UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

LUMINESCÊNCIA EM VIDROS ALUMINOBORATOS DE BÁRIO NA PRESENÇA DE PROCESSOS INIBIDORES

SHEILA MARIA DEL NERY

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1706
e.1
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutoramento apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Orientador
Prof.Dr. Walter Maigon Pontuschka

Defesa: 4/10/90

São Paulo
1990

SBI-IFUSP
305M810T1706

535.35
D359L
D
e.1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Del Nery, Sheila Maria
Luminescência em vidros aluminoborates de bário na presença de processos inibidores. São Paulo, 1990.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Experimental
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profº Dr. Walter Maignon Pontuschka

Unitermos: 1.Vidros boratos; 2.Termoluminescência; 3.Processos inibidores ou efeito "Killer"; 4. Reação de defeito estimulada por recombinação (REDR); 5.Centros de defeitos; 6.Fe^{3+} e Fe^{2+}.

USP/IF/SBI - 24/90

DEDICATÓRIA

A todos os pesquisadores experimentais que, no trabalho paciencioso de observar e medir, contribuíram para o entendimento das leis que operam sobre nós e nosso meio.

A todos os engenheiros e tecnológos que desenvolveram materiais e sistemas, permitindo aos pesquisadores ampliar e aprofundar os seus experimentos.

A todos os técnicos que reproduziram e repararam sistemas de experimentação, a fim de possibilitar o trabalho de pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Devido às condições adversas em que este trabalho foi realizado, só se tornou possível concluí-lo a tempo, pela colaboração de muitas pessoas, a quem expresso meus agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka, pela sugestão do tema, orientação, acompanhamento das medidas, discussões dos resultados e revisão da tese.

Ao Prof. Dr. Sadao Isotani pela participação tanto na sugestão do tema, quanto nas interpretações dos dados.

À Profa. Dra. Lia Queiroz do Amaral e a todas as pessoas do Laboratório de Cristolografia por me permitirem usá-lo sem nenhuma restrição.

Ao Prof. Dr. Massao Matsuoka pelo empréstimo do criostato, e aos Profs. José Fernandes D. Chubaci e José Fernandes Lima pela sugestão em usá-lo.

Ao Prof. Dr. Amando Ito, pelo empréstimo de um registrador gráfico.

Ao Prof. Dr. Collin G. Rouse do IPT pela fusão das amostras utilizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Carlos Sartorelli pela disponibilidade em auxiliar na obtenção das medidas de RPE e colaboração nos cálculos das integrais de tais medidas.

A Profa.Dra. Shirley Schreier e à técnica Alice Haruko Ichikawa do Instituto de Química da USP, pelo apoio na obtenção das medidas de EPR.

Ao chefe da oficina mecânica de apoio ao ensino, Rubens Dismar Forcemo, pela confecção das peças, sugestões nos projetos mecânicos e principalmente pela urgência necessária com que realizou os serviços; ao torneiro mecânico Marcelino Alves, pela colaboração na realização destes serviços.

A Carlos Mac Dowell, técnico projetista do Depto. de Física Nuclear, pela orientação e auxílio na confecção de uma base para uma válvula fotomultiplicadora.

A Tiago da Silva, técnico eletrônico do Depto. de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (DFQ - FEG - UNESP), pela solidariedade e auxílio imprescindível, tanto na localização e obtenção dos componentes eletrônicos, como pela confecção da base da válvula.

A Odair Gimenes Martins, técnico eletrônico do Depto de Física Experimental, que tornou realidade a possibilidade desta tese, através de seu trabalho competente tanto no projeto de um eletrômetro, como na montagem e ajuste do arranjo experimental e pela presença constante e indispensável na solução dos problemas relacionados com a obtenção dos dados.

A Eduardo Monteiro, técnico eletônico, pela execução do projeto do eletrômetro e pelos reparos no sistema de aquecimento das amostras.

A Eronides A. de Almeida, técnico do Depto. de Física dos Materiais e Mecânica e a Antônio Carlos Tromba, técnico do Depto. de Física Experimental, pela providência de vácuo no sistema de medidas.

Ao Prof. Carlos Eduardo S. de Amorim, docente do DFQ - FEG - UNESP, pela solidariedade nas mais diversas situações, pelas tentativas de resolver ou minorar o problema de ausência de equipamento de medidas e por tornar possível minha ausência do Campus de Guaratinguetá durante este ano de 89, assumindo ora integralmente, ora parcialmente minha carga horária.

A Profa. Dra. Tânia Cristina A.Macedo de Azevedo, docente do DFQ - FEG - UNESP, pelo apoio junto ao Depto. nas muitas crises lá criadas, em torno do meu afastamento e por assumir parte de minhas aulas no segundo semestre de 89 e sempre que necessário.

Ao Diretor da FEG - UNESP, Prof. Dr. Nelson Múrcia, por entender a urgência e necessidade de se posicionar a favor de meu afastamento do referido campus para realizar a parte experimental deste trabalho.

A Vânia Sant'Ana Antunes, secretária do DFQ - FEG - UNESP, pela amizade e colaboração de maneiras diversas.

Ao Prof. Nery Gejuíba Leite, docente da FEIS - UNESP, pela disposição em ajudar na solução da falta de

equipamento através de algumas sugestões, inclusive enviando-me uma fonte de alta tensão do campus de Ilha Solteira.

Aos médicos Dr. Mauro Guz, por manter minha saúde nestes momentos difícies e ao Dr. Milton Perez por colaborar no mesmo sentido.

Aos meus pais Ruth e Alcides e à minha irmã, Terezinha, pelo suporte emocional em todos os momentos.

A todas outras pessoas que colaboraram de alguma maneira e não foram aqui citadas.

RESUMO

O abafamento da luminescência em materiais contendo impureza de ferro é um fenômeno que ainda merece ser cuidadosamente investigado para que se possa chegar a uma descrição detalhada dos processos envolvidos. A matriz hospedeira escolhida para a realização deste trabalho foi o vidro $20Al_2O_3$; $50B_2O_3$; 30BaO (mol%), do qual foram preparadas amostras às quais foram adicionadas quantidades variando de 10^{-3} a 0,8 at% de Fe. A razão desta escolha prende-se ao fato de que a cinética de recombinação entre o centro de elétron do boro (BEC) e o centro de lacuna do boro e oxigênio (BOHC) em vidros boratos irradiados com raio-X a 77 K, responsável por uma intensa luminescência azul, já se conhece em detalhe através de resultados recentes de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). A partir destes dados foi identificado cada um dos centros envolvidos na reação e foi possível acompanhar detalhadamente a cinética dos respectivos decaimentos térmicos. Com o apoio destas informações, os dados de termoluminescência (TL) deste trabalho puderam ser interpretados com maior segurança.

Um arranjo experimental foi especialmente construído para a realização de medidas de TL na faixa de temperaturas entre 77 e 300 K. As medidas mostraram uma queda exponencial da TL em função da concentração de Fe. A

supressão total da luminescência foi obtida para amostras contendo ~0,1 at% de Fe. A energia de ativação média para a despopulação térmica do BEC foi obtida pelo método da rampa inicial da TL, resultando $E_a = (0,22 \pm 0,05)$ eV.

Com base nos resultados de TL e RPE, apoiados pela teoria recente sobre o mecanismo de transições não radiativas, um modelo foi proposto para explicar o processo segundo o qual um íon Fe^{3+} impede a ocorrência de processos radiativos de recombinação elétron-lacuna em um raio de ação que chega a 25 Å. Um elétron termicamente liberado do BEC, quando se aproxima do íon Fe^{3+} dentro do referido raio de ação, é capturado por um nível antiligante, fortemente deslocalizado, do orbital molecular de Fe^{3+} e oxigênio, sendo que o íon metálico ocupa a posição substitucional de um boro tetracoordenado. Imediatamente após a captura, ocorre um violento processo local de emissão de múltiplos fônons provocando o fenômeno da captura coerente de lacuna formando um éxciton, que rapidamente entra em colapso com nova emissão de fônons, provocando, assim, a recombinação elétron-lacuna sem irradiação luminescente.

ABSTRACT

The quenching of luminescence which occurs in materials containing iron impurity is yet a phenomenon worthy to be investigated towards a detailed description of the involved processes. The host matrix chosen was the $20Al_2O_3$; $50B_2O_3$; 30BaO (mole%) glass, being the samples prepared containing varying amounts of Fe ranging from 10^{-3} to 0.8 at%. The reason of this particular choice is justified on the basis of detailed knowledge acquired from recent results of electron paramagnetic resonance (EPR), about the recombination kinetics of the boron electron center (BEC) and the boron-oxygen hole center (BOHC) in borate glasses X-irradiated at 77 K, responsible for an intense blue luminescence. From these data was identified each one of the centers involved in the reaction and it was possible to follow in detail the respective decay kinetics. With the support of these informations, the thermoluminescence (TL) data of this work could be better explained.

An experimental array was specially built in order to carry out the TL measurements in the range of temperatures between 77 and 300 K. The measurements exhibited an exponencial decrease of the TL intesity in function of the Fe concentration. The total killing effect

of the luminescence was obtained for samples containing ~0.1 at% of Fe. The mean activation energy of the electron untrapping from the BEC was obtained with the TL initial-slope method, giving $E_a = (0.22 \pm 0.05)$ eV.

On the basis on TL and EPR results and the support of recent theories about non-radiative transition mechanism, a model was proposed in order to explain the process involved when a Fe^{3+} ion prevents the occurrence of radiative electron-hole recombinations inside a volume of radius less than 25 Å. A thermally released electron of BEC, when reaches the neighborhood of a Fe^{3+} ion inisde its radius of action, is trapped by an antibonding energy level, strongly delocalized, of the molecular orbital of Fe^{3+} and oxygen, where the metallic ion occupies the substitutional position of a tetra-coordinated boron. Immediately after the trapping, there occurs a violent local process of multiphonon emission giving rise to the phenomenon of the coherent hole capture creating an exciton, which colapses rapidly with a new emission of phonos, resulting therefore, in the electron-hole recombination without luminescent irradiation.

ÍNDICE

Introdução 1

Capítulo 1-Processos Eletrônicos Responsáveis pela Emissão Termoluminescente 4

1.1-Distribuição de energia dos portadores de carga em um material isolante ou semicondutor 4

1.2-Centros de captura e de recombinação 7

1.3-Luminescência devida à recombinação de portadores 9

1.3.1-Probabilidade de liberação de portadores 10

1.3.2-Fontes de excitação 12

1.4-Luminescência devida à transições internas 12

1.5-Termoluminescência 13

1.5.1-Tratamentos teóricos para a análise da cinética de processos termoluminescentes 14

1.5.2-Cálculo da energia de ativação 17

Capítulo 2-Efeito Inibidor da Luminescência Causado por Impurezas em Cristais Semicondutores e Fotocondutores 19

Capítulo 3-As Termoluminescências Azul e Alaranjada do Vidro Aluminoborato de Bário 32

3.1-O efeito da irradiação com fótons de alta energia em vidros boratos alcalinos 32

3.1.1-O BOHC 33

3.1.2-O BEC 35

3.1.3-A redução do íon Fe^{3+} a Fe^{2+} 36

3.2-Interação entre os centros paramagnéticos durante aquecimento a partir de 77 K, na ausência de iluminação, e o aparecimento das luminescências azul e alaranjada 37

Capítulo 4-Controle da Concentração de Ferro nas Amostras de Vidros Aluminoboratos de Bário 41

4.1-Ressonância paramagnética eletrônica do Fe^{3+} 41

4.2-Absorção ótica 49

Capítulo 5-Método Experimental 51

5.1-Arranjo experimental 51

5.2-Preparação das amostras 63

5.3-Dados experimentais 64

5.3.1-Espectros de ressonância paramagnética eletrônica do Fe^{3+} 64

5.3.2-Análise dos dados de RPE 66

5.3.3-Medidas de absorção óptica na presença do íon Fe^{3+} 73

5.3.4-Curvas de emissão termoluminescente 75

5.3.5-Análise dos dados de TL 86

5.4-Resultados 89

Capítulo 6-Discussão e Conclusões 93

6.1-Integração do Fe^{3+} na Estrutura dos Vidros Aluminoboratos de Bário 93

6.2-Processos não radiativos de recombinação elétron-lacuna 96

6.3-A explicação para o comportamento exponencial do decaimento da luminescência com o aumento da concentração de ferro 98

6.4-Proposta de modelo para o mecanismo do efeito inibidor do ferro na luminescência azul do vidro aluminoborato de bário 100

6.5-Conclusões 104

INTRODUÇÃO

O interesse em estudar as propriedades de vidros é plenamente justificável pela grande variedade de suas aplicações práticas que se estendem desde a sua presença em utilitários domésticos, adornos pessoais, objetos de arte, até aplicações em tecnologia avançada envolvendo instrumentos ópticos e optoeletrônicos, aplicações em lasers e dispositivos de reprodução de imagens com a utilização de vidros semicondutores, apenas para citar alguns exemplos.

Algumas das suas propriedades físicas tais como transparência à luz visível, ultravioleta ou infravermelho, formação de centros de cor em determinadas situações, condução ou isolação térmica e de corrente elétrica, fosforescência, ductibilidade, são levadas em conta ao se projetar a composição de um vidro destinado para determinada aplicação específica.

Estudos de defeitos paramagnéticos realizados até agora, em vidros aluminoboratos de bário, levaram ao entendimento de sua estrutura e da cinética de formação e extinção destes defeitos; dois deles são responsáveis por uma luminescência azul que aparece a temperaturas próximas do nitrogênio líquido, após irradiação do vidro por raios-X.

Esta lumienscência será aqui estudada através de seu registro durante o aquecimento para amostras com diferentes contaminações de ferro, conhecido como inibidor de outras luminescências.

No Cap.1, a distribuição de energia em níveis localizados e estendidos é descrita para materiaais amorfos semicondutores ou isolantes, de acordo com recentes teorias; uma descrição é feita dos tipos de centros que participam do mecanismo da emissão luminosa e dos principais tratamentos e métodos elaborados para este processo..

No Cap.2 é feita uma revisão sobre a inibição da luminescência em diversos materiais, relatando-se as inúmeras tentativas de explicar este mecanismo, cujo sucesso de algumas é ainda questionável e de outras não perduraram até agora.

A descrição dos centros paramagnéticos nos vidros aluminoboratos de bário, que participam do mecanismo da produção e inibição da luminescência, assim como a descrição dos processos de criação de tais centros é apresentada no Cap.3.

No Cap.4 as técnicas usadas aqui neste trabalho como meios de caracterizar as amostras, a ressonância paramagnética eletrônica e a absorção ótica, são apresentadas enfocando-se a maneira de estabelecer as possíveis estruturas atômicas que compõem o material e a análise quantitativa dos sítios pesquisados através da primeira técnica.

No Cap.5 encontra-se a descrição detalhada do arranjo experimental especialmente construído para a realização das experiências de termoluminescência, a descrição da metodologia e procedimentos adotados, a apresentação dos dados experimentais obtidos e o seu processamento.

Os resultados são discutidos no Cap.6, com a apresentação da proposta de um modelo para explicar os mecanismos envolvidos no processo de recombinação dos portadores de carga.

C A P Í T U L O 1

PROCESSOS ELETRÔNICOS RESPONSÁVEIS PELA EMISSÃO TERMOLUMINESCENTE

1.1 DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DOS PORTADORES DE CARGA EM UM MATERIAL ISOLANTE OU SEMICONDUTOR

Nos materiais isolantes cristalinos, cada elétron é descrito por uma função de onda de Bloch, associada a um número de onda k. Os níveis de energia associados E_k se agrupam em bandas separadas por intervalos desprovidos de níveis de energia, conhecidos como bandas proibidas. A distribuição da densidade de estados energéticos N(E) de um cristal isolante tem o aspecto exemplificado na Fig.1.1[1]. No cristal perfeito, a banda proibida (b.p.) aparece isenta de níveis de energia (Fig.1.1a); a cada defeito ou impureza introduzido na estrutura cristalina, aparece pelo menos um nível energético associado no interior da b.p. (Fig.1.1b) e no caso de se introduzir uma baixa concentração de imperfeições localizadas, surgirão bandas contínuas de densidade de níveis associados (Fig.1.1c).

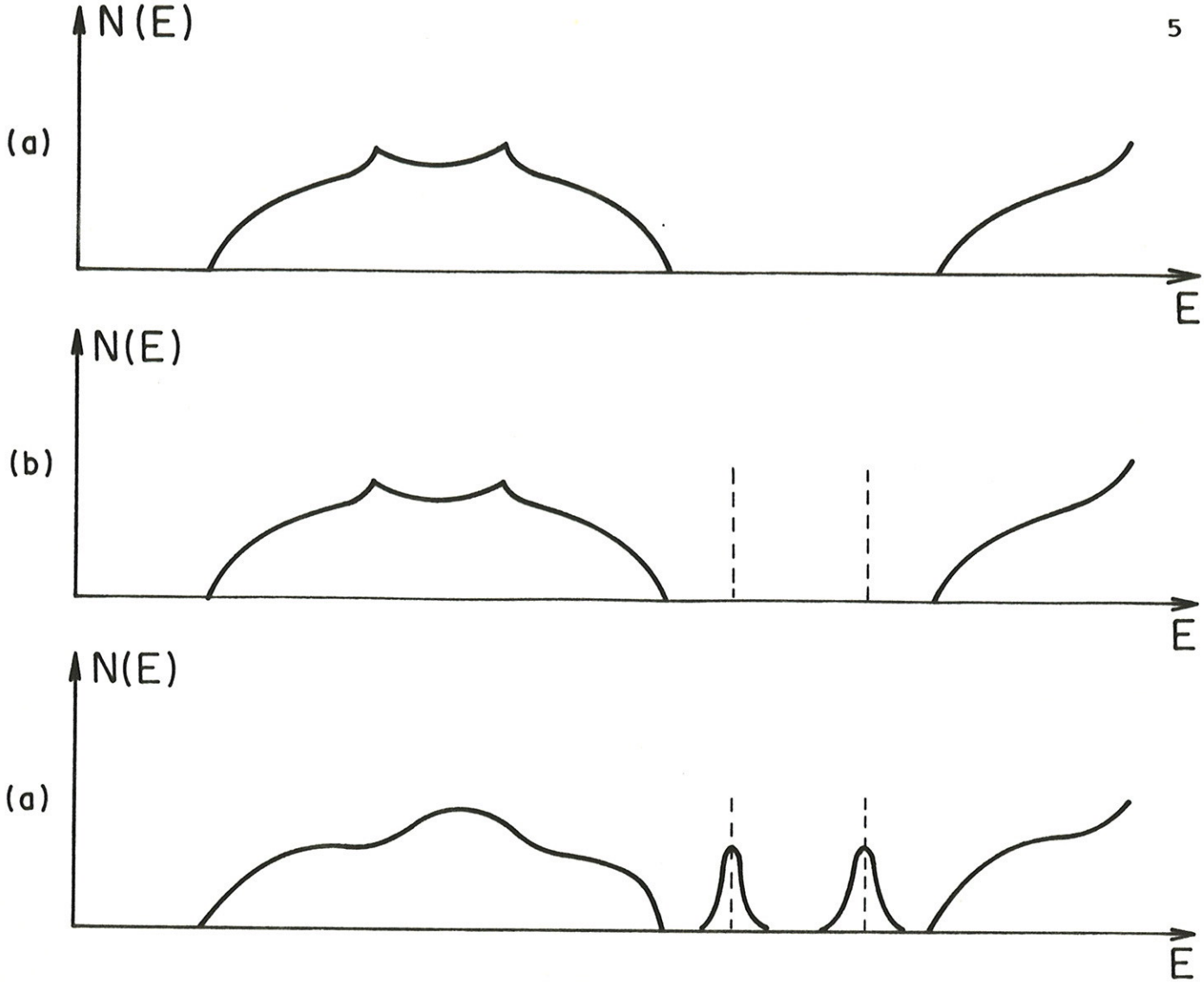


Fig.1.1 - Distribuição da densidade de estados de energia de um cristal isolante ou semicondutor. (a) - cristal perfeito; (b) - níveis de energia devido à presença de um defeito ou impureza; (c) - cristal com uma baixa concentração de impurezas.

