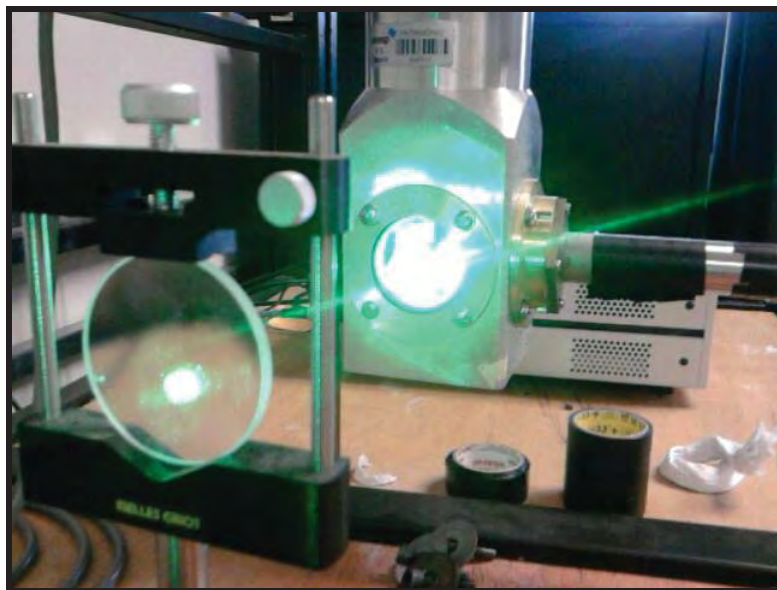


Figura 16 - Equipamentos de medidas de CDTEFI com laser de 541nm.

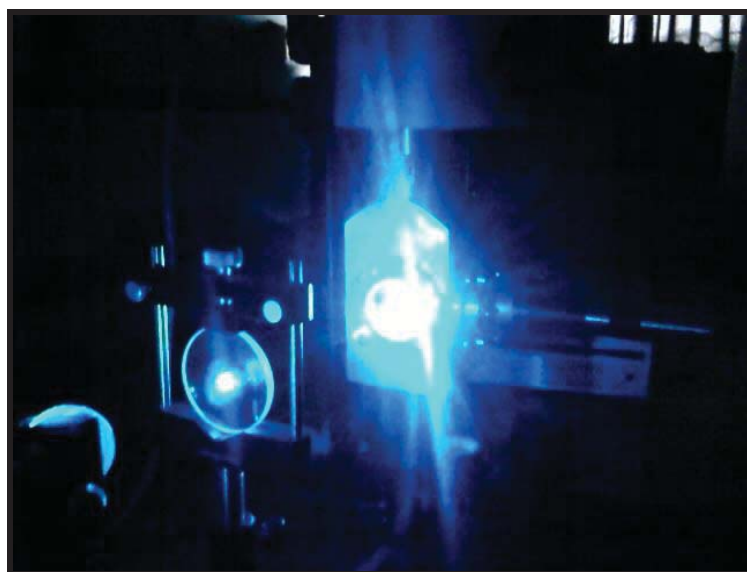


Figura 17 - Equipamentos de medidas de CDTEFI com laser de 448nm.

4.5. Preparação das amostras

As amostras de Ametista natural estudadas são provenientes do estado do Rio Grande do Sul, denominadas neste trabalho de “SiO₂ – A”. Para as medidas de Difração de raios X, as amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata obtendo-se um pó fino e homogêneo. A rocha, primeiramente, na condição bruta é dividida em partes menores de modo que permita a utilização do almofariz. A Figura 18 ilustra a amostra, na condição bruta natural.



Figura 18 - Amostra natural de Ametista proveniente do estado do Rio Grande do Sul.

As amostras utilizadas para as medidas de CDTE, CDTEFI e Absorção Óptica também tiveram que ser preparadas previamente a coleta de dados. Primeiramente, foram fragmentadas da rocha natural e em seguida, com uma cortadeira de serra diamantada, cortadas com espessura entre 1mm e 2mm. Nas medidas de CDTE e CDTEFI, as faces das amostras precisam receber uma cobertura de tinta de prata, para

a formação dos eletrodos que servem de contato elétrico entre a amostra e os terminais da fonte de tensão e do eletrômetro. A Figura 19 mostra como ficam as amostras após o procedimento de corte em plaquetas.



Figura 19 - Amostras de Ametista em forma de plaquetas

A Tabela 1 lista as dimensões características e procedências das amostras em forma de plaquetas que foram utilizadas neste trabalho.

Tabela 1 - Características das amostras quanto à procedência e dimensões.

| Amostra | Nome da amostra | Origem | Espessura da amostra (mm) |
|---------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|
| Ametista | $\text{SiO}_2 - A$ | Rio Grande do Sul | 1,1 |
| | | | 1,3 |
| | | | 1,5 |
| | | | 2,0 |
| | | | Irregular |
| Quartzo Rosa | $\text{SiO}_2 - Q$ | Minas Gerais | 1,1 |
| | | | 1,3 |

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização estrutural

Para realizar uma análise qualitativa das fases cristalinas presentes na amostra, realizamos medidas de Difração de Raios X antes e após um tratamento térmico, onde a amostra era aquecida com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até 1000 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos e depois, resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos utilizando o método do pó. A Figura 20 mostra dois difratogramas de raios X obtidos para a Ametista antes e após tratamento térmico.

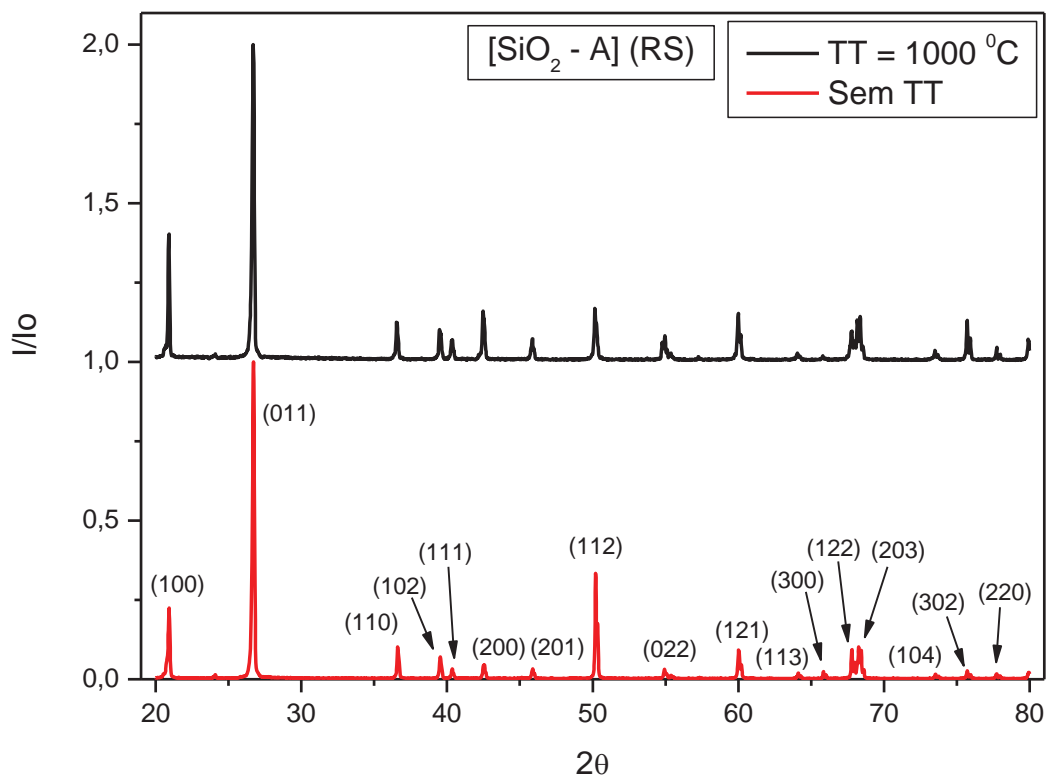


Figura 20 - Difratograma de raios X para uma amostra de Ametista antes e após tratamento térmico. As direções indicadas referem-se à ficha PDF-8934 (Quartzo alfa).

As posições dos picos de difração detectados referem-se ao Quartzo alfa, de acordo com os dados catalogados no ICDD/JCPDS – “International Centre for Diffraction Data”, ficha PDF 89-8934. Isso indica que a amostra utilizada na medida trata-se de Quartzo de alta pureza. Verifica-se também que o tratamento não altera de forma significativa as posições dos picos, mas somente a intensidade. Esse tratamento térmico muda a intensidade relativa de alguns picos, por exemplo, o pico referente à direção (100) aumenta, ao passo que aquele referente à direção (112) diminui, o que pode ser um indicativo da mudança de textura do material. Não é detectada pela técnica de difração de raios X a presença de picos de difração em direções que possam ser atribuídas a presença de íons de ferro na estrutura. Isso provavelmente ocorre devido à presença de quantidades muito pequenas dessas impurezas, tornando-se incapaz de ser detectado por esta técnica, porém, como conhecido de literatura e também pela utilização de outras técnicas deste e de outros trabalhos, estas impurezas fazem parte da estrutura cristalina da Ametista, sendo determinante em algumas propriedades.

5.2. Absorção óptica

A Figura 21 mostra o espectro de absorção óptica obtido para a amostra de Ametista natural na forma de pó e também o espectro de absorção da cubeta de Quartzo utilizada para a medida, para comparação. É possível observar que o Quartzo puro apresenta baixa absorção na região do espectro estudada, pois basta verificarmos a linha do gráfico que se refere à cubeta de Quartzo puro, a qual é praticamente zero em toda a faixa de comprimento de onda da medida. A absorção foi homogênea nesta região do espectro para este tipo de preparo da amostra. Vale ressaltar também que para estas

medidas, as amostras não foram submetidas a nenhum tipo de tratamento térmico, nem na forma de pó, nem as plaquetas.

O espectro de absorção óptica para Ametista, mostrado na Figura 21, tem apenas função de servir de comparação; 1) Entre as amostras de Ametista e a cubeta de Quartzo, pois já que a Ametista é uma variedade de Quartzo, a própria medida da cubeta se torna uma referência de valores do material deste trabalho; 2) Entre a medida na forma de pó e em forma de plaquetas, mostrando que a alta densidade óptica do pó se dá devido a opacidade do mesmo, conforme será mostrado a seguir.

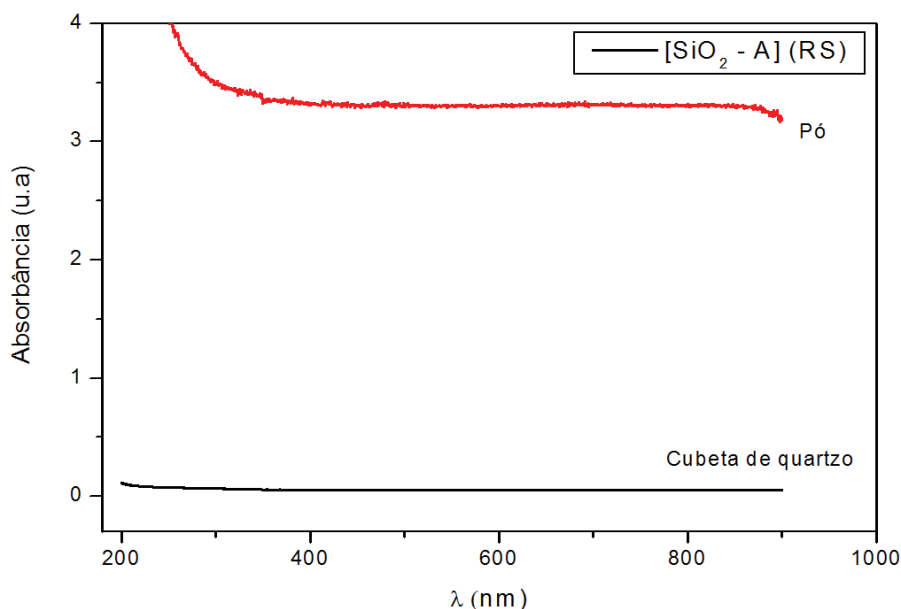


Figura 21 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de pó e da cubeta de Quartzo utilizada para a medida.

A Figura 22 mostra o espectro de absorção óptica das amostras de Ametista natural na forma de plaquetas sem qualquer tipo de tratamento térmico. É possível observar três bandas distintas de absorção em torno de 220, 355 e 550 nm. A Figura 23 representa uma região menor de comprimentos de onda (200-300 nm) e destaca a

absorção em torno de 220 nm (UV). Embora na literatura (TRINDADE *et al.*, 2006), esta banda esteja em 220 nm, seu valor máximo de intensidade pode estar mais acima ou abaixo deste valor, pois em cristais naturais, outras impurezas, além do ferro, por exemplo, Al, podem influenciar na formação destas bandas (CORTEZÃO, 2001). A Figura 24 também mostra uma região menor (330-400 nm) e destaca a banda de absorção em torno de 355 nm (UV). Na Figura 25 a região mostrada é de 400 a 700 nm, e há destaque para a banda de absorção em torno de 550 nm (verde-amarelo).

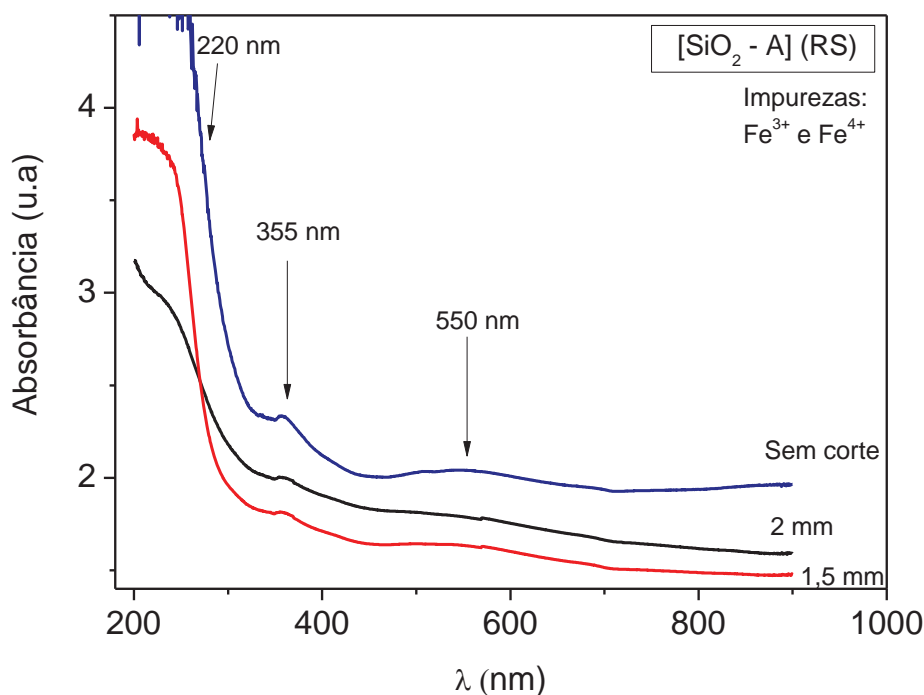


Figura 22 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de pó e plaquetas.

