

INVESTIGAÇÃO DO FENÔMENO DE RELAXAÇÃO DIPOLAR ELÉTRICA EM AMETISTAS BRASILEIRAS

M.V.G. Vismara¹; N.M.Trindade²; L.O. Ruggiero¹, R.M.F.Scalvi^{1,2*}

¹ UNESP, Departamento de Física, Faculdade de Ciências, 17033-360, Bauru, SP

² UNESP, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, 17033-360, Bauru, SP

Recebido: 14 de novembro, 2007; Revisado: 29 de março, 2008

Palavras-chave: minerais, ametista, dipolos elétricos, CDTE

RESUMO

A técnica de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada – CDTE é usada para investigar o comportamento dos dipolos elétricos presentes em ametistas naturais brasileiras provenientes dos Estados de Minas Gerais e Rio Grande do Sul, antes e após serem submetidas a tratamentos térmicos por 30 minutos a 673K. Os resultados apontam a formação de dipolos elétricos caracterizados por uma banda larga de CDTE centralizada em torno de 230 K para ametista de Minas Gerais e 246K para ametistas do Rio Grande do Sul. Também é verificado que a carga de polarização nas amostras é proporcional ao campo elétrico aplicado. Os resultados de CDTE são analisados paralelamente às medidas de Absorção Óptica, cujos espectros apresentam três bandas largas, centralizadas em torno de 220nm, 355nm e 530 nm, mais evidentes para a ametista de Minas Gerais. Os espectros de absorção dependem fortemente dos tratamentos térmicos realizados, os quais provocam desaparecimento das bandas e uma acentuada mudança de cor das amostras. Esse efeito é atribuído à formação de outros tipos de centros de carga no material, diferentes daqueles oriundos do processo de formação das rochas sem, contudo, alterar a estrutura cristalina do material hospedeiro (SiO₂), conforme pode ser verificado através de medidas de Difração de Raios X.

ABSTRACT

Thermally stimulated depolarization current technique – TSDC, is used to investigate electric dipole behavior in Brazilian natural amethyst, from Minas Gerais and Rio Grande do Sul states, before and after thermal annealing at 673K by 30 min. Results point to the formation of electric dipole, which are characterized by a broad TSDC band centered about 230K for Minas Gerais amethyst and 246K for Rio Grande do Sul amethyst. It is also verified that polarization charge is proportional to the applied electric field. TSDC results are analyzed in conjunction with Optical absorption data, which present three broad bands centered about 220nm, 355nm and 530 nm, being more evident for Minas Gerais state amethyst. Optical absorption spectra are strongly dependent on thermal annealing, which promotes bands vanishing and a sharp color change. This effect is at-

tributed to the formation of others types of charge centers in the material, different from those originated from the formation process of stones. However, it does not influence the host (SiO₂) crystalline structure, as confirmed by X-ray diffraction measurements.

1. INTRODUÇÃO

Os bens minerais têm importância significativa para a sociedade, a tal ponto que as fases de evolução da humanidade são divididas em função dos tipos de minerais utilizados: idades da pedra, do bronze, do ferro, etc. Nenhuma civilização pode deixar de considerar o uso dos bens minerais, principalmente quando se pensa em qualidade de vida, uma vez que as necessidades básicas do ser humano - alimentação, moradia e vestuário - são atendidas essencialmente por estes recursos [1]. Por outro lado, as propriedades físicas dos minerais são resultados de sua composição química e de suas características estruturais e, dessa maneira, um mineral pode desenvolver formas geométricas que consistem na manifestação externa do arranjo interno de seus átomos, denominado estrutura cristalina. A formação dessas estruturas depende do espaço e do tempo disponíveis para o crescimento do mineral e, associadas à sua composição química, determinam suas características básicas como densidade, índices de refração, dureza, brilho e cor [2]. Assim, os estudos de rochas oriundas de diferentes regiões, podem trazer informações relevantes sobre o seu crescimento e formação, apresentando características peculiares em relação às propriedades elétricas e ópticas. Uma investigação sobre essas propriedades físicas é o assunto tratado neste trabalho.

O quartzo, com suas variedades, apresenta diversas propriedades que o torna bastante interessante para aplicações tecnológicas como, por exemplo, como material bruto para vidro, cerâmicas e modelos de fundição para a produção de silício. Pode também ser utilizado como osciladores de quartzo, fibras ópticas de sílica fundida para indústria de comunicação, etc [1,3]. Outro importante fator de interesse no estudo deste material está relacionado ao fato de que grandes cristais naturais ocorrem quase que exclusivamente no Brasil e, em quantidades menores, em Madagascar [4]. Entretanto, mesmo detendo a produção deste e outros minerais, tais como alexandrita, amazonita, diamante, topázio, turma-

* rosama@fc.unesp.br

lina, etc, as ações de interação e apoio de Universidades e Centros Tecnológicos para a realização de atividades consideradas essenciais, especialmente no tocante aos aspectos tecnológicos e de inovações, com objetivo de se incrementar a atividade industrial, ainda tem muito que avançar [4]. Neste trabalho é proposta uma investigação sistemática das propriedades elétricas de quartzo, na variedade ametista, a fim de gerar informações que possam colaborar na caracterização deste e, futuramente, de outros minerais. Em relação às propriedades ópticas desse mineral, outras contribuições apresentadas na literatura [5,6,7] demonstram que tratamentos térmicos e/ou exposição a radiações ionizantes em ametistas, podem promover a formação de outros centros ligados à impurezas presentes neste material, alterando inclusive sua fase, que pode passar de ametista para a variedade citrino, bastante valorizada no setor gemológico brasileiro.

