

RELAXAÇÃO ELÉTRICA DIPOLAR EM ALEXANDRITA

R.M.F.Scalvi^{a*}, M. Siu Li^b

^a UNESP, Dep. Física, C. P. 473, 17033-360 Bauru SP, Brazil

^b USP, Instituto de Física de São Carlos, C.P. 369, 13560-970 São Carlos SP, Brazil

Recebido: 30 de julho de 2003; Revisado: 20 de outubro de 2004

Palavras-chave: alexandrita, relaxação dipolar, propriedades elétricas.

RESUMO

Alexandritas ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$), nas formas sintética e natural, foram submetidas a medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE), e os resultados mostram que o fenômeno de relaxação dipolar ocorre neste material. No caso da amostra sintética, as medidas de CDTE mostram uma banda larga centralizada em torno de 178K e para amostras naturais a banda está centralizada em torno de 187 a 196K, dependendo da amostra medida. Neste material os íons Cr^{3+} substituem os íons Al^{3+} em dois sítios com simetrias diferentes, Al_1 localizado sobre um centro de inversão e Al_2 localizado sobre um plano de reflexão. As medidas de CDTE neste trabalho são atribuídas a dipolos do tipo impureza-vacância de oxigênio, ou a deformação local da estrutura causada pela diferença de raio iônico entre os íons Cr^{3+} substituindo os íons Al^{3+} . Técnicas de caracterização óptica e estrutural, como absorção e emissão óptica e difração de raios-x, foram utilizadas para auxiliar na interpretação dos resultados de CDTE.

ABSTRACT

Alexandrite ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) samples, in synthetic and natural forms, have been submitted to thermally stimulated depolarization current (TSDC) measurements. Results show that dipole relaxation phenomena are present in this material. In the case of synthetic material, TSDC data show a broad band located around 178K and, for natural samples, TSDC shows bands varying from 187 to 196 K, depending on measured sample. In this material Cr^{3+} ion substitute Al^{3+} in two sites with distinct symmetry: Al_1 located on an inversion site and Al_2 located on a mirror plane. TSDC bands shown in this work are attributed to dipoles of impurity-oxygen vacancy type, or structure local deformation, caused by difference between ionic radius of Cr^{3+} and Al^{3+} ions. We also show results of optical and structural characterization, such as optical absorption, luminescence and X-ray diffraction, which have been used to help the interpretation of TSDC results.

1. INTRODUÇÃO

A estrutura do crisoberilo (BeAl_2O_4), determinada pela primeira vez em 1926 por BRAGG & BROWN e refinada

por FARREL¹ em 1963, é hexagonal com empacotamento compacto (*hcp*), porém distorcida, de íons de oxigênio, com íons Al^{3+} e Be^{2+} ocupando sítios octaédricos e tetraédricos respectivamente. As distorções de uma estrutura *hcp* exata de íons de oxigênio deslocados em relação ao eixo *c* causam o aparecimento de dois sítios coordenados octaédricamente: Al_1 , situado num centro de inversão e Al_2 , localizado num plano de reflexão. Sabe-se que Al_2 , por ser maior, é preferencialmente ocupado pelos íons Cr^{3+} e é o principal responsável pelas propriedades ópticas da alexandrita, que é o nome comum dado ao crisoberilo dopado com cromo.

A alexandrita tornou-se tecnologicamente importante a partir de 1974 quando foi possível obtê-la na forma sintética e utilizá-la como meio ativo para laser, conforme é descrito na literatura^{2,3}. Além disso, um outro fator interessante no estudo deste material é o fato do Brasil ser um dos maiores produtores de crisoberilo e alexandrita, juntamente com o Sri Lanka, sendo que o Brasil apresenta produções mais promissoras com lavras, principalmente, nos estados de Minas Gerais, Bahia e Espírito Santo⁴.