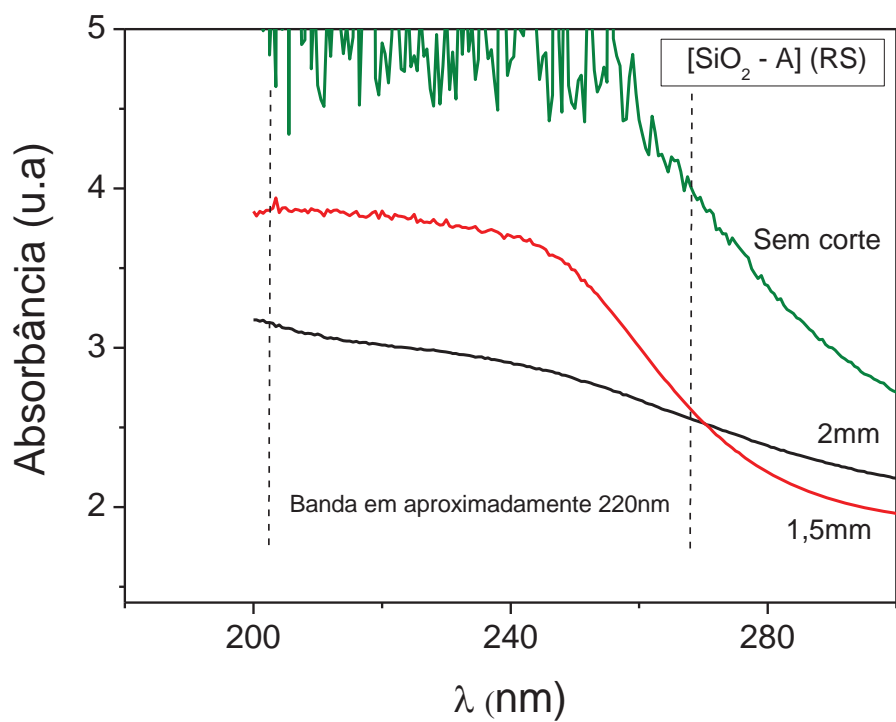


Figura 23 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de pó e plaquetas, destacando a banda em torno de 220nm.

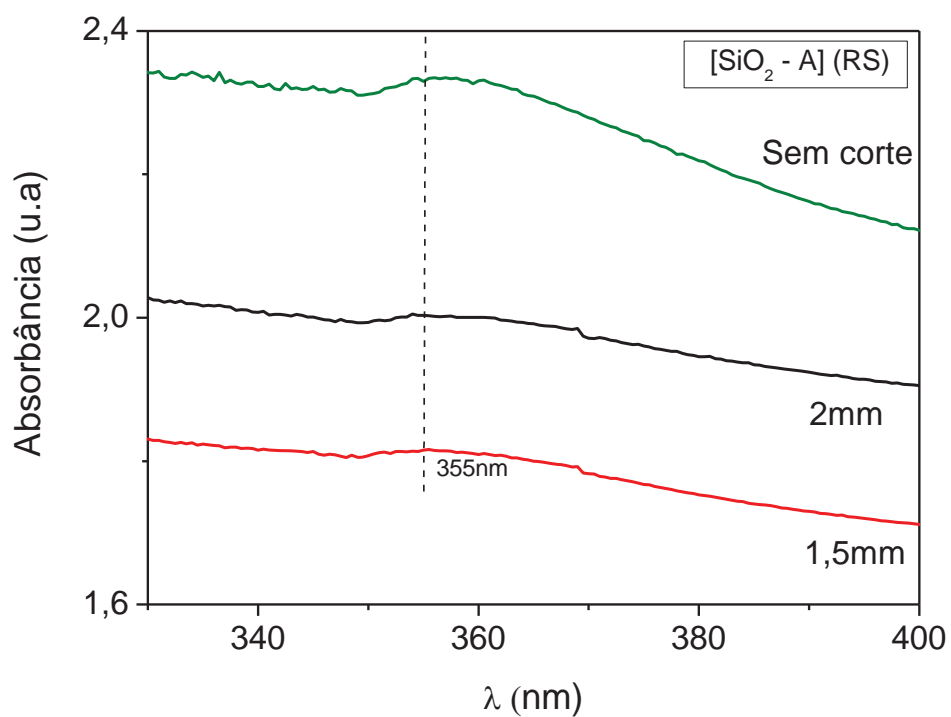


Figura 24 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de plaquetas, destacando a banda em torno de 355nm.

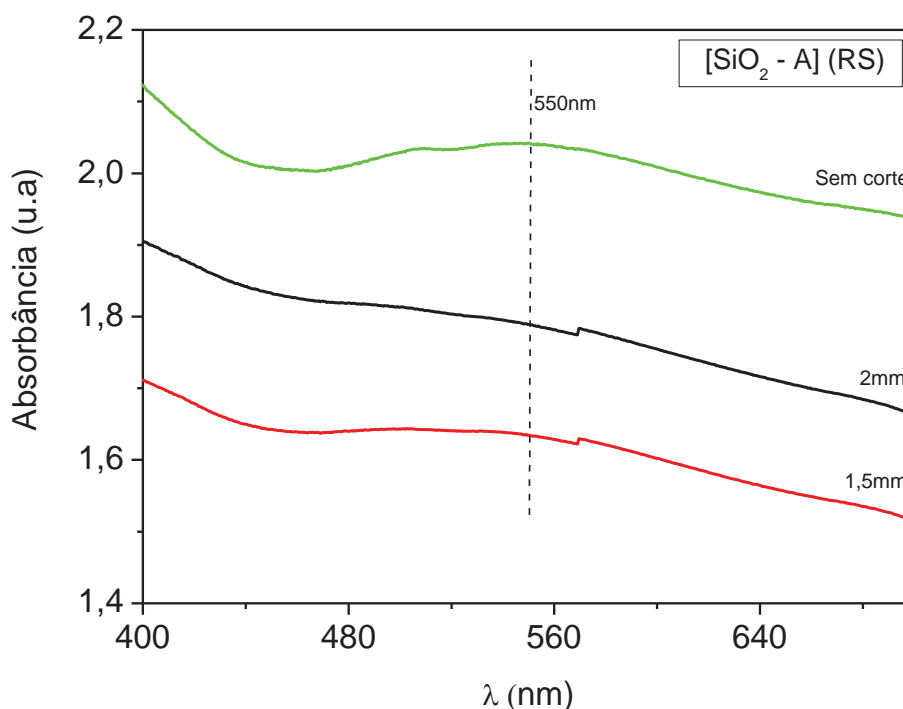


Figura 25 - Espectro de absorção óptica da Ametista natural na forma de plaquetas, destacando a banda em torno de 550nm.

As curvas de Absorção permitem verificar que, apesar da forma similar para as amostras utilizadas (apresentam bandas de absorção nas mesmas posições espectrais), há diferença na intensidade do valor da absorbância e que, provavelmente, é decorrente da espessura das amostras, da regularidade da superfície das mesmas, como também, de sua coloração, conseqüentemente, da concentração de impurezas de Fe^{3+} e Fe^{4+} . Foi observado que as intensidades foram maiores conforme a espessura da amostra foi aumentada, o que pode estar associado ao número maior de impurezas de ferro no caminho óptico, os quais são elementos formadores de centros de cor, o que causa, portanto, maior absorção.

Este efeito, de maior absorbância, que ocorre com as plaquetas mais espessas pode ser melhor compreendido se fizermos a análise nos orientando pela Equação 3 da seção 4.2.1.

A *D.O* varia de maneira proporcional à espessura, confirmando as diferentes intensidades para as amostras com espessuras de 1,5 mm, 2 mm e sem corte. Este dado nos permite afirmar que o material pode ter sua utilização dependente da necessidade: 1) da coloração, sendo que esta está diretamente relacionada à quantidade de defeitos na estrutura, e 2) da espessura das plaquetas, visto que este item tem interferência clara na absorção. Estas duas características combinadas podem auxiliar na otimização de seu uso.

Conforme a teoria de formação de centros de cor (ROSSMAN, 1994) nesse material, o Fe^{3+} que ocorre em canais intersticiais situados preferencialmente no romboedro positivo do Quartzo, sofreria ionização fazendo com que perca um elétron, passando para Fe^{4+} , causando uma falha na estrutura cristalina, denominada centro de cor. Esse defeito seria responsável pelas bandas de absorção pelo cristal, nos comprimentos de onda verde e amarelo, permitindo a passagem dos comprimentos de onda ultravioleta, azul e vermelho, o que daria origem a cor violeta da Ametista (CORTEZÃO, 2001). Espectros de absorção óptica e de RPE da Ametista são as bases para a determinação do estado de oxidação incomum do Fe^{4+} (COX, 1977). Segundo Cox, o sítio Fe^{4+} ocorre de maneira substitucional, mas Cohen (1985) sugeriu a ocorrência na forma intersticial. Independentemente da forma de sua ocorrência internamente na estrutura cristalina do Quartzo, há consenso de que o ferro é o principal responsável pela coloração da Ametista e que as bandas de Absorção Ópticas são características, estando em bom acordo com as bandas detectadas nos resultados reportados para as amostras desta pesquisa.

As medidas de Absorção Óptica realizadas neste trabalho tiveram o objetivo de caracterizar opticamente o material e confirmar a existência do ferro nas amostras estudadas. Isso pode ser feito em comparação com resultados já publicados em outros trabalhos (COX, 1977; TRINDADE, *et al.*, 2006). A presença das três bandas de absorção características, detectadas aqui, podem ser investigadas mais profundamente através de medidas de CDTE, buscando possíveis relações entre as bandas de Absorção Óptica e as bandas de CDTE. Conforme será mostrado, as bandas de CDTE têm comportamento diferente quando a incidência do laser ocorre na linha de 541nm, que é mais próxima à banda de absorção em torno de 550nm, do que quando a incidência é na linha de 488nm, ou seja, o comportamento das bandas de CDTE é dependente da energia do feixe e não somente da potência do laser. Então, resumidamente, assim como as medidas de difração de raios X nos auxiliaram, servindo de base para confirmarmos que realmente estamos trabalhando com Quartzo de boa pureza, as medidas de absorção óptica nos servem de base no que diz respeito ao tipo de impureza que estamos tratando na Ametista. Segundo Rossman (1994), as impurezas formadas por centros de Fe^{3+} substitucional ou intersticial estão presentes em baixas concentrações e têm pouca influência direta sobre a cor das variedades de Quartzo, mas podem ser importantes precursores para outros centros de cor, como por exemplo, na formação do íon Fe^{4+} . Medidas de Absorção Óptica contendo outras impurezas, como por exemplo, alumínio, não indicaram relação entre as bandas observadas e estas impurezas (MACKEEVER, 1985). Então, a semelhança de diversos centros de cor mesmo com transições ópticas do ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) fortalece a idéia de que a maioria das bandas de Absorção Óptica características de Ametistas naturais e sintéticas, resultam de impurezas de ferro (COHEN, 1974).

5.3. Formação da banda de CDTE

Espera-se que a direção do corte da amostra não influencie nas medidas de CDTE, visto que este é um fenômeno de origem volumétrica, e que os dipolos se orientam na direção do campo elétrico de polarização, independentemente de como a amostra tenha sido cortada (TRINDADE, 2006). Além disso, estudos anteriores (CORTEZÃO, 2001) atribuem a formação destes dipolos à presença impurezas de ferro em conjunto com impurezas do tipo OH^- e O^- .

Por se tratar de amostras naturais, não são todas as amostras de Ametista que possuem banda de CDTE exatamente na mesma posição, mas em geral, estas bandas se situam entre as temperaturas de 200K até 270K, e para o caso das amostras que utilizamos, a banda em geral, surge em torno de 225K. Quando a polarização é feita em temperatura ambiente (primeira medida), observamos o comportamento de CDTE que nos dá a indicação de onde (temperatura) será a formação da banda de CDTE para a amostra e esta primeira medida nos serve de referência para fazermos o que é chamado de limpeza dos picos. Explicando melhor, com a polarização em temperatura ambiente, temos um “congelamento” de todo tipo de impureza no material, inclusive os de muito menor relevância, como por exemplo, centros de alumínio, hidrogênio e vacâncias de oxigênio. Quando estamos no processo de aumento controlado da temperatura, temos uma curva como mostrado na Figura 26, que nos indica o início do crescimento exponencial, mas que devido a prováveis interferências de outras impurezas, além do ferro, e também à contribuição de cargas espaciais na amostra, não há a formação de uma banda de CDTE característica. Esta Figura ilustra três curvas de corrente, sendo que as duas praticamente sobrepostas são medidas com uma mesma amostra de 1,1 mm em que ambas foram realizadas com polarizações em temperatura de 295K, variando o

tempo de polarização com o intuito de verificar se teríamos diferenciação nos valores de corrente em função deste tempo. A medida da terceira curva, para uma amostra da mesma rocha, porém com 1,3 mm de espessura foi realizada para verificar que realmente temos um fenômeno de característica volumétrica ocorrendo no material, pois é possível observar um ligeiro aumento nos valores de corrente detectados, fato que contribui para esta hipótese, já que com uma espessura maior é de se esperar que tenhamos, além dos elementos constituintes normais do material, uma maior quantidade de impurezas. Essas impurezas provavelmente são formadoras de dipolos elétricos na estrutura, ou mesmo que não sejam os únicos responsáveis para esta formação, têm parcela considerável neste fenômeno. Para esta amostra (1,3 mm) a polarização foi realizada na temperatura de 250K, ponto aproximado onde, nas medidas com polarização em 295K, houve uma tendência de cessar o crescimento exponencial da corrente. Isto foi feito com o objetivo de se verificar se com a polarização neste ponto, já teríamos a formação da banda de CDTE, ou seja, se neste ponto já teríamos, por exemplo, uma separação de contribuição de cargas superficiais e das contribuições dos fenômenos dipolares internos à estrutura.

O que se observa para estas três medidas é apenas o crescimento da corrente, mas sem o decréscimo, ou seja, ainda que em 250K, observando as curvas, há um “esboço” da formação da banda de CDTE, não há ainda nesta polarização a ocorrência do fenômeno de CDTE característico. Isto reforça o fato que impurezas superficiais de menor relevância, além de Fe^{3+} e Fe^{4+} são também polarizadas em temperaturas mais altas, participando da despolarização como um todo e de certa forma, “atrapalhando” a medida. Para as três medidas, o tempo de descarga (tdc) capacitiva foi de 30 minutos, a taxa de elevação da temperatura (b) foi de 5K por minuto e a tensão de polarização (V_p)

utilizada de 1500 V. Vale ressaltar que o valor de V_p foi fixado respeitando o que é estabelecido na Equação 4 da seção 4.3.2.