Nos materiais não cristalinos, as funções de onda dos portadores de carga não correspondem mais aos auto-estados de Bloch e k não é mais um bom número quântico. Como muitos vidros são transparentes, é evidente que também nos isolantes e semicondutores amorfos deve certamente existir uma banda proibida. Devido à distribuição aleatória dos átomos na rede amorfa, as bandas de energia se

apresentam mais espalhadas e a natureza das respectivas funções de onda muda consideravelmente. O modelo mais simples da densidade de estados de uma banda de energia de um material amorfo foi proposto por Mott[2].

Uma banda contínua de estados ligantes ou anti-ligantes apresenta caráter estendido até os limites E_c e E'_c (Vide Fig.1.2), além dos quais aparecem caudas de estados localizados.

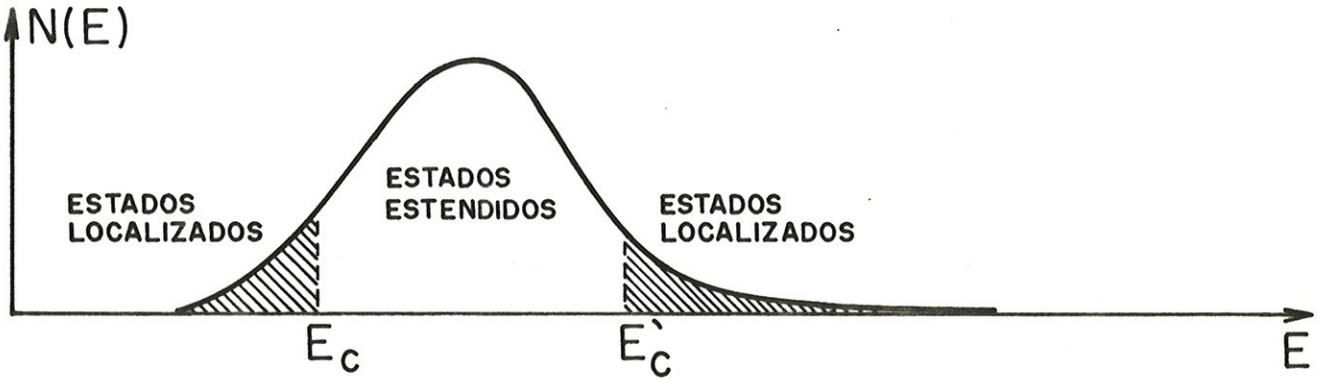


Fig.1.2 - Estados estendidos e localizados em uma banda de energias num material amorfo.

Quando um portador de carga é excitado para o intervalo de energias entre E_c e E'_c, adquire mobilidade para se difundir através do material. Quando ocupar um nível de um estado localizado, a sua mobilidade é zero. Assim, entre a banda de valência (b.v.) e a banda de condução (b.c.), apesar de a densidade de estados na b.p. não ser

zero, existe um "gap" de mobilidade bem definido, também para um material amorfo (Vide Fig.1.3).

Fig.1.3 - "Gap" de mobilidade de um material amorfo, situado entre os limites E_V e E_C entre estados estendidos e localizados.

1.2 CENTROS DE CAPTURA E DE RECOMBINAÇÃO[3],[4]

A criação de um par de portadores complementares ocorre quando o material é exposto a uma fonte de radiação, cujos fótons tenham energia superior à largura da b.p., conforme o esquema ilustrado na Fig.1.4.

a) Centros de Captura

Os portadores de carga (elétrons ou lacunas), quando excitados para a banda correspondente de estados estendidos (V.Fig.1.4), podem ser capturados em níveis rasos

de energia, onde permanecem em regime metaestável. Sob o efeito de calor ou iluminação, esses portadores podem retornar aos níveis de estados estendidos, de onde, ou são recapturados, ou prosseguem se difundindo pelo material.

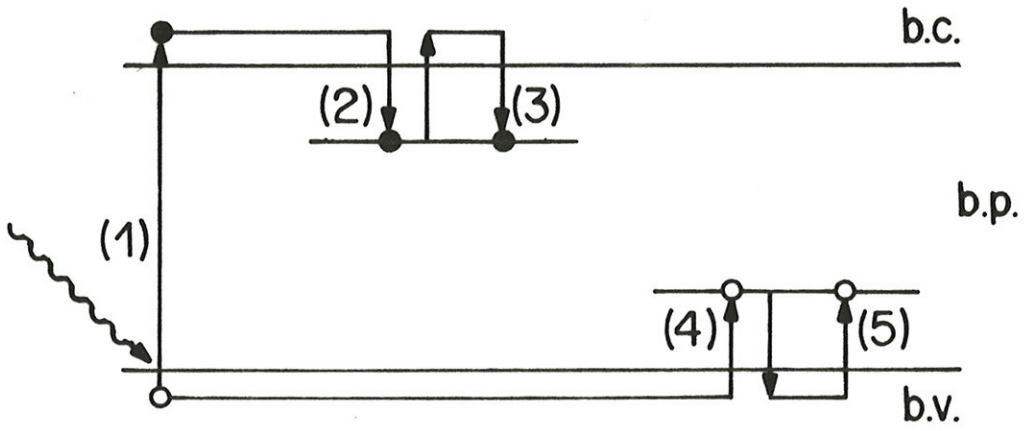


Fig.1.4 - Criação de um par elétron-lacuna em (1); captura de um elétron em (2) e de uma lacuna em (4) e recaptura em (3) e (5).

b) <u>Centros de Recombinação</u>

Os elétrons ou lacunas liberados para as respectivas bandas de mobilidade, quando não são recapturados pelos níveis rasos, difundem-se pela rede até encontrar um centro com o qual têm grande afinidade (V.Fig.1.5) (centros de elétrons ou de lacunas e íons de impurezas).

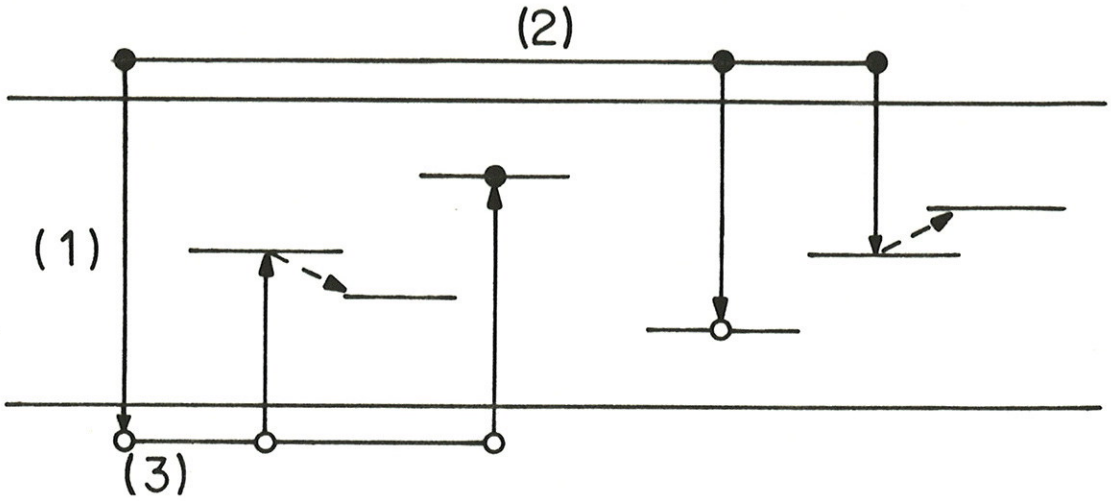


Fig.1.5 - Recombinação direta de elétron com lacuna em (1); recombinação de um elétron em (2) e de uma lacuna em (3) com centros afins.

1.3 LUMINESCÊNCIA DEVIDA À RECOMBINAÇÃO DE PORTADORES[3]

Há três tipos de transições de recombinação, envolvendo no máximo um único centro, como ilustra a Fig. 1.5, e todos podem resultar em emissão de luz:

a) O elétron livre pode recombinar-se diretamente com a lacuna livre (transição 1). Se a transição é radiativa, a energia é perdida pelo elétron com a emissão de um fóton com energia aproximadamente igual à largura da

banda proibida. Esta emissão é denominada de emissão fundamental, sendo a sua probabilidade de ocorrência muito menor do que a das outras.

b) O elétron livre é capturado por um centro populado por uma lacuna ou por um íon de impureza (transição 2). Se a transição é radiativa, a energia eletrônica perdida se transforma em luz, cujos fótons têm energia comparável com a profundidade do seu centro de recombinação em relação à base da banda de condução.

c) A lacuna livre na banda de valência é capturada em um sítio preenchido de elétrons em orbital ligante ou por um íon de nível profundo (transição 3). Se a transição é radiativa, a energia perdida por este portador pode ser observada em forma luminosa, cujo fóton tem energia da ordem da profundidade do seu centro de recombinação em relação ao topo de banda de valência.

1.3.1 Probabilidade de Liberação de Portadores[4]

A probabilidade de que um elétron capturado seja liberado é proporcional ao fator de Boltzmann,

$$p = se^{-E/kT}, \qquad (1.3.1)$$

onde a constante de proporcionalidade s é um fator de frequência, e que pode ser entendido como o número de tentativas, por segundo, para o elétron escapar da armadilha; E, a profundidade da armadilha, é a energia térmica necessária para liberar o elétron, recebida por ele através de interação com fônons da rede, e denominada energia de ativação. O tempo τ, decorrido entre a excitação e a emissão de luz, que é o tempo de vida médio de permanência do elétron em armadilhas, é dado pelo inverso da probabilidade de escape, ou seja

$$\tau = 1/p = 1/s \exp(E/kT). \qquad (1.3.2)$$

Portanto, segundo o conceito de tempo de vida, as armadilhas podem ser definidas como estados metaestáveis, onde os portadores permanecem por intervalos de tempos significantes entre a excitação e a emissão da luminescência e são responsáveis pela duração da luminescência depois de cessada a excitação; por outro lado, os centros de recombinação determinam o espectro da luminescência e por isso são denominados centros de luminescência.

1.3.2 Fontes de Excitação.

A energia necessária para criar pares livres de elétrons e lacunas pode ser provida por uma fonte de radiação γ, de raios-X, de luz visível ou ultravioleta, ou ainda por reações químicas, ações mecânicas ou campo elétrico. A escolha da fonte, em cada caso particular, depende da energia de cada uma das formas citadas, do tipo de material que determina a largura da banda proibida e dos defeitos que se deseja popular ou esvaziar. É comum encontrar-se na literatura, denominações específicas da luminescência relacionadas com a forma de excitação usada para obtê-la. Por exemplo, para o uso da luz visível ou ultra violeta, fotoluminescência; para o campo elétrico, eletroluminescência. No entanto estes não são fenômenos distintos, ou seja, a forma como se transmite energia ao material luminescente não distingue os fenômenos internos que ocorrem entre a absorção da energia e a emissão de luz.

1.4 LUMINESCÊNCIA DEVIDA A TRANSIÇÕES INTERNAS

Se um elétron encontra-se num estado excitado por ter absorvido energia de alguma forma, ao voltar ao estado fundamental, ou a um estado de energia mais baixa, a diferença de energia entre os dois estados pode ser transformada em luz.

1.5 TERMOLUMINESCÊNCIA

Quando a irradiação de uma amostra desencadeia a captura de elétrons e de lacunas nos respectivos sítios, numa temperatura suficiente baixa para que a probabilidade de escape dos portadores seja nula (o que quer dizer que os centros populados são estáveis nesta temperatura), a energia ganha pelo portador ficará armazenada em forma de energia potencial. No entanto, após a irradiação à baixa temperatura, se a amostra for aquecida, a probabilidade de escape dos portadores passará a assumir um valor não nulo, com a sua promoção para a banda adjacente. Com a subsequente difusão dos portadores, a probabilidade de encontrarem centros de recombinação dos portadores complementares também será não nula. A cada ocorrência de recombinação, a energia potencial adquirida no processo de irradiação é liberada pela emissão de um fóton, se o processo for radiativo. Se calor for oferecido continuamente para o material irradiado, a liberação dos portadores de suas armadilhas acontecerá mais rapidamente do que no decaimento isotérmico e a luminescência é observada assim que a liberação começa a se manifestar (os tempos para as transições de recombinação são geralmente da ordem de 10^{-8}s).

A técnica de ativar a liberação dos portadores de suas armadilhas, através de aquecimento continuado, denomina-se termoluminescência (TL). A sua aplicação é

possível qualquer que seja o tipo de excitação usado, mas somente se houver armadilhas envolvidas no processo.

O registro da intensidade luminosa durante o aquecimento, em função da temperatura, resulta numa curva de intensidade luminosa que cresce até um valor máximo para depois decair monotônicamente até o zero, quando todos os portadores já tiverem se recombinado. A forma da curva e a temperatura correspondente ao máximo, assim como a intensidade máxima, dependem da taxa de aquecimento. No entanto, a área sob a curva é proporcional ao número de portadores inicialmente excitados e que se recombinam até a completa extinção da luminescência. Assim, comparando as áreas sob as curvas de TL em vários casos, obtém-se informação sobre o número relativo de portadores que se recombinam nos casos analisados.

1.5.1 Tratamentos Teóricos para a Análise da Cinética de Processos Termoluminescentes[5]

Vários autores têm proposto diferentes tratamentos teóricos para descrever a cinética envolvida em processos termoluminescentes. O primeiro tratamento teórico para um pico único de TL foi dado por Randall e Wilkins[6] que desprezaram o processo de recaptura dos portadores. Eles propuseram que a intensidade da luminescência é proporcional

à probabilidade de escape e à concentração n, de elétrons nas armadilhas; portanto

$$I = -C(dn/dt) = Csnexp(-E/kT), \qquad (1.5.1)$$

onde I é a intensidade da luminescência e C é o fator de proporcionalidade, assumido em geral como unidade, sendo o fator de frequência assumido constante com a variação da temperatura. Então,

$$I = snexp(-E/kT). \qquad (1.5.2)$$

Resolvendo a equação diferencial 1.5.1 e substituindo em 1.5.2 obtém-se

$$I = n_o sexp(-E/kT)exp\left[-\int_{T_o}^{T} s/q\ exp(-E/kT')dT'\right], \qquad (1.5.3)$$

onde $q = dT/dt$ é a rampa de aquecimento e n_o é a concentração inicial de portadores de carga capturados nas armadilhas. Esta equação caracteriza um processo termoluniscente de primeira ordem e apresenta um pico de máxima intensidade a uma certa temperatura T_m.

Garlick e Gibson[7] propuseram uma equação diferente para a intensidade, a fim de tratar os casos em que a recaptura é importante. Segundo eles,

$$I = dn/dt = s'n^2\exp(-E/kT), \qquad (1.5.4)$$

onde s' é uma constante com a dimensão de volume por unidade de tempo. A solução desta equação resulta em

$$I = n_o^2 s'\exp(-E/kT)\left[(1+n_o s'/q)\int_{T_o}^{T}\exp(-E/kT')dT'\right]^{-2}. \qquad (1.5.5)$$

Esta equação caracteriza processos termoluminescentes de segunda ordem.

Outros autores (obras citadas na referência[5]), propuseram equações com cinética de ordem geral b, tal que

$$I = -(dn/dt) = s'n^b\exp(-E/kT). \qquad (1.5.6)$$

No entanto, nenhum destes tratamentos é capaz de incluir todos os casos possíveis de TL. Um outro tratamento, mais geral, é feito por Halperin e Braner[8] escrevendo três equações lineares que devem ser simultaneamente satisfeitas. Os casos de Randall e Wilkins e de Garlick e Gibson podem ser deduzidos destas equações como casos particulares. Furtado e outros[9] trataram o problema da análise da cinética de centros metaestáveis, escrevendo um conjunto de equações diferenciais e resolvendo-as pelo método de Runge-Kutta.

1.5.2 Cálculo da Energia de Ativação

a) Método de Urbach

Urbach[10] encontrou empiricamente uma forma para calcular a energia de ativação, que fornece uma estimativa razoável para este parâmetro, e é dado pela equação

$$E(eV) = T_m(k)/500, \qquad (1.5.7)$$

sendo T_m a temperatura do máximo.

Curie[4] sugere que para baixas taxas de aquecimento (da ordem de 0,01 k/s), um melhor resultado é encontrado por

$$E(eV) = T_m(k)/400. \qquad (1.5.8)$$

b) Método do crescimento inicial

Este método é deduzido da equação (1.5.4) que inclue os casos de primeira (eq.1.5.2) e de segunda ordem (eq.1.5.3). Aplicando-se o logarítmo neperiano em ambos os lados da eq. (1.5.4), tem-se

$$\ln I = -(E/k)(1/T) + \ln(s'n^b). \qquad (1.5.9)$$

A variação de n no início do aquecimento é pequena e n pode ser admitido como constante no crescimento inicial da curva. Um gráfico de $\ln I \times 1/T$ deve então resultar em uma reta nesta região inicial, cujo coeficiente angular é igual a $-E/k$.

C A P Í T U L O 2

EFEITO INIBIDOR DA LUMINESCÊNCIA CAUSADO POR IMPUREZAS EM CRISTAIS SEMICONDUTORES E FOTOCONDUTORES

O fenômeno da aniquilação da luminescência ("Killing efect"), devido à presença de impurezas tais como ferro, cobalto, manganês e níquel em materiais fosforescentes, é conhecido há muito tempo em materiais semicondutores e fotocondutores, como por exemplo o sulfeto de zinco. Muitos estudos, como é relatado a seguir, foram feitos para esclarecer os processos físicos que ocorrem em tal situação.

Em 1942, Schön[11] e independentemente em 1946, Klasens[12], propuseram um modelo para explicar o fenômeno de mudança de cor na luminescência por variação da temperatura, segundo o qual a diminuição da intensidade luminescente, devida a um determinado centro, é causada pela captura competitiva de elétrons livres em outros centros que emitem luz de comprimento de onda diferente daquele do primeiro centro. O efeito aniquilador, devido à presença de centros inibidores, é tratado como um caso particular de competição na captura de elétrons livres entre centros luminescentes e centros inibidores, sendo que estes últimos

não emitem radiação ou a produzem fora da faixa de luz visível. Klasens usou, em seu modelo, dois centros de lacunas, como é mostrado na Fig.2.1. Nesta figura, A e B podem representar níveis tais como os de centros azuis e verdes, por exemplo, criados em sulfeto de zinco no modelo de Klasens(*), pela introdução de prata e cobre. Alternativamente A poderia ser um nível de centro azul (ou verde) e B, ser o nível de um centro inibidor, criado pela introdução de Co, Ni, Mn, ou Fe, ou ainda, por defeitos da rede.

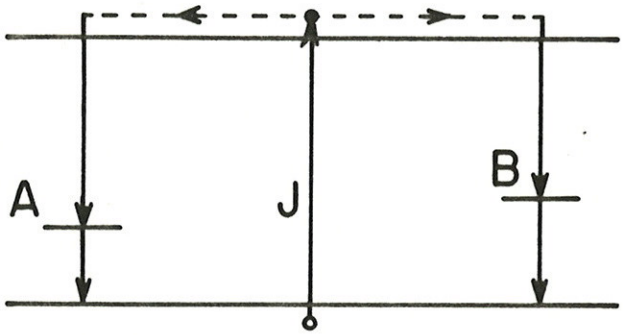


Fig.2.1 - Modelo dos processos de mudança de cor e extinção da luminescência.

Na ausência do nível B, quando o material fosforescente é submetido a algum tipo de irradiação

---

* Atualmente a luminescência verde é explicada(13) pela teoria par doador-aceitador, sendo o cobre, ativador--aceitador e a prata um centro coativador-doador. A recombinação se faz no nível do íon de cobre, através do nível do íon de prata.