Assim, diversos trabalhos tem sido apresentados na literatura, levando-se em conta, principalmente, as propriedades ópticas^{5,6}, magnéticas⁷⁻¹⁰ e estruturais da alexandrita. Neste trabalho, paralelamente ao estudo de suas propriedades ópticas e estruturais, são investigadas suas propriedades elétricas, utilizando para tanto, a técnica de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada-CDTE^{11,12}, a qual tem sido largamente utilizada no estudo de muitos materiais, tanto dielétricos como cristais iônicos, além de polímeros e semicondutores¹³.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de alexandritas naturais, usadas neste trabalho, foram provenientes do Estado de Minas Gerais, sendo sua forma original bastante irregular, apresentando-se como pequenas rochas de aproximadamente 1 cm² e espessura em torno de 5 mm, de cor verde escura, passando ao vermelho claro quando expostas a luz de lâmpada incandescente, sendo esse um forte indício da qualidade das amostras naturais¹⁴. As rochas apresentam incrustações que, em alguns casos, originam uma cor esbranquiçada e aspecto leitoso, deixando bastante evidente não serem um material puro, como era de se esperar de um cristal natural. Amostras de faces planas e paralelas foram obtidas recorrendo ao uso de um disco diamantado, dando origem a amostras de

* rosama@fc.unesp.br

espessuras que variavam de 1,17 à 2,86 mm. Neste trabalho são apresentados os resultados para a amostra natural com espessura de 1,17 mm, sendo que resultados similares foram obtidos para as outras amostras com espessuras diferentes. No caso da alexandrita sintética foi utilizada uma única amostra, crescida nos E.U.A, por H.P. Jensen e R. Morris (Allied Signal Inc.), pelo método Czochralsky¹⁵. A área dessa amostra é de aproximadamente 35 mm² e espessura de 2,32 mm, possuindo faces perfeitamente paralelas e brilho não metálico, de aparência translúcida esverdeada mudando para o vermelho quando exposta a luz de lâmpada incandescente. Para se obter a concentração parcial dos elementos presentes nas amostras foram realizadas microanálises através da técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX). A técnica de Difração de Raios X foi utilizada com o objetivo de comprovar a estrutura cristalina ortorrômbica das amostras naturais, assim como confirmar seus parâmetros de rede.

A caracterização óptica foi feita utilizando as técnicas de absorção óptica e luminescência. No primeiro caso foi utilizado um espectrofotômetro Cary 17, operando na região espectral de 190 e 700 nm; no segundo caso, os espectros foram obtidos utilizando como fonte de bombeio um laser de Kr⁺ sintonizado em comprimentos de onda do MLUV (337,5; 350,7 e 356,4 nm).

Nas medidas de CDTE foi utilizado um criostato óptico (Janis) modificado, onde a amostra é mantida em vácuo melhor do que 10⁻⁵ Torr. O campo elétrico de polarização (E_p) teve seu valor definido de acordo com a espessura da amostra e o tempo de polarização foi de 5 min e, após esse tempo, as amostras foram resfriadas até 77K. A taxa de aquecimento foi mantida em 0,10 K.s⁻¹. Os eletrodos nas amostras foram feitos pintando-se as faces maiores do cristal com tinta prata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta uma micrografia obtida para a amostra natural de alexandrita, mostrando a ocorrência de três fases diferentes: quartzo, mica e a matriz de alexandrita. Este resultado, obtido também para as outras amostras, é bastante coerente, pois sendo cristais naturais, o ambiente, a temperatura e outros importantes parâmetros do processo de formação não são controlados e diversos tipos de outras impurezas podem ser incorporados. Por outro lado, a amostra sintética mostrou ser bastante homogênea e não foram detectadas inclusões avaliáveis.

A análise de EDX forneceu as concentrações parciais dos elementos presentes nas amostras, uma vez que o equipamento utilizado nessa técnica não permitiu a detecção dos elementos oxigênio e berílio, por possuírem número atômico menor do que 10. Os resultados são apresentados na tabela 1.