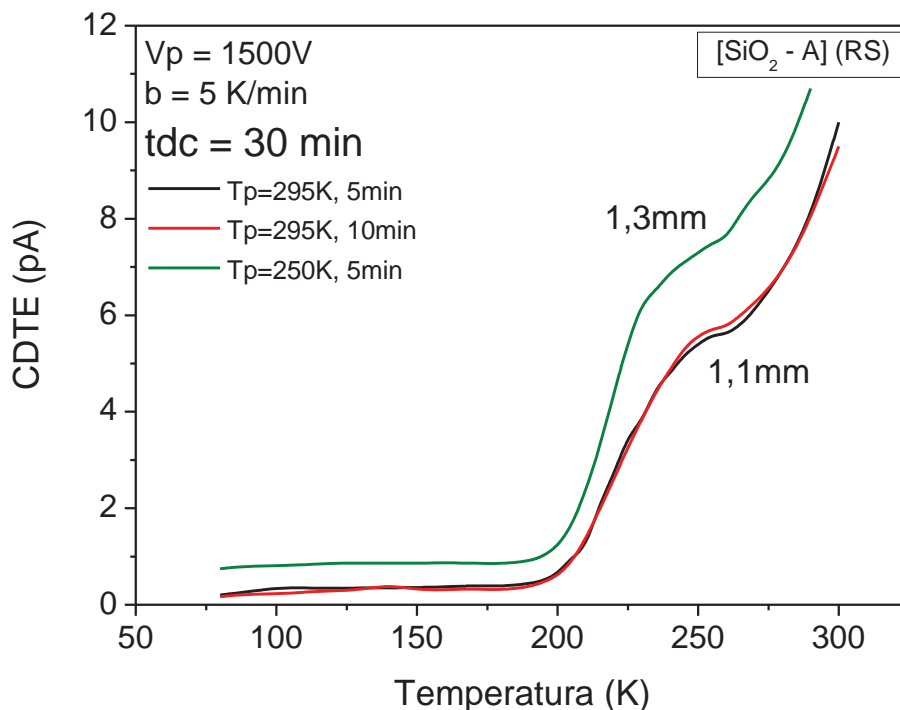


Figura 26 - Medida de CDTE que indica o início da corrente, mas sem definição da banda.

Conhecendo-se a posição onde se tem o início do crescimento da corrente, fazemos uma medida de CDTE utilizando temperatura de polarização próxima a este início (170K), pois se temos outros tipos de impurezas de menor influência e também a contribuição de cargas espaciais superficiais na amostra, com a polarização em temperatura mais baixa, teoricamente, estas contribuições “não desejadas” já estariam congeladas em suas posições normais (originais) e, portanto, no processo de aumento controlado da temperatura não teriam influência. A escolha pela polarização feita no início do crescimento da corrente é conhecida como “limpeza de picos”. Nas medidas de CDTE, é frequente a sobreposição de processos de descarga, ou seja, uma banda observada pode ser na realidade, a sobreposição de duas ou mais. Pode haver dipolos

com tempos de relaxação diferentes e, polarizando desta forma, acredita-se que todos são abrangidos (CORTEZÃO, 2001).

A Figura 27 é de uma medida onde se pretendeu verificar se a forma como a amostra é polarizada influenciaria no resultado final da curva de CDTE. Para um dos casos, fez-se a polarização com temperatura fixa em um determinado valor, isto é, durante o processo de diminuição da temperatura, quando é atingida a temperatura de polarização (T_p), há uma parada programada neste valor, a qual para esta medida foi de 10 minutos. Após aguardar este tempo de temperatura constante, ela é novamente liberada para continuar o processo natural de queda ocasionado pelo nitrogênio líquido. No outro caso, a polarização apenas é iniciada no mesmo valor, mas não há a fixação do valor da temperatura de polarização (T_p) em 170K por tempo algum, assim, pode-se dizer que a temperatura de polarização é a mesma, mas para este caso, sem espera em determinado patamar, mas apenas tendo início no mesmo valor.

Foi possível observar pela curva que houve certa diferença entre os valores do pico de CDTE. A curva onde houve uma parada no patamar de temperatura T_p em 10 minutos teve valor de pico maior do que aquela onde não houve qualquer tipo de estabilização. É provável que isto esteja relacionado ao tempo de relaxação, necessário para que os dipolos se orientem conforme a aplicação do campo elétrico, pois se estamos realizando a polarização num valor de temperatura muito próximo ao início do crescimento da corrente, é de se pensar que este valor seja o ponto limite (ou próximo) de orientação ou desorientação dos dipolos, dependendo se estamos em acréscimo ou decréscimo da temperatura. Então qualquer alteração na forma de polarização neste ponto pode trazer diferenças significativas nos valores medidos de corrente. Também é conhecido que uma banda de CDTE pode ser uma resultante da sobreposição de uma ou mais bandas menores, uma distribuição de bandas, resultando na banda que

conseguimos medir. A diferença observada na medida da Figura 27 pode ser um indicativo que a forma da polarização interfere mais fortemente em determinadas bandas do que em outras, mesmo que em temperaturas próximas.

Com a polarização sendo realizada sem a parada de 10 min em 170K, é provável que ainda não havia sido realizada a orientação de todos os dipolos, ou seja, sem o tempo de espera, pode ocorrer que alguns dipolos não foram totalmente orientados e como a temperatura continuou caindo, na sequência, eles não foram adequadamente congelados na direção preferencial, mas em outras posições, com direções aleatórias. Assim, durante a subida da temperatura, estes dipolos não totalmente orientados não contribuem na corrente de CDTE de forma tão efetiva.

Um outro fato que pode ser observado nesta Figura, é que temos um ligeiro deslocamento da banda de CDTE para temperaturas mais altas, o que nos leva a acreditar, também nos baseando na Equação 8 da seção 4.3.1 que, claramente, estamos atuando diretamente no tempo de relaxação, bem como na energia de ativação dos dipolos da amostra quando fazemos variações na forma e no tempo de polarização das plaquetas, pois a Equação 8 relaciona justamente este tempo de relaxação e energia de ativação com a temperatura de polarização, pois $[\tau = \tau_0 \exp(E_a / k_B T)]$. Houve deslocamento do pico, que era de 4,20 pA em 225K para 3,50 pA em 228K em medidas onde a única diferença foi o tempo de polarização (t_p).

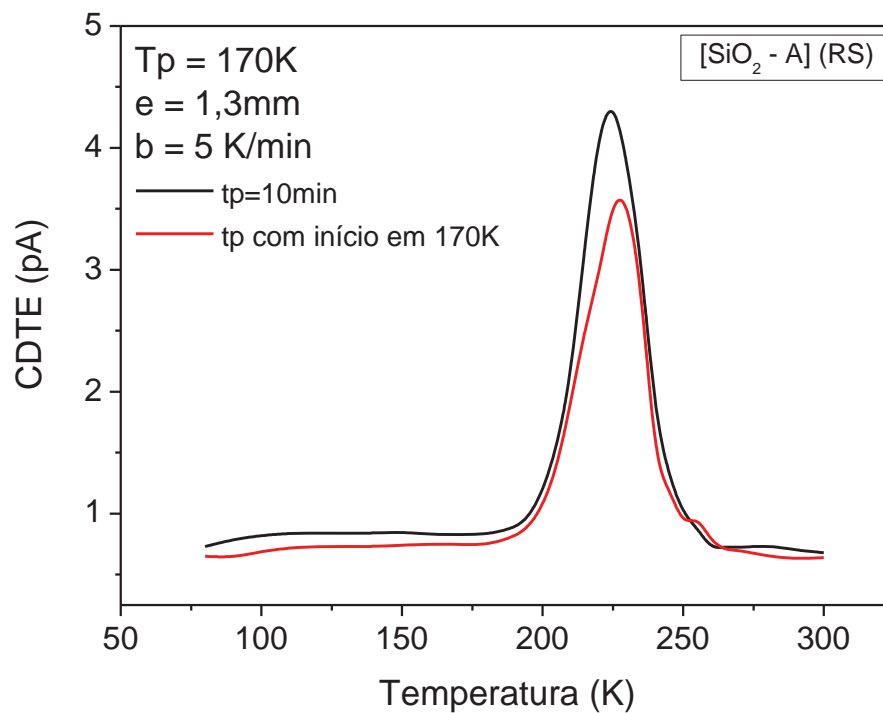


Figura 27 - Medida de CDTE polarizando a amostra de formas diferentes

A Figura 28 mostra a formação destas bandas de CDTE quando a polarização é feita a 170K, bem como sua dependência com o valor da tensão aplicada nos terminais da amostra. Fica claro pelo gráfico que além da formação das bandas de CDTE ocorrer de forma mais nítida com polarização em temperatura mais baixa, elas tem dependência com o valor da tensão de polarização aplicada. Dizer que a CDTE ocorre de forma mais nítida em temperatura mais baixa, significa que há um valor de temperatura específico para o material onde se completa a polarização da maioria dos defeitos formadores de dipolos e para o material aqui investigado, a temperatura é mais baixa que a temperatura ambiente. Ainda na Figura 28 o detalhe mostra a dependência do pico de CDTE com o valor de tensão de polarização V_p aplicado aos terminais da amostra. É fácil perceber que quanto maior a tensão aplicada nos terminais da amostra, maior é a intensidade do

pico de corrente obtido na medida de CDTE. Isto pode ser útil para casos onde se tenha limitação nos valores de tensão da fonte, mas que necessite dos valores da corrente para cálculos ou estimativa da curva, pois com dois ou três valores iniciais, levando-se em consideração o gráfico da Figura 28, pode-se obter os valores de corrente para tensões maiores.

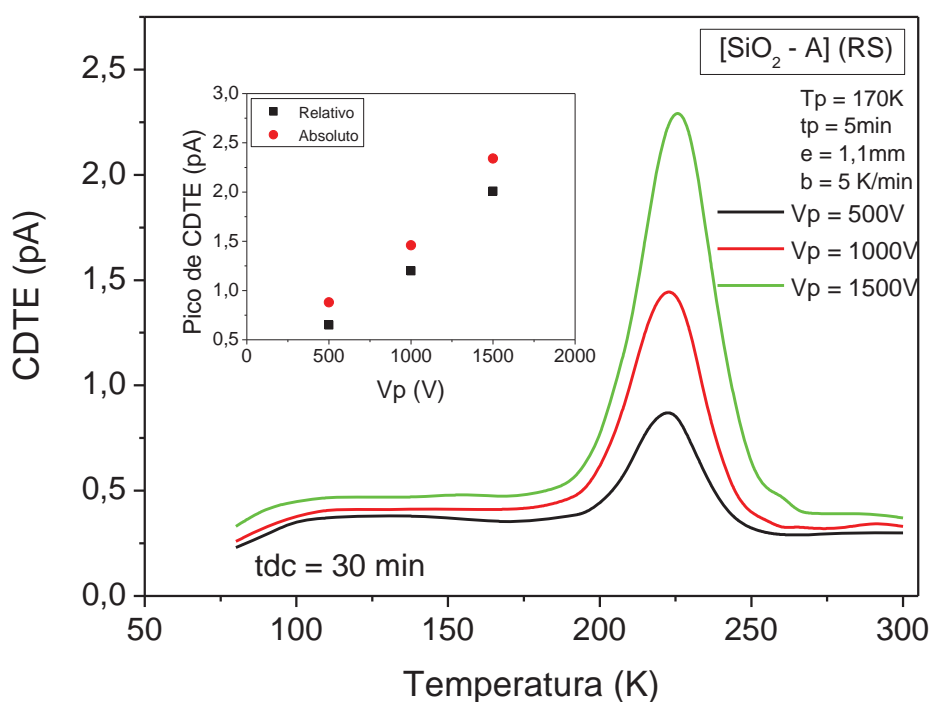


Figura 28 - Formação das bandas de CDTE e dependência com a tensão de polarização. Detalhe: Pico de CDTE em função de V_p, mostrando a linearidade da variação.

5.4. Influência da Luz na medida de CDTE

Com posição da banda de CDTE bem definida e identificada na amostra, foi possível começar as primeiras medidas de CDTE com a utilização do laser de Ar⁺ para fazer a foto excitação. A primeira medida realizada, mostrada na Figura 29, teve o

objetivo de determinar se haveria diferença entre a medida de CDTE normal e aquela com irradiação de luz monocromática. Através desta primeira análise, foi possível observar, que sob as mesmas condições, a amostra que na medida de CDTE normal apresentou um pico de corrente em 2,63 pA, teve comportamento diferente quando irradiada com laser. Na medida de CDTEFI, foi aplicada exatamente a mesma tensão de polarização (V_p) de 1500 V na mesma temperatura de polarização (T_p) de 170K, porém, após a temperatura da amostra atingir 77K, o campo elétrico foi removido e em seguida houve incidência de laser sobre a amostra durante um intervalo de tempo de 10 minutos. Para estes caso, o valor do pico de CDTE ficou em 2,30 pA.

Com o objetivo de observar se o tempo em que ocorre a incidência do laser na amostra faria diferença nas bandas de CDTE, foram feitas medidas com diferentes tempos de irradiação, ou seja, 5, 10 e 30 minutos, ajustado na potência de 250 mW e na linha de 488nm. Os resultados, ilustrados também na Figura 29, mostram que a variação deste tempo de incidência não trouxe alterações consideráveis nos resultados, ficando os picos em 2,34 pA, 2,30 pA e 2,20 pA, para os tempos de 5 minutos, 10 minutos e 30 minutos respectivamente, uma variação muito pequena, levando-se em conta a ordem de grandeza destas correntes (pA). Isso indica que se temos os dipolos orientados e congelados quando chegamos em 77K, há um determinado tempo em que a incidência de luz consegue desorientar estes dipolos, porém chega-se a um limite de saturação, ou seja, se ainda ficam dipolos orientados, não é com a duração do tempo de incidência que haverá a desorientação. A Tabela 2 ilustra estes resultados aqui descritos.

Tabela 2 - Valores dos picos de CDTE em função do tempo de incidência do laser.

| Medida | Temperatura do pico (K) | Corrente (pA) |
|---------------|--------------------------------|----------------------|
| Sem Laser | 230 | 2,63 |
| 5 minutos | 225 | 2,34 |
| 10 minutos | 225 | 2,30 |
| 30 minutos | 225 | 2,20 |

Independentemente da incidência da luz monocromática do laser, sempre haverá sistemas de dipolos na amostra que só voltarão ao seu estado original em temperaturas características de despolarização natural dos mesmos, ou seja, no processo controlado de subida da temperatura. Nestes casos, a desorientação dos dipolos é um processo essencialmente térmico, não sendo influenciado por luz. A Figura 29, portanto, ilustra todo esse processo.

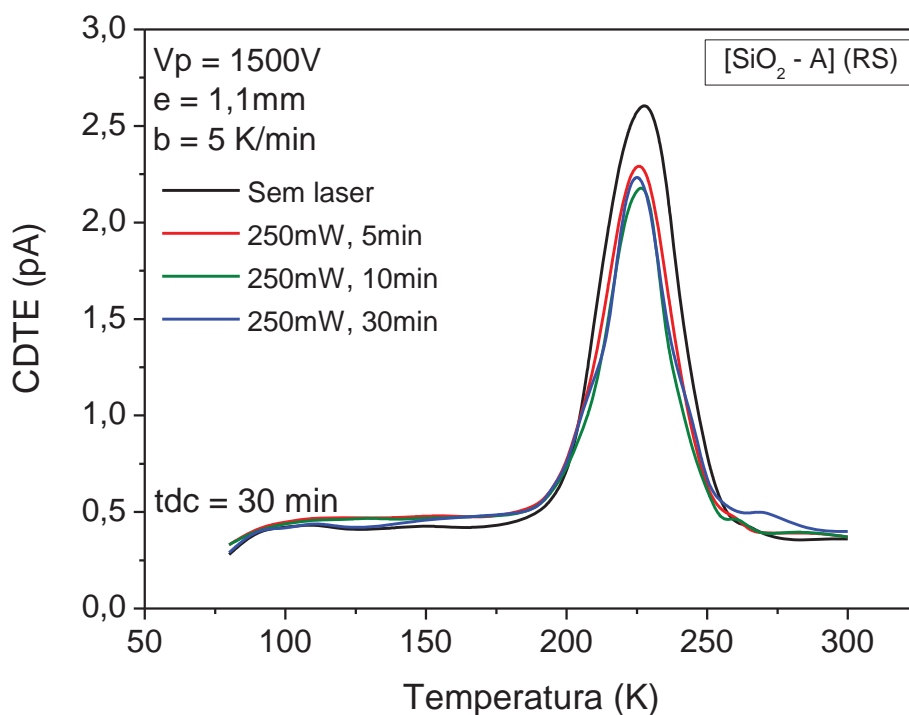


Figura 29 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI.