(representado na Fig.2.1 como J), elétrons da banda de valência ou do nível A são excitados para a banda de condução. A recombinação destes elétrons com lacunas deixadas em A produz luminescência com determinado comprimento de onda. A presença de um segundo centro com nível correspondente a B, acima do nível A, faz diminuir a probabilidade de captura de elétrons livres neste nível, já que parte deles serão capturados em B. Além disso, o fato de B ser mais distante da banda de valência faz com que a probabilidade de ceder lacunas para esta banda, por meio excitação térmica, seja menor que a probabilidade de isto acontecer em A. Um aumento da temperatura favorece a transferência de lacunas de centros A para centros B através da migração das lacunas liberadas de níveis A pela banda de valência até serem capturados em níveis B e consequentemente a luminescência do primeiro centro (com menor comprimento de onda) diminui enquanto aumenta a do segundo. No entanto, se B é um nível correspondente a um centro aniquilador, não haverá nenhuma outra luminescência além daquela causada pelas recombinações em A, até à temperatura em que também ela seja extinta. No caso de a recombinação em B ser náo radiativa, a energia perdida pelos elétrons, ao passarem da banda de condução para a banda de valência, transforma-se totalmente em vibrações da rede. É possível, porém, que a energia perdida pelos elétrons se manifeste parcialmente em forma de emissão infra-vermelha. Este processo de recombinação elétron-lacuna através de um percurso mais

provável, oferecido pelos níveis profundos na banda proibida é conhecido pela designação "by passing", seja radiativo ou não.

A intensidade da luminescência não varia de forma regular, quando a intensidade de excitação é modificada. Resultados experimentais[12],[14-16] mostram em alguns casos um comportamento linear, em outros sublinear, e para intensidades de excitação muito altas, a mudança da intensidade luminescente em relação à intensidade de excitação é superlinear, até alcançar a saturação. Muitas teorias foram propostas para explicar tais observações, mas as tentativas de encontrar uma única lei simples de dependência da luminescência com a intensidade de excitação ou com a temperatura se frustraram, bem como as de equacionar por uma única lei o comportamento do efeito inibidor de impurezas, desde que a mudança drástica em um dos fatores, altera enormemente o comportamento da intensidade luminescente em relação aos demais. O efeito de uma substância inibidora pode ser fraco a altas intensidades de excitação e forte para baixas intensidades, causando observações contraditórias[15],[17].

Em 1955, Duboc [18] considerando quatro tipos de diferentes centros, propôs uma família de modelos de excitação e recombinação de portadores, exaurindo as possibilidades mais simples de sistemas com dois centros competitivos, um ativador e outro inibidor. Ele escreve equações para cada modelo, relacionando a intensidade de

excitação J, a intensidade de emissão I, a concentração de elétrons e lacunas n e h, e as frações y e x de centros ativadores (L) e inibidores (P) que se tornam carregados. Sendo a intensidade de emissão proporcional à intensidade de excitação elevada a alguma potência γ, o autor calcula esta potência através das equações escritas para cada modelo. Os valores possíveis de γ encontrados para seus modelos, sob excitação na banda fundamental do cristal, são: 0, 1/2, 2/3, 1, 3/2, 2 e ∞, sendo a linearidade favorecida por meio de excitação dos centros luminescentes e a sublinearidade, através de excitação dos centros competitivos.

Em 1958, Klasens[19] fez uma revisão crítica das teorias até então apresentadas e, usando o método de Duboc de considerar todas as possíveis combinações entre versões simplicadas das equações que descrevem um estado estacionário, mostrou que um modelo de dois estados discretos de energia, com diferentes secções de choque de captura para capturar elétrons e buracos, pode explicar quantitativamente em muitos casos, fenômenos que ocorrem em materiais fotocondutores, envolvendo superlinearidade e saturação de luminescência, além de permitir calcular o número de centros profundos presentes.

Qualitativamente, o modelo é basicamente o mesmo proposto anteriormente para explicar a mundança de cor na luminescência (Fig.2.1), a não ser por terem os dois estados, diferentes secções de choque de captura. Recombinações espontâneas de elétron-lacuna ocorrem através

do nível B, mesmo na ausência de excitação por radiação. A excitação J cria dois novos níveis A e B, ou seja, esvazia estes níveis, se estiverem ocupados.

Neste modelo o autor descarta a possibilidade pouco provável de recombinação direta de elétrons livres com buracos na banda de valência. A teoria aplica-se aos três casos possíveis de localização do nível de Fermi: acima ou abaixo de ambos os níveis A e B, ou situado entre os dois.

O estado estacionário é descrito por :

$$a = a^{o} + a^{+} \qquad (1)$$

$$h = h^{o} + h^{-} \qquad (2)$$

$$a^{+} + p = h^{-} + n \qquad (3)$$

$$J = I + R \qquad (4)$$

$$C = L + I \qquad (5)$$

$$E = B + R \qquad (6),$$

assumindo que quando $J = 0$, $a^{o} = a$, $h^{o} = h$ e $n = p \simeq 0$.

Nas equações,

a = densidade total de centros de recombinação A

a^{o}= densidade de níveis A ocupados

a^{+}= densidade de níveis A vazios

n = densidade de elétrons livres

p = densidade de buracos livres

$I = \beta n a^{+}$ = taxa de recombinação entre elétrons e buracos capturados em A

$C = \alpha p a^{o}$ = taxa de captura de buracos livres por centros A ocupados

$L = \gamma a^{+}$ = taxa de liberação térmica de buracos dos centros vazios A

J = taxa de excitação de portadores livres

$\gamma = \alpha n_T \exp (E_A/KT)$

n_T= densidade efetiva de estados ($\sim 10^{19}$)

h = densidade total de níveis B

h^{o}= densidade de níveis B vazios

h^{+}= densidade de níveis B ocupados

R = taxa de recombinação via B por unidade de volume = $\eta p h^{-}$

E = taxa de captura de elétrons por níveis B vazios = $\varepsilon n h^{o}$

B = taxa de liberação térmica de elétrons dos níveis B ocupados = ζh^{-}

As equações simplificadas são:

(1) $a = a^{o}$ (2) $a = a^{+}$

(1) $h = h^{o}$ (2) $h = h^{-}$

(1) $a^{+} = h^{-}$ (2) $a^{+} = n$ (3) $h^{-} = p$ (4) $n = p$

(1) $J = I$ (2) $J = R$

(1) $C = L$ (2) $C = I$

(1) $E = B$ (2) $E = R$

Há 128 situações possíveis resultantes de um número igual de possíveis combinações das equações

simplificadas. Pode-se notar que a intensidade da luminescência, que é proporcional à taxa de recombinação elétron-lacuna em A, depende de fatores diferentes nas diferentes situações a que se aplicam as equações simplificadas: em alguns casos é proporcional à intensidade de excitação e em outros, à taxa de captura de lacunas livres por centros A, ocupados.

Em 1964, o processo de recombinação não radiativa de portadores através de centros profundos em semicondutores ganhou novo enfoque, quando Gold e Weisberg responsabilizaram-no pelo alargamento da zona de depleção de uma junção p-n de dispositivos eletrônicos em operação, durante sua degradação. Segundo os autores, os fônons liberados após uma recombinação não radiativa estimulariam a criação de um defeito na região de carga espacial, de maneira tal que a energia dos fônons não seria equipartida para todos os modos de vibração do cristal, mas teria uma direção seletiva para alimentar uma coordenada específica de reação de defeito. Para designar esta energia emitida numa direção particular, os autores usaram o termo "phonon qick", ou seja, pontapé de fônon. Na década de 70, com a invenção da DLTS(**) por Lang, a teoria de Gold e Weisberg foi verificada, assim como outras reações de defeitos,

---

** Deep-Level Transient Spectroscopy é um método de varredura térmica de transiente de capacitância de alta frequência, que permite observar e caracterizar armadilhas em semicondutores.

estimuladas por recombinação. Os processos dinâmicos ocorrendo após captura não radiativa de um portador livre receberam, então, o nome de reação de defeito estimulada por recombinação, REDR (Recombination Enhanced Defect Reaction). A própria recombinação de portadores livres é uma REDR, desde que a energia multifônica, liberada na captura de um portador num nível profundo, estimula coerentemente a captura do portador de sinal oposto.

Em 1988, Sumi[20] propõe que em semicondutores sob injeção de portadores minoritários, após uma captura coerente de elétron-buraco, uma outra captura não radiativa, a de um portador minoritário, é estimulada pela recombinação, resultando a taxa de captura de portadores minoritários, proporcional ao quadrado da corrente injetada. Esta hipótese foi proposta para explicar dados experimentais[21] em InP do tipo p, em que uma irradiação eletrônica criava três tipos de centros profundos, sendo que a transformação de um tipo para outro era estimulada por captura de elétrons. Estes dados mostraram alguma evidência de que a transformação de defeito, cessada a irradiação, ocorria numa taxa superlinear com uma corrente eletrônica injetada.

Se considerarmos que Sumi está certo, a superlinearidade na taxa de captura em centros profundos, quando o processo é não radiativo, implicaria em sublinearidade na emissão luminescente. Assim, os casos de luminescência superlinear com a intensidade de excitação

deveriam ser indicativos de que o processo "by passing" nestes casos é sempre radiativo. É bastante provável que, em todos os casos estudados com impurezas inibidoras Ni, Co, Fe e Mn, apareça, ao mesmo tempo em que a luminescência de comprimento de onda curto está diminuindo, luminescência no vermelho (devida ao Fe, pouco intensa e portanto difícil de se detectar), no infra-vermelho (devida ao Fe^{2+}, Ni^{2+} e Co^{2+}) e laranja[21] devido a Mn^{2+}, por transferência de energia).

A diminuição da luminescência, por elementos inibidores, nem sempre pode ser explicada unicamente pela recombinação através de centros profundos. Em 1975, Tabei[23] e seus colaboradores encontraram evidências em seus dados experimentais de que, na presença de dopantes Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} e Mn^{2+}, há um outro mecanismo responsável pelo efeito de inibição na luminescência verde de ZnS: Ag, Cu, além do processo "by passing". Este outro mecanismo é a transferência de energia ressonante, efetuada não radiativamente dos centros luminescentes para os centros inibidores por uma interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo ou talvez de algum outro tipo de interação, que é sempre possível nos casos em que há superposição dos espectros de absorção dos elementos inibidores com os espectros de emissão dos centros luminescentes. Para os casos de dopagem com Ni^{2+}, Co^{2+} e Fe^{2+}, a curva da intensidade da luminescência do doador versus a concentração do aceitador, numa transferência de energia devida a uma

interação dipolo-dipolo, para cada um dos aceitadores, mostra, em relação às curvas experimentais, um deslocamento para a região de baixas concentrações, ou seja, o efeito inibidor real mostra-se mais forte que o teórico. No caso de Mn^{2+} ser o dopante, há um acordo grosseiro entre a curva experimental e a calculada. Estes fatos são interpretados como sendo, a interação dipolo-dipolo, uma escolha inadequada para a transferência de energia, no caso cujo aceitador é o Mn^{2+}, e de existir outro processo adicional de inibição da luminescência no caso de inibidores Ni^{2+}, Co^{2+} e Fe^{2+}.

Os resultados experimentais mostraram também que:

a) a potência do efeito inibidor depende da concentração o dopante, e é diferente para cada espécie,obedecendo a ordem $Ni^{2+}>Fe^{2+}\geq Co^{2+}>Mn^{2+}$, tanto para medidas durante a excitação (a 4,2 K e à temperatura ambiente),quanto para o decaimento da luminescência após a excitação, temperatura de 4,2 K;

b) o efeito inibidor é mais pronunciado à temperatura ambiente que a 4,2 K, exceto para o Fe^{2+}, cujo efeito inibidor é maior a 4,2 K para concentrações maiores que $8x10^{-5}$ moles/mol;

c) a taxa de decaimento aumenta com o aumento da concentração de íons dopantes em ambas temperaturas, exceto para o Fe^{2+}, caso em que a

taxa de decaimento da luminescência decresce com o aumento da concentração de Fe^{2+}, à temperatura ambiente.

O comportamento anômalo do Fe^{2+} ainda não foi explicado. No entanto, o Ferro pode existir nos compostos em diferentes estados de ionização e isto pode ser o fato responsável pelo complexo papel que esta impureza desempenha na inibição da luminescência visível de pequeno comprimento de onda. Em ZnS ele entra como Fe^{2+} substituindo Zn^{2+}, mas por ter sua camada d incompleta, pode trasnformar-se, sob influência de radiação e calor, em Fe^{+} por captura de um elétron ou em Fe^{3+} por captura de um buraco. A captura radiativa de elétrons livres ou fracamente ligados (em armadilhas rasas) por um íon Fe^{3+} substitucional, associado a um defeito do cristal, é sugerida[21],[23] como a origem de uma emissão vermelha (Fe-R) de ZnS:Fe, com máx = 660 nm, sob excitação ultravioleta. Os íons $F^{3+}(3d^5)$, $Fe^{2+}(3d^6)$ e $Fe^{+}(3d^7)$ têm muitos estados de energia acessíveis pela ação do campo cristalino. Algumas transições entre estes estados podem ser radiativas e originar luminescência. A emissão vermelha Fe-R não pode ser causada[23] por uma destas transições internas nem em Fe^{2+}, nem em Fe^{3+}, pois o máximo da emissão muda de 660 nm em ZnS, para 820 nm em ZnSe. Uma banda no infravermelho distante (máx = 3,3 nm) é atribuída[24],[25] a uma transição interna nos centros Fe^{2+}, $^5T_2(^5D) \rightarrow {}^5E(^5D)$.

Uma outra banda no infravermelho (máx = 980 nm) foi atribuída[26] a uma transição interna não identificada em centros de ferro, uma vez que o máximo não muda quando a emissão é produzida por soluções sólidas de ZnS_xSe_{1-x}. Acredita-se[27] que a energia para a transição seja provida por transferência de parte da energia de recombinação de elétrons em centros A^+ criado por radiação uv, recombinação esta que origina a luminescência azul auto-ativada (self actived luminescence - SAL).

C A P Í T U L O 3

AS TERMOLUNINESCÊNCIAS AZUL E ALARANJADA DO VIDRO ALUMINOBORATO DE BÁRIO

3.1 O EFEITO DA IRRADIAÇÃO COM FÓTONS DE ALTA ENERGIA NOS VIDROS BORATOS ALCALINOS

Os vidros boratos alcalinos são isolantes e portanto pode-se representar a energia de seus portadores de carga, elétrons e lacunas, como ilustrado na Fig.1.3.

A exposição da amostra a uma fonte de raios-X ou raios-γ satisfaz à condição necessária para criar pares de elétrons e buracos nestes vidros, que passam imediatamente a se difundir pela vizinhança imediata da matriz vítrea. Havendo no material armadilhas de elétrons ou de lacunas, eles serão capturados nos respectivos sítios. Estas armadilhas, quando populadas por um número tal que o spin resultante do orbital seja não nulo, tornam-se centros paramagnéticos, o que possibilita detetá-los por RPE (Ressonância Paramagnética Eletrônica). O sinal de RPE, além de possibilitar a identificação inequívoca de cada um desses centros, permite monitorar a concentração de cada tipo de armadilha populada através da amplitude do sinal. Se

uma destas armadilhas é muito rasa, uma pequena quantidade de energia é suficiente para libertar o portador capturado. Esta energia pode ser provida, por exemplo, pelos fônons da rede ou por luz visível.

O estudo de centros paramagnéticos através de RPE tem possibilitado um maior entendimento sobre as características de estruturas locais de vidros boratos, especialmente os estudos referentes a dois tipos de centros, induzidos simultaneamente por irradiação da amostra com R-X, à temperatura do nitrogênio líquido: o BOHC (Boron-Oxygen Hole Center) ou centro de buraco de boro e oxigênio e o BEC (Boron Electron Center) ou centro de elétron do boro. Impurezas presentes no vidro, tais como hidrogênio e Fe^{3+}, são afetados pela irradiação: parte dos íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} e as ligações covalentes das hidroxilas e pontes de hidrogênio são quebradas com a liberação de átomos neutros de hidrogênio.

3.1.1 O BOHC

O BOHC, detetado[29] em vidros boratos de lítio, através de espectro de RPE apresentando uma linha com estrutura hiperfina de cinco linhas mais um ombro, é atualmente aceito[30] como um buraco armadilhado em um oxigênio intermediário (bridging) ligado entre um boro tricoordenado e um tetracoordenado (Fig.3.1a). Este defeito

é induzido pela irradiação com fótons de alta energia (R-X ou R-γ) que, excitando um elétron da banda de valência, situado em um átomo de oxigênio, deixa ali uma lacuna. Esta lacuna propaga-se pela banda de valência até ser capturado na posição indicada na Fig.3.2b.

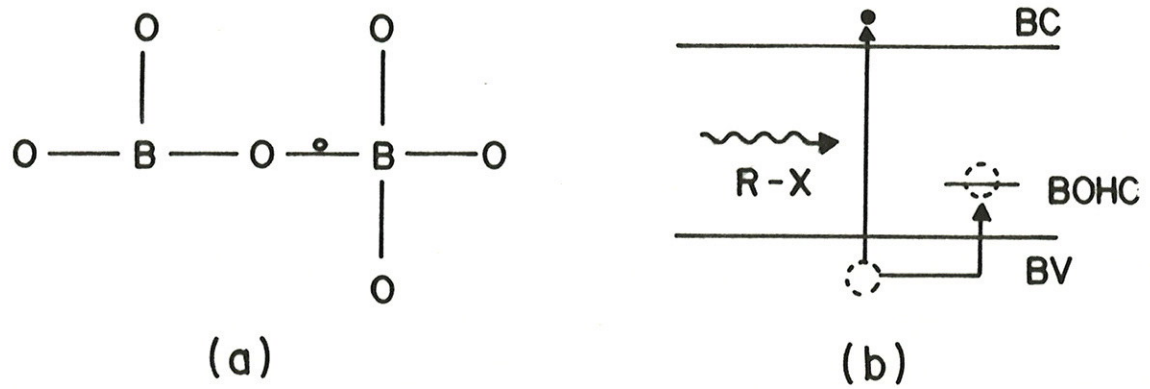


Fig.3.1 - (a) BOCH; (b) processo de criação do BOHC.

O espectro de RPE do BOHC surge da interação hiperfina entre os spins eletrônicos e nucleares do boro tetracoordenado[30].

A presença do BOHC em vidros aluminoboratos de bário foi detetada por RPE por Pontuschka[31],[32] e foi observado que a presença de dopantes nas amostras, como Ce^{3+} e Ag^{+}, que são bons absorvedores de lacunas, suprime a ocorrência deste centro. Estes íons capturam buracos formando Ce^{4+} e Ag^{2+}, respectivamente.

3.1.2 O BEC

O BEC, entre outras hipóteses plausíveis é descrito[32] como um elétron capturado em um orbital pendente sp^3 do átomo de boro tetracoordenado numa vacância de um átomo de oxigênio, conforme está ilustrado na Fig.3.2a. Este centro, que é relativamente estável abaixo de 110K e na ausência de iluminação, é criado por irradiação de R-X, à temperatura do nitrogênio ou do hélio líquido. A energia fornecida pela radiação promove elétrons de oxigênios, da banda de valência para a banda de condução, como mencionado na seção 1.1. Estes elétrons migram na banda de condução, até serem capturados em ligações vazias de boros tetracoordenados. Isto está ilustrado na Fig.3.2b.

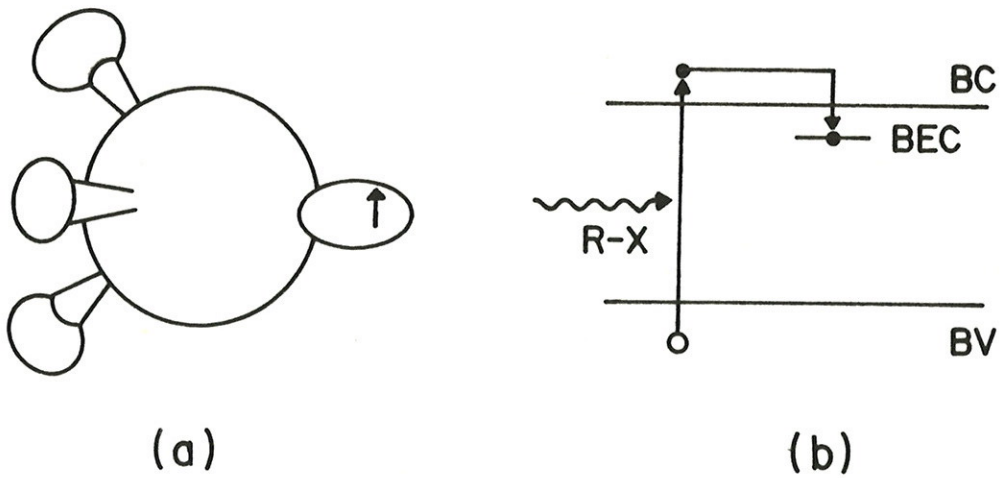


Fig.3.2 - (a) BEC; (b) processo de criação do BEC.