1.1 Defeitos em Quartzo

Defeitos podem ser considerados qualquer alteração na estrutura cristalina que represente uma violação de simetria descrita por um grupo espacial simétrico do cristal, como por exemplo, vacâncias de ânions e cátions, átomos intersticiais e moléculas ou íons de impurezas (isomorfos ou intersticiais), átomos em solução sólida desordenada, vacâncias e agregados de impurezas. Grandes agregados de defeitos formam grupos e, portanto, agregados coloidais, enquanto agregações de vacâncias, gradualmente formam poros de dimensões crescentes [3,6]. Os defeitos intersticiais, que consistem na presença extra de íons, e vacâncias, que consistem na ausência de íons, são os mais simples e são totalmente responsáveis pela condutividade elétrica observada nos cristais iônicos e podem alterar profundamente suas propriedades ópticas e, em particular, sua cor. Esses defeitos, muitas vezes, são características intrínsecas do cristal, pois sua presença ocorre em equilíbrio térmico [8].

Os defeitos no quartzo podem, resumidamente, ser classificados em centros de hidrogênio, centros de vacâncias de oxigênio, centros de alumínio e centros de ferro [3]. De forma geral, um defeito pode ser considerado como uma deficiência local de eletroneutralidade de carga, tornando esse fenômeno um precursor de centro. Esse efeito pode ser detectado por técnicas experimentais como a Absorção Óptica, no caso de centros de cor, e Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada, no caso de centros Dipolares, conforme investigado neste trabalho.

2. AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As amostras utilizadas foram obtidas a partir de rochas brutas de ametistas brasileiras provenientes dos Estados de Minas Gerais e Rio Grande do Sul e aqui serão chamadas AmMG e AmRS, respectivamente. Com o auxílio de um disco de borda diamantada, as rochas brutas foram cortadas obtendo-se amostras com espessura em torno de 1,5mm. As amostras foram polidas em politriz industrial utilizando água destilada e sílica de fina granulação a fim de se obter faces perfeitamente paralelas necessárias às medidas de

CDTE. Na figura 1 são apresentadas as rochas brutas originárias de diferentes regiões do Brasil, e as respectivas amostras utilizadas neste trabalho.

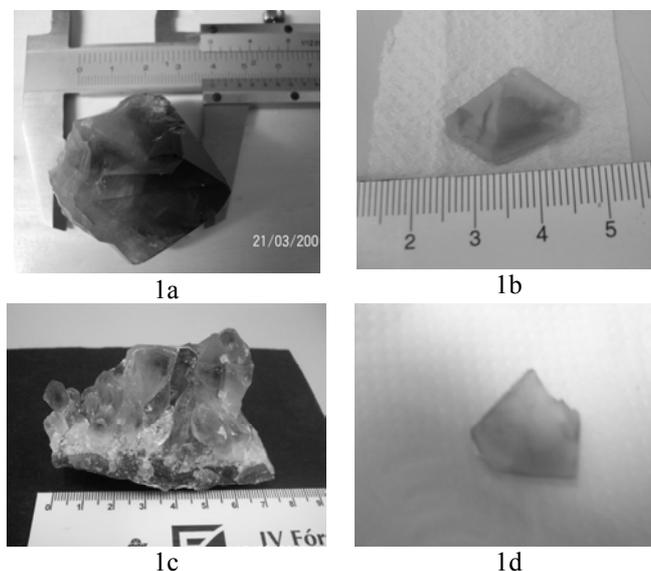


Figura 1 – a, c) Rochas brutas provenientes dos Estados de Minas Gerais e Rio Grande do Sul; b,d) respectivas amostras.

Tratamentos térmicos foram realizados nessas amostras com o objetivo de verificar os efeitos causados na formação de centros de cor neste material. Para o tratamento desejado foi utilizada uma mufla da marca EDGCON na temperatura de 673K, por 30 minutos. Após o tempo desejado, a temperatura na amostra é reduzida com taxa constante até 473K, quando a amostra é retirada da mufla e colocada sobre papel alumínio. A temperatura de tratamento foi escolhida baseada em estudos anteriores, nos quais se investigava as propriedades ópticas desse mesmo material [9].

Antes e após os tratamentos térmicos, as amostras foram submetidas a medidas de Absorção Óptica utilizando-se um espectrofotômetro Cary, modelo 1G, da Varian, operando no intervalo de varredura de 200 a 700nm, em temperatura e atmosfera ambientes. Conforme observado na figura 1b e 1d cristais naturais de ametistas apresentam coloração com intensidades diferentes ao longo de suas superfícies. Assim, as medidas de Absorção Óptica foram realizadas considerando regiões mais voltadas para o violeta, para a incidência de luz.