Conforme observado, as medidas de CDTE são afetadas em seus valores de pico de corrente (intensidade), mas não na forma da banda, nem nas temperaturas em que ocorrem estas bandas de CDTE. Partindo deste princípio e também que há bandas de absorção óptica em determinados comprimentos de ondas para a Ametista, fizemos medidas de CDTE nas linhas do laser em 488nm e também em 541 nm, sendo esta última, a mais próxima do ponto máximo de absorção para a Ametista, que foi em torno de 550 nm. Como é mostrado nas Figuras de número 30 a 34, as bandas de CDTE tiveram seus valores alterados, em relação à medida de CDTE convencional, em função da variação de dois fatores:

1 – Com variação da potência do feixe de laser.

Quando foram realizadas medidas com excitação na linha de 488nm do laser de Ar^+ e variação da potência de aplicação do laser, o valor do pico de CDTE foi, nitidamente diminuindo, conforme o valor da potência do laser foi aumentando para cada medida realizada. O mesmo efeito ocorre quando é usada a linha 541 nm, com variação somente da potência. As Figuras 30 e 31 mostram este comportamento.

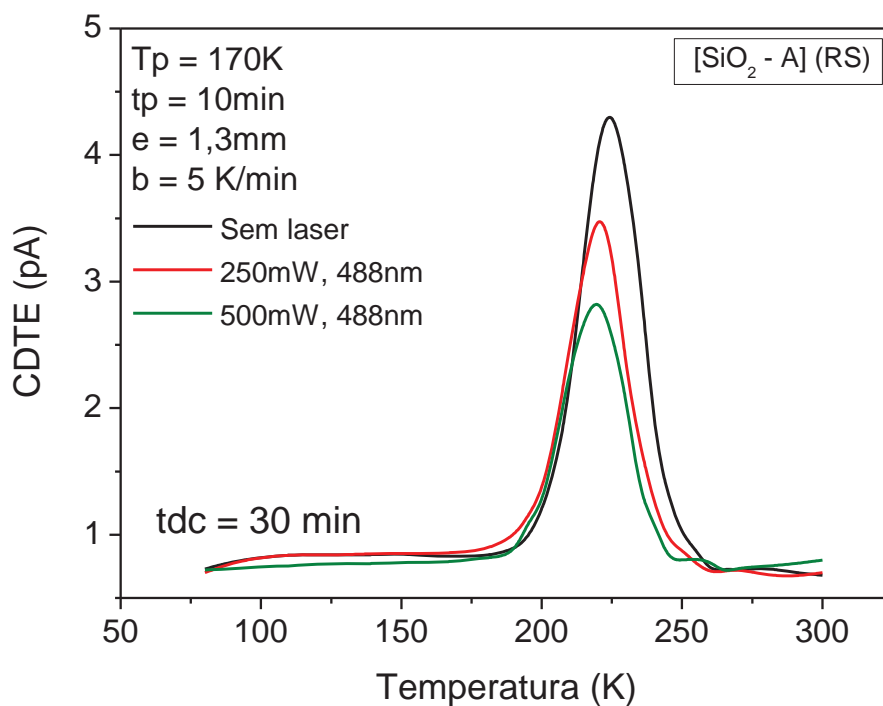


Figura 30 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com variação de potência do laser de incidência na linha de 488 nm.

A Tabela 3 ilustra os valores que puderam ser extraídos das curvas mostradas na

Figura 30. Conforme Equação 7 ($N = \frac{k_B T_p Q}{A_l \phi \cdot p^2 E_p}$) da seção 4.3.1, que relaciona a carga

total “Q” liberada na despolarização à quantidade de dipolos que ocupam o volume da amostra, podemos concluir que a incidência do laser na amostra, ou seja, a interação da energia desta radiação sobre os dipolos previamente orientados, altera suas condições iniciais proporcionadas (forçadas) pela atuação do campo elétrico em T_p .

Sabemos, pela Equação 4 da seção 4.3.1., que a energia potencial (U) dos dipolos, relacionada à energia de ativação (E_a) dos mesmos, é dependente do momento dipolar destes, o que vale dizer que é maior quanto mais alinhados estes dipolos estiverem com a direção do campo, pois neste caso, “ ϕ ” será zero e “U” terá seu valor máximo.

Se considerarmos o caso onde certa quantidade de dipolos esteja com a maior desorientação possível em relação ao campo elétrico que é aplicado, então, este ângulo “ ϕ ” é da ordem de 90° e estes dipolos estão em suas posições de equilíbrio, de menor energia. O campo elétrico aplicado às extremidades das amostras realiza um trabalho “girando” estes dipolos (dependendo de V_p), levando-os para uma posição de maior energia, e os deixando o mais próximo possível do alinhamento com o campo elétrico, ou totalmente alinhado. Neste caso, o sistema de dipolos assumiria a maior energia potencial possível, pois houve um giro da ordem de 90° , saindo de uma posição perpendicular às linhas de campo elétrico e chegando a uma posição paralela a estas linhas de campo. A queda da temperatura faz com que os dipolos permaneçam nesta forma, até que, com a retirada do campo elétrico, e aumento da temperatura, retornem para sua posição de menor energia. Isso pode ocorrer mesmo em $T=77K$, caso algum efeito externo consiga “vencer” este alinhamento, provocando deslocamento no ângulo “ ϕ ”, diminuindo sua “U”, tornando a “ E_a ” menor também. A energia da luz monocromática do laser interage com os dipolos orientados da amostra, ocasionando a

alteração do seu alinhamento em relação ao campo elétrico, ou seja, provocando alteração no ângulo “ ϕ ”, o que altera a energia “U” destes dipolos.

A polarização total para N dipolos é “ $P = Np(\cos\phi)$ ”. A energia de cada dipolo é proporcional a energia de ativação “ E_a ” do sistema como um todo e esta é dependente da carga “Q” que se move durante a desorientação. O laser provoca alteração nesta energia. Então, a área sob a curva tem seu valor alterado, pois a carga “Q” responsável pela curva de CDTE tem menor movimentação para retornar ao seu estado inicial após a interação com o laser. Assim, a energia do laser é capaz de mover os dipolos, alterando seu estado determinado pelo campo elétrico.

A Tabela 3 mostra este efeito, o qual é provocado apenas com a variação da potência do laser na linha de 488 nm, onde os valores da área sob a curva foram reduzindo em relação à medida sem laser, sendo que para a potência de 250 mW, a redução desta área foi de 19,1% e para 500mW, foi de 32,9%.

Tabela 3 - Valores dos picos de CDTE, mostrando variação da área sob a curva e largura da banda com laser de incidência de 488 nm.

| Medida | V_p (V) | I_{max} (pA) | T_{max} (K) | Largura meia altura | Área sob a curva de CDTE (u.a) |
|---------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|---|
| Sem Laser | 1500 V | 4,42 | 225 | 25,11 | <u>147,80</u> |
| 250 mW | 1500 V | 3,60 | 220 | 21,44 | <u>119,50</u> |
| 500 mW | 1500 V | 2,90 | 220 | 26,17 | <u>99,20</u> |

A Figura 31, assim com a Figura 30, é uma medida com variação da potência do laser, porém sintonizado em outra linha de emissão (541 nm). Pode-se observar que com esta linha de incidência, a redução dos picos de CDTE em relação à medida sem irradiação com laser foi maior.

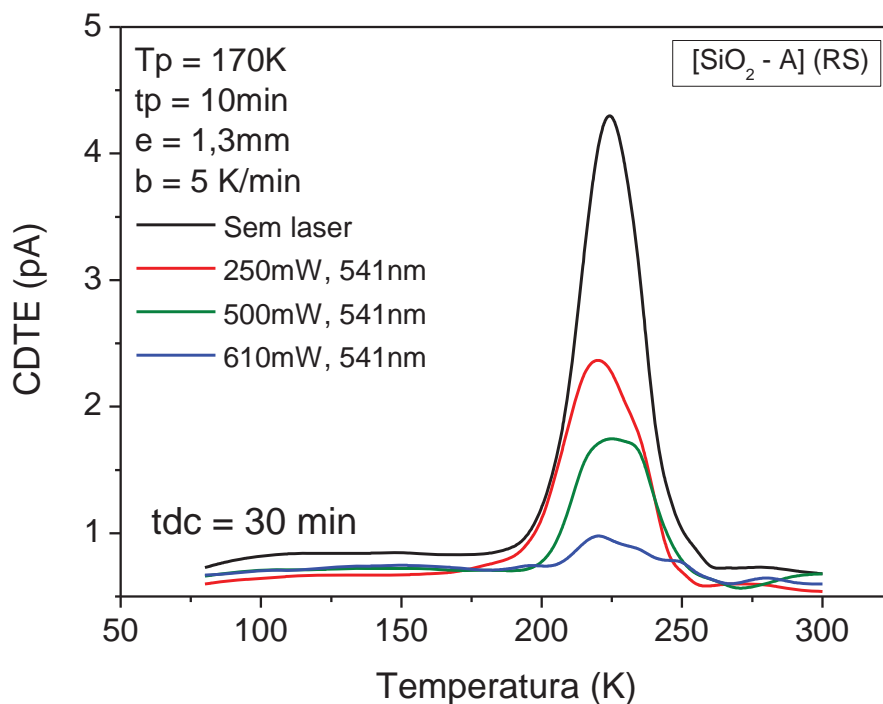


Figura 31 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com variação de potência do laser de incidência na linha de 541 nm.

Se compararmos os dados apresentados na Figura 31 com os da Figura 30, verifica-se claramente maior redução da área sob a curva de CDTE para a incidência de laser na linha de 541 nm. Conforme ilustrado na Tabela 4, abaixo, a redução da área com a aplicação de laser na potência de 250 mW foi de 38,32%, ou seja uma redução maior até do que aquela provocada por maior potência (500 mW) na linha de 488 nm, nos dando mais condições de propor interação mais efetiva entre frequência do laser e dipolos em regiões próximas às bandas de absorção do material. A redução da área sob

a curva nesta linha de 541 nm, para as potências de 500 mW e 610 mW foi ainda maior, ficando em 54,01 % e 71,10 %, respectivamente.

Tabela 4 - Valores dos picos de CDTE, mostrando variação da área sob a curva e largura da banda com laser de incidência de 541 nm.

| Medida | V_p (V) | I_{max} (pA) | T_{max} (K) | Largura meia altura | Área sob a curva de CDTE (u.a) |
|---------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|---|
| Sem Laser | 1500 V | 4,42 | 225 | 25,11 | <u>147,80</u> |
| 250 mW | 1500 V | 2,40 | 220 | 31,24 | <u>91,15</u> |
| 500 mW | 1500 V | 1,76 | 225 | 30,49 | <u>67,97</u> |
| 610 mW | 1500 V | 1,10 | 220 | 26,58 | <u>42,70</u> |

Podemos, também, extrair da comparação entre as medidas com linhas de emissão diferentes que, para ambas, foi ocorrendo maior desorientação dipolar com o aumento da potência, mas que além da linha de 541 nm ter causado maior redução, esta redução é, aparentemente, mais acentuada do que a provocada na linha de 488 nm, conforme vai se variando a potência, ou seja, a redução da área é mais intensa nesta linha, fato que pode ser observado na Figura 32, que mostra a variação da área sob a curva de CDTE em função da potência do feixe de laser. A inclinação da reta formada pelas áreas destas curvas de CDTE varia linearmente com a potência do laser e tem

inclinação maior no comprimento de onda (λ) de 541 nm, o que é claramente observado na Figura 32.

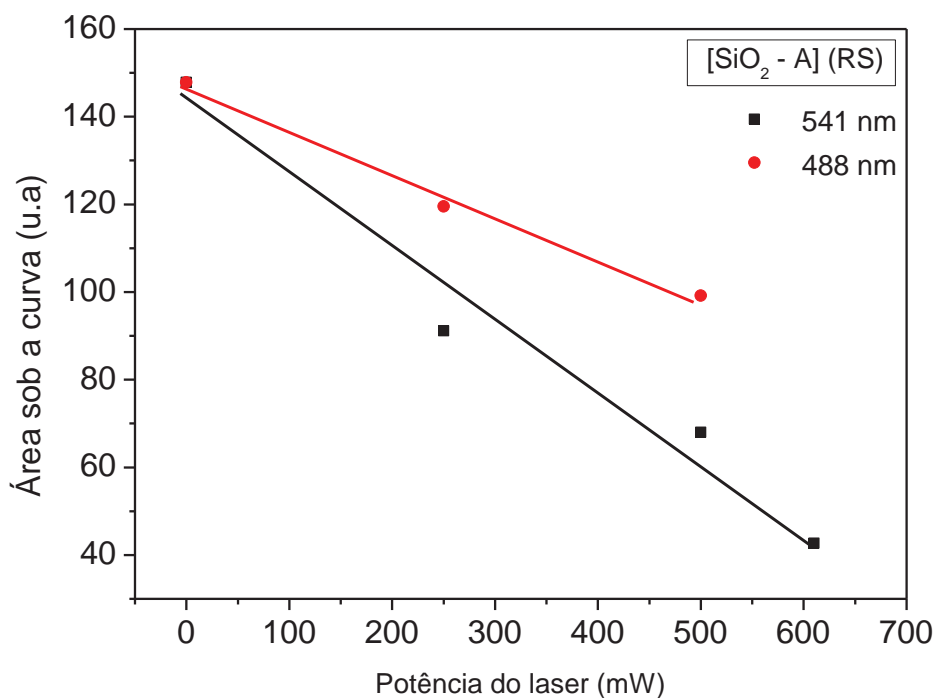


Figura 32 - Variação da área sob a curva de CDTE em função da potência do feixe de laser incidente em dois comprimentos de onda distintos.

2 – Com variação da linha de excitação do laser.

Para valores de potências iguais, por exemplo, a 250 mW, os valores de pico da corrente são menores quando o laser incide com o comprimento de onda em 541 nm. Isto se repete também para o laser na potência de 500 mW.

As Figuras 30 e 31 enfatizaram as reduções de áreas sob a curva para os casos onde se variava a potência, com linha de emissão fixa. Já as Figuras 33 e 34 visam

ilustrar uma comparação destas medidas, mantendo a potência em valores fixos, tendo variação da linha de excitação do laser utilizada.

