

CORRENTES DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADAS EM AMETISTAS BRASILEIRAS

Saete U. Cortezão e Ana. R. Blak
scortezao@uspifl.if.usp.br / anablak@uspifl.if.usp.br
Universidade de São Paulo
Instituto de Física
Departamento de Física Nuclear
C.P. 66318
05315-970 - São Paulo - SP

Palavras chaves: CDTE, ametista, dipolos.

RESUMO

Ametistas brasileiras foram caracterizadas através da técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) para estudar o comportamento de defeitos de origem dipolar e a natureza da agregação dos dipolos.

As medidas de CDTE foram realizadas em um sistema onde a amostra é previamente mantida em alto-vácuo (10^{-7} mbar) por 24 horas.

Os espectros de CDTE obtidos mostram duas bandas: em 235 e 275K. A intensidade dessas bandas aumenta linearmente com a tensão de polarização, comportamento típico de defeitos de origem dipolar. Estudos de relaxação dielétrica em quartzo atribuíram as bandas observadas a pares de Fe^{3+} substitucional - H^+ intersticial em duas configurações distintas.

Os tratamentos térmicos observados entre 673 e 873K reduzem drasticamente as duas bandas observadas.

ABSTRACT

Brazilian amethysts were characterized by means of Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) to study the behaviour of defects of dipolar origin and the nature of the aggregation of dipoles.

TSDC measurements were performed in a system where the sample is maintained in high-vacuum (10^{-7} mbar) for 24 hours.

TSDC spectra show two bands at 235 and 275K. The intensity of these bands increase linearly with the polarizing field, typical behaviour of defects with dipolar origin. Dielectric relaxation studies in quartz attributed the observed peaks to pairs of substitutional Fe^{3+} - interstitial - H^+ in two different configurations.

Thermal treatments between 673 and 873K drastically reduce the two observed bands.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os óxidos existentes na natureza, o SiO_2 cristalino é objeto de considerável importância do ponto de vista de

defeitos estruturais. O quartzo tem muitas aplicações em instrumentação eletrônica, é amplamente utilizado em dosimetria e datação e contém muitos defeitos interessantes formados durante seu crescimento e/ou por irradiações subsequentes [1].

Todo quartzo natural ou sintético contém íons Al^{3+} substituindo íons Si^{4+} com um íon alcalino intersticial adjacente ou um próton H^+ fornecendo a compensação de carga necessária. O quartzo possui também grandes canais estruturais ao longo do eixo de simetria e através dos quais íons de impureza intersticial podem migrar. A maioria dos hidrogênios está na forma de íons OH^- , sendo que radiação ionizante ou tratamento térmico pode liberar o elétron [2].

A ametista é uma variedade violeta do quartzo-alfa onde a cor surge de impurezas de ferro. Dois diferentes centros de Fe^{3+} têm sido descritos na estrutura do quartzo-alfa. Ametista natural contém centros que parecem consistir de Fe^{3+} substituindo um Si^{4+} com um íon alcalino neutralizando a carga em um sítio intersticial adjacente e um segundo centro de Fe^{3+} atribuído ao ferro em um sítio intersticial. Os ingredientes essenciais para o surgimento da ametista são: (a) ferro incorporado na estrutura do quartzo, (b) impurezas adicionais para manter a neutralidade de carga e (c) irradiação para produzir a cor violeta [3].

O presente trabalho está principalmente direcionado à caracterização de espécies de ametistas naturais brasileiras através da técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE). Esta técnica permite o estudo do comportamento de defeitos de origem dipolar e também a natureza da agregação dos dipolos [4].

2. EQUIPAMENTO UTILIZADO

As medidas de CDTE foram realizadas em um sistema, onde a amostra é previamente mantida em alto-vácuo (10^{-7} mbar) por 24 horas à temperatura ambiente sendo, então, introduzido nitrogênio ultra-seco na câmara porta-amostra sob pressão controlada a fim de permitir o processo de aquecimento/resfriamento e prevenir correntes espúrias. O gás é previamente resfriado à temperatura do nitrogênio líquido para evitar a contaminação de água na amostra. A amostra é polarizada entre 300K e 80K por um campo

elétrico de 30kV/cm. A temperatura é então aumentada do nitrogênio líquido à temperatura ambiente à uma taxa constante de 0.1K/s, enquanto um eletrômetro conectado a um microcomputador registra a corrente de despolarização [5].