Nas medidas de Difração de Raios-X foi utilizado o método do pó, com a amostra pulverizada em almofariz de ágata, e analisada em um difratômetro da marca RIGAKU. Estas medidas são realizadas a fim de se analisar a estrutura cristalina do mineral antes e após a realização de tratamentos térmicos. Os difratogramas foram obtidos com varredura angular de 2° a 100° em passos de $0,02^\circ$ entre as medidas, para intervalos de 1s.

Para caracterização elétrica das amostras, foi utilizada a técnica de CDTE, cujo processo consiste na aplicação de um campo elétrico a fim de promover uma orientação preferencial dos possíveis dipolos elétricos presentes na amostra. Após a aplicação do campo elétrico a amostra é levada da temperatura ambiente até a temperatura de nitrogênio líquido

do (77K), quando os dipolos elétricos encontrar-se-ão estatisticamente alinhados com o campo elétrico aplicado e congelados nestas posições. Em seguida, o campo elétrico é retirado e durante o processo de aquecimento da amostra, à taxa constante, a corrente de despolarização é detectada [10]. A figura 2 ilustra o sistema de medidas de CDTE.

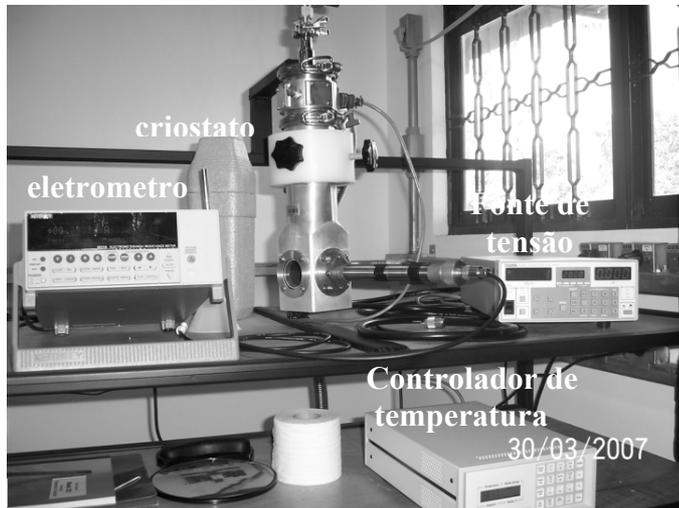


Figura 2 – Sistema de medidas de CDTE

O sistema de medidas consta de criostato JANIS RESEARCH modelo VPF-100, provido de janelas transparentes, fonte de alta tensão KEITHLEY modelo 248 HIGH VOLTAGE SUPPLY, com capacidade de 5kV, controlador de temperatura LAKESHORE modelo 321, eletrômetro KEITHLEY modelo 6517A e sistema de bomba turbomolecular BOC EDWARDS GI, modelo 70H/E2M1.5/TIC CART.

2.1 Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)

A técnica de CDTE é um método bastante sensível e preciso 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 [11]. Um dos pré-requisitos para detectar o comportamento de defeitos em sólidos, através dessa técnica, é que possuam comportamento clássico e apresentem características de dipolo elétrico. A figura 3a ilustra o processo físico da medida de CDTE e 3b ilustra o comportamento dos dipolos presentes.

Esse método consiste basicamente em três etapas:

1 – A amostra é primeiramente, polarizada em um campo elétrico E_p por um tempo t_p , à uma temperatura de polarização T_p . Essa temperatura deve ser tal que os dipolos ainda possam ser orientados estatisticamente com o campo elétrico aplicado num certo instante t_1 , e não pode ser muito alta, de forma a impedir fortes contribuições de carga espacial. Para assegurar uma boa polarização, deve-se polarizar por um tempo $t_p \gg \tau(T_p)$.

2 – Em seguida, a temperatura na amostra é abaixada para $T_o \ll T_p$, de forma que o tempo de relaxação dos dipolos seja bastante longo, impossibilitando sua reorientação à baixa temperatura. Nesse estágio pode-se dizer que os dipolos estão congelados e estatisticamente alinhados com o campo aplicado.

3 – Após atingir a temperatura de nitrogênio líquido, o campo é retirado e um eletrômetro é ligado à amostra, utilizando os mesmos eletrodos que foram usados para a polarização da amostra. Após esperar certo tempo para que ocorra a descarga capacitiva inicial da amostra, esta é aquecida com uma taxa constante $b = dT/dt$, e a corrente é registrada em 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, chama-se esta Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE).