O BEC, segundo Griscom[33] é caracterizado por uma interação hiperfina entre o elétron não emparelhado e o

núcleo do ^{11}B tetraccordenado (Fig.3.2a), cujo spin nuclear é I = 3/2. Quatro linhas de RPE são esperadas devido a esta interação, sendo que três delas são facilmente detetadas e a outra restante é encoberta pela linha do BOHC, mas aparece quando o BOHC é extinto através da adição de dopantes que absorvem lacunas[31],[32].

3.1.3 A Redução do íon Fe^{3+} a Fe^{2+}

Pontuschka e outros[32] registraram um decréscimo de 27% na linha de RPE devida ao Fe^{3+} em g = 4,1[34], após 8 horas de irradiação de uma amostra de vidro aluminoborato de bário, a 77 K, em relação a sua amplitude antes da irradiação. Os autores interpretaram este resultado como sendo devido a captura de elétrons nos níveis de Fe^{3+} passando a Fe^{2+}, concluindo consequentemente que a captura de elétrons pelos íons Fe^{3+} é mais provável de ocorrer que a captura de lacunas por íons Fe^{2+} nestes vidros.

3.2 INTERAÇÃO ENTRE OS CENTROS PARAMAGNÉTICOS DURANTE AQUECIMENTO A PARTIR DE 77 K, NA AUSÊNCIA DE ILUMINAÇÃO, E O APARECIMENTO DAS LUMINESCÊNCIAS AZUL E ALARANJADA

Ao se fornecer energia térmica ao vidro, elétrons são liberados para a banda de condução e o sinal de RPE deste centro diminue.

O decaimento térmico do BEC, no escuro, em vidros aluminoboratos de bário, foi medido por Pontuschka[31],[32] através de RPE desde temperatura do nitrogênio líquido (medidas isotérmicas), após aquecimento da amostra por intervalos de tempos iguais (aquecimento isócrono), a temperaturas gradualmente crescentes e o efeito medido à temperatura de referência, próxima à do nitrogênio líquido. Os dados experimentais mostraram que o decaimento térmico do BEC é mais acentuado a partir de 110 K e que este centro desaparece completamente a 315 K.

Sendo o BEC um centro raso, ele provê um estoque de elétrons que podem ser facilmente liberados por aquecimento ou iluminação. Estes elétrons liberados para a banda de condução são posteriormente capturados por centros absorvedores de elétrons, tais como o Fe^{3+} (que se torna Fe^{2+}), ou o BOHC, onde se recombina com a lacuna ali existente. Existe também a possibilidade[35] de que os elétrons do BEC sejam excitados para estados localizados, ou seja, não estendidos, com energias correspondentes ao fundo da banda de condução, e de lá se movimentar por saltos

(hopping) até se recombinar com lacunas nos centros anteriormente referidos. Enquanto o BEC decai durante o aquecimento, uma luminescência azul pode ser observada. Foi sugerido por Pontuschka e outros[32] que esta luminescência é causada pela recombinação elétron-lacuna no sítio do BOHC (Fig.3.3).

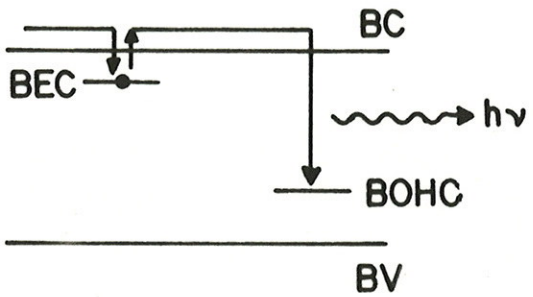


Fig.3.3 - A luminescência azul aparecendo como a diferença de energia eletrônica entre o estado inicial (no BEC) e no final (no BOHC) transformada em luz.

A curva de termoluminescência, desde 77 a 273K foi registrada e analisada por Leite[36] que assumiu:

(a) a hipótese sugerida[32] de recombinação elétron-lacuna no sítio do BOHC;

(b) que os elétrons são promovidos dos BECs por excitação térmica através de um mecanismo monomolecular que obedece a lei de Arrhenius, ou seja, o desarmadilhamento é proporcional à exp.(-E/KT), onde E, a energia de ativação, é a profundidade do BEC (calculada por Chaves[37]);

(c) que as reações de recaptura de elétrons e de recombinação de elétrons da banda de condução com lacunas dos BOHCs se processam pelo mecanismo bimolecular e se ajustam a uma função proporcional a raiz quadrada da temperatura; esta função foi aplicada com sucesso em alguns casos específicos de decaimento térmico[9],[38-40].

O modelo teórico adotado por Leite mostrou-se em bom acordo com os dados experimentais.

O íon Fe^{3+} é um bom absorvedor de elétrons, competindo, portanto, com o BOHC na captura deles. Assim, a presença deste íon deve causar uma diminuição na quantidade de recombinações elétron-lacuna no BOHC, e é plausível esperar uma diminuição da intensidade da luminescência azul em amostras com maiores quantidades deste íon[32]. Portanto, se os registros da termoluminescência de 77 a 273 K, de amostras de vidro aluminoborato de bário com diferentes dopagens de ferro, apresentarem diferentes áreas sob as respectivas curvas (uma vez que a área sob a curva é proporcional ao número de portadores que se recombinam), o efeito inibidor do ferro nesta luminescência pode ser comprovado e explicado pelo argumento citado.

O aquecimento da amostra, previamente irradiada durante 8 h, até 400 ^{o}C, durante 8h, extingue completamente o BOHC, sendo que durante sua extinção pode-se observar uma

termoluminescência alaranjada, provavelmente[32] devido à captura de lacunas liberadas pelos BOHCs em íons Fe^{2+} e C^{n+}, que passam a Fe^{3+} e $C^{(n+1)+}$ (conforme ilustrado na Fig.3.4).

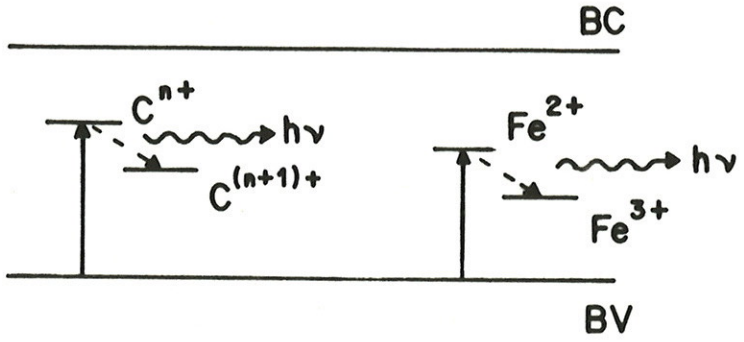


Fig.3.4 - A luminescência alaranjada devido à captura de buracos liberados pelos BOHCs em íons Fe^{2+} C^{n+},resultando da transformaçao da diferença da energia eletrônica no estado inicial (no nível Fe^{2+} e C^{n+}) e no final (no nível Fe^{3+} e $C^{(n+1)+}$) em energia luminosa.

C A P Í T U L O 4

CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO NAS AMOSTRAS DE VIDROS ALUMINOBORATOS DE BÁRIO

4.1 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DO Fe^{3+}

Em amostras de vidros contendo impurezas de ferro, a razão $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ estabelecida depois da fusão depende do coeficiente de atividade iônica na mistura em fusão, da atmosfera sobre essa mistura, do tempo e temperatura de fusão. Esta razão de equilíbrio foi medida por C. G. Rouse e J. Williamson[41] para amostras de vidros silicatos contendo diferentes razões ferroso-férrico iniciais, fazendo-se variar o tempo de fusão e mantendo-se a temperatura de fusão em 1400°C. Os resultados mostram que, naquele caso, o equilíbrio ferroso-férrico é atingido depois de aproximadamente 20 h, sendo que o vidro contém, no equilíbrio, 25% do ferro total no estado de oxidação Fe^{2+}. No entanto, dependendo da composição do vidro, a razão $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ pode mudar, assim como a simetria local e os números de coordenação do Fe^{3+} [42]. Nos vidros boratos de bário, consta[43] que a quantidade de Fe^{2+} é cerca de 5%.

Para os íons Fe^{2+}, em sais magnéticos ou em vidros, não se observa nenhum sinal de RPE à temperatura ambiente e algumas vezes nem mesmo à temperatura do hélio líquido, porque os campos elétricos locais podem causar separações entre estados de spin muito grandes para serem observadas ou, ainda, os tempos de relaxação spin-rede podem ser tão curtos de modo que a ressonância se torna larga e consequentemente fraca.

No entanto, a presença e concentração do íon Fe^{3+} em vidros é detetada por RPE. O estado fundamental do íon livre Fe^{3+} tem uma configuração eletrônica $3d^5$. Quando submetido ao campo elétrico local produzido pela vizinhança imediata, este íon tem todos os cinco spins acoplados paralelamente ($S = 5/2$ e momento orbital total nulo), dando uma configuração ^6S, como no íon livre, seis vezes degenerado, ou melhor, formando três pares de níveis separados pelo campo elétrico. Sendo o Fe^{3+} um íon com número ímpar de elétrons desemparelhados, este é um íon de Kramers e a degenerescência dos dupletos não pode ser levantada por um campo elétrico local, mas pode ser por um campo magnético e a RPE pode, portanto, ser observada.

A Hamiltoniana de Spin[44] é dada por

$$\mathcal{H} = g\beta H.S + D[S_z^2 - 1/3\ S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) \qquad (4.1.1)$$

onde $S = 5/2$ e S_x, S_y e S_z são componentes do spin ao longo de três eixos cristalinos mutuamente perpendiculares x, y e z. A solução da Hamiltoniana é obtida para casos particulares em que o campo externo é respectivamente paralelo a x, y e z. As direções principais são escolhidas de modo que o tensor D tem o seu valor máximo ao longo da direção z e o seu valor mínimo ao longo da direção x. O espectro de RPE do Fe^{3+} em matriz vítrea foi explicado[34,45] assumindo, por simplicidade, a constante de campo cristalino de simetria cúbica com distorção axial $D = 0$ e distorção rômbica $E >> g\beta H$ (se g H fosse da ordem de grandeza dos termos de campo elétrico, não haveria nenhum valor favorecido numa ressonância larga, sem a presença de qualquer linha aguda). Castner e outros[34] adotaram um g aparente para expressar as posições das linhas de RPE de forma independente da frequência de microondas e do campo magnético aplicado H:

$$g = h\nu/\beta H \qquad (4.1.2)$$

onde β é o magneton de Bohr e h é a constante de Plank.

Com $D>>E$ e $g\beta H$ pequeno, resulta uma ressonância bem definida com g efetivo igual a 6, porque g varia desde 2, para H paralelo a z, até 2S+1 para H perpendicular a z, sendo a última situação a mais provável por envolver uma dimensão a mais. Redefinindo o sistema de coordenadas, a situação é equivalente a $0 \leq E/D \leq 1/3$. Assumindo o termo

de Zeeman como perturbação, os níveis de energia puderam ser descritos como um conjunto de três dupletos de Kramers, bem separados entre si. Cada um desses dupletos pode ser descrito por uma nova Hamiltoniana de pseudo-spin

$$\mathcal{H} = \vec{H}.\overleftrightarrow{g}.\vec{S}' \qquad (4.1.3)$$

com spin fictício $S'=1/2$. O dupleto central, com $m_{S'} = \pm 1/2$, possui um g efetivo isotrópico com valor igual a 4,3, dando uma linha intensa em 1,5 KGauss na banda X (9GHz). Para os demais dupletos, o valor de g efetivo é altamente anisotrópico, variando de 10 a 1, responsável pela linha de fundo largamente espalhada pelo espectro, com um ombro em g efetivo igual a 10. A ressonância em g = 6 é associada a distorções axiais do campo cristalino e a ressonância isotrópica em g = 4,3 correspondente a E/D = 1/3 é identificada com distorções rômbicas do campo cristalino em torno de um local com simetria tetraédrica ou octaédrica[46]. D pode assumir quaisquer valores aproximadamente entre 1,5 e 3 cm^{-1} conforme se pode deduzir do diagrama de Aasa[47] (Fig.4.1).

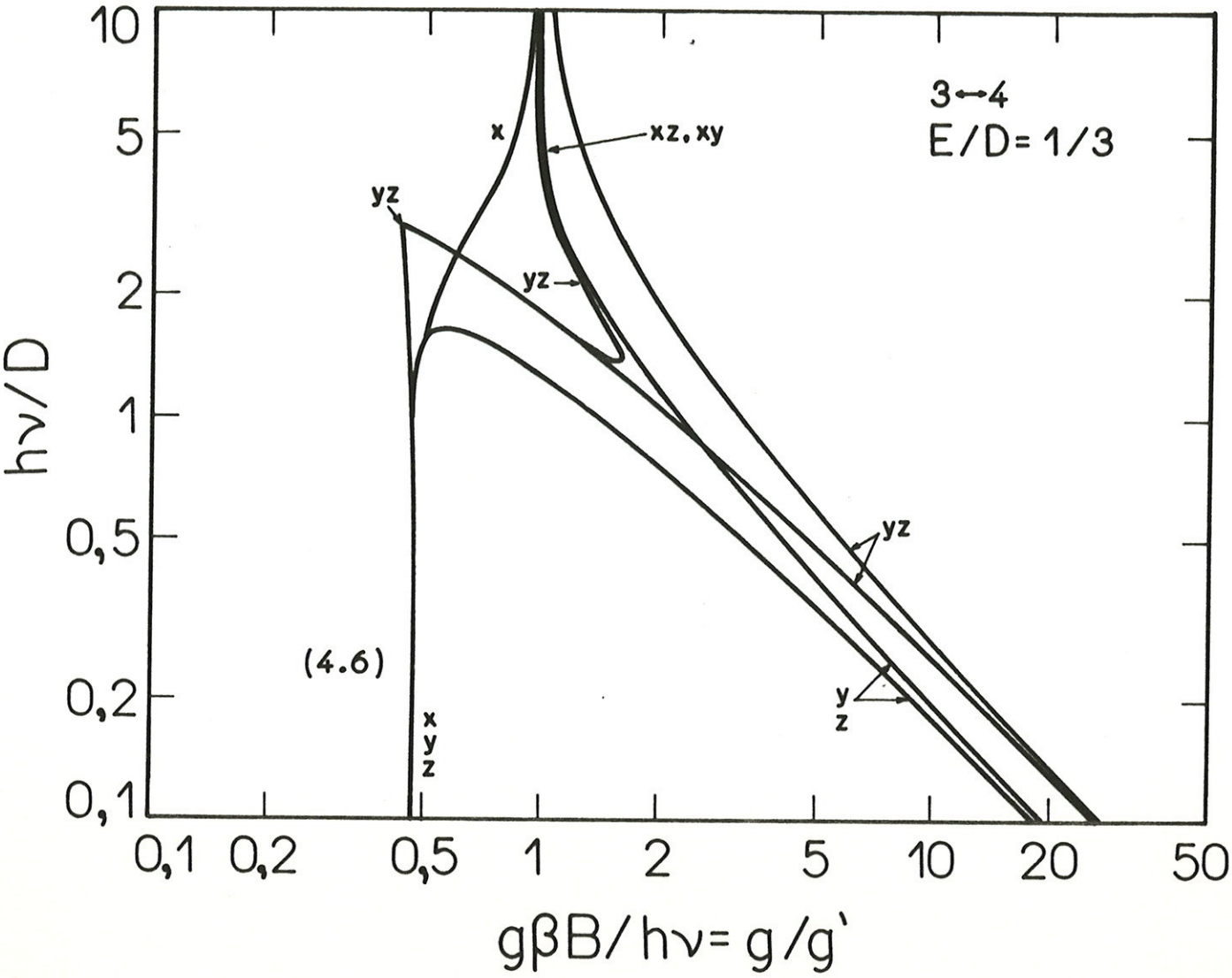


Fig.4.1 - Posições calculadas para o pó cristalino para S = =5/2 obtidas da transição do dupleto de Kramers central (m_s= = ± 1/2) para E/D = 1/3. Para uma dada frequência de microondas e um determinado par de valores D e E, as posições do campo magnético das linhas encontram-se nas intersecções de um traço horizontal e as curvas correspondentes (Ref.47).

Se os íons Fe^{3+} ocupam posições intersticiais da rede vítrea (posições modificadoras da rede) o espectro de RPE não apresenta[34] linhas estreitas e bem definidas tais como as que ocorrem em g = 4,3 ou g = 6. Para vidros silicatos contendo íons alcalinos, se os íons Fe^{3+} estiverem todos em sítios substitucionais (substituindo Si tetracoordenado), eles terão uma grande probabilidade de atrair uma carga positiva, produzindo uma linha em g = = 6[34]. Se a unidade tetraédrica possuir um oxigênio terminal ("non-bridging oxygen"), poderá atrair um segundo íon positivo (desde que, quando isto acontece no tetraedro de silício, assumindo o modelo iônico, o silício se torna Si^{4+}). Em vidros cujo modificador é um metal alcalino, pode-se esperar que a ressonância em g = 4,3 seja mais intensa naqueles em a probabilidade de haver dois íons positivos atrídos para a vinhança do Fe^{3+} seja maior. No entanto, em vidros aluminoboratos de bário não há metais M^{+} disponíveis para compensação de cargas, mas Ba^{2+}. A atração de apenas um íon Ba^{2+} nas proximidades de um oxigênio terminal não tem a simetria adequada para produzir a linha g = 4,3. Mas se dois destes tetraedros se unirem, com dois Ba^{2+} atraídos em dois oxigênios terminais, situados em posições opostas de uma aresta do duplo tetraedro (Fig.4.2), resultará uma estrutura cuja simetria é responsável por uma linha em g = 4,3. Pode-se admitir também a presença de um duplo tetraedro com dois oxigênios terminais em apenas um dos tetraedros, o que deve contribuir somente para alterar

os valores dos parâmetros do campo elétrico, satisfazendo ainda assim, as condições para a ressonância em $g = 4,3$. Beekenkamp[48] propôs que em vidros boratos de bário, a estrutura de duplos tetraedros B_2O_7 representa a estrutura de menor energia de formação e portanto, a mais provável de ocorrer nestes vidros. Em vidros aluminoboratos de bário, supõe-se que grande parte dos íons Al^{3+} ocupa posições substitucionais. Mysen[49] observou que concentrações de BaO e/ou Al_2O_3, quando aumentadas, acarretam aumento de concentração de Fe^{3+} e íons de Fe^{3+} tetracoordenados. Para cada B ou Al tetracoordenado e um oxigênio terminal é necessário um cátion Ba^{2+} para compensação de carga[42]. Com base nestes fatos, pode-se assumir que íons Fe^{3+} que produzem uma linha de RPE em $g = 4,3$ estão localizados em pelo menos um dos centros destes duplos tetraedros, com dois oxigênios terminais e com dois íons Ba^{2+} nas proximidades. Desde as investigações básicas de Loveridge e Parke[50] não se questiona mais que as ressonâncias em $g \sim 2$ e $g \sim 4,3$ em vidros e cristais pulverizados são ambíguas na indicação dos números de coordenação 4 ou 6 para o Fe^{3+}. Dependendo da simetria, ambos os sinais podem estar relacionados ou com ferro tetra ou com hexa-coordenado[42]. Bansal e Mendiratta[43] observaram por espectroscopia Mossbauer um dupleto correspondente ao Fe^{2+} com deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo E em uma região que se situa entre os valores característicos para os sítios tetraédricos e octaédricos.