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE

O espectro de CDTE da maioria das amostras estudadas mostrou duas bandas: uma em 235K e outra em 275K. O estudo do comportamento dessas bandas com a tensão de polarização mostrou que a intensidade dessas bandas aumenta linearmente com o aumento da tensão, comportamento característico de fenômenos dipolares (figuras 1 e 2).

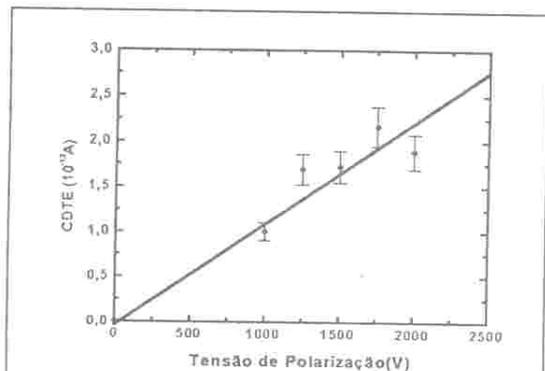


Figura 1. Comportamento da altura da banda CDTE em 235K com o aumento da tensão de polarização.

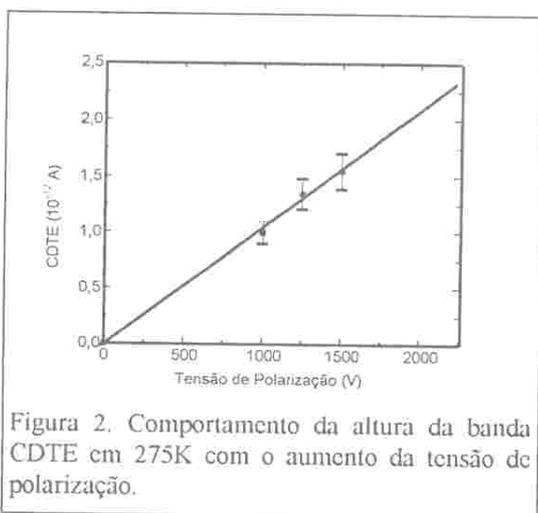


Figura 2. Comportamento da altura da banda CDTE em 275K com o aumento da tensão de polarização.

Tratamentos térmicos entre 673 e 873K reduzem drasticamente as duas bandas. A variação do espectro CDTE com o tempo para um tratamento à 673K pode ser visto na figura 3.

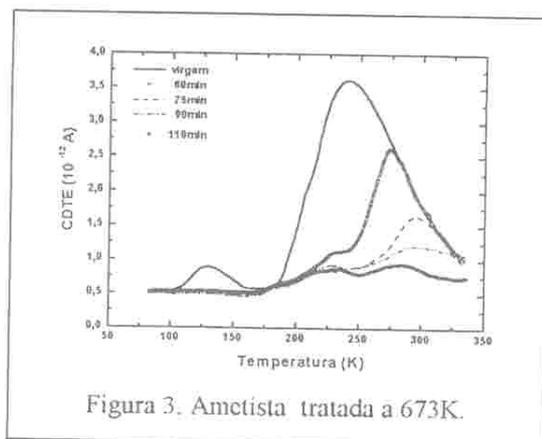


Figura 3. Ametista tratada a 673K.

As figuras 4 e 5 mostram, respectivamente, o decaimento da área total do espectro de CDTE com o tempo de tratamento e o decaimento das três bandas observadas: em 130, 235 e 275K.