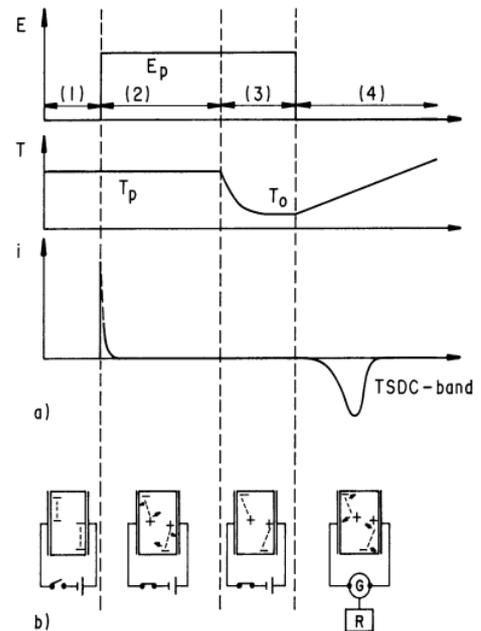


Figura 3 – a) Diagrama esquemático do comportamento das variáveis nas medidas de CDTE, b) comportamento dos dipolos elétricos [10]

Para a aplicação do campo elétrico foram utilizados eletrodos de tinta de prata, pintados nas faces maiores das amostras. Para o experimento, a amostra foi mantida sob pressão inferior a 10^{-6} torr, durante as medidas. As amostras foram polarizadas inicialmente a temperatura ambiente e, em seguida, a temperatura de 220K, próxima ao pico de CDTE, a fim de eliminar contribuições de cargas espaciais, com o campo elétrico aplicado por 5 minutos. Após esse tempo a temperatura na amostra é abaixada até 77 K, quando a fonte de alta tensão é desligada e o eletrômetro é conectado ao sistema. Após esperar a corrente inicial de descarga a temperatura é elevada a uma taxa constante de 6K/min.

Na aplicação do campo elétrico de polarização (V_p) deve ser considerada a espessura da amostra utilizada, de acordo com a seguinte relação experimental, onde e é a espessura da amostra em cm:

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

3. RESULTADOS OBTIDOS

Os espectros de Absorção Óptica na região UV-VIS das amostras AmMG e AmRS, antes dos tratamentos térmicos são apresentados na figura 4a e, após tratamento térmico em 673K por 30 minutos são mostrados na figura 4b. Antes dos tratamentos térmicos, as medidas de absorção óptica mostram o aparecimento de três bandas de absorção, sendo a principal delas em torno de 530nm (banda A) e as outras duas localizadas em torno de 350 (banda B) e 220nm (banda C), respectivamente, e que estão em pleno acordo com a literatura [7,12].

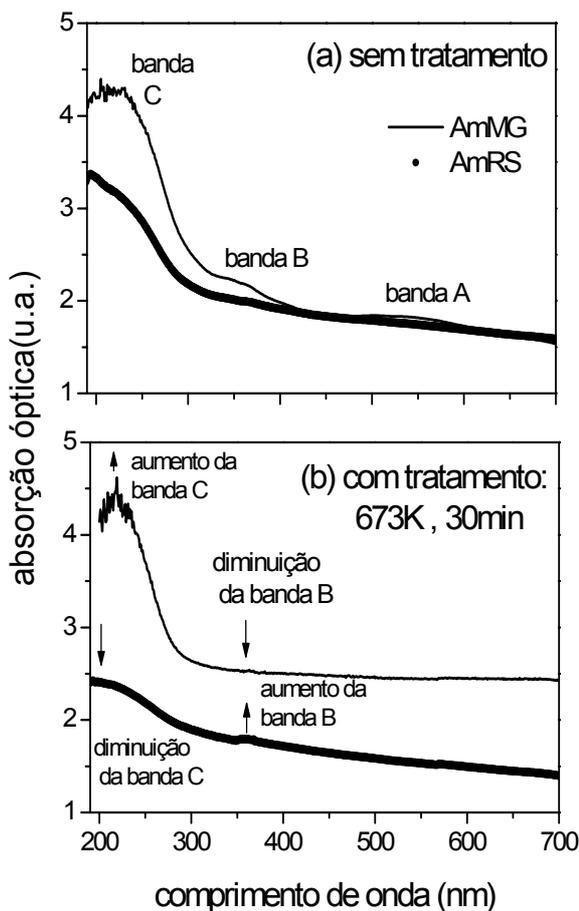


Figura 4 – Espectro de absorção óptica de ametistas naturais, AmMG e AmRS, antes (a) e após (b) tratamentos térmicos.

A figura 4 mostra que as amostras provenientes de regiões diferentes, e possuindo a mesma espessura, possuem espectros de absorção que apresentam variações nas intensidades

das bandas observadas. Mesmo não apresentando diferenças visuais em relação a cor, ambas são violetas com regiões de maior ou menor intensidade, tanto no intervalo visível quanto no ultravioleta do espectro, a amostra AmMG apresenta maior absorção em relação a amostra AmRS. De acordo com a literatura [3] a banda C, na região do ultravioleta, é atribuída ao ferro em diferentes estados de valência ou ainda ao Fe^{3+} intersticial e/ou substitucional. A presença de Fe^{3+} em mais de um sítio da rede torna a região UV do espectro de absorção bastante complexa [3]. A banda A, na região visível do espectro, deve-se a um Fe^{3+} substitucional com um buraco capturado associado a um Fe^{3+} intersticial com um elétron capturado. A banda B é atribuída aos íons Fe^{4+} .