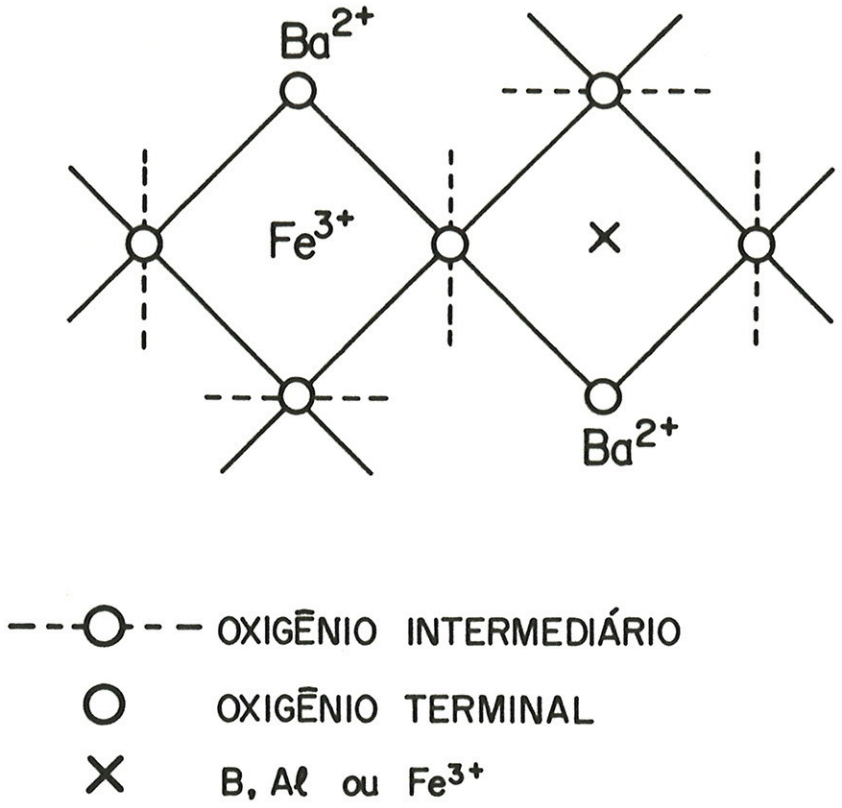


Fig.4.2 - Sítio dos íons Fe^{3+} na rede vítrea, possível de absorver energia em g = 4,3.

O deslocamento isomérico decresce lentamente com o aumento da concentração de ferro, o que foi atribuído à formação de oxigênios terminais. O oxigênio terminal tende a ficar mais próximo do Fe^{3+} por atração eletrostática. Como resultado, surge uma superposição maior do orbital 2p desse oxigênio com o orbital 4s do ferro. Assim, com o aumento do número de oxigênios terminais, aumenta a densidade eletrônica no núcleo do ferro, ocasionando o decréscimo do deslocamento isomérico.

A dupla integração de um pico de ressonância dá informação a respeito da concentração de impurezas (no caso Fe^{3+}), desde que a área sob o pico de absorção é

proporcional ao número de spins que tomam parte no experimento e o espectro obtido experimentalmente é a derivada da intensidade de absorção. Se tomamos como referência a área sob o pico de absorção de uma amostra padrão, cujo número de spins é conhecido, temos que:

$$c_a = c_p \, (A_a/m_a)/(A_p/m_p), \qquad (4.1.4)$$

onde c_a é a concentração de impureza na amostra, c_p é o número de spins por unidade de volume do padrão, A_a/m_a é a área sob o pico de absorção da amostra por unidade de massa de amostra e A_p/m_p é a área sob o pico de absorção do padrão por unidade de massa do padrão. Para uma dada concentração constante, a altura pico a pico da linha Fe^{3+}, em g efetivo igual a 4,28, é mais sensível a mudanças estruturais do que a intensidade calculada pela dupla integração[42].

4.2 ABSORÇÃO ÓTICA

Medidas de absorção ótica são capazes de detectar a presença e concentração do íon Fe^{2+}.

Os átomos ou íons dentro de uma amostra podem absorver a energia transportada por um feixe de luz, se a luz incidente tem a frequência adequada para promover uma transição entre estados de energia E_o e E_1, tal que:

$$\Delta E = E_1 - E_o = h\nu, \qquad (4.2.1)$$

onde h é a constante de Planck.

A intensidade de luz transmitida I, está relacionada à intensidade incidente I , pela conhecida lei de Beer

$$\log I_o/I = \log 1/T, \qquad (4.2.2)$$

ou

$$\log I/I_o = A = abc, \qquad (4.2.3)$$

onde T é a transmitância, A é a absorbância, a é a absorvitividade do material que absorve a luz (e seu valor depende da frequência da luz), b é a espessura da amostra e c é a concentração do material absorvedor.

As medidas de absorção ótica fornecem a absorbância em função do comprimento de onda (ou da frequência). Portanto, se a absorvitividade é conhecida, pode-se obter diretamente de (4.2.3) a concentração de impurezas que dão o sinal de absorção. Se a não é conhecida, pode-se calcular c, usando-se como referência uma amostra padrão cuja concentração de impurezas é conhecida.

C A P Í T U L O 5

MÉTODO EXPERIMENTAL

5.1 ARRANJO EXPERIMENTAL

Para efetuar as medidas construiu-se um espectrômetro de termoluminescência adequado às condições do presente trabalho.

Uma válvula fotomultiplicadora Hamamatsu R910, cujas características estão listadas na Tabela 1, foi usada para a detecção da luz.

Tabela 5.1

Característica da válvula fotomultiplicadora

Entrada de luz	Lateral	
Resposta espectral	de 300 a 850 nm	
Sensibilidade máxima	400 nm	
Corrente máxima no anodo	0,1 mA	
Amplificação típica da corrente	$4,0 \times 10^6$	
Corrente de escuro no anodo	Típica 20 nA	Máxima 100 nA

Foi construído um divisor de tensão como esquematizado na Fig.5.1.

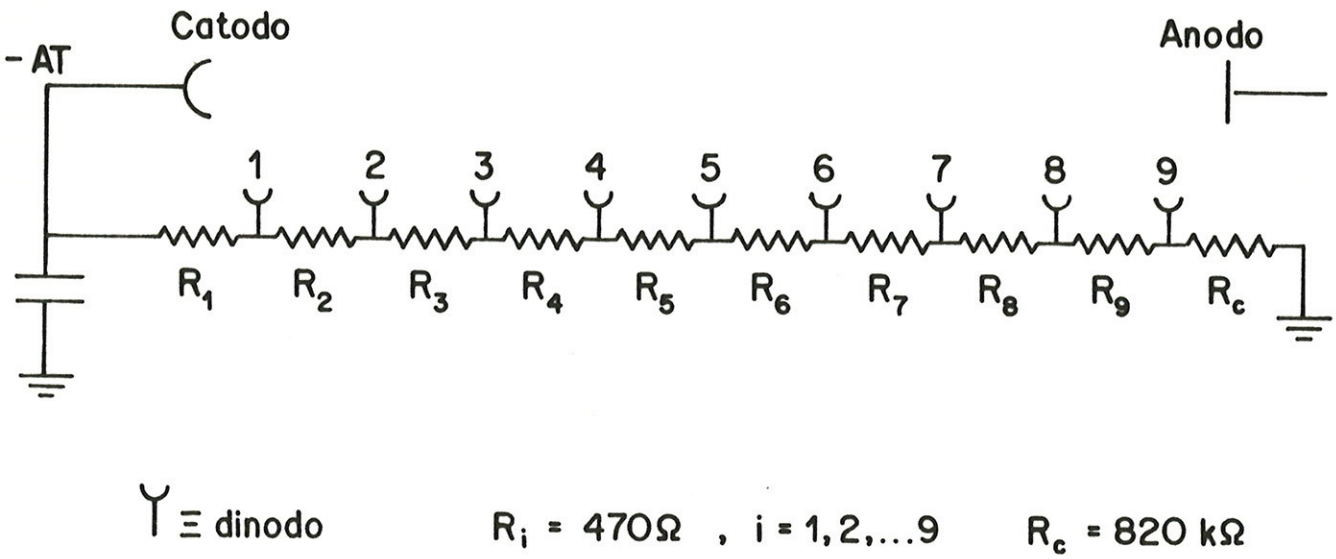


Fig.5.1 - Divisor de tensão ligado à válvula fotomultiplicadora.

Sob 1 KV de tensão, a corrente no divisor é aproximadamente 0,2 mA. Esta corrente deve ser pelo menos vinte vezes maior que a corrente de saída no anodo, para haver garantia de que a resposta da válvula fotomultiplicadora cresce linearmente com a luz incidente (como é especificado pelo fabricante e ilustrado no gráfico da Fig.5.2). Isto significa que se pode medir, com garantia de linearidade, até correntes de saída de 0,01 mA, que estão muito acima dos valores esperados para as correntes de

saída, neste trabalho. O capacitor, que suporta até 3 KV de tensão, foi ligado ao circuito para impedir variações bruscas de tensão.

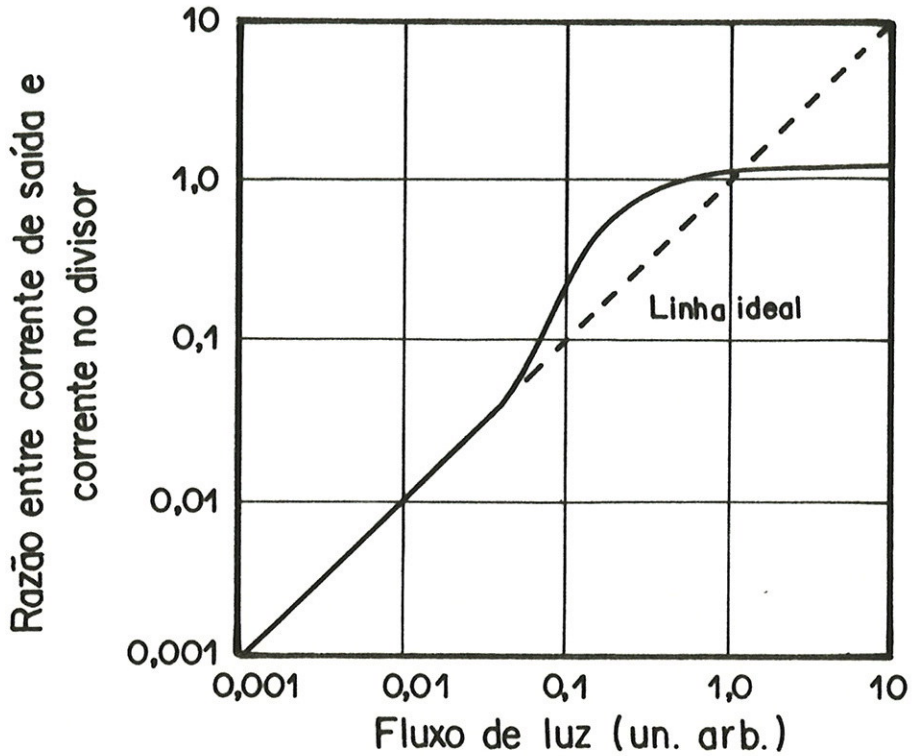


Fig.5.2 - Resposta de uma válvula fotomultiplicadora.

Foi construída uma base de alumínio (Fig.5.3) para alojar o soquete da válvula fotomultiplicadora, o divisor de tensão (que foi soldado aos pinos do soquete) e os conectores para os cabos coaxiais da entrada de alta tensão e saída do anodo. As paredes internas do cilindro de alumínio foram forradas com cartolina, para isolamento elétrico.

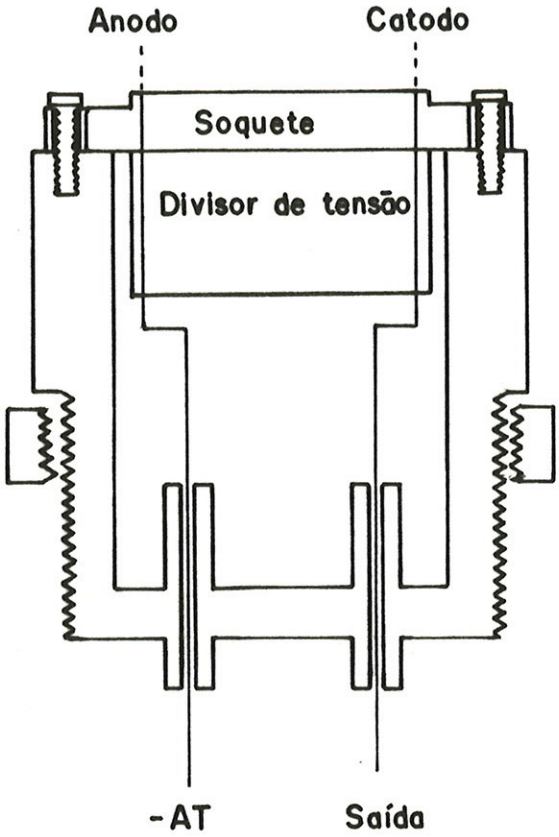


Fig.5.3 - Base da fotomultiplicadora.

A corrente de saída do anodo deve ser enviada para um eletrômetro, que amplifica uma corrente muito baixa produzindo um sinal de voltagem à saída, para ser possível registrar o sinal em um registrador XY ou Xt.

O eletrômetro foi montado usando-se um amplificador operacional da Intersil, ICH 8500/ACTV, que é sensível a correntes até da ordem de 0,01 pA.

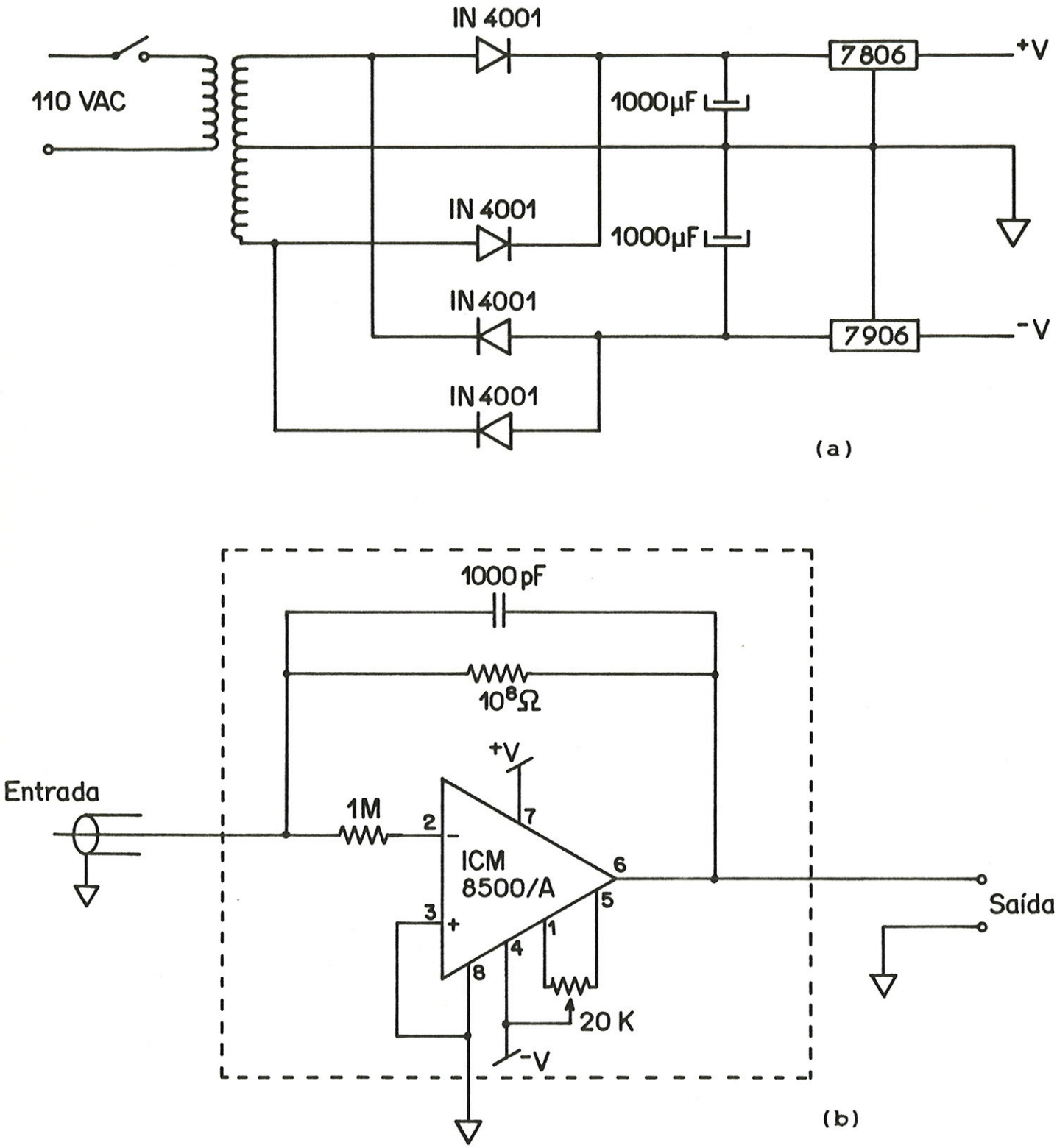


Fig.5.4 - Eletrômetro para luminescência - (a) esquema do circuito inteiro; (b) esquema da fonte do eletrômetro.

A irradiação das amostras a 77 K foi feita usando-se um criostato ilustrado na Fig.5.5.

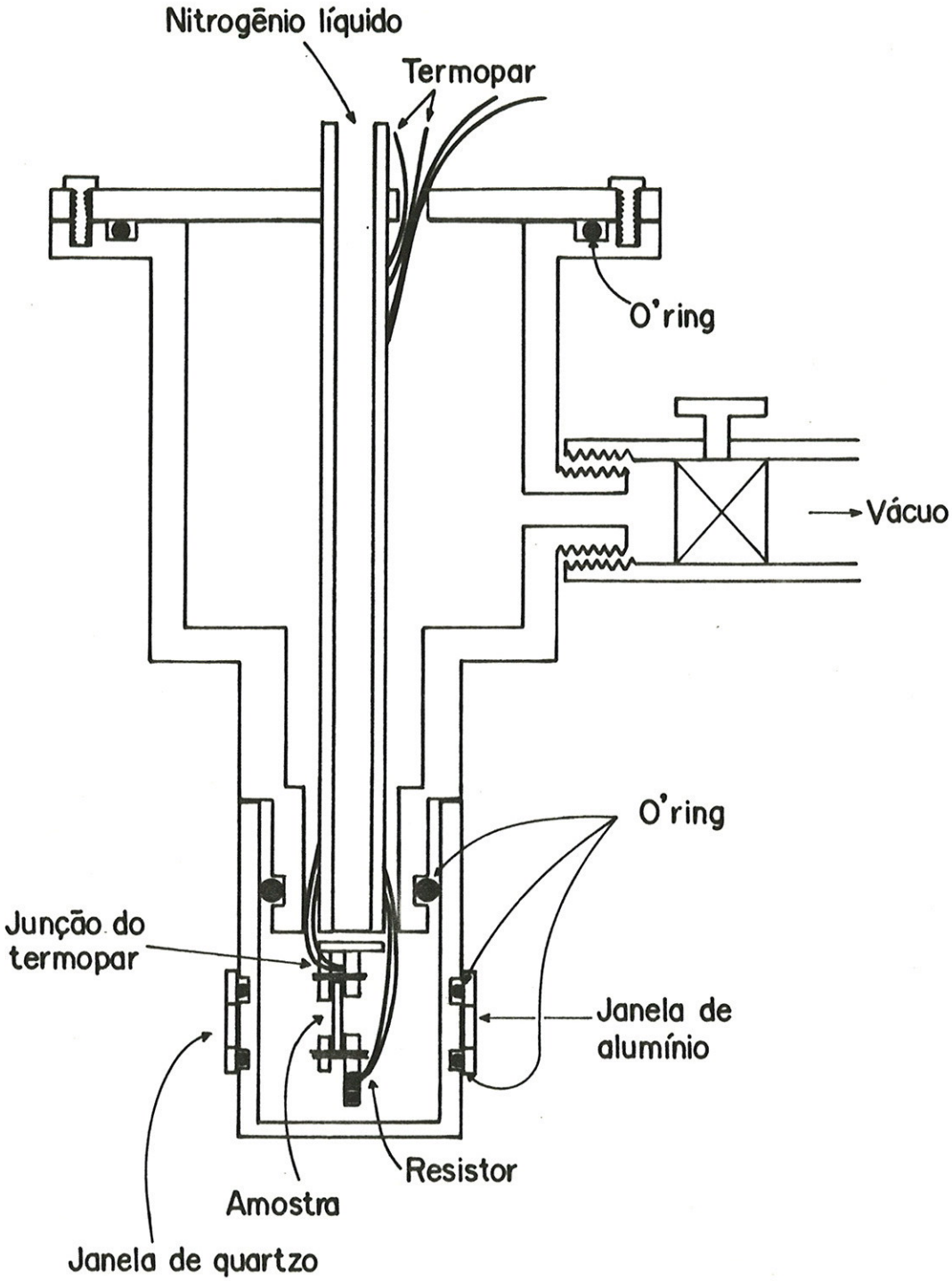


Fig.5.5 - Criostato.