Com as medidas de EDX foi possível verificar que prevalece nas regiões mais escuras (região A da figura 1) os elementos Al, Fe e Cr, sendo que, no caso das amostras naturais, o Fe é detectado com uma concentração maior do que o elemento Cr na matriz hospedeira. Além disso, outros elementos como Mg, Ti, Ca, K, Si, estão presentes na

amostra natural. A ocorrência de impurezas estranhas à composição química das alexandritas naturais é justificada, tendo em vista que os elementos presentes, considerados “estranhos”, estão entre os mais abundantes na formação das rochas¹⁶.

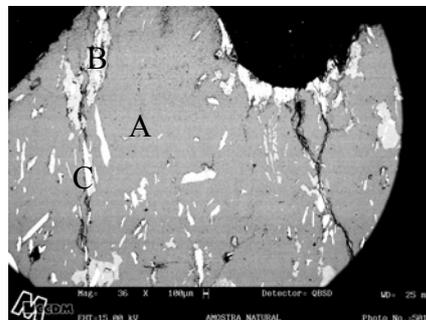


Figura 1 – Micrografia da amostra de alexandrita Natural mostrando fases distintas: (A) matriz, (B) quartzo e (C) mica.

Tabela 1 – Composição química parcial das amostras de alexandritas natural e sintética.

| amostra | Al (atom%) | Cr (atom%) | Fe (atom%) |
|-----------|------------|------------|------------|
| natural | 99,11 | 0,21 | 0,51 |
| sintética | 99,77 | 0,21 | - |

A figura 2 mostra um difratograma de raios-X obtido para a amostra natural com os valores de intensidade normalizados. Com esta técnica foi possível detectar também as duas outras estruturas, além do crisoberilo, identificadas como pertencentes ao quartzo e mica. A partir deste difratograma foram obtidos os parâmetros de rede $a = 9,405 \text{ \AA}$, $b = 5,471 \text{ \AA}$ e $c = 4,409 \text{ \AA}$, plenamente coincidentes com a literatura¹⁷.

Os espectros de absorção da alexandrita, figura 3a, tanto natural quanto sintética, mostram duas linhas estreitas próximas de 680 nm, chamadas de linhas R, que são identificadas como linhas do Cr³⁺ associadas com íons nos sítios localizados sobre um plano de reflexão (sítio Al₂) na estrutura cristalina. Também estão presentes duas bandas largas em torno de 580 nm (banda A) e 420 nm (banda B), associadas com transições à partir do estado fundamental ⁴A₂ para os estados excitados ⁴T₂ e ⁴T₁, respectivamente. No caso da amostra sintética é possível ser observada também uma banda na região do ultravioleta, em torno de 265 nm (banda C), a qual não pode ser observada no espectro de absorção óptica das amostras naturais, uma vez que, de acordo com a literatura¹⁸ esta região espectral é geralmente influenciada por traços de Fe, cuja concentração na amostra natural é maior do que Cr. Na figura 3b, são apresentados os espectros de luminescência da amostra sintética e da amostra natural. As linhas localizadas em torno de 681 e 679 nm (linhas R) são atribuídas aos íons Cr³⁺ localizadas nos sítios em um plano de reflexão, e as linhas em torno de 696 e 690 nm (linhas S) são atribuídas aos íons Cr³⁺ nos sítios situados num centro de inversão. Esses resultados comprovam a

qualidade óptica das amostras naturais, sendo plenamente coerentes com a literatura¹⁹.