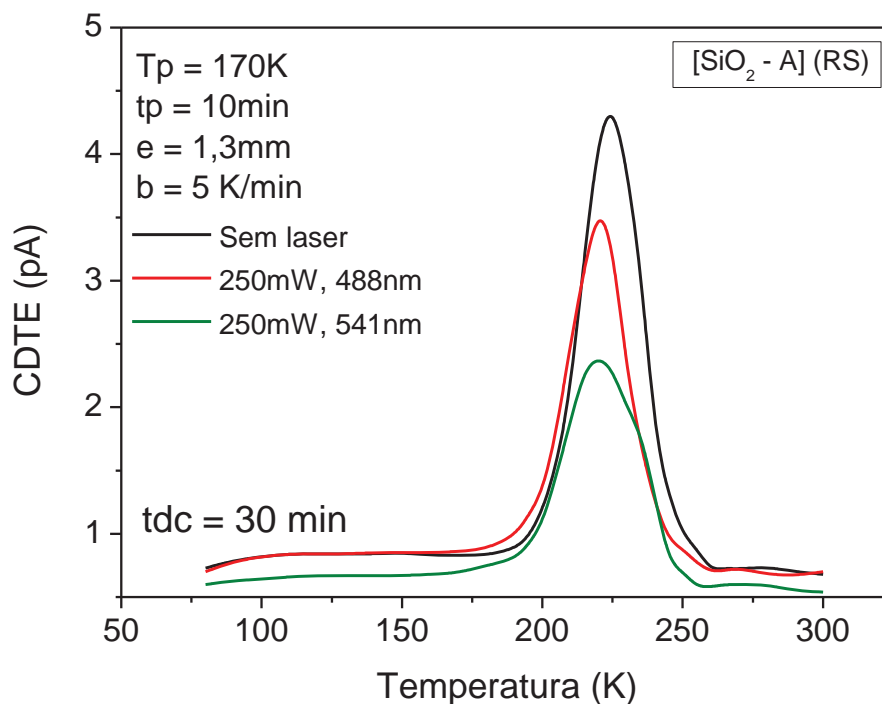


Figura 33 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com variação de comprimento de onda do laser de incidência com potência de 250 mW.

A Tabela 5 traz estes valores para o caso onde a potência se manteve fixa em 250 mW, fazendo uma comparação das áreas nas linhas de 488 nm e 541 nm. Já a Figura 34 e Tabela 6 traz os valores de variação de linha de incidência com uma potência fixa de 500 mW.

Tabela 5 - Valores dos picos de CDTE, mostrando variação da área sob a curva e largura da banda com laser de potência de 250 mW.

| Medida | V_p (V) | I_{max} (pA) | T_{max} (K) | Largura meia altura | Área sob a curva de CDTE (u.a) |
|---------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|---|
| Sem Laser | 1500 V | 4,42 | 225 | 25 | 147,80 |
| 488 nm | 1500 V | 3,6 | 220 | 21 | 119,50 |
| 541 nm | 1500 V | 2,4 | 220 | 31,24 | 91,15 |

A Figura 34 mostra o gráfico obtido com potência fixa em 500 mW e permite salientar com mais facilidade um fato. É possível constatar pelos valores das Tabelas 3 a 6 que a largura dos picos a meia altura não nos permite obter conclusões semelhantes àquelas que podemos obter sobre as áreas. Esta largura não varia linearmente com as variações de potência e linha de incidência do laser, em vez disso, em alguns casos, esta largura até aumenta para picos menores, já que os picos, quanto maiores, se tornam mais estreitos, tendo largura a meia altura menor

Picos mais definidos causam um estreitamento da largura a meia altura, mesmo com áreas sob as curvas com valores maiores do que picos de áreas menores. Não podemos, portanto, relacionar quantidade de dipolos “N”, nem a carga “Q” que se movimenta durante a relaxação no processo térmico com a largura a meia altura da banda. Se fizermos tal relação, correremos o risco de obtermos valores equivocados para o fenômeno de CDTE.

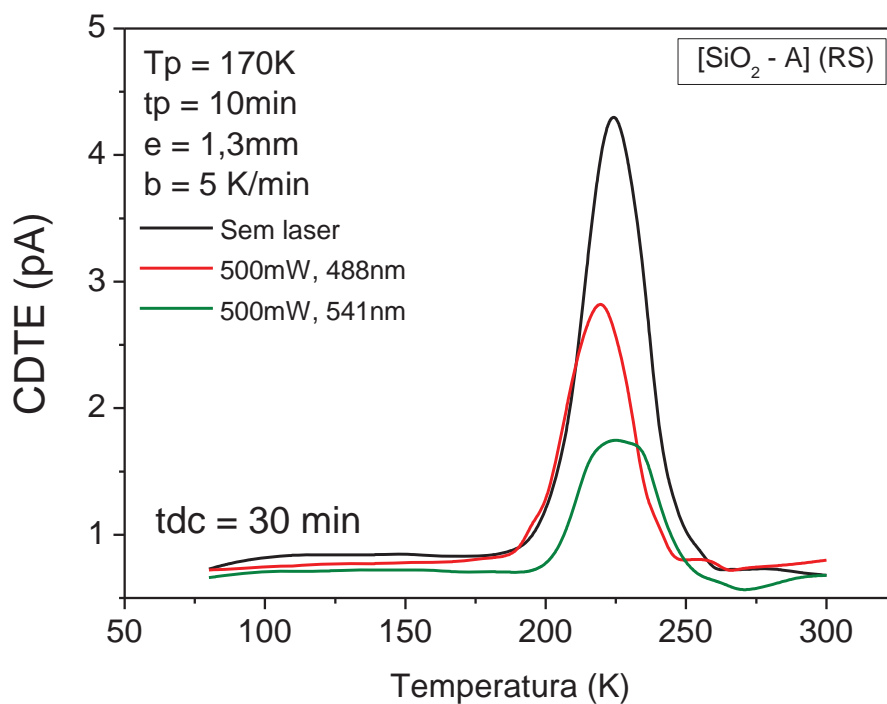


Figura 34 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com variação de comprimento de onda do laser de incidência com potência de 500 mW.

Tabela 6 - Valores dos picos de CDTE, mostrando variação da área sob a curva e largura da banda com laser de potência de 500 mW.

| Medida | V _p (V) | I _{max} (pA) | T _{max} (K) | Largura meia altura | Área sob a curva de CDTE (u.a) |
|-----------|--------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------------|
| Sem Laser | 1500 V | 4,42 | 225 | 25 | 147,80 |
| 488 nm | 1500 V | 2,90 | 220 | 26 | 99,20 |
| 541 nm | 1500 V | 1,76 | 225 | 30,49 | 67,97 |

Assim como mostrado na Figura 32, onde temos maior redução da área sob a curva para maiores potências, a Figura 35 tem o objetivo de mostrar que, mantidas as potências constantes, a redução da área é realmente maior para o comprimento de onda mais próximo de 550 nm.

Desta forma, podemos dizer que o comportamento da banda de CDTEFI é dependente de dois fatores, no que diz respeito à incidência de laser, que são potência e comprimento de onda. Uma combinação de potência e comprimento de onda pode significar maior influência ou menor influência sobre a área sob a curva de CDTEFI, por exemplo, podemos ter incidência com uma potência relativamente mais baixa do que outra, mas que ocasione maior redução da banda de CDTE por estar numa posição do espectro mais favorável à absorção pelo material. A Figura 35 mostra a diferença das áreas em função do comprimento de onda do laser, para duas potências diferentes.

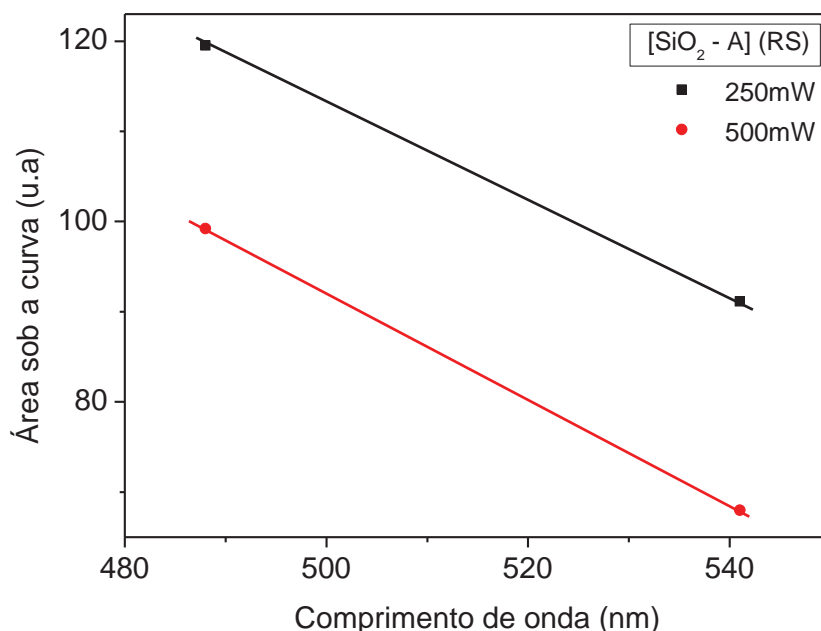


Figura 35 - Variação da área sob a curva de CDTE em função do comprimento de onda do feixe de laser incidente em duas potências distintas (as retas são apenas guias, não representando teoria relacionada com as medidas).

A Figura 36 ilustra três experimentos, ou seja, a medida de CDTE normal sem incidência de laser, uma medida com a incidência do laser juntamente com o campo elétrico, ou seja, ambos sendo utilizados ao mesmo tempo, e uma terceira, onde não foi utilizado campo elétrico, mas somente a incidência de laser sobre a amostra.

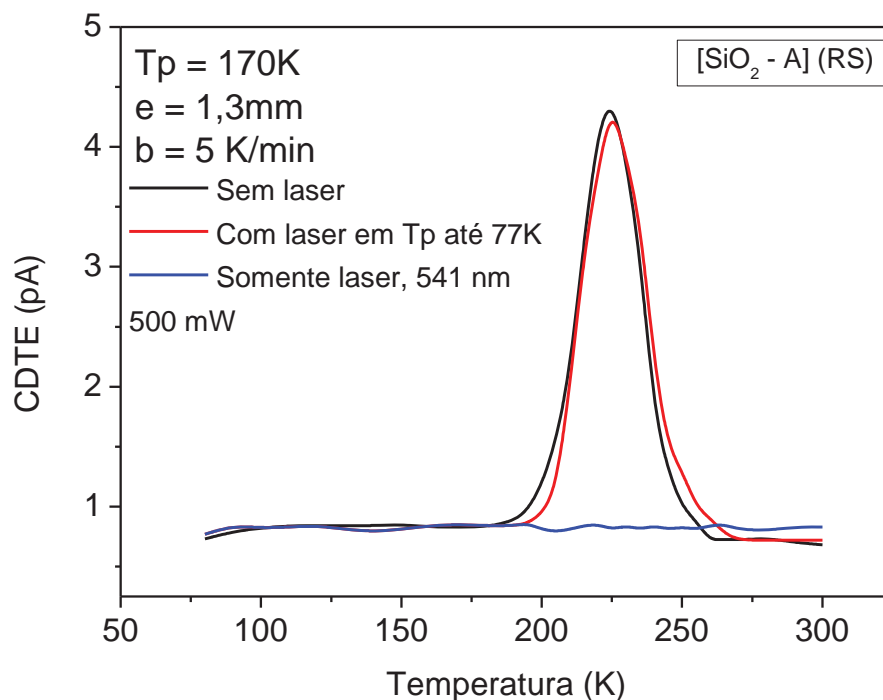


Figura 36 - Medida de CDTE convencional e medidas de CDTEFI com e sem campo elétrico.

Através das curvas apresentadas na Figura 36, é possível afirmar, para este material, que embora a incidência de laser possa ser sentida para os casos onde o mesmo é utilizado em temperatura de 77K e após a retirada do campo elétrico, provocando alterações nos resultados (redução da área sob a curva de CDTE e redução do pico de CDTE), o laser não é capaz de contribuir positivamente à formação das bandas de CDTE, isto é, não tem efeito polarizador sobre os dipolos. O que foi possível observar quando foi utilizada apenas a incidência de laser, foi que praticamente não houve

nenhuma alteração nos valores de corrente medida pelo eletrômetro, ou seja, os dipolos foram polarizados em suas posições de menor energia, não adquirindo energia potencial “U” em um estado diferente. Neste caso, não ocorre, portanto, relaxação dipolar, com consequente movimento de cargas “Q”.

A Figura 36 também permite verificar que a energia do feixe de laser incidente na amostra não é suficiente para provocar desorientação dipolar quando o campo elétrico ainda está presente nos eletrodos da mesma. Isto implica em dizer que mesmo o material possuindo centros absorvedores de cor ligados a impurezas de ferro e o laser atua nestes centros, sua energia não “consegue” superar a força que o campo elétrico exerce sobre os dipolos, orientando-os conforme sua direção, ou seja, para estas medidas, quando agem simultaneamente, prevalece o efeito provocado pela força elétrica sobre os dipolos.

Os resultados discutidos acima e que foram mostrados nas Figuras 29 a 35 indicam que, com as medidas de CDTEFI realizadas, foi possível verificar a interferência da radiação luminosa sobre os resultados de corrente de despolarização termicamente estimulada. A comparação dos resultados das medidas de CDTE convencional, onde temos a formação das bandas, com as medidas de CDTEFI, evidencia que mesmo com os dipolos do material “congelados”, a incidência de radiação luminosa em determinados comprimentos de onda e potência é capaz de causar algum tipo de perturbação na estrutura, que está forçadamente orientada, em virtude da aplicação do campo elétrico que ocorre ainda no processo de descida da temperatura.

Cálculos de energia de ativação e tempo de relaxação podem ser realizados, através dos dados das medidas de CDTE e CDTEFI deste trabalho com suporte de um programa que permita o ajuste entre as curvas experimentais e modelos teóricos, por exemplo, com o método de Prakash.

As Figuras 37 a 40 visam mostrar uma hipótese para o tipo de fenômeno que pode estar ocorrendo internamente na estrutura da amostra. Na Figura 37 é destacada uma parte do arranjo bidimensional da Ametista com seus átomos de Si e O, como também as impurezas de ferro de forma intersticial e substitucional. Nesta primeira Figura, todos os elementos estão em suas posições originais, pois não há ação de campo elétrico. As impurezas OH, possível grupo funcional que junto com os íons de ferro produz o comportamento dipolar da Ametista também são representadas nesta Figura.

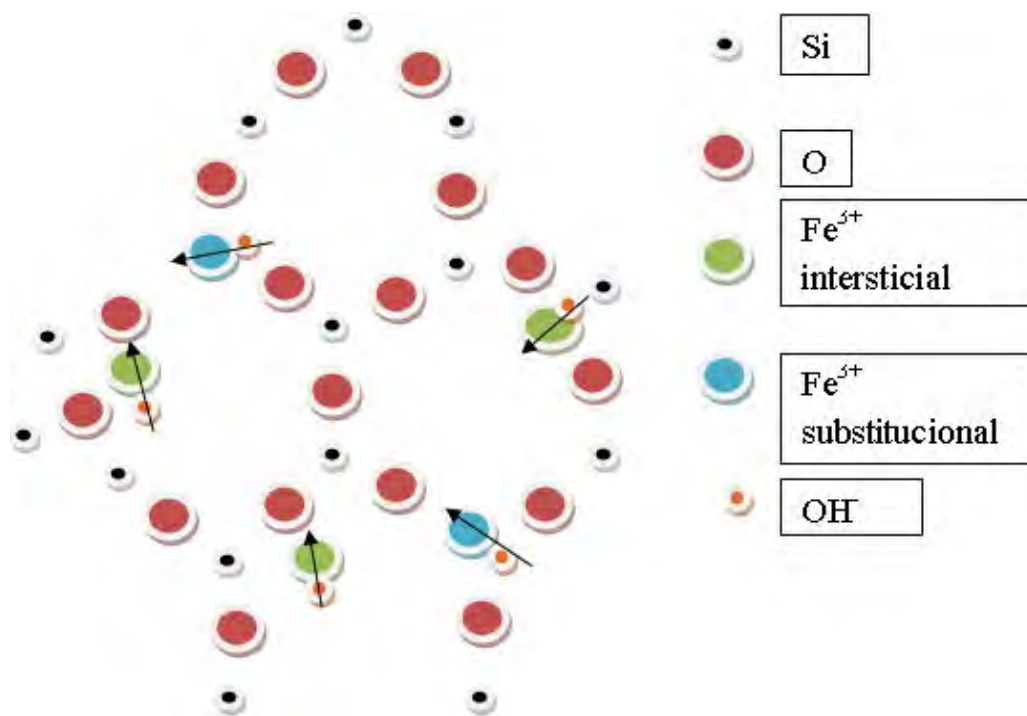


Figura 37 - Estrutura cristalina da Ametista e suas impurezas.