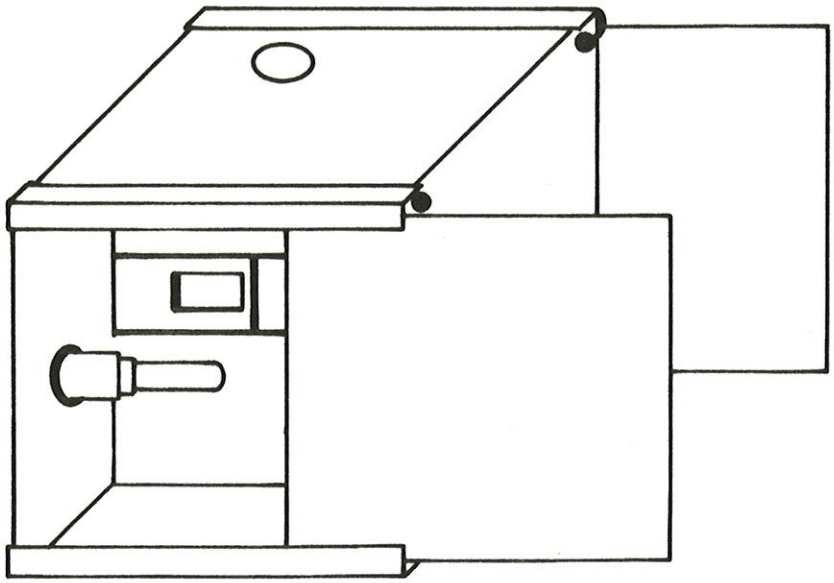
A amostra dentro do criostato é mantida em vácuo e em contato com um dedo frio de cobre ligado ao tubo de aço inox, em cujo interior se introduz nitrogênio líquido. Uma janela de alumínio, em frente à amostra, permite a penetração de R-X e outra de quartzo, diametralmente oposta à primeira, permite a saída da luz emitida pela amostra para o catodo da fotomultiplicadora.

Durante todo o tempo de irradiação, deve-se manter o nitrogênio líquido dentro do tubo de aço. Para evitar frequentes reposições de nitrogênio, foi necessário adaptar um outro recipiente à extremidade externa do tubo. Para isto foi usado um recipiente de isopor, na base do qual foi feita uma reentrância circular que se adaptasse ao tubo de aço e um pequeno orifício no centro, atravessando toda a parede da base.

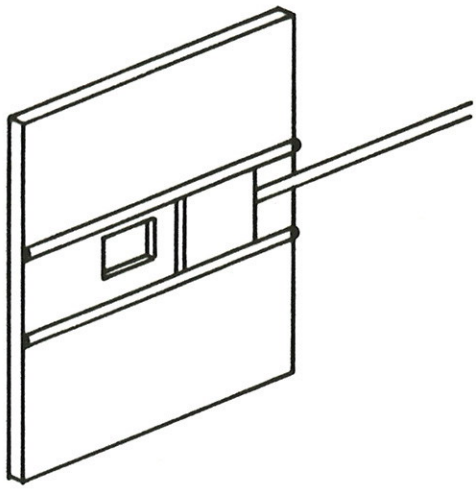
Terminada a irradiação, o criostato era transferido para uma caixa de alumínio (Fig.5.6) dentro da qual foi instalada a válvula fotomultiplicadora (Fig.5.6c). Duas das faces laterais da caixa são móveis, permitindo o acesso ao interior da caixa (Fig.5.6a). Uma parede interna separa o criostato da fotomultiplicadora, para impedir incidência de luz externa nela, quando o criostato está fora da caixa. A parede interna tem uma abertura retangular situada em frente à região sensível da fotomultiplicadora. Quando ela não está em uso, esta abertura é obstruída por uma chapa de alumínio que desliza em trilhos fixos na parede

e que é soldada a uma haste que se prolonga até o exterior da caixa (Fig.5.6b).

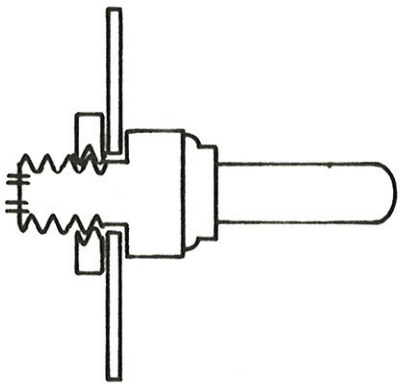
Todo o interior da caixa é coberto com tinta preta fosca, para evitar raios refletidos que mudam de direção com pequena mudança na orientação da amostra.



(a)



(b)



(c)

Fig.5.6 - (a) Caixa de alumínio para alojar o criostato e a fotomultiplicadora; (b) parede interna com janela e obturador manual; (c) detalhe do alojamento da fotomultiplicadora.

Depois de alojado o criostato na caixa, a janela é aberta, afastando-se o obturador. Uma bóia instalada dentro do tubo que contém nitrogênio (feita com um pedaço de isopor e uma haste de madeira, cujo comprimento é igual ao comprimento do tubo) indica quando o nitrogênio evaporou-se completamente. Neste instante, uma diferença de potencial é aplicada aos terminais do resistor no suporte da amostra, aquecendo a amostra que começa a emitir luz. Para aumentar a intensidade de luz incidente no catodo da fotomultiplicadora colocou-se uma lente convergente entre a janela do criostato e a fotomultiplicadora, de tal forma que a amostra ficasse aproximadamente no foco da lente. A lente foi alojada em uma peça de PVC (Fig.5.7), que foi fixada com parafusos à parede interna, em frente à abertura desta parede.

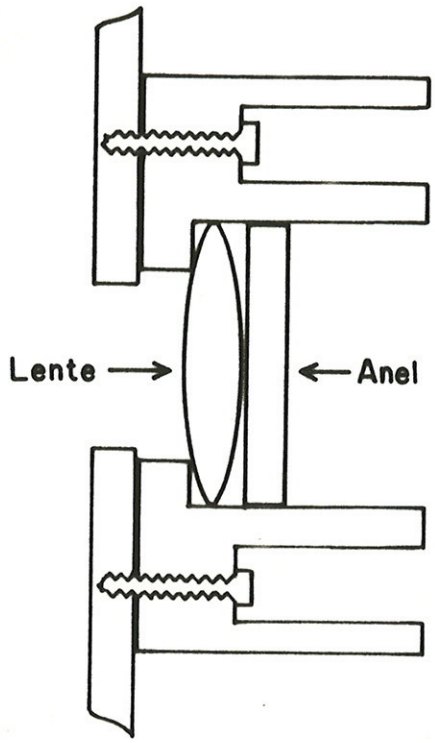


Fig.5.7 - Peça para alojar uma lente convergente em frente à abertura de passagem de luz para a fotomultiplicadora.

O termopar de Chromel-Alumel instalado no criostato, com uma junção próxima à amostra, é conectado ao registrador.

O registrador usado possui dois canais, de forma a permitir o registro da luminescência em função do tempo concomitantemente com o registro da temperatura em função do tempo.

A Fig.5.8 mostra esquematicamente o arranjo experimental utilizado.

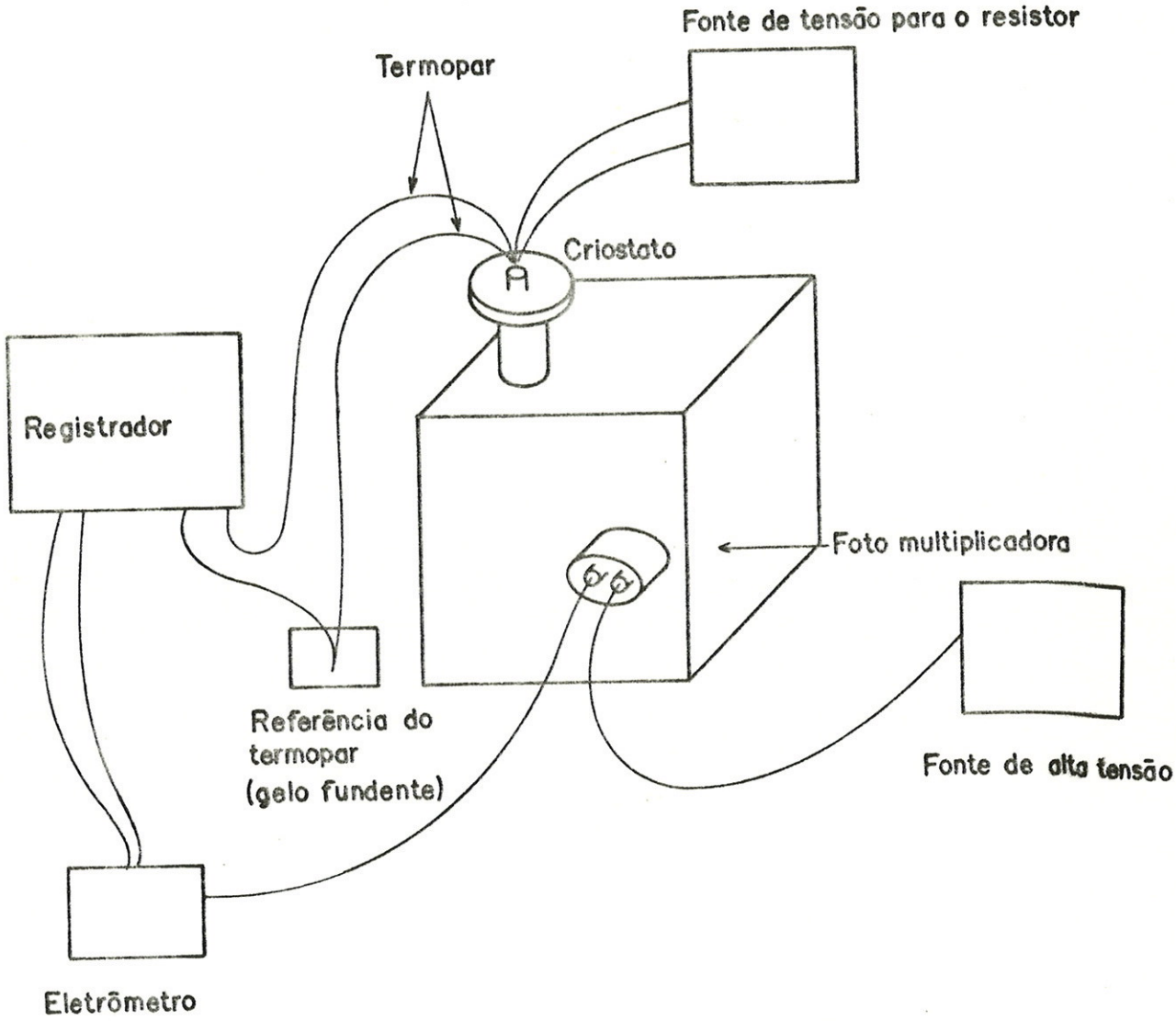


Fig.5.8 - Arranjo experimental.

5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras de vidro aluminoborato de bário, contendo diferentes concentrações de Ferro, foram preparadas a partir de uma mistura de Al_2O_3, H_3BO_3 e $Ba(OH)_2$ numa proporção calculada para se obter a composição final 20 mol% Al_2O_3; 50% B_2O_3; 30% BaO. A esta mistura adicionou-se diferentes quantidades de Fe_2O_3 ou F_2SO_4, conforme indicado na Tabela 5.2, e efetuou-se a fusão(*) em cadinho de platina em um forno elétrico com resistência de globar a aproximadamente 1300°C, durante cerca de duas horas. Os vidros obtidos foram então recozidos a 500°C. A amostra E_4 foi fornecida pelo Prof. A. Bishay da Universidade Americana do Cairo. A composição de E_4 é 10 mol% Al_2O_3; 60% B_2O_3; 30% BaO. Esta amostra não contém nenhuma impureza intencional.

A amostra A_{2T} é uma parte de A_2 que sofreu um tratamento térmico, durante 4 h, em chama redutora de acetileno. Foi designada por A'_{2T} a mesma amostra A_{2T} que, depois de ser observada sua curva de emissão termoluminescente, foi irradiada por uma lâmpada de mercúrio de 400 W, durante 1h, à temperatura do nitrogênio.

Os vidros foram cortados com uma serra diamantada em forma de prismas retangulares, com dimensões adequadas para o uso nos respectivos equipamentos de medida (TL - 5x10x1,5 mm^3 e RPE - 2x2x6 mm^3).

---

* Esta operação foi realizada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), com o apoio e gentileza do Prof.Dr. Colin Graham Rouse.

5.3 DADOS EXPERIMENTAIS

5.3.1 Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica do Fe^{3+}

A Fig 5.9 mostra um espectro típico de RPE de uma amostra de vidro Aluminoborato de Bário contendo impureza de Fe^{3+}. Os espectros de RPE mostraram a presença do Fe^{3+} em todas as amostras, mesmo naquelas que não foram contaminadas intencionalmente. Através da intensidade relativa da linha de absorção em g = 4,3 foi possível avaliar a concentração real de Fe^{3+} em cada uma das amostras. Os registros de RPE foram conseguidos no IQUSP, graças à gentileza da Profª Drª Shirley Schreier, utilizando um espectrômetro Bruker, operando na banda X, à temperatura ambiente.

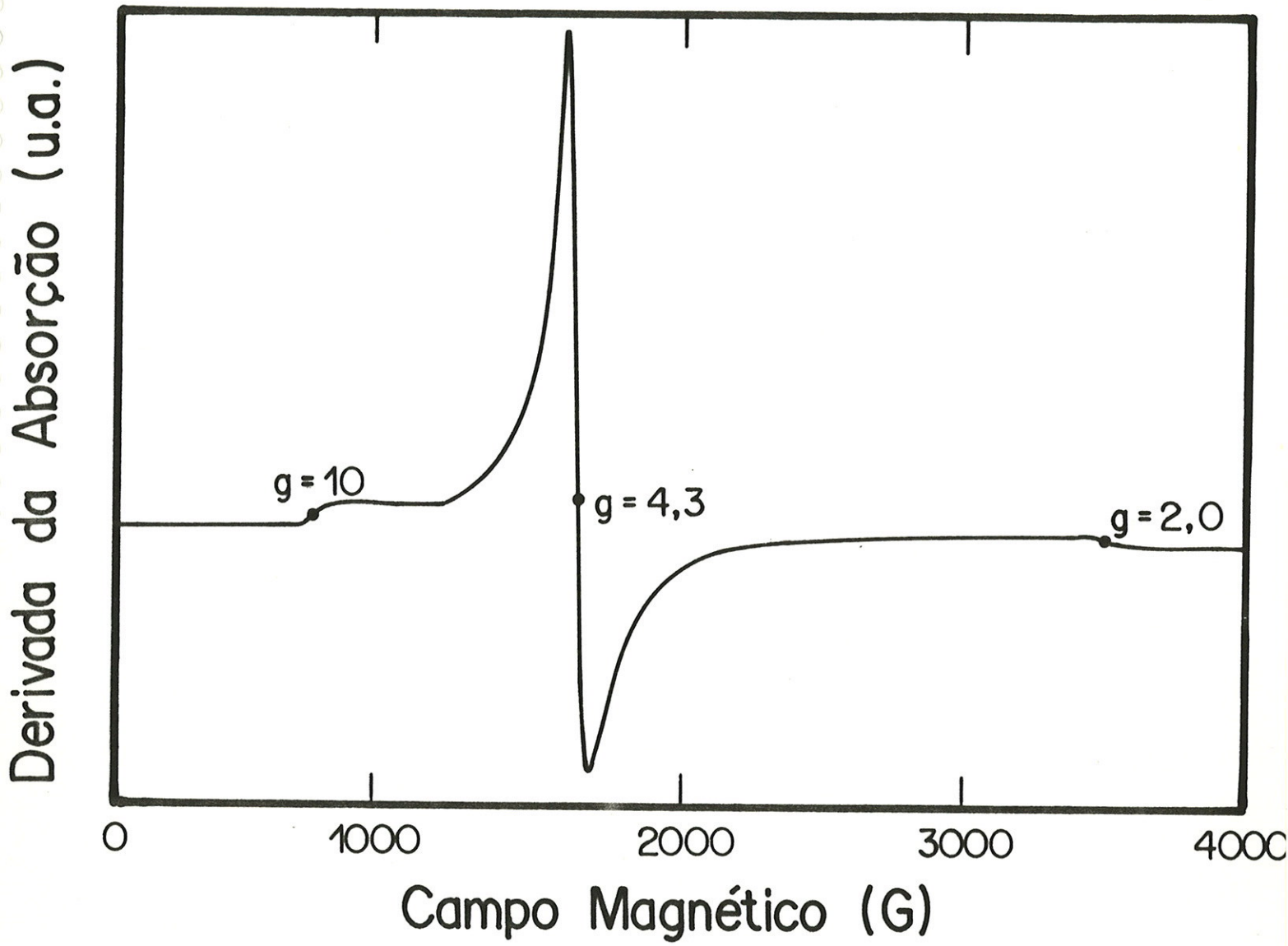


Fig.5.9 - Espectro de RPE do Fe^{3+} na amostra B_2.

5.3.2 Análise dos Dados de RPE

As áreas sob as curvas de absorção, dadas pela dupla integração da derivada de absorção (normalizada pela massa da amostra e pelo ganho utilizado na obtenção dos espectros), encontram-se na Tabela 5.2.

A relação entre as intensidades de absorção das amostras B_2 e B_1 resultou em 1,6, como se esperava pela relação entre as concentrações nominais destas amostras. Um cálculo posterior, mais refinado, das duas integrações foi feito através de um programa de computação, ajustando os intervalos sob as curvas a faixas com extremidade parabólica, ao invés de retângulos. O resultado gráfico destes cálculos, para uma das amostras, é mostrado na Fig.5.10. Por este ajuste, a relação encontrada entre as intensidades resultou em 1,7, o quê representa um desvio da ordem de 7%. Foi adotado este desvio para cada valor da área sob a curva de intensidade de absorção. A fim de se encontrar as concentrações de Fe^{3+} das amostras, traçou-se uma reta de calibração, ajustada por mínimos quadrados, com os pontos (I_{RPE} (B_1), conc. nominal B_1), (I_{RPE}(B_2), conc. nominal B_2) e (0, 0), que é apresentada na Fig. 5.11. Os valores de N, o número de spins por cm^3, foram encontrados da seguinte maneira:

a) os pontos (I_{RPE} , conc. nominal) correspondentes a cada amostra foram lançados no gáfico contendo a reta de calibração;

b) foi traçada uma linha horizontal desde cada um destes pontos até a reta e o valor correspondente, na abscissa, ao ponto de intercecção da linha horizontal com a reta de calibração foi tomado como a concentração real, em at%, para cada amostra. Conhecendo-se o valor da densidade do vidro, $d = 3,22\ g/cm^3$, calculou-se o valor do número de spins por cm^3, assim como o seu desvio, a partir do desvio assumido na intensidade de RPE, por $\sigma_y = (dy/dx)\sigma_x$. As Figs. 5.12 e 5.13 ilustram o procedimento usado na calibração das contaminações das amostras menos dopadas do que B_1 e B_2.