Quando existe um elétron excedente na estrutura cristalina, ele cria um centro chamado “centro de elétron”, já quando ocorre a falta de um elétron em uma região normalmente ocupada, ocorre um centro chamado “centro de buraco”. O causador de um centro de buraco ou de elétron pode ser um átomo, um elétron, um íon, uma molécula, uma impureza ou outro defeito que contenha um par de elétrons [3]. No caso do centro de elétron, um elétron é liberado por irradiação energética, formando um centro de buraco, o elétron liberado é capturado por qualquer um dos precursores citados, formando um centro de elétron. Em tais casos, existe quase sempre um elétron não emparelhado que dá origem ao aparecimento de uma banda de Absorção Óptica na região espectral normalmente transparente (visível ou ultravioleta). Conforme observado na figura 4, o espectro de Absorção Óptica da amostra AmRS mostra que, embora presentes, as bandas são menos evidentes do que as bandas detectadas para a amostra AmMG. Esse comportamento pode indicar a presença de centros de elétrons diferentes para ambas as amostras, e que estão relacionados às condições de crescimento peculiares de cada região. Além disso, muitas vezes amostras oriundas de uma mesma rocha podem apresentar diferenças evidentes em seus espectros de absorção.

Resultados anteriores [9] mostram que, para diversas amostras de ametistas provenientes de rochas oriundas de Minas Gerais, submetidas a tratamentos térmicos a 573, 673, 773, 873, 973, 1173 e 1273 K, respectivamente, todos por 30 minutos, ocorre o desaparecimento da banda A (em torno de 530 nm) após o tratamento térmico a 673K por 30 minutos em atmosfera ambiente, quando começam também a perder sua coloração violeta. Para tratamentos térmicos a temperaturas mais altas (773K por 30 minutos), essa banda desapareceu totalmente e as amostras tornam-se amareladas.

Em um material com precursor de centros de buraco e com possíveis sítios de armadilhas de elétrons, a temperatura em que a perda de cor ocorre pode variar consideravelmente dependendo de qual centro de elétron ou buraco capturou o respectivo portador de carga. Isso explica o fato de um mesmo tipo de cristal de quartzo de diferentes regiões perder a cor em temperaturas diferentes. Para um mesmo centro de elétron em uma armadilha que propicia cor pode haver vários tipos diferentes de centros de buraco, em espécimes de diferentes regiões, que necessitem de diferentes energias para produzir a cor.

Um centro de buraco existe em quase todos os materiais, no entanto se não houver um precursor de centro de elétron, o elétron liberado por irradiação ou aquecimento, volta imediatamente para a sua posição de origem, ficando o material inalterado. Por outro lado, se a luz ou aquecimento liberar um elétron capturado em um centro de elétron, este retorna a sua posição original e a cor é perdida. No caso das amostras estudadas neste trabalho, o desaparecimento das bandas na região visível pode ser atribuído à mudança da valência de Fe^{3+} para Fe^{2+} , ocasionando a formação de Fe_2O_3 . Este comportamento é mais evidente na amostra AmMG, cujas bandas de absorção sofrem maior efeito com o tratamento térmico realizado. A formação de Fe_2O_3 dá a amostra à coloração amarela, recebendo o nome de citrino, outra variedade do quartzo. Em diversas regiões do país rochas comercializadas como citrino, são na verdade “ametistas queimadas”, cujo valor gemológico é inferior ao do citrino verdadeiro, porém bastante valorizado em relação às ametistas. Conforme indicado pelas setas na figura 4b também pode ser observado o tratamento térmico provoca o aumento na intensidade da banda C, para amostra AmMG, com respectiva diminuição da banda B, e no caso da amostra AmRS, o tratamento provoca a diminuição da intensidade da banda C e um aumento na intensidade da banda B. Este resultado, provavelmente, está associado com a formação de centros de cor na amostra AmRS, que provocam a diminuição na intensidade da banda na região ultravioleta do espectro, e o desaparecimento dos mesmos, na amostra AmMG, quando a intensidade da banda C aumenta.

As figuras 5a e 5b mostram as primeiras medidas de CDTE para amostra de ametista (AmMG) com temperatura de polarização de 300K e 220K, respectivamente. Em ambas as medidas de CDTE o campo aplicado foi de 1500V e a taxa de aquecimento mantida constante em 6K/min. No detalhe da figura 5a é mostrada a dependência da banda de CDTE em função do campo elétrico de polarização, cujo comportamento linear é característico de fenômenos dipolares[10]. Resultados da literatura [3] mostram que o fenômeno de CDTE tem origem volumétrica, onde os dipolos se orientam na direção do campo de polarização aplicado, independentemente de qual foi a direção de corte das amostras. Assim, em todas as medidas realizadas procurou-se apenas pintar os eletrodos nas mesmas faces para a aplicação do campo elétrico de polarização.