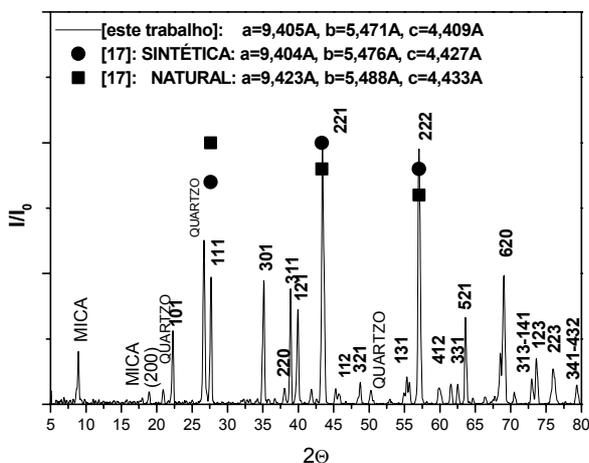


Figura 2 - Difratoograma de raios x para amostra natural e representação das três linhas mais intensas para uma amostra natural (●) e sintética (■) obtidas na referência 17.

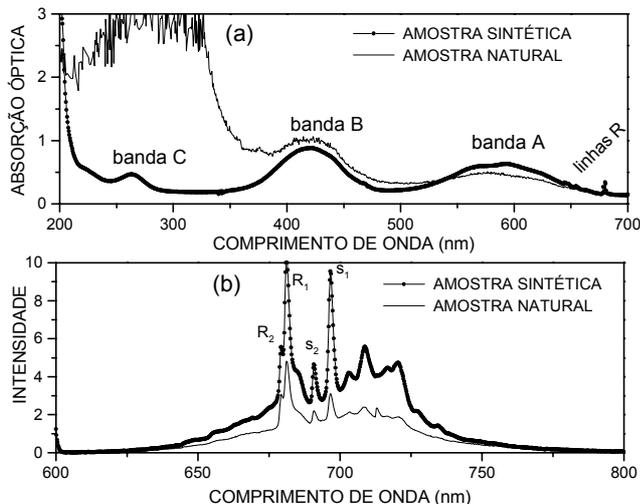


Figura 3 – (a) espectros de absorção óptica e (b) espectros de luminescência, das amostras sintética e natural

Nos espectros apresentados na figura 3b, as intensidades relativas das linhas do Cr^{3+} nos sítios Al_2 , R_1 e R_2 , apresentam o mesmo comportamento, com $\text{R}_1 > \text{R}_2$; conforme foi também verificado nos espectros de absorção óptica dessas amostras²⁰. Entretanto, observa-se que tanto para a amostra sintética quanto para a natural, a linha S_1 é mais intensa do que a linha S_2 , enquanto que na literatura²¹, $\text{S}_2 > \text{S}_1$. Uma das causas dessa diferença pode estar na utilização de diferentes comprimentos de onda da radiação de excitação: 488 nm na literatura e neste trabalho, um laser

de Kr^+ sintonizado no MLUV. As variações que ocorrem nas intensidades das linhas também podem ser explicadas como um indicativo de que mais de um tipo de mecanismo de relaxação está presente²². Além disso, é possível que as mudanças de intensidade das linhas S_1 e S_2 , esteja relacionada com uma variação entre a taxa de população dos dois sítios de simetrias diferentes, para ambas as amostras, o qual foi verificado com as medidas de absorção óptica, cuja largura a meia altura e intensidade diferem ligeiramente quando comparamos as amostras naturais com a sintética²⁰. A amostra sintética, por não possuir outras impurezas além do Cr^{3+} , pode ser considerada como referência na análise do comportamento das bandas de absorção óptica das amostras naturais, e também referência na análise das bandas de CDTE. Na figura 4 são apresentadas as medidas de CDTE para as amostras sintética e natural.

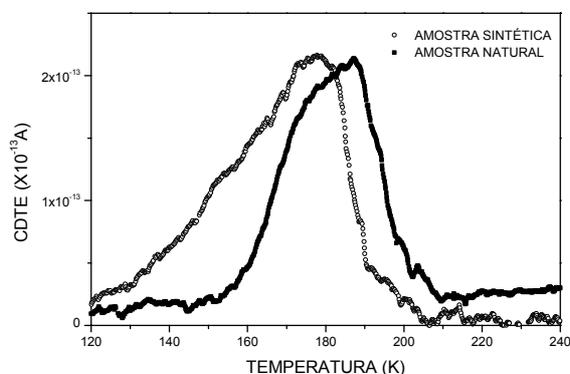


Figura 4 - Medidas de CDTE, com $E_p = 7,0$ kV/cm, para as amostras de alexandrita natural ($e = 1,17$ mm) e sintética ($e = 2,32$ mm).