Com a aplicação do campo elétrico, os dipolos que são formados por impurezas de ferro Fe³⁺ ou Fe⁴⁺ são forçados a se orientar de acordo com a polaridade deste campo aplicado, deixando seu estado original dentro da estrutura e assumindo um estado

orientado que não é o estado termodinamicamente mais estável para eles, não correspondendo ao estado de menor energia para o cristal. Os dipolos são mantidos na posição orientada por ação da força externa, advinda da polarização elétrica. A Figura 38 mostra este fenômeno.

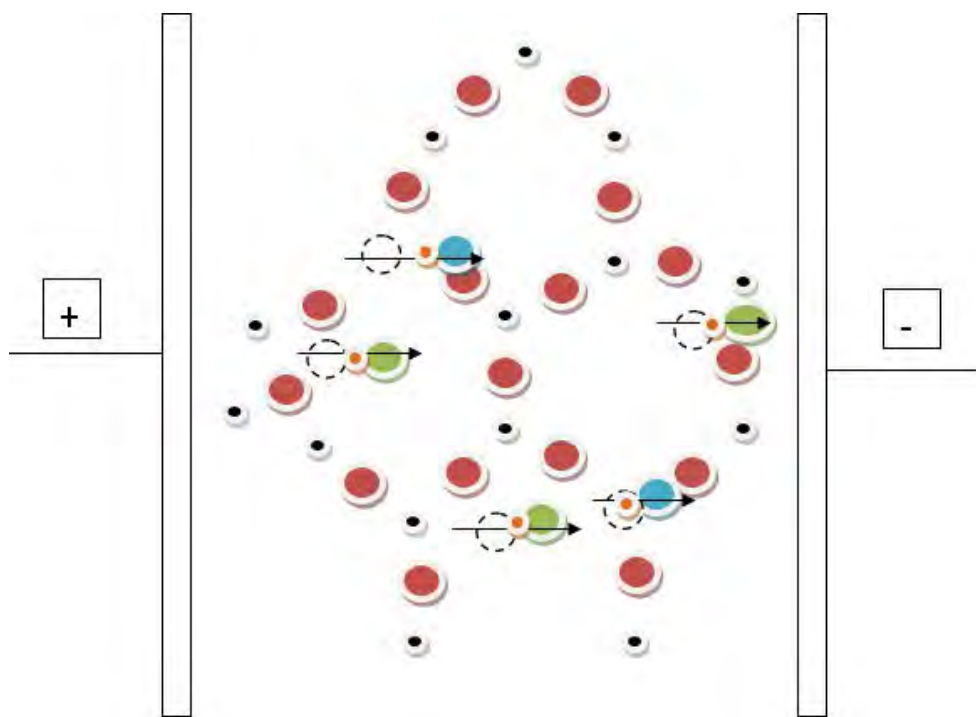


Figura 38 - Estrutura cristalina da Ametista sob a influência de campo elétrico.

Após a aplicação do campo elétrico na temperatura de polarização (T_p), conforme mostrou a Figura 38, a temperatura é abaixada até atingir 77K. Neste estágio, o campo elétrico é removido e a amostra é irradiada com laser em comprimentos de ondas específicos. A Figura 39 ilustra esta etapa do processo, onde a amostra é incidida

por laser, o que provoca interação entre a luz e os centros de cor da amostra, formadores de dipolos elétricos e que se encontram “congelados” numa posição orientada.

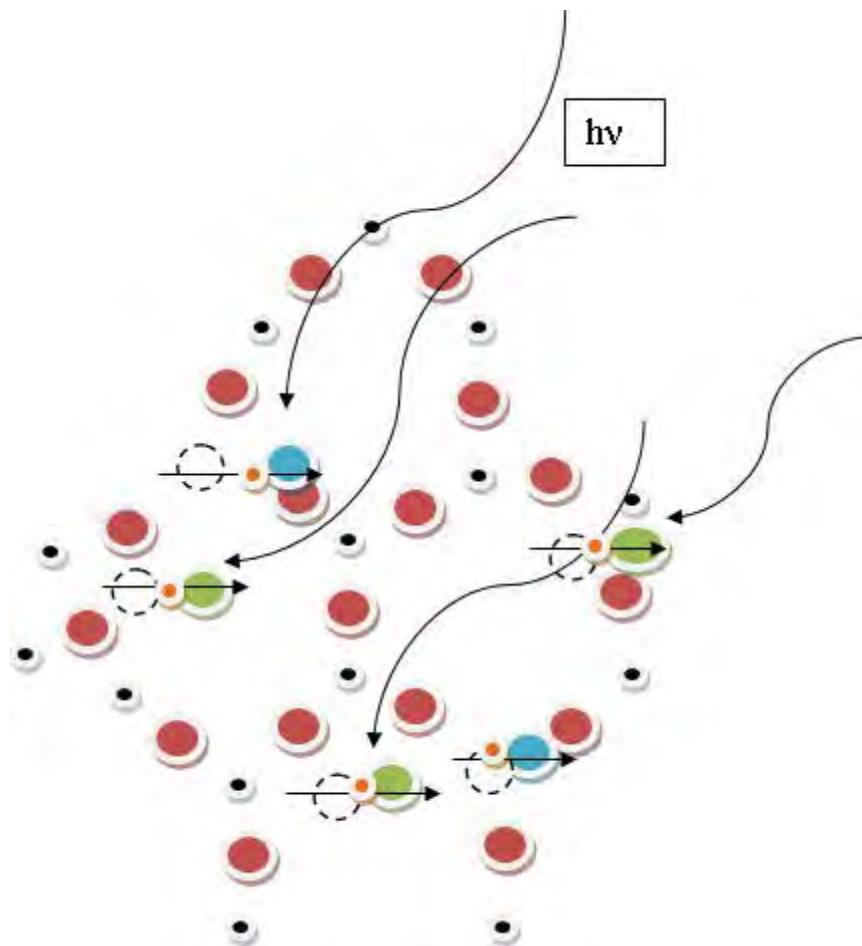


Figura 39 - Estrutura cristalina da Ametista sob a influência de laser.

Com esta ação do laser em 77K, parte dos dipolos que foram formados durante o processo de redução de temperatura e aplicação de campo elétrico em T_p são desorientados, voltando ao seu estado original, mesmo que não tenha ocorrido nenhuma variação na temperatura. Este fato é comprovado pelas medidas de CDTEFI, como as medidas das Figuras 29 a 34, onde há uma redução da banda de CDTEFI em relação à medida de CDTE convencional. Este fenômeno sugere que as impurezas de ferro do

material, Fe^{3+} ou Fe^{4+} , que são formadoras dos centros de cor, formam também os dipolos elétricos na estrutura, ou seja, que em conjunto com OH^- ou O^- formam os dipolos elétricos da Ametista responsáveis pela corrente detectada através das medidas deste trabalho. A Figura 40 ilustra a amostra após ter sido irradiada com laser, com suas impurezas, novamente, em suas posições iniciais.

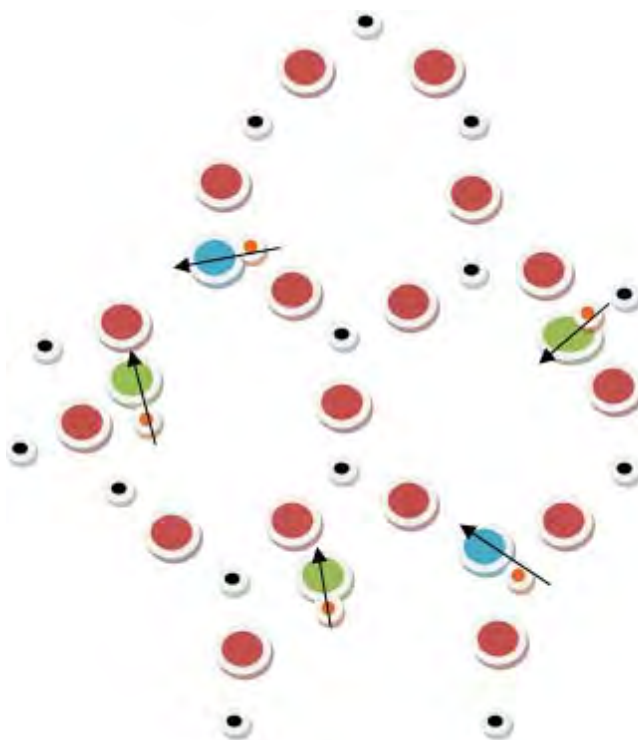


Figura 40 - Estrutura cristalina da Ametista após irradiação do laser.

6. OUTROS RESULTADOS

6.1. Medida de FTIR em Ametista e Quartzo Rosa

Os defeitos pontuais relacionados aos radicais OH⁻ e moléculas de água ocorrem com frequência em cristais de Quartzo, natural ou sintético, e também em suas variedades de interesse gemológico, tais como Ametistas e citrinos (GUZZO *et al.*, 2009). A espectroscopia vibracional na faixa do infravermelho (IV) é o método mais utilizado para caracterizar os defeitos relacionados a OH⁻ em minerais. A Figura 41 ilustra uma medida utilizando esta técnica para uma amostra de Ametista. Observa-se uma intensa banda larga em torno de 3500 cm⁻¹. Entre outras impurezas que podem estar presentes, essa banda é um indício da presença de defeitos relacionados a OH na estrutura. Desta forma, uma correlação entre este tipo de medida e as medidas de CDTE e CDTEFI pode ajudar a compreender melhor o comportamento de defeitos dipolares presentes na estrutura da Ametista.

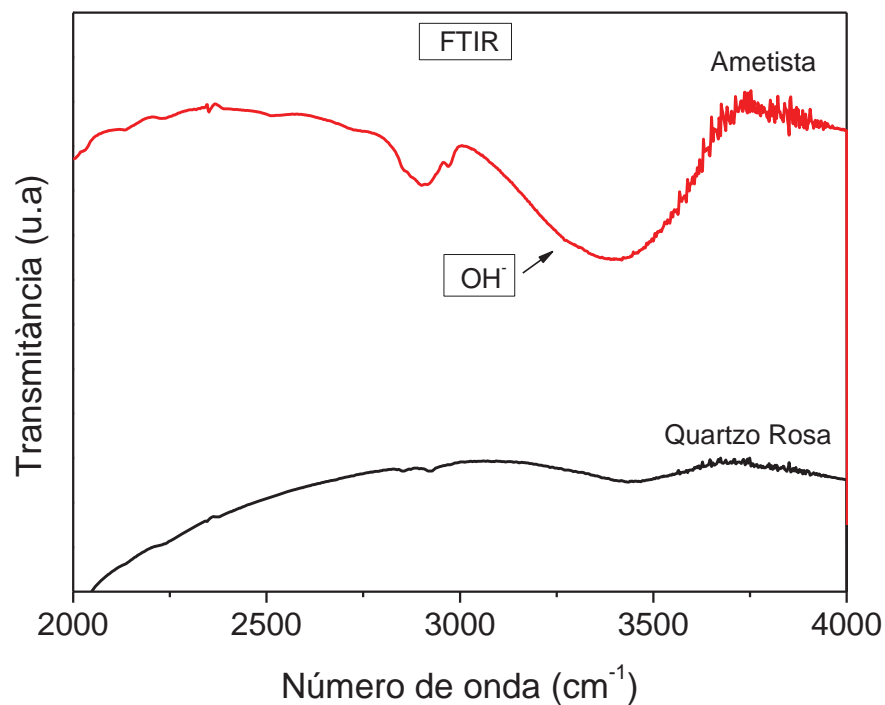


Figura 41 - Medida de FTIR da Ametista e Quartzo Rosa.

6.2. Medida de Análise Térmica Diferencial (DTA) em Ametista

Nesta técnica, a diferença na temperatura entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a amostra e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada (SKOOG, 2002). A DTA foi introduzida por LeChatelier em 1887 e pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento.

Ao longo do programa de aquecimento as temperaturas da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto

período de tempo com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Na caracterização dos processos térmicos, reações exotérmicas apresentam pico para cima e endotérmicas picos para baixo, conforme letras b e c da Figura 42, respectivamente.

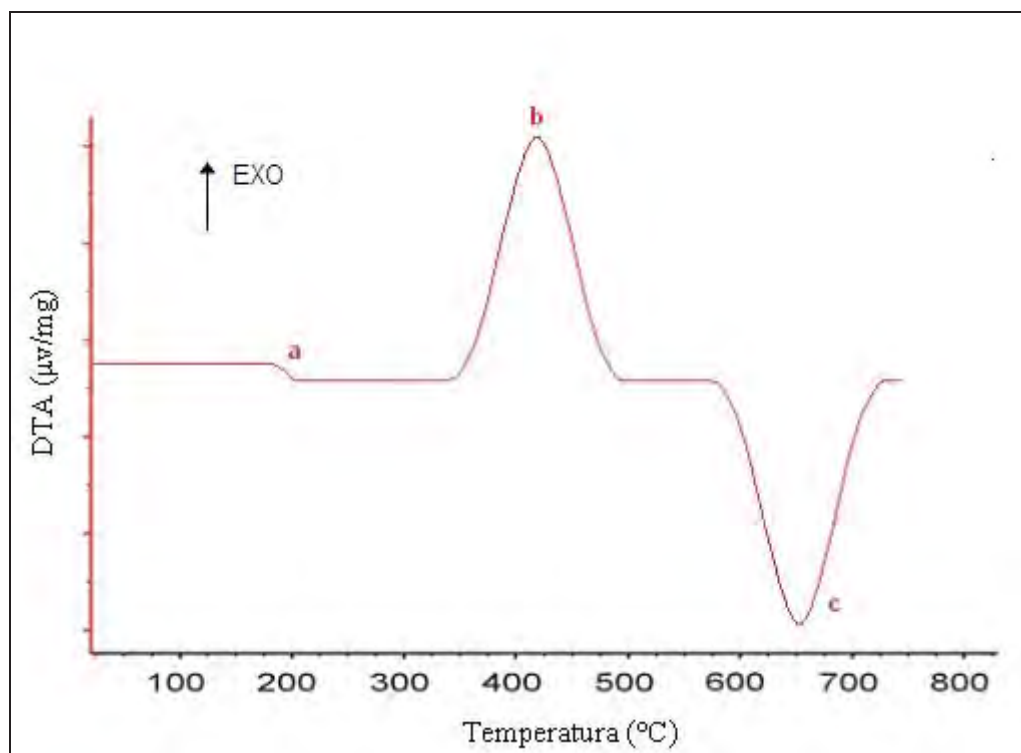


Figura 42 - Curva de DTA, onde: a = variação da capacidade calorífica, b = reação exotérmica, c = reação endotérmica (Figura adaptada de WENDHAUSEN, 2008 e SKOOG, 2002).