Observa-se o aparecimento de uma banda característica da relaxação dipolar, onde a corrente aumenta exponencialmente, atingindo um máximo em torno de 275K, e depois cai rapidamente. A fim de eliminar efeitos de cargas superficiais a amostra é polarizada em temperatura próxima ao pico, tornando possível a observação da banda de CDTE, livre de efeitos indesejáveis, e centralizada em torno de 230K.

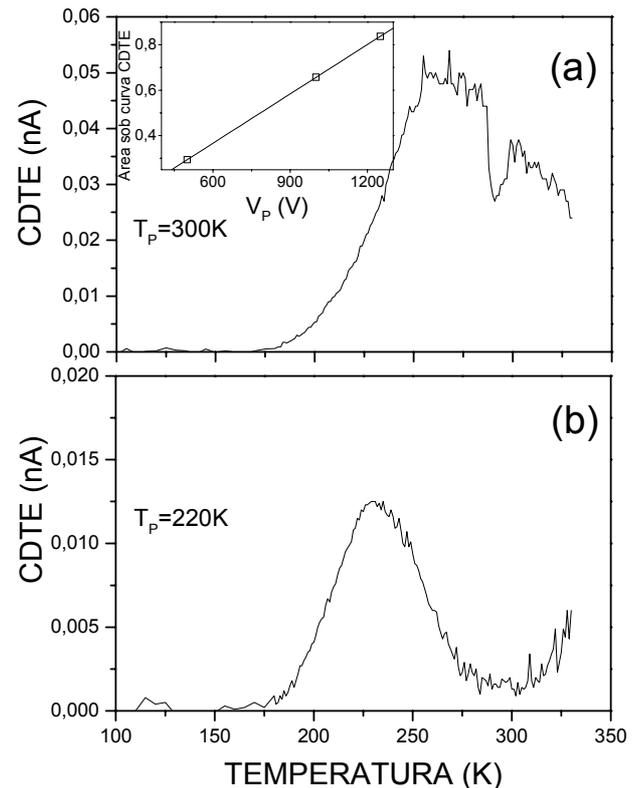


Figura 5 - Medidas de CDTE para AmMG. No detalhe é indicada a dependência linear da área sob a curva de CDTE e o campo elétrico de polarização. (a) $T_p = 300\text{K}$, (b) $T_p = 220\text{K}$.

A figura 6 apresenta as bandas de CDTE para a amostra AmMG antes e após tratamento térmico a 673 K, por 30 minutos, e a figura 7 apresenta as medidas, nas mesmas condições, para a amostra AmRS.

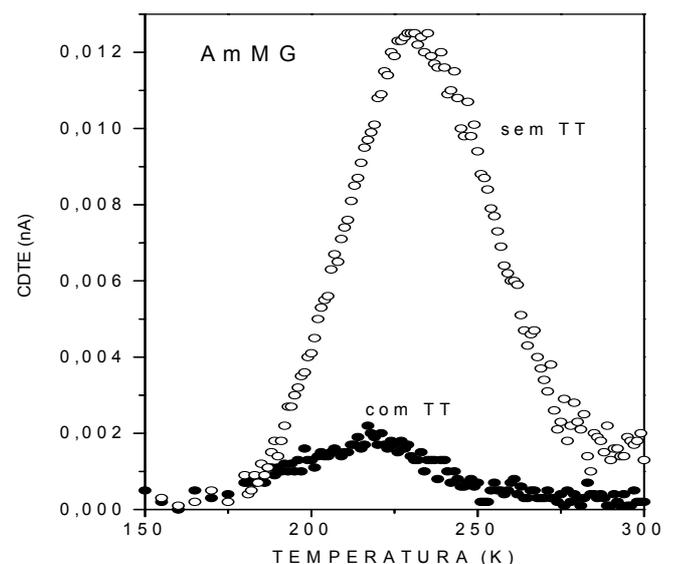


Figura 6 – CDTE AmMG $T_p = 220\text{K}$, $V_p = 1500\text{V}$, antes e após tratamento térmico.

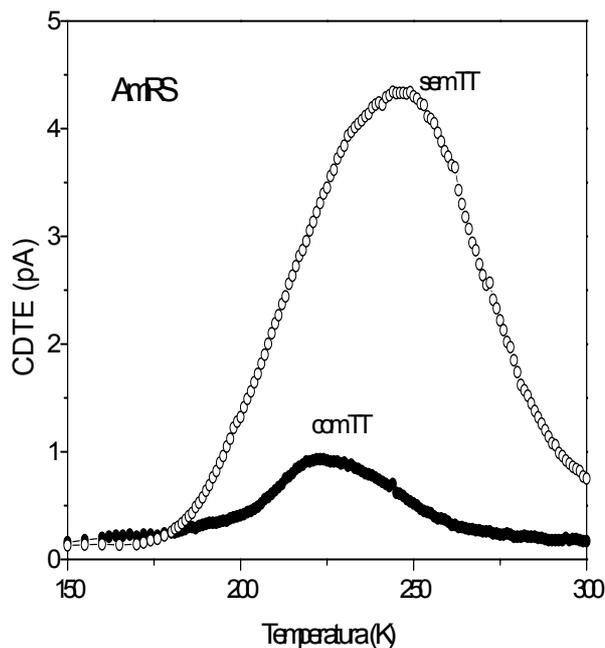


Figura 7 – CDTE AmRS $T_p = 220\text{K}$, $V_p = 1500\text{V}$, antes e após tratamento térmico