Observa-se que a banda de CDTE para a amostra natural está deslocada para temperatura mais alta, com a banda de CDTE centralizada em torno de 178 K para a amostra sintética e em torno de 187 K para a amostra natural. Este comportamento indica o efeito da concentração de Fe^{3+} ser maior do que Cr^{3+} na amostra natural. A fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados foram realizadas medidas de CDTE em diversas amostras de alexandrita natural mantendo-se fixos os parâmetros temperatura de polarização, campo elétrico de polarização e taxa de aquecimento. Essas medidas mostraram que, dentro da margem de erro esperada para medidas de CDTE (em torno de 10%), os resultados são perfeitamente reprodutíveis. Além disso, foi verificado que, dado um conjunto de parâmetros fixos, como amostra, temperatura de polarização e área dos eletrodos, o comportamento da área sob a banda é bastante regular com a tensão de polarização, com a área crescendo linearmente com a tensão aplicada, indicando comportamento típico de uma entidade dipolar. A partir das medidas de CDTE, o aparecimento de dipolos elétricos em alexandrita pode ser explicado levando-se em conta duas hipóteses. Na primeira delas, temos que na estrutura cristalina desse material os íons Al^{3+} localizados num centro de inversão (Al_1) e num plano de reflexão (Al_2) estão ligados, cada um deles, a seis íons de oxigênio, sendo que

apenas 3 são simetricamente independentes e designados O_1 , O_2 e O_3 , e as distâncias interatômicas entre os íons Al e os íons de oxigênio são diferentes²⁰. Em alexandrita os íons Al^{3+} são substituídos pelos íons Cr^{3+} com uma distribuição em torno de 75% em Al_2 e o restante em Al_1 . A simples substituição de um íon trivalente por outro de mesma valência não causaria a formação de dipolos. Entretanto, a presença de vacâncias de oxigênio, intrínsecas à estrutura, distribuídas aleatoriamente para cada Cr^{3+} coordenado octaetricamente com oxigênio, pode dar origem a presença de dipolos do tipo impureza-vacância, I-V. Neste caso, se a vacância está próxima à impureza Cr^{3+} ocupando posições aleatórias e essas distâncias são diferentes, forma-se então um momento de dipolo entre o Cr^{3+} e V.

Na segunda hipótese, a origem da formação de dipolos pode ser atribuída às deformações que ocorrem na rede devido ao íon substituído, Al^{3+} , possuir raio iônico (0,535 Å) menor do que o íon Cr^{3+} (0,615 Å). No caso de ocorrer uma deformação local na estrutura, a formação de dipolos não envolve necessariamente a presença de vacâncias.

Nas medidas de CDTE os principais parâmetros que definem as relaxações térmicas estudadas são a energia de ativação (E_a) e a frequência natural de relaxação ou o seu inverso que é o tempo de relaxação (τ). Essas grandezas se relacionam com a densidade de corrente de despolarização medida experimentalmente. A princípio, considerando-se o modelo de Debye, que leva em conta um único tempo de relaxação e uma única energia de ativação, foi verificada uma discrepância muito grande entre as curvas experimentais e teóricas. Utilizando o método melhorado de Prakash²³, o qual considera uma distribuição discreta dos parâmetros de relaxação envolvidos, foi verificado que o número de curvas para se fazer este ajuste é aleatório e, os valores obtidos para energia de ativação e tempo de relaxação apontam uma discrepância muito grande em comparação a valores usualmente esperados em medidas de CDTE.