A Figura 43 mostra uma medida de DTA realizada em Ametista, onde é possível observar um pico endotérmico em aproximadamente 575 $^{\circ}\text{C}$, este valor está de acordo com a literatura para o Quartzo puro, no que diz respeito à temperatura aproximada na qual este material sofre uma alteração do Quartzo de baixa temperatura, Quartzo α , para

o Quartzo de alta temperatura, Quartzo β , mudança que é caracterizada por uma ligeira distorção na rede cristalina do material, porém sem alteração da estrutura cristalina.

Com este resultado, portanto, é possível propor que as impurezas de ferro presentes na Ametista, ainda que promovam alterações em algumas propriedades do Quartzo, não está presente em quantidade suficiente, capaz de alterar este tipo de comportamento observável através da medida de DTA.

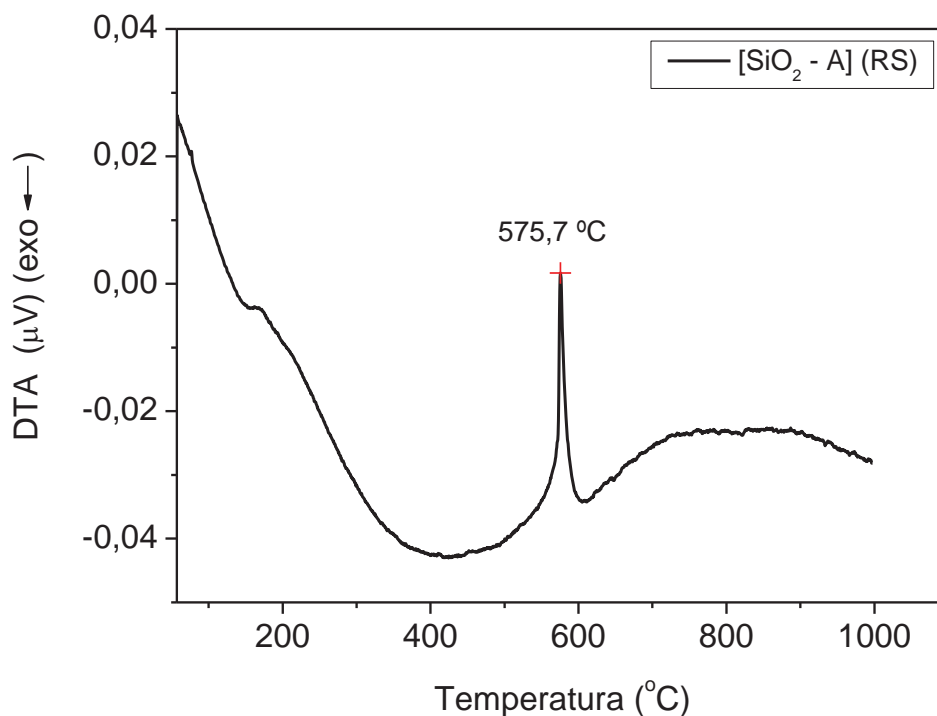


Figura 43 - Medida de DTA da Ametista.

6.3. Quartzo Rosa

Trata-se de Quartzo de variedade cristalina de granulação grossa, mas usualmente sem forma geométrica. Possui cor vermelho-rosa ou róseo. Desbota muitas vezes quando exposto à luz. Acredita-se que o titânio e o manganês são os responsáveis

pela cor. Este Quartzo deve seu nome a sua cor. Ele possui com frequência fissuras e é geralmente um pouco turvo. Cristais bem formados são conhecidos há pouco tempo. Sua cor pode empalidecer. As ínfimas inclusões de agulhas de rutilo causam um asterismo quando este Quartzo é lapidado em cabochão (DANA, 1969).

O Quartzo Rosa translúcido consiste de um material agregado, o que, juntamente com a presença de inclusões, responde por seu aspecto enevoadado. A banda de absorção óptica em 490 nm, responsável por sua cor rosa, está associada à presença de titânio substitucional, sendo o Ti^{3+} oxidado para Ti^{4+} por efeito de radiação ionizante, originando a banda de absorção por um mecanismo de transferência de carga entre o Ti^{4+} substitucional e íons Fe^{2+} em sítios intersticiais (ROSSMAN, 1994). A cor do Quartzo Rosa-translúcido é estável até temperaturas próximas de 575 °C (ROSSMAN, 1994; BALITSKY, 1998). A análise química de Quartzo Rosa-transparente natural publicada por outros autores (ARAÚJO, 2001) mostrou uma concentração de 118 átomos de fósforo para cada milhão de átomos de silício e essencialmente nenhum titânio.

As amostras de Quartzo Rosa utilizadas neste trabalho são provenientes do estado de Minas Gerais, chamadas aqui de “ $SiO_2 - Q$ ”.

As duas Figuras a seguir mostram os primeiros resultados obtidos para amostras de Quartzo Rosa. A Figura 44 é a primeira medida de CDTE de uma amostra de Quartzo Rosa, a qual foi realizada utilizando a temperatura de polarização (T_p) em temperatura ambiente para, assim como no caso da Ametista, procurar descobrir onde ocorreria o início do crescimento da corrente e também, uma medida em temperatura mais baixa visando à formação mais definida da banda de CDTE. No detalhe da Figura 44, observa-se um espectro de absorção óptica do Quartzo Rosa.

As amostras de Quartzo Rosa também foram cortadas com 1,1 mm e 1,3 mm. Para a medida, a polarização ocorreu com a temperatura estável durante 10 minutos. Foi possível observar pela medida com T_p ambiente que o fenômeno semelhante ao ocorrido na Ametista ocorre no Quartzo Rosa, ou seja, com esta T_p , houve o crescimento da corrente, mas não houve a formação de uma banda de CDTE característica, muito provavelmente pelos mesmos motivos descritos para a Ametista, tais como, contribuição de impurezas de menor relevância e também de cargas superficiais na amostra.

Já na medida com $T_p = 200K$, as condições foram mantidas, com exceção do valor da temperatura de polarização (T_p). Foi possível verificar que para este caso, a curva de CDTE nos mostra um resultado de corrente mais condizente com o que é característico para uma curva de CDTE, ou seja, houve um crescimento seguido de decréscimo da corrente, indicando também para esta amostra a possibilidade da formação de defeitos do tipo dipolar.

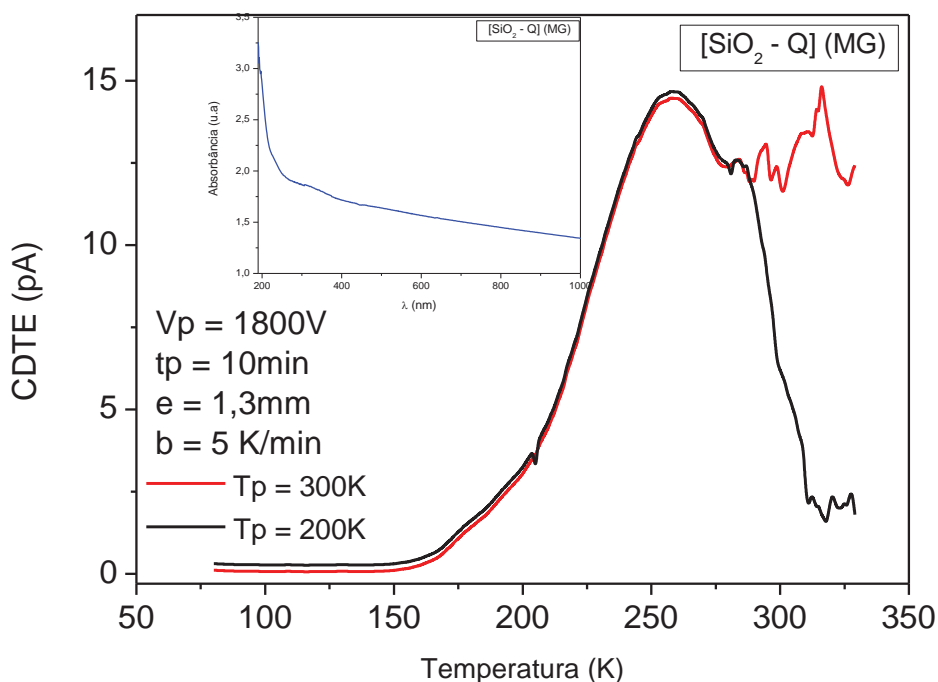


Figura 44 - Medida de CDTE convencional para amostra de Quartzo Rosa e absorção óptica (no detalhe).

A Figura 45 é resultado de medida de CDTE para uma plaqueta retirada da mesma rocha da medida da plaqueta de 1,3 mm (Figura 43), porém, para esta medida, foi utilizada tensão de polarização de 1500 V, conforme determina a Equação 10 da seção 4.3.2. Também para a amostra de Quartzo Rosa, é nítida a ocorrência do fenômeno de origem volumétrica, ou seja, há a formação da banda de CDTE, independente do corte da amostra, bem como há dependência do valor da corrente com a espessura da amostra. Embora na literatura seja citada uma banda de absorção em 490 nm, para a amostra utilizada esta banda não apareceu de forma nítida, conforme podemos observar no detalhe da Figura 44.

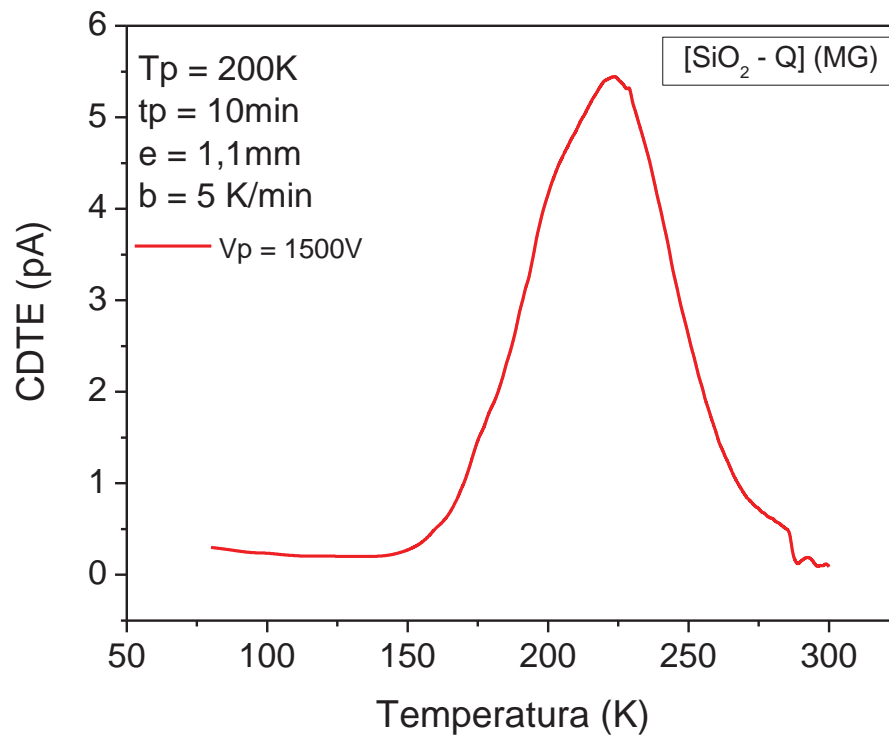


Figura 45 - Medida de CDTE convencional para outra amostra de Quartzo Rosa, $T_p=200\text{K}$.

Como os resultados para o Quartzo Rosa se mostram bastante promissores, novas medidas serão realizadas em possíveis trabalhos futuros, com o intuito de confirmar a existência de bandas de despolarização advindas da relaxação de dipolos orientados e também verificar o comportamento destas bandas sob a incidência de luz, assim como feito para o caso da Ametista.

7. CONCLUSÕES

Medidas de difração de raios X foram feitas antes e após tratamento térmico a 10°C por minuto até atingir 1000 °C, e as análises dos difratogramas não indicaram outras fases cristalinas além do Quartzo, mostrando que, embora o tratamento térmico possa promover a formação de outros tipos de centros de impurezas no material, através da possível mudança da valência de íons intersticiais ou substitucionais presentes na estrutura, estes não causam alterações na estrutura cristalina da amostra. Os picos não mudam de posição, indicando que não ocorre alteração na estrutura da matriz hospedeira, embora seja conhecido que a mudança da variedade Ametista para outras variedades de Quartzo está relacionada com a mudança da valência de Fe^{3+} para Fe^{2+} . Estas impurezas de ferro, bem como outras que certamente existam internamente na estrutura do material (possivelmente na forma de pequenos aglomerados) não ocorrem em quantidade suficiente para que sejam detectadas através da técnica de difração de raios X. Os picos encontrados estão de acordo com a literatura e ICDD para o Quartzo indicando que as amostras utilizadas são de alta pureza.

As bandas (220 nm, 335 nm e 550 nm) que puderam ser observadas nos espectros de absorção óptica medidos, são típicas da Ametista e estão relacionadas à presença do íon Fe^{3+} e Fe^{4+} na estrutura do Quartzo. O Quartzo puro apresenta baixa absorção na região do espectro estudada, fato verificado na medida da absorção da cubeta, confirmando que qualquer banda observada pode ser atribuída à presença de impurezas na rede hospedeira, já que a amostra foi analisada com difração de raios X anteriormente às medidas de absorção óptica e caracterizada como Quartzo, conforme já citado (ICDD: PDF 89-8934 para o Quartzo alfa). Fica claro pelo espectro obtido na medida de absorção óptica de amostras em forma de pó que esta não é a melhor maneira

para se estudar absorção óptica deste tipo de material, pois houve uma grande absorção pelo mesmo e ainda, sem que haja um destaque de alguma banda específica, apenas em torno de 220 nm houve uma diferença detectável na curva que se aproxima das outras medidas, mas sem muita definição, que pudesse ser conclusiva. As diferenças entre as medidas das plaquetas estão relacionadas à espessura e polimento. Observou-se ainda em relação à amostra sem corte, que a geometria da amostra também pode interferir no resultado.

As medidas de CDTE apresentaram resultados esperados para a Ametista, que é a formação da banda entre 215K e 260K. A formação da banda em torno de 225K é atribuída à presença de íons de Fe^{3+} . Fica evidente pelas medidas de CDTE convencional que temos dependência linear entre o valor do pico de corrente (CDTE) e a tensão de polarização aplicada nas amostras estudadas, bem como dependência entre área sob a curva de CDTE e tensão de polarização V_p . Isso pode ser considerado uma confirmação do caráter dipolar da banda observada, pois este comportamento é característico de fenômenos dipolares.