De acordo com os resultados mostrados nas figuras 6 e 7, os tratamentos térmicos induzem drástica diminuição da área total da curva de CDTE nas diferentes amostras analisadas. Embora sejam fenômenos de origem diferentes, este comportamento está em acordo com as medidas de Absorção Óptica, cujas bandas sofrem sensível diminuição com os mesmos tratamentos realizados, principalmente a amostra AmMG, cujo decréscimo de intensidade na banda de CDTE é da ordem de 7,5 vezes, enquanto que na amostra AmRS a taxa é de aproximadamente 4,7 vezes. A tabela 1 apresenta os parâmetros obtidos nas medidas de CDTE para as amostras antes e após os tratamentos térmicos.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos nas medidas de CDTE, onde I_m é a intensidade do pico, T_p é a temperatura do pico, ΔT é a largura do pico na sua meia altura e Q é a carga de polarização dada pela área sob a curva de CDTE.

amostra	I_m (pA)	T_p (K)	ΔT (K)	Q (área)
AmMG (stt)	12,60	232,95	39,477	550,21
AmMG (ctt)	1,67	216,26	52,028	107,58
AmRS (stt)	4,35	243,41	54,608	292,81
AmRS (ctt)	0,91	226,90	36,718	33,008

Analisando os resultados de Absorção Óptica e CDTE, a amostra proveniente do Estado de Minas Gerais (AmMG), provavelmente, é a que possui maior teor de Fe^{3+} e Fe^{4+} , cujas bandas A e B nos espectros de absorção são mais evidentes do que o da amostra AmRS.

Além disso, embora não tenha sido possível determinar quantitativamente a composição química das amostras estudadas é conhecido que cristais naturais de quartzo apresentam alto teor de Al e Fe, sendo o último o elemento essencial para a formação dos centros de cor nas ametistas. Outros elementos químicos tais como terras raras e Ti também estão presentes em sua estrutura, porém em quantidades bem menores comparadas ao Ferro. Assim, o comportamento observado das bandas de CDTE podem também ter a contribuição de outros íons que possivelmente estão na estrutura do material, além do ferro.

A fim de realizar uma análise qualitativa de fases cristalinas presentes nas amostras, foram realizadas medidas de Difração de Raios-X, antes e após os tratamentos térmicos, utilizando o método do pó. Os resultados obtidos para as amostras AmMG e AmRS, são apresentados nas figuras 8 e 9, respectivamente. Para efeitos de comparação de intensidades dos picos, os resultados foram normalizados em relação à intensidade mais alta registrada em cada medida.

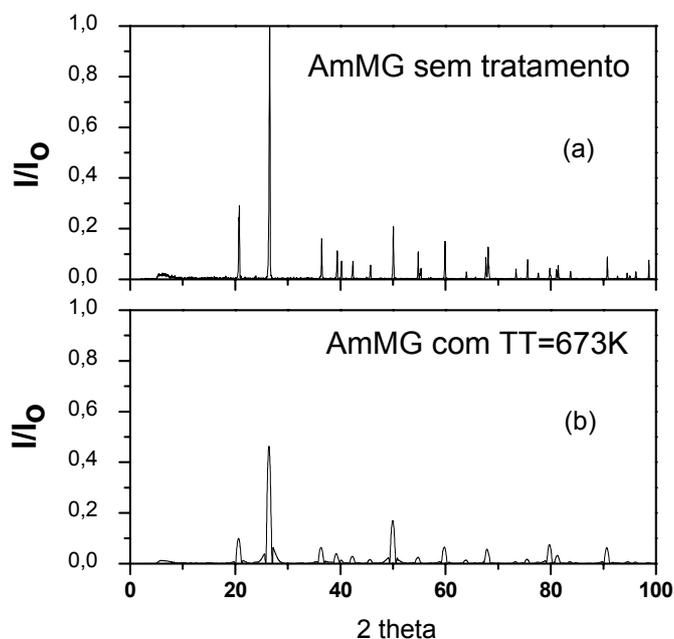


Figura 8 - Difratograma de Raios-X da ametista AmMG, (a) sem tratamento térmico, (b) com tratamento térmico.

As posições dos picos detectados referem-se aos picos de difração do SiO_2 , o que foi identificado de acordo com a literatura [3], indicando tratar-se de quartzo altamente puro, sem a presença de outras fases que possam ser observadas. Além disso, verifica-se que os tratamentos térmicos não alteram a estrutura cristalina do material estudado, não ocorrendo variações significativas nas posições dos picos, mas somente em suas intensidades.