Diante disso, foi utilizado o método de Havriliak-Negami²⁴ que considera uma distribuição contínua dos parâmetros de relaxação envolvidos no processo. Na figura 5 são apresentadas as curvas experimentais de CDTE para as amostras sintética e natural ajustadas por duas curvas teóricas utilizando este método.

Na figura 5 pode se observar o excelente ajuste das curvas teóricas e experimentais quando são consideradas duas distribuições envolvendo os parâmetros de relaxação para ambos os tipos de amostras. Na tabela 2 são apresentados os parâmetros obtidos.

Os parâmetros de relaxação obtidos para as amostras de alexandrita e mostrados na tabela 2 são bastante coerentes em relação a valores obtidos à partir de medidas de CDTE em cristais iônicos, por exemplo. Além disso, um fato interessante que pode ser observado é que a curva 2, representando uma distribuição dos parâmetros de relaxação das medidas de CDTE, para a amostra natural, e a curva 1, para a amostra sintética, estão centralizadas em temperaturas muito próximas (174 e 179 K, respectivamente), o que pode ser considerado uma evidência de que ambos os tipos de amostra possuem o mesmo tipo de entidade dipolar e que esses dipolos estejam associados às impurezas de Cr^{3+} na

matriz hospedeira uma vez que, de acordo com os resultados de EDX, a amostra sintética não possui outros tipos de impurezas, principalmente Fe.

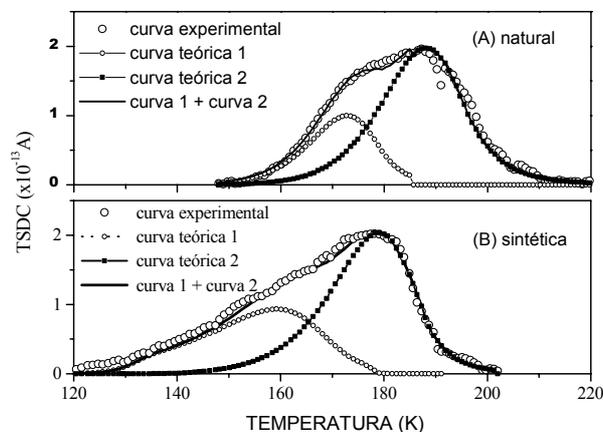


Figura 5 – CDTE para as amostras (A) natural e (B) sintética, ajustadas pelo método de Havriliak-Negami.

Tabela 2 – Parâmetros de relaxação obtidos para alexandrita natural e sintética. T_m é a temperatura máxima de cada uma das distribuições; E_a é a energia de ativação; τ_0 é o tempo de relaxação ($\times 10^{-14}$).

| Amostra | Curva 1 | | | Curva 2 | | |
|-----------|----------|-----------|-------------|----------|-----------|-------------|
| | $T_m(K)$ | $E_a(eV)$ | $\tau_0(s)$ | $T_m(K)$ | $E_a(eV)$ | $\tau_0(s)$ |
| Natural | 187 | 0,61 | 1, | 174 | 0,53 | 1,0 |
| Sintética | 179 | 0,57 | 1,0 | 159 | 0,51 | 1,7 |

A influência dos íons Fe^{3+} , presentes apenas nas amostras naturais, foi verificada nos espectros de absorção óptica. No caso das medidas de CDTE, esses íons também devem influenciar nos resultados obtidos. Outro fator que deve ser considerado é a presença de quartzo e mica nas amostras naturais que podem dar origem ao comportamento dipolar, influenciando na forma e posição das bandas de CDTE. Esses fatores podem ser a causa do deslocamento das bandas de CDTE para temperaturas mais altas no caso de amostras naturais.

4. CONCLUSÃO

Foi observada pela primeira vez, a presença do fenômeno de relaxação dipolar elétrica em alexandrita sob as formas natural e sintética, através de medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada. As medidas de CDTE indicaram a presença de uma banda larga centralizada em torno de 187 K para a amostra natural enquanto que, para a amostra sintética, essa banda está centralizada em torno de 177 K.