As medidas de CDTEFI mostram claramente a variação na formação da banda de CDTE em função da incidência de luz em 77K e que é diferenciada, não só pela presença de luz, mas também pela dependência com o comprimento de onda da irradiação, ou seja, foi possível observar maior redução da banda de CDTE para comprimento de onda de 541 nm, mais próximo ao ponto central da banda de Absorção Óptica característica da Ametista, em 550nm. Para potência de 250 mW e comprimento de onda de 488 nm, a redução da área sob a curva da banda de CDTE em relação a medida sem laser foi de 19,14% e com 500 mW, a redução foi de 32,88%. Já na linha de 541 nm, esta redução foi de 38,32% e 54,01% para as potências de 250 mW e 500 mW, respectivamente. Isso leva a crer que se temos a formação de centros de cor ocasionados

por defeitos dipolares de ferro (Fe^{3+} ou Fe^{4+}) na estrutura do Quartzo e que há redução de corrente com incidência de luz nesta frequência, é um indício que os dipolos formadores dos centros de cor têm relação também com a banda de CDTE. São estes mesmo dipolos que se desorientam ainda com a temperatura em 77K através da aplicação de laser na amostra, ocasionando diminuição da banda de CDTE na medida, ou seja, podemos atribuir a desorientação dos dipolos a um determinado valor de temperatura e a uma incidência de luz em comprimento de onda específico.

Através das medidas de CDTEFI, foi também possível verificar que a incidência de laser isoladamente não tem ação similar ao campo elétrico, ou seja, a interação do laser com a estrutura da Ametista não orienta dipolos de tal maneira que possam ser detectados com a técnica de CDTE. Outro dado importante é que a incidência do laser simultaneamente a aplicação do campo elétrico não provoca alteração nas curvas de CDTE em comparação à medida que é realizada sem a presença do laser, ou seja, a ação do campo elétrico se sobrepõe a qualquer interação da luz com o material, fazendo seu efeito, para este caso, ser desprezível.

As bandas de CDTE observadas podem ser atribuídas a dipolos do tipo (Fe^{3+} substitucional – OH^-) e/ou (Fe^{3+} substitucional – O^-) e são sobre estes dipolos que está havendo influência do feixe de laser de Ar^+ , com conseqüente desorientação dos mesmos em temperatura de 77K. Pode-se dizer também que é provável que o ferro formador destes dipolos tem participação na cor da Ametista, visto que há maior redução da banda de CDTE com laser em linha mais próxima da banda de absorção característica.

No Quartzo Rosa, a coloração é atribuída à presença de íons de titânio e ferro na estrutura do material e como houve a formação de banda de CDTE relativamente próxima a da Ametista, é uma possibilidade que esta banda também seja formada por

dipolos de ferro na estrutura, porém, vale observar que a medida de Absorção óptica no Quartzo Rosa não revela nenhuma banda bem definida.

Medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas. A medida de DTA mostra um resultado que pode estar associado à mudança do tipo do Quartzo, do Quartzo α para o Quartzo β , mudança esta que causa ligeira distorção na rede cristalina da Ametista, com os tetraedros tendo um pequeno giro em torno do eixo de simetria “c”. Os resultados de FTIR indicam uma provável contribuição para se confirmar a presença de íons OH^- como impurezas nas amostras, sendo estes íons prováveis formadores de dipolos com as impurezas de ferro.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como continuação aos resultados que foram apresentados, como sugestão para trabalhos futuros deve ser realizada uma análise mais detalhada das técnicas de FTIR e DTA para a Ametista, para que, em conjunto com os resultados de CDTE, absorção óptica e difração de raios X, seja possível contribuir de modo efetivo no entendimento das características deste material.

Também como trabalho futuro, é importante a elaboração de um programa computacional que nos permita fazer ajustes teóricos das curvas de CDTE e CDTEFI, o que levaria a um melhor entendimento das mesmas, como também contribuir na extração de mais dados das curvas experimentais quando adaptadas aos modelos teóricos, como por exemplo, valores de energia de ativação e tempo de relaxação dos dipolos das amostras.

9. REFERÊNCIAS

- AMORIM, V. A. **Modelagem Geológica e Controle dos Depósitos em Geodos no Distrito Mineiro de Ametista do Sul (RS, Brasil)**, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2007.
- ANDRADE, J. F.; FILHO, O. F.; NETO, G. O.; GIULBAULT, G. G. **Aplicações analíticas dos cristais piezoelétricos**, Química Nova, v. 14, n. 4, p. 272-278, 1991.
- ARAÚJO, F. G. S.; Cerceau, C. R.; Cota, A. B.; Pereira, B. A. **Correlação entre o espectro óptico e a concentração de impurezas no Quartzo colorido**, Rem, Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 54, n. 4, dez. 2001.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**, CENGAGE Learning, São Paulo, 2008.
- AUGUSTIN, A. H. **Geologia do depósito de Água e Ametista da Mina Novo São João, Santana do Livramento, RS**, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Instituto de Deociências, Porto Alegre, 2007.
- BARRY, T. I.; MCNAMARA, P. AND MOORE, W. J.; **Paramagnetic Resonance and Optical Properties of Amethyst**. J. Chem. Phys., 42, 2599 – 2606, 1965.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Apostila de Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**, UFC, 2000. Disponível em: <www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf>. Acesso em: 19 ago. 2008.
- BRICE, J.C. **Crystals for quartz resonators**, *Reviews of Modern Physics*, v. 57, n. 1, p. 105-146, 1985.
- BRUNELLI, T. F. T.; SANTOS, M. L. P.; SANTOS, C. O. P. **Entendendo alguns termos de cristalografia**, IQ, Unesp, Araraquara-SP (2004). Disponível em: <http://labcacc.iq.unesp.br/jornal/1educacao/divulgacao/definicoes.pdf>. Acesso em: 09/10/2009.
- BURKOV, V. I.; EGORYSHEVA, A. V.; KARGIN, Y. F.; MAR'IN, A. A.; FEDOTOV, E. V. **Circular Dichroism Spectra of Amethyst Crystals**, Crystallography Reports, Vol.50, N° 3, p. 461-464, 2005.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução**, LTC EDITORA, RJ - Brasil, Quinta Edição, 2002.
- CARVALHAES, R. P. M. **Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas, Ressonância Paramagnética Eletrônica e Absorção Óptica aplicadas no Estudo de Defeitos dipolares em MgAl₂O₄**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, USP, São Paulo-SP (2008).

CASSINI, C. T. **A Ametista de Pau d' Arco e Alto Bonito no Pará e a do Alto Uruguai no Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém-PA (1998).

CHEN, R.; KIRST, Y. **Analysis of thermally stimulated processes**. Pergamon Press, Oxford, 1981.

COHEN, A. J. **Amethyst Color in Quartz**, The Result of Radiation Protection Involving Iron, *Am. Mineral.*, 70, 1180 – 1185, 1985.

COHEN, A. J. **Color Centers in the α -Quartz Called Amethyst**, Fellowship on Glass Science, Mellon Institute, Pittsburg 13, Pennsylvania, 1956.

COHEN, A. J.; HASSAN, F. **Ferrous and Ferric ions in Synthetic α -Quartz and Natural Amethyst**, *Am. Mineral*, 59, 719-728, 1974.

CORTEZÃO, S. U. **Caracterização de Cristais Naturais de Ametistas Brasileiras**, Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP, São Paulo-SP (2001).

CORTEZÃO, S. U.; PONTUSCHKA, M. S. F.; BLAK, A. R. **Depolarization currents (TSDC) and paramagnetic resonance (EPR) of iron in amethyst**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, p.1151-1155, 2003.

COSTA, F. L.; GUZZO, P. L.; SHINOHARA, A. H.; SANTOS, E. J. P. e ROLIM, T. **L. Usinagem e análise dimensional de protótipos de sensores de pressão a Quartzo de estrutura monolítica**. In: IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Recife, p. 1-10, 2006

COX, R. T. **ESR of an S=2 centre in Amethyst Quartz and possible Identification as the d^4 ion Fe^{4+}** , *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9, 3355 – 3361, 1976.

COX, R. T. **Óptical Absortion of the d^4 ion Fe^{4+} in pleochroic amethyst quartz.**, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 10, 4631 – 4643, 1977.

CPqD – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações. **SDH – Rede de Transmissão Digital Síncrona**, Educação e Treinamento em Telecomunicações, Brasil, Campinas, 2000.

CULLITY, B. D.; STOCK, R. **Elements of X-Ray Diffraction**, third edition, New Jersey: Prentice Hall, 2001.

DANA, J. D. **Manual de mineralogia**, volume 1: AO LIVRO TÉCNICO S.A. E EDITORA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, Rio de Janeiro, 1969.

DUARTE, L. C. **Evolução Geológica, Geoquímica e Isotópica das Mineralizações de Geodos com Ametista, Artigas, República Oriental do Uruguai**, Tese de Doutorado, UFRGS, Instituto de Geociências, Porto Alegre, 2008.

FLORIANO, E. A. **Uma contribuição para o estudo da estrutura de bandas de energia em filmes finos de SnO₂**, Dissertação de Mestrado, Unesp, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

GILG, H. A.; MORTEANI, G.; KOSTITSYN, Y.; PREINFALK, C.; GATTER, I.; STRIEDER, A. J. **Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite**, Mineralium Deposita, 38: 1009–1025, DOI 10.1007/s00126-002-0310-7, 2003.

GUZZO, P. L., **Caracterização de Impurezas Estruturais e de Centros de Defeitos Relacionados ao Al e OH no Quartzo Natural**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociência, UNICAMP, Campinas-SP (1992).

GUZZO, P. L.; IWASAKI, F.; SUZUKI, C. K. **Caracterização do Quartzo Natural Brasileiro por Espectrofotometria de Infravermelho**, Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro-SP (1990).

GUZZO, P. L.; MIRANDA, M. R.; LUZ, A. B. **Espectroscopia infravermelha à baixa temperatura em Quartzos e Ametistas com altas concentrações de OH e H₂O**, Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 62, n. 3, set. 2009.

GUZZO, P. L. **Rochas e Minerarais Industriais: Usos e Especificações Parte 2**, Cetem, Capítulo 31, 681 -721, Rio de Janeiro 2008.

HALLIBURTON, L. E. **ESR and Optical Characterization of point Defects in Quartz**, Appl. Radiat. Isot, 40, 859 – 863, 1989.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física, Volume 3, Eletromagnetismo**. LTC, Rio de Janeiro, 2003.

HUTTON, D. R. **Paramagnetic Ressonance of Fe⁺⁺⁺ in Amethyst and Citrine**, Phys., 12, 310 – 311, 1964.

JUCHEN, P. L.; HOFMEISTER, T. **Estudo geológicos e gemológicos nas ocorrências de Ágatas e Ametistas do Rio Grande do Sul**, Encontro Geológico Mineiro do Rio Grande do Sul (1-Caçapava do Sul). Anais, Porto Alegre, Coordenadoria da Produção Mineral, p. 72-79. Porto Alegre-RS 1988.

JUCHEN, P. L., **Mineralogía e Gênese dos Depósitos de Ametista da Região do Alto Uruguai-Rio Grande do Sul**, Tese de Doutorado, IG, USP, São Paulo-SP (1999).

LOYOLA, L.C.; ARIOLI, E.E. **Programa de capacitação de recursos humanos na indústria cerâmica do estado do Paraná**, MINERAIS DO PARANÁ S/A - MINEROPAR, Curitiba - PR, 1998.

LZU 108 5458/2 – ERICSSON. **GSM Core Network Maintenance**, ERICSSON, Brasil, São José dos Campos, 2001.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids**, Chambridge University Press, 187 – 189, 1985.

NEAGU, R. M.; NEAGU, E. R. **The distribution of the relaxation times and the thermally stimulated depolarization currents**, JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, Vol. 8, No. 3, p. 949 – 955, June, 2006.

NUTTAL, R. H. D.; WEIL, J. A. **Two Hydrogenic Trapped-Hole Species in α -Quartz**, Sol. St. Common, 33, 99 – 102, 1980.

ORIEUX, M.; EVERAERE, M.; SILVA, A. G. **Rochas e Minerais**, EDITORA LICEU, Rio de Janeiro, 1968.

PAPATHANASSION, A. N.; SAKELLIS, I.; GRAMMATIKALIS, J.; SAKKOPOULOS, S.; VITORATOS, E.; DALAS, E. **An insight into the localization of charge carriers in conducting polyaniline by analyzing thermally stimulated depolarization signals**, Solid State Communications. Volume 125, Issue 2, Pages 95-98, January, 2003.

PRAKASH, J. **Role of the Background Current in Analysing the ITC Spectrum**, Physica status solidi (A) 98, 247-252, 1986.

PUREUR, P. **Estado Sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física – UFRGS, 2001.

PUTNIS, A. **Introduction To Mineral Sciences**, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

RODRIGUES, J. A. **Raios X: difração e espectroscopia**. São Carlos: EdUFSCAR, 2005. (Série Apontamentos).

ROSSMAN, G. R. **Colored Varieties of Silica Minerals**, Reviews in Mineralogy, 29, eds.: Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. V. Mineralogy Society of America, Washington, D. C, 1994.

SCALVI, R.M.F.; LI, M.S.; RUGGIERO, L.O.; SCALVI, L.V.A. **Light-Induced Electric Dipole relaxation in synthetic and natural alexandrite**, Radiation Effects and Defects in Solids, E.U.A., v. 156, n. 1-4, p. 295-299, 2001.

SCALVI, R.M.F. **Relaxação elétrica dipolar fotoinduzida em alexandritas sintética e natural**, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos - SP, 2000.

SCALVI, R. M. F.; SIU LI, M.; SCALVI, L. V. A. **Annealing effects on optical properties of natural alexandrite**. J.Phys. Condens. Matter, v. 15, p. 7437-7443, 2003.

SCALVI, R.M.F.; RUGGIERO, L.O.; LI, M.S. **Influence of annealing on X-ray diffraction of natural alexandrite**, Powder Diffraction, Estados Unidos, v. 17, n. 2, p. 135-138, 2002.

SILVA, V. O. **Estudo da propriedades de termoluminescência e de ressonância paramagnética eletrônica da cordierita natural**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, USP, São Paulo - SP, 2006.

SIU LI, M. **Apostila de Absorção Óptica**, USP, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, quinta edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.

TRINDADE, N. M. **Investigação das propriedades ópticas e elétricas em alexandrita natural e sintética**. Dissertação de Mestrado, Unesp, Faculdade de Ciências, Bauru, 2009.

TRINDADE, N. M.; RUBO, R.A.; SAEKI, M.J.; SCALVI, R.M.F. **Absorção óptica de Ametistas tratadas termicamente**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, SBV-Brasil, v. 25, n. 2, p. 59-63, 2006.

USER MANUAL – NERA. **NL290-Family STM-1 Radio-Relay Equipment**, NERA TELECOMUNICATIONS ASA, Norway, Bergen, 1998.

VIEIRA, M.J.P. **Cinética do Eletrodo de FeS₂ / Fe em Sais Fundidos**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da PUC – Rio, PUC, Rio de Janeiro, 2005.

VILA VASQUEZ, R. A. **Procesos de Polarizacion Termicamente Estimulados en - Al₂O₃:Mg**, Tese de Doutorado. Madri, 1994.

VISMARA, M. V. G.; TRINDADE, N. M.; RUGGIERO, L. O.; SCALVI, R. M. F. **Investigação do fenômeno de relaxação dipolar elétrica em Ametistas brasileiras**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, SBV-Brasil v. 27, n. 1, 43-49, 2008.

WEBMINERAL, disponível no site: <http://www.webmineral.com>

WENDHAUSEN, P.A.P. **Análises Térmicas**. Apostila de apoio ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. Acesso em: 15.08.08. <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>