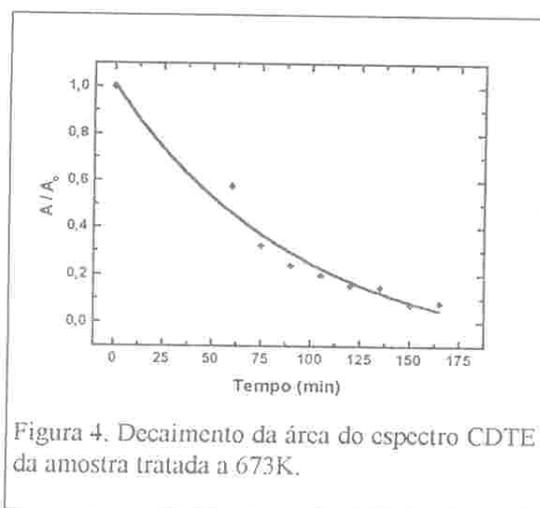


Figura 4. Decaimento da área do espectro CDTE da amostra tratada a 673K.

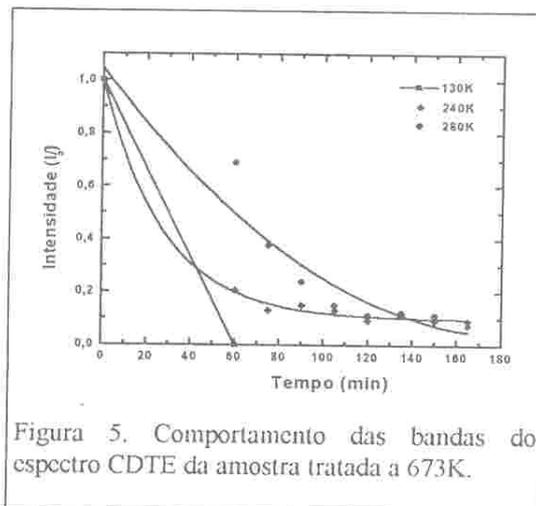


Figura 5. Comportamento das bandas do espectro CDTE da amostra tratada a 673K.

Estudos de relaxação dielétrica em quartzo [4] atribuíram os picos observados a pares Al^{3+} substitucional - M^+ intersticial, aonde M^+ representa um íon alcalino. Como nas ametistas, é o Fe^{3+} que ocupa preferencialmente a posição substitucional e estando o íon OH^- sempre presente em nossas amostras, é possível que as bandas em 235 e 275K estejam relacionadas com dipolos do tipo Fe^{3+} substitucional - H^+ intersticial em duas configurações distintas na rede. Em amostras contendo inclusões, existe também uma pequena banda em 130K.

As energias de ativação calculadas pelo método de Prakash [6] para as bandas em 235 e 275K foram: $E_a=0,32 \pm 0,01\text{eV}$ e $E_a=0,42 \pm 0,01\text{eV}$, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

Os espectros de CDTE mostram que a maioria das amostras estudadas apresentam duas bandas: em 235K e em 275K, ambas relacionadas a dipolos. Tratamentos térmicos entre 673 e 873K provocam a redução dessas bandas.

Através de ajustes utilizando o método de Prakash [6] foram obtidas as energias de ativação das bandas em 235 e 275K: $E_a=0,32 \pm 0,01\text{eV}$ e $E_a=0,42 \pm 0,01\text{eV}$, respectivamente.

Com base no modelo proposto a partir de estudos de relaxação dielétrica em quartzo contendo OH^- e Fe^{3+} substitucional, atribuímos as bandas de CDTE em 235K e 275K a dipolos do tipo Fe^{3+} substitucional - H^+ intersticial em duas configurações distintas. O tratamento térmico provoca a destruição deste dipolo, devido à liberação de H^+ , e a conseqüente redução dessas bandas.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] L.E.Halliburton, Appl. Radiat. Isot. **40**, 859 (1980);
- [2] M.E.Markes and L.E.Halliburton, J. Appl. Phys. **50**(12), 8172 (1979);
- [3] G.Lehmann and J.Moore, Chem.Phys. **44**, 1741 (1966);
- [4] D.S.Park and A. S. Novick, Phys. Status Solidi A, **26**, 617 (1974);
- [5] S.U.Cortezão, "Absorção Óptica e Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em Ametistas Brasileiras", Dissertação de Mestrado, IFUSP, 1996;
- [6] Vila, R., Ibarra, A., and Castro, M. J., Improvements of Prakash's Method for Analysing ITC Peaks, Phys.Stat.Sol.(a), **105**, 601 (1988).