Tabela 5.2

Área sob a curva de absorção de RPE e concentração de Fe^{3+}

Amostra	Dopagem intencional efetuada Fe(at%) (**)	Área sob a curva de RPE (u.a.)	N(spins/cm^3) x 10^{18}
E_o	------	0,44 ± 0,03	1,13 ± 0,08
A_3	1×10^{-3}	0,77 ± 0,05	2,1 ± 0,2
D_3	2×10^{-3}	0,80 ± 0,06	2,9 ± 0,2
A_2	1×10^{-2}	1,9 ± 0,1	4,8 ± 0,3
D_2	2×10^{-2}	2,4 ± 0,2	6,1 ± 0,6
F_2	4×10^{-2}	4,4 ± 0,3	11 ± 0,8
G_2	2×10^{-2}	1,7 ± 0,1	4,3 ± 0,3
A_1	1×10^{-1}	5,9 ± 0,4	15 ± 1
B_1	0,5	38 ± 3	(9,6±0,9)x10
B_2	0,8	61 ± 4	(15 ± 1)x10
E_4	------	0,45 ± 0,03	1,10 ± 0,08
D_1	2×10^{-1}	------	------
$A_{2T}{}^{*}{}_1$	1×10^{-2}	------	------
$A'_{2T}{}^{*}{}_2$	1×10^{-2}	------	------

** Todas as amostras foram contaminadas com impurezas de ferro através da introdução de Fe_2O_3, exceto a amostra G_2 em que se introduziu Fe_2SO_4. $*_1$ Tratamento com chama redutora. $*_2$ Tratamento com chama redutora e irradiação com lâmpada de mercúrio.

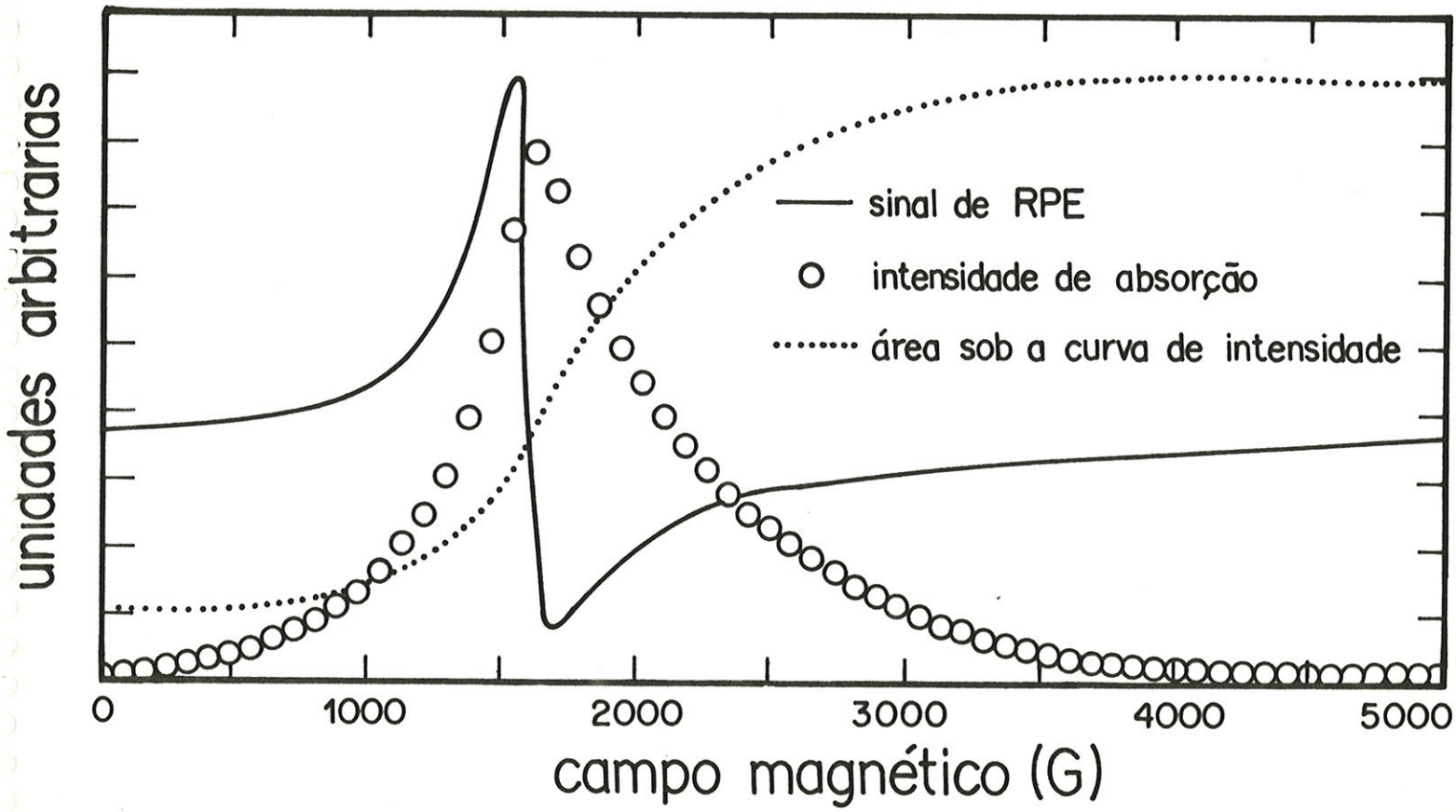


Fig.5.10 - Espectro típico da derivada de absorção de RPE do Fe^{3+} em vidro aluminoborato de bário e as respectivas primeira e segunda integrais calculadas numericamente por microcomputador.

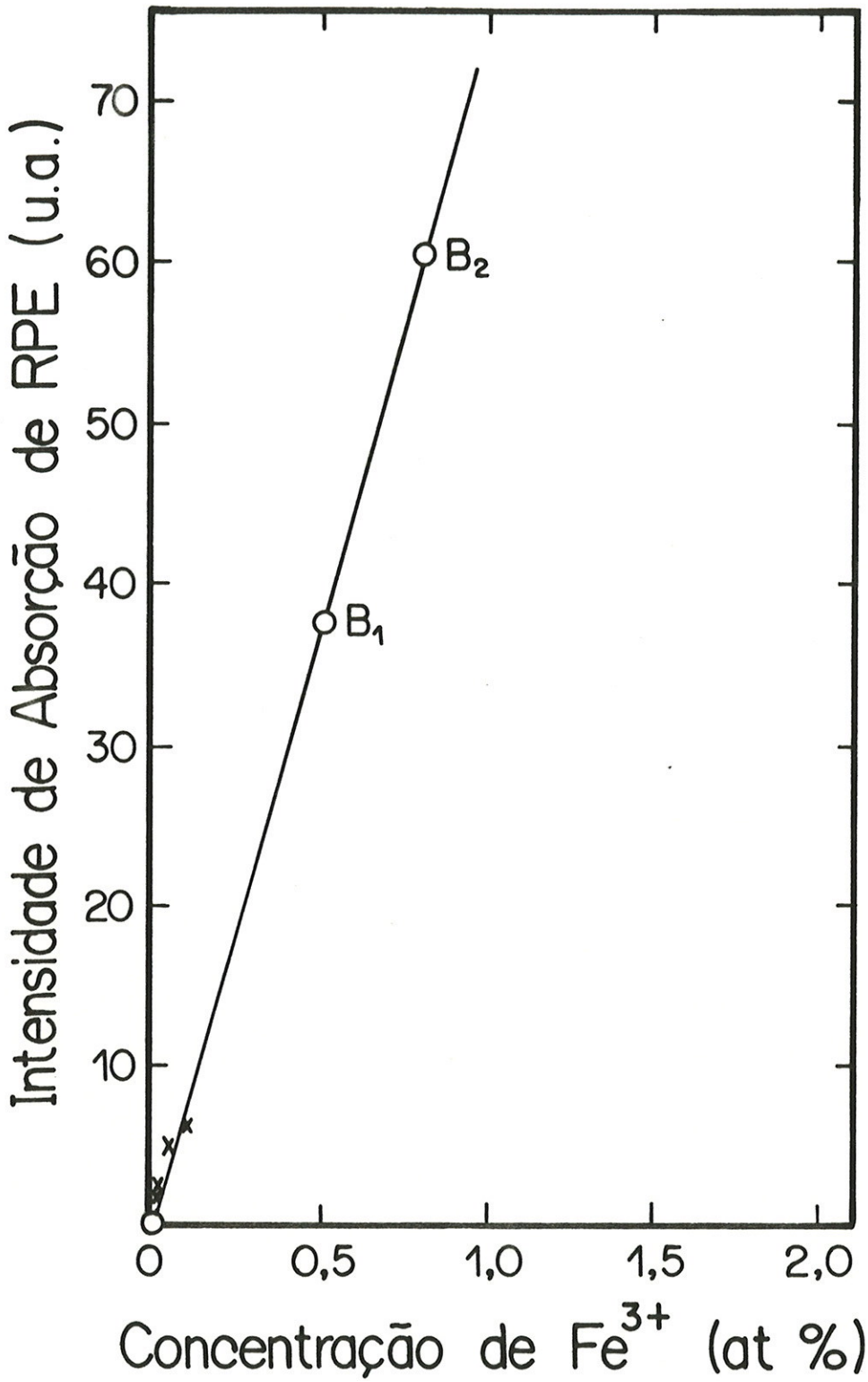


Fig.5.11 - Curva de calibração das concentrações de FE^{3+} nas amostras de vidros aluminoboratos de bário.

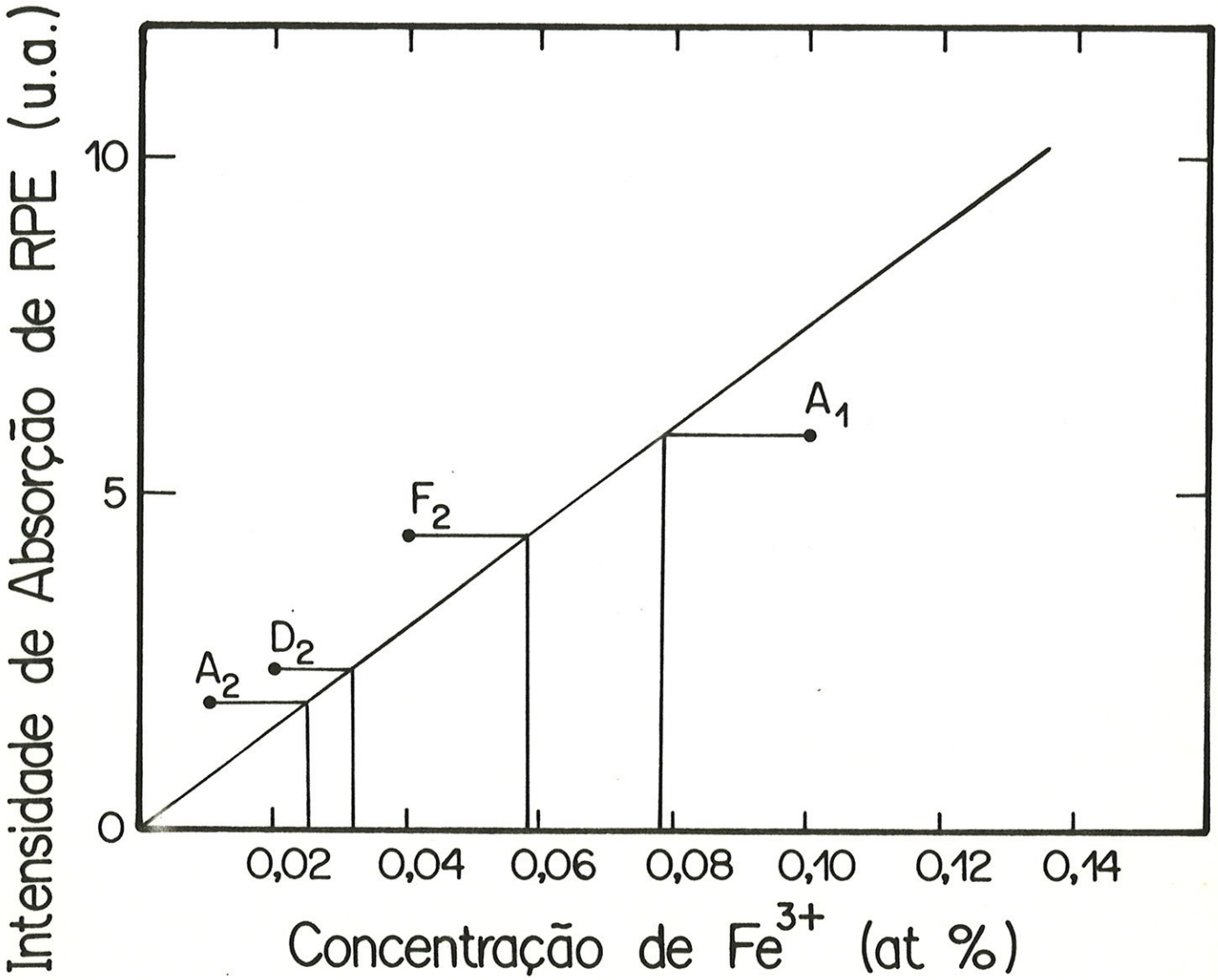


Fig.5.12 - Interpolação gráfica das concentrações reais de Fe^{3+} para as amostras de A_2, D_2, F_2 e A_1, a partir dos dados de RPE.

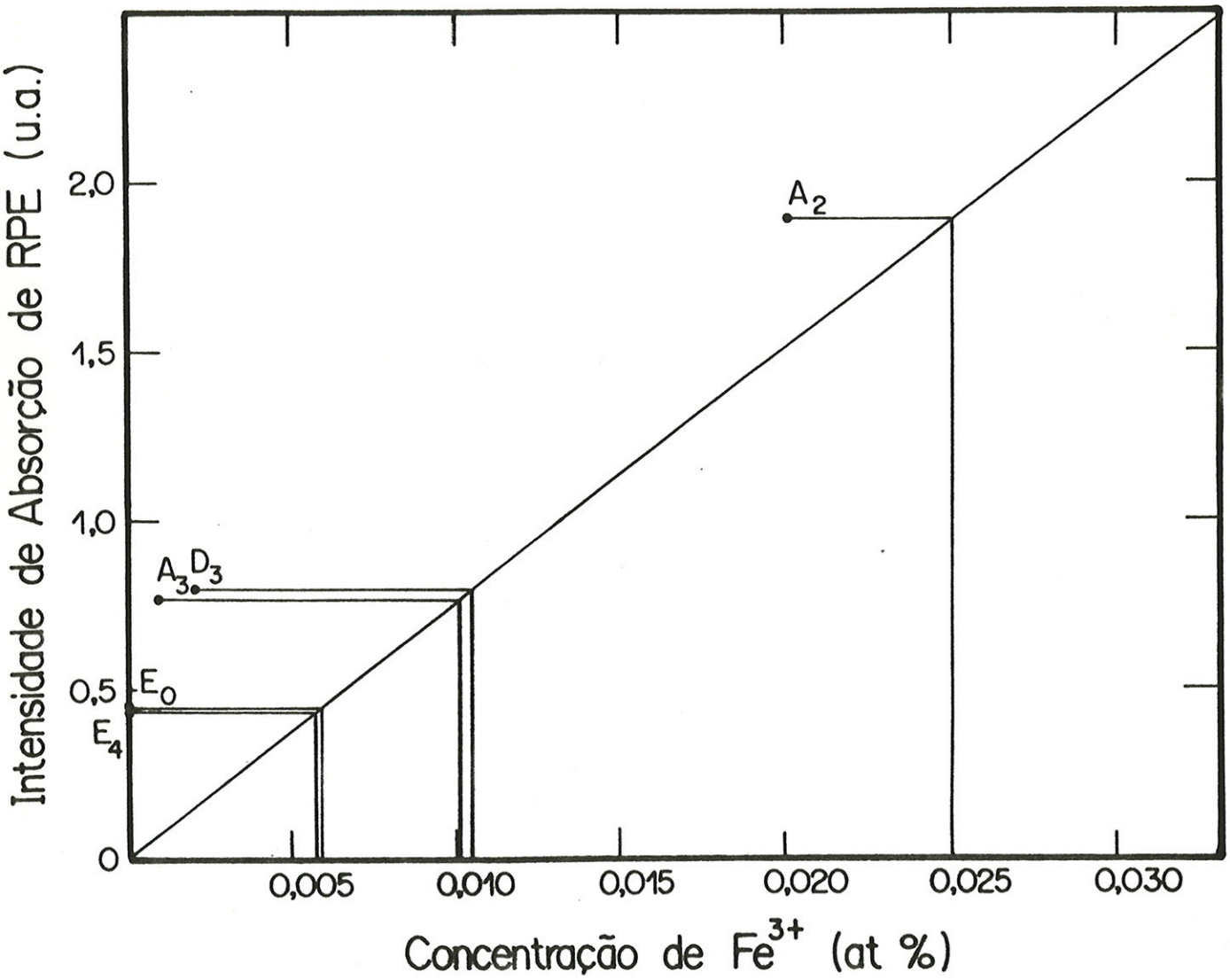


Fig.5.13 - Interpolação gráfica das concentrações reais de Fe^{3+} para as amostras E_4, E_0, A_3 e D_3, a partir dos dados de RPE.

5.3.3 Medidas de Absorção Óptica na Presença do íon Fe^{3+}

As curvas de absorção óptica de amostras de vidros apresentam-se largas e de fraca intensidade, devido à desordem na estrutura do material, ocasionando flutuações estatísticas nas distâncias e ângulos de ligações com os vizinhos próximos. Assim sendo, foi possível apenas detectar a presença do íon Fe^{2+} nas amostras mais dopadas, conforme se pode ver na Fig.5.14. A Fig.5.15 mostra a curva de absorção da solução aquosa de Fe_2O_3 com um pico aproximadamente em 10000 cm^{-1}, de onde se pode concluir que os picos na Fig.5.14 são devidos à absorção pelos ions Fe^{2+} presentes nas amostras de vidro.

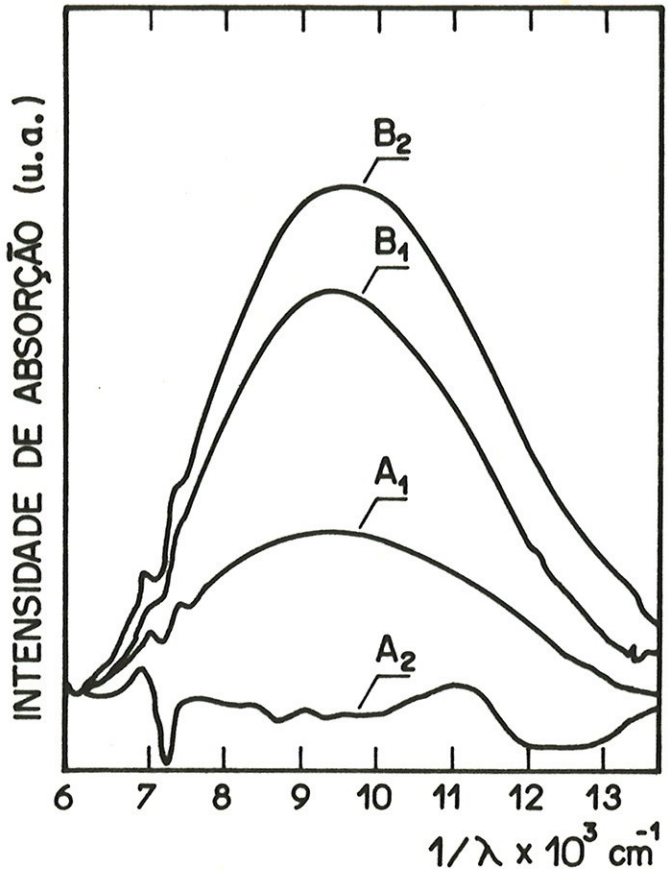


Fig.5.14 - Espectros de absorção óptica das amostras A_1, A_2, B_1 e B_2.