4. CONCLUSÃO

Nos espectros de absorção óptica antes dos tratamentos térmicos observa-se que a amostra AmMG possui maior absor-

ção, principalmente na região ultravioleta do espectro, cuja banda é atribuída ao Fe^{3+} intersticial ou substitucional ou ainda a íons de Fe de diferentes valências, cujo estudo ainda é bastante incipiente na literatura. Os tratamentos térmicos indicam um favorecimento dos defeitos formados por esses íons na região UV para essa amostra. Na região visível do espectro de absorção as bandas detectadas também dependem dos tratamentos térmicos, ocorrendo um aumento das mesmas com a diminuição da absorção na região do UV para a amostra do Rio Grande do Sul.

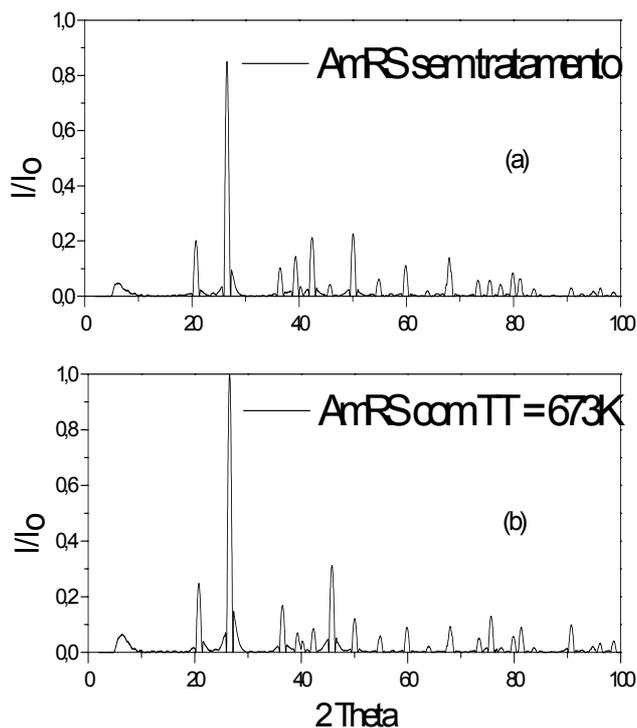


Figura 9 – Difratoograma de Raios X para amostra AmRS, (a) sem tratamento térmico, (b) com tratamento térmico.

Em relação as medidas de CDTE ambas as amostras, AmMG e AmRS, apresentam comportamento coerente com essas medidas, com o aparecimento de bandas largas em temperaturas próximas entre si, e que dependem fortemente dos tratamentos térmicos, que provocam sensível diminuição da área sob as curvas de CDTE e um deslocamento para regiões de menor temperatura. Esses resultados podem indicar a formação de outros tipos de defeitos nas amostras estudadas, diferentes daqueles oriundos de sua formação, resultantes dos tratamentos térmicos realizados.

As análises por difratometria de raios X antes e após os tratamentos térmicos, não apresentaram outras fases além do quartzo, indicando que, embora os tratamentos possam promover a formação de outros tipos de centros de impurezas no material, estes não causam alterações na estrutura cristalina da amostra.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDUNESP, FAPESP e CAPES pelo auxílio financeiro; aos Professores Carlos Roberto Grandini e Dayse Iara dos Santos pelo uso de equipamentos e ao professor Luis Vicente de Andrade Scalvi pelas sugestões e equipamentos.

REFERÊNCIAS

1. CRUZ, T.; MARTINI, L.V., *Minerais ao alcance de todos*, BEI Comunicação, São Paulo, 2004.
2. DANA, J.D., *Manual de Mineralogia*, Livros Técnicos e Didáticos, Rio de Janeiro, 1969.
3. CORTEZÃO, S.U., *Caracterização de cristais naturais de ametistas brasileiras*. Tese de Doutorado (2001). Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo (SP).
4. Disponível em <http://www.cetem.gov.br/>
5. TRINDADE, N.M.; SCALVI, R.M.F., Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006, p. 199.
6. CORTEZÃO, S.U.; PONTUSCHKA, M.S.F.; BLAK, A.R., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1151.
7. BURKOV, A.V.; EGORYSHEVA, A.V.; KARGIN, Y.F.; MAR'IN, A.A.; FEDOTOV, E.V., *Crystallography Reports* 50 (2005) 461.
8. PUTNIS, A., *Introduction to mineral sciences*, chapters 7,8, Cambridge University Press, 1995.
9. TRINDADE, N.M.; RUBO, R.A.; SAEKI, M.J.; SCALVI, R.M.F., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 25 (2006) 59.
10. SCALVI, R.M.F., *Relaxação Dipolar Elétrica Fotoinduzida em Alexandritas Sintética e Natural*. Tese de Doutorado (2000). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP)
11. SCALVI, R.M.F.; SCALVI, L.V.A.; SIU LI, M., *Journal of Applied Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 7437.
12. JUCHEN, P.L., *Mineralogia, Geologia e Gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul*. Tese de Doutorado (1999). Instituto de Geociências, Mineralogia e Petrologia da Universidade de São Paulo, São Paulo (SP).