Os resultados experimentais obtidos mostram que as curvas devem ser analisadas utilizando um método que considere uma distribuição contínua dos parâmetros de relaxação, como o de Havriliak-Negami. De acordo com os ajustes

teóricos às curvas experimentais, uma das distribuições é coincidente para ambos os tipos de amostras, sintética e natural, ou seja, essa distribuição deve ser originada pela participação dos íons Cr^{3+} na formação dos dipolos. O fato da banda de CDTE para a amostra natural estar deslocada para temperaturas mais altas deve ser atribuído a presença das outras impurezas detectadas nessa amostra. Tratamentos térmicos consecutivos estão sendo realizados e reforçam as conclusões obtidas neste trabalho e devem ser discutidos em trabalhos futuros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento: CAPES, CNPq, FAPESP e MCT- PRONEX e ao Prof. Dr. Thomaz Catunda, do IFSC-USP, pelo empréstimo da amostra sintética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FARREL, E.F.; FANG, J.H.; NEWHAM, R.E., *Amer. Mineralogist* 48 (1963) 804.
2. WALLING, J.C.; PETERSON, O.G.; JENSSEN, H.P.; MORRIS, R.C.; O'DELL, E.W., *IEEE J. Quantum Electron.* QE-16 (1980) 1302.
3. FABENI, P.; PAZZI, G.P.; SALVINI, L., *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 299.
4. CASSEDANE, J.; RODITI, M., *J. Gemm* 23 (1993) 333.
5. SHAND, M.L.; WALLING, J.C.; JENSSEN, H.P., *IEEE J. Quantum Electron.* QE-18 (1982) 167.
6. JOVANIC, B.R., *J. Lumin.* 68 (1996) 43.
7. YEOM, T.H.; HONG, K.S.; YU, I.; SHIN, H.W.; CHOH, S.H., *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2472.
8. REAVES, H.L.; GILMER, T.E., *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 4138.
9. YEOM, T.H.; LIM, A.R.; CHOH, S.H.; HONG, K.S.; YU, Y.M., *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 6117.
10. YEOM, T.H.; CHOH, S.H.; HONG, K.S.; YEOM, H.Y.; PARK, Y.H.; YU, Y.M., *Z. Naturforsch* 53a (1998) 568.
11. BUCCI, C.; FIESCHI, R., *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 16.
12. RADHAKRISHNA, S.; HARIDOSS, S., *Crystal Latt. Def.* 7 (1978) 191.
13. SCALVI, L.V.A.; OLIVEIRA, L.; SIU LI, M., *Phys. Rev. B* 51 (1995) 13864.
14. SCHETZER, K.; BANK, H.; GUBELIN, E., *N. Jb. Miner. Abh* 138 (1980) 146.
15. TARJAN, M.; MATRAI, M., *Laboratory Manual on Crystal Growth*, Akademiai Kiadó, Budapest, p. 200, 1972
16. DANA, J.D., *Manual de Mineralogia*, v.1, Editora da Universidade de São Paulo, 1969.
17. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, p.81-1049, 1998.
18. HASSAN, F.; EL-RAKHAWY, A., *Amer. Mineralogist* 59 (1974) 159.
19. POWELL, R.C.; XI, L.; GANG, X.; QUARLES, G.J. *Phys. Rev. B* 32 (1985) 2788.
20. SCALVI, R.M.F.; RUGGIERO, L.O.; SIU LI, M., *Powder Diffraction* 17 (2002) 135.
21. LIU, J.; TANG, R.; WANG, Y.; JIA, W.; SHANG, Y.; HE, S., *J. Lumin.* 40&41 (1998) 419.
22. SCHEPLER, K.L., *Appl. Phys.* 56 (1984) 1314.
23. PRAKASH, J.; NISHAD, A.; RAHUL, K., *Japn. J. Appl. Phys.* 25 (1986) 701.
24. HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S., *Polymer* 8 (1967) 161.