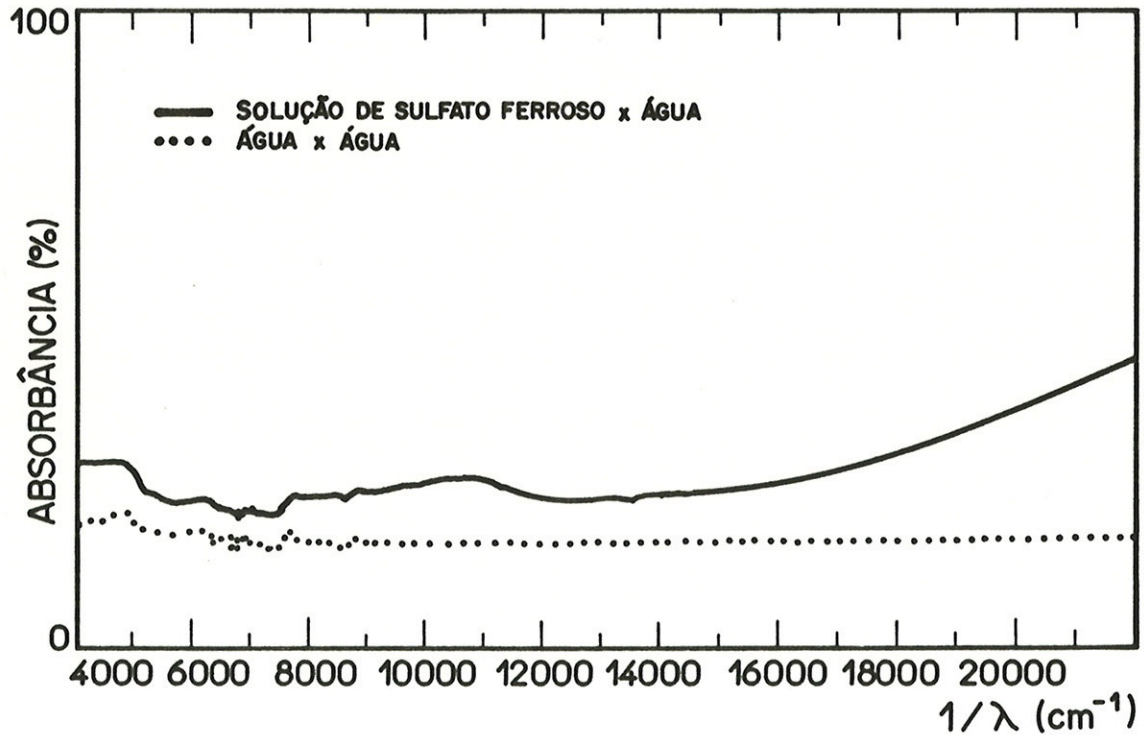


Fig.5.15 - Espectro de absorção óptica da solução aquosa de sulfato ferroso.

5.3.4 Curvas de Emissão Termoluminescente

Foram registradas as curvas da intensidade de luminescência em função do tempo, durante o aquecimento e concomitantemente, da temperatura em função do tempo, para as amostras E_o, A_3, D_3, A_2, D_2, F_2, G_2 e E_4. Estas curvas são mostradas nas Figs. 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 e 5.23. Uma curva típica de emissão termoluminescente, ou seja, da intensidade luminosa em função da temperatura é apresentada na Fig.5.24, obtida a partir dos dados da curva de emissão da amostra A_3 (Fig.5.17). As amostras A_{2T} e A'_{2T} receberam tratamentos que objetivavam reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} para se diagnosticar qual das impurezas é a resposánvel pelo efeito inibidor da luminescência. No entanto, o registro das curvas de emissão destas amostras não mostrou diferença significante na área sob as respectivas curvas, dentro do erro experimental, em relação àquela da amostra não tratada A_2.

Todas as curvas foram obtidas aplicando-se -700 KV ao catodo da fotomultiplicadora. Este valor foi escolhido experimentalmente, já que tensões maiores causavam um grande aumento na corrente de escuro da válvula (que tem uma larga faixa de variação, conforme pode ser visto na Tabela 1), o que mascarava os espectros menos intensos.

Para a irradiação, à temperatura de 77 K, das amostras por R-X, usou-se um aparelho Philips Mod.PW1008/85 com tubo cujo alvo é de Mo, operando sob 40 KV e 20 mA. O

tempo de exposição para obtenção das curvas de emissão luminosa mostradas nas figuras de 5.16 a 5.23 foi de 1 h.

A amostra D_1 foi observada cinco vezes após irradiação por 1h, uma vez após irradiação por 1,5 h e uma vez após irradiação de 2,3 h, sem apresentar qualquer sinal de luminescência. O mesmo fato aconteceu para a amostra A_1, observada por três vezes após irradiação de 1 h.

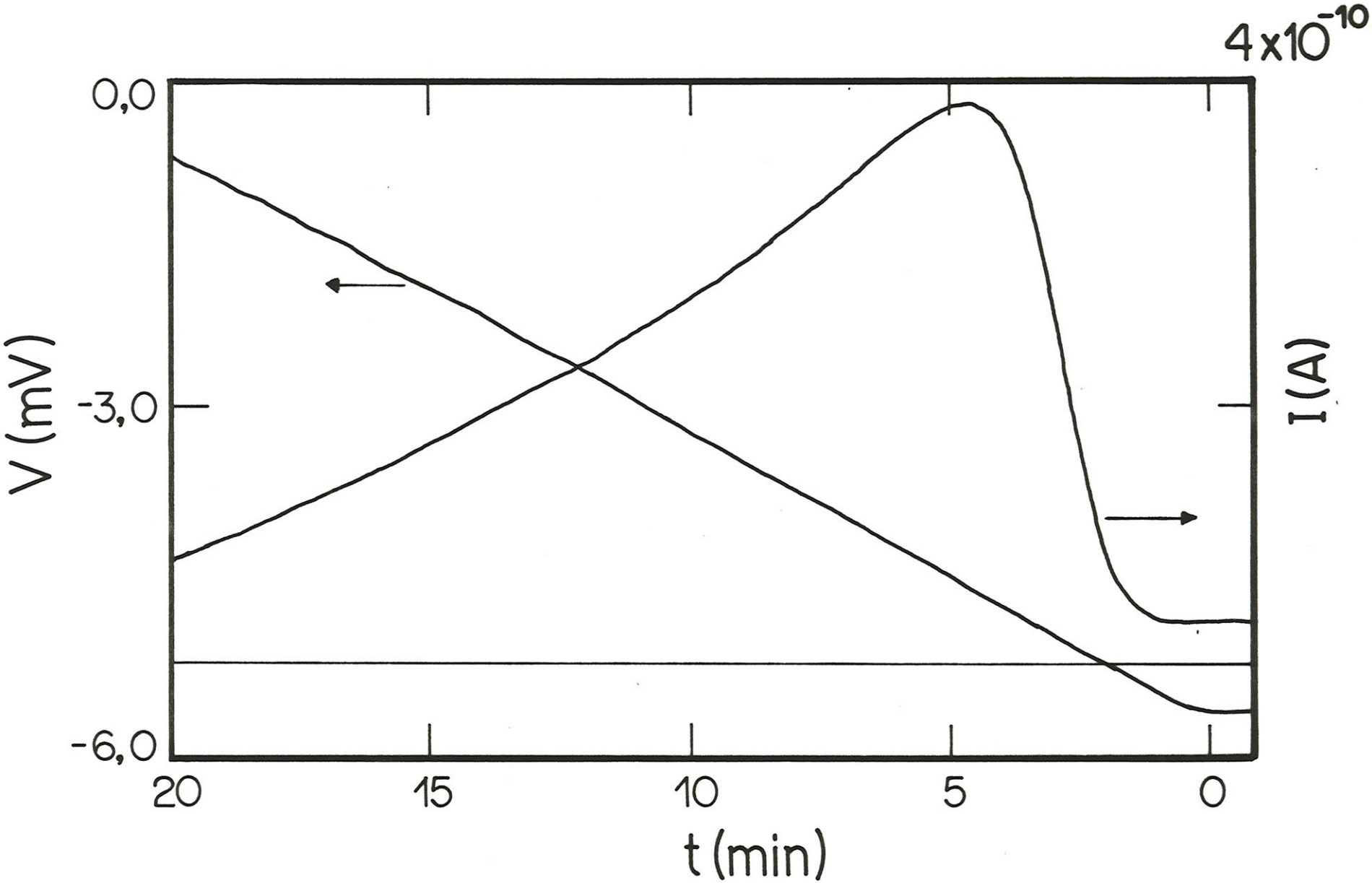


Fig.5.16 - Curvas da itensidade da luminescência e da temperatura, em função do tempo, obtidas com a amostra E_o.

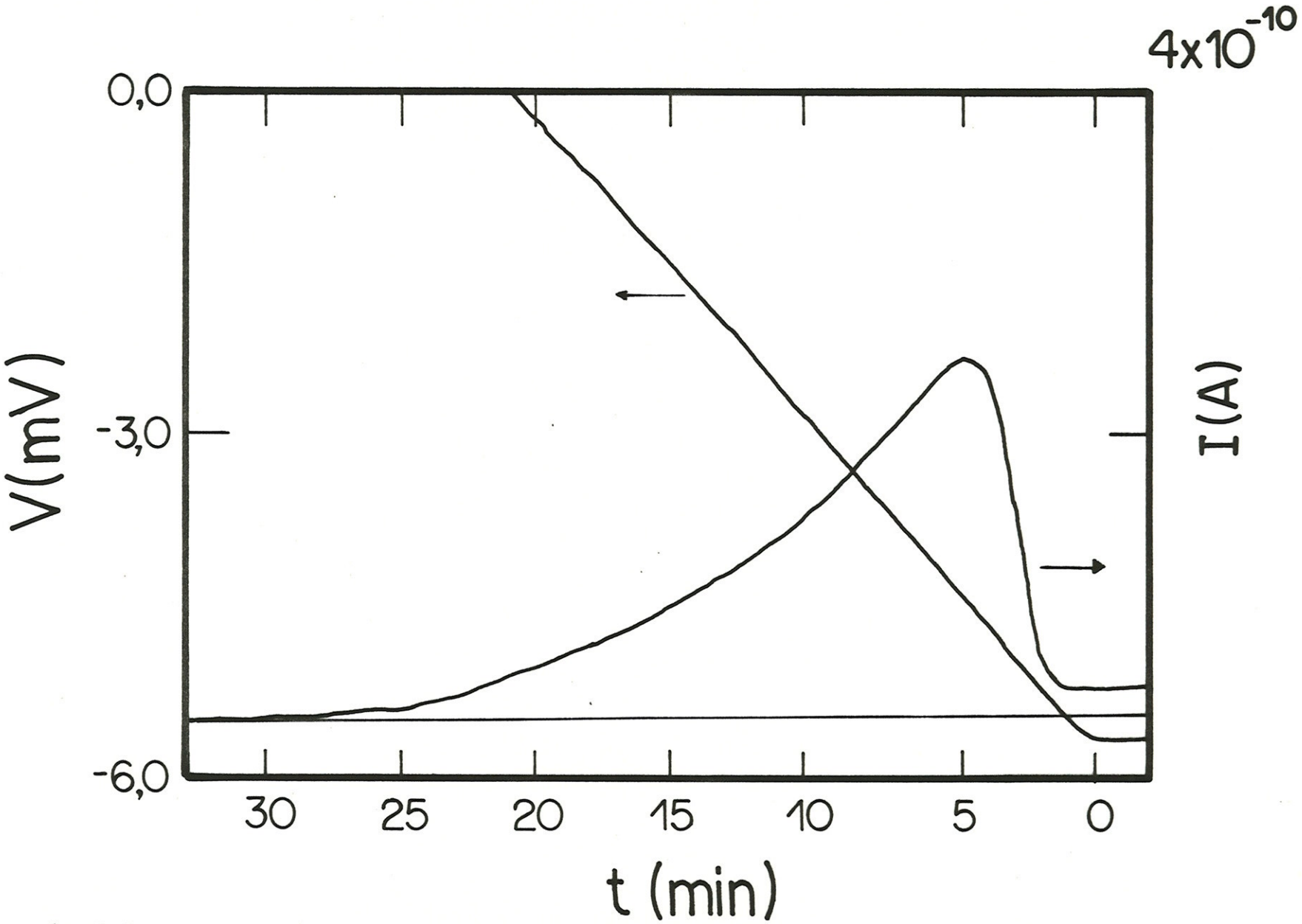


Fig.5.17 - Curvas da intensidade da luminescência e da temperatura, em função do tempo, obtidas com a amostra A_3.

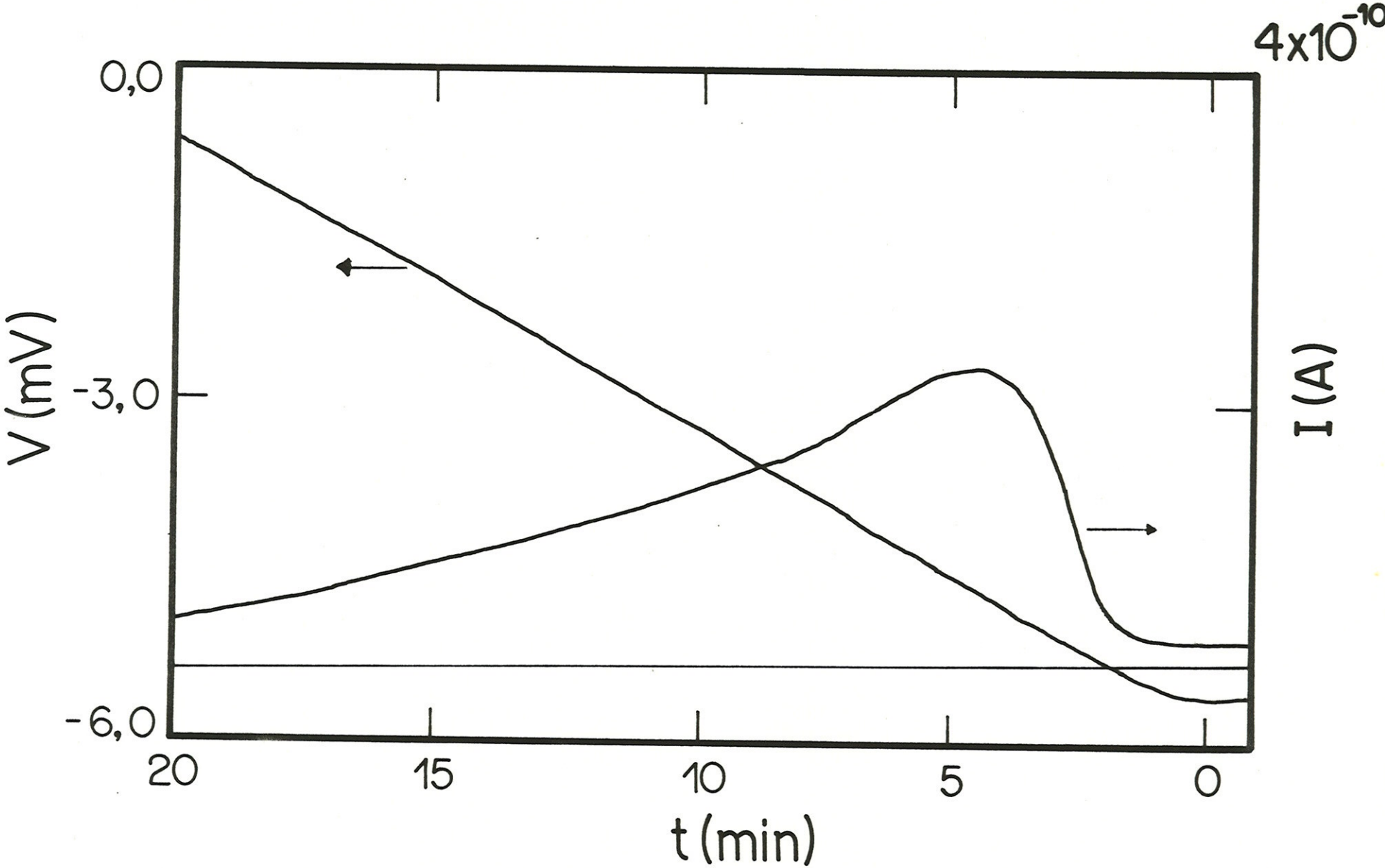


Fig.5.18 - Curvas da intensidade da luminescência e da temperatura, em função do tempo, obtidas com a amostra D_3.

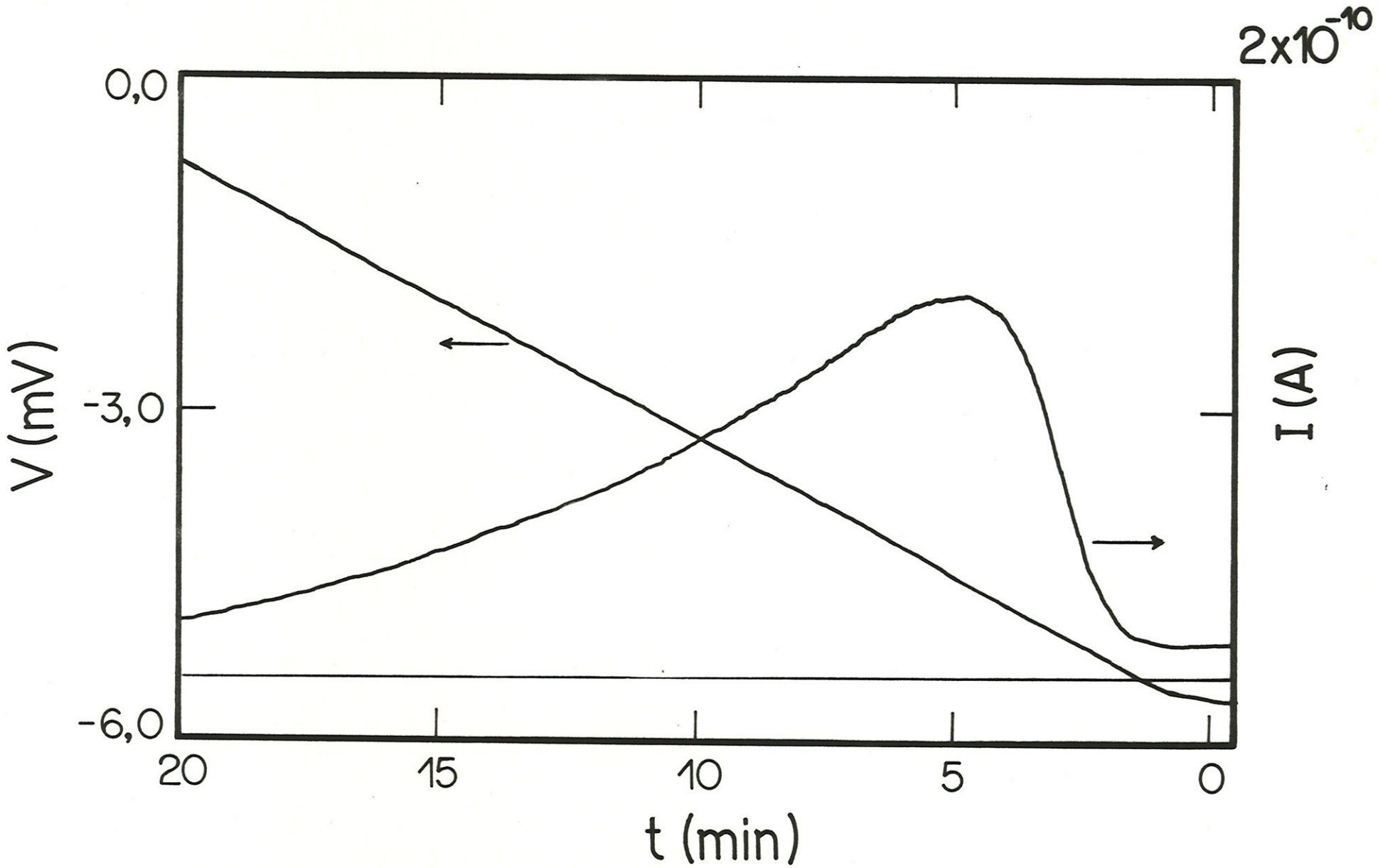


Fig.5.19 - Curvas da intensidade da luminescência e da temperatura, em função do tempo, obtidas com a amostra A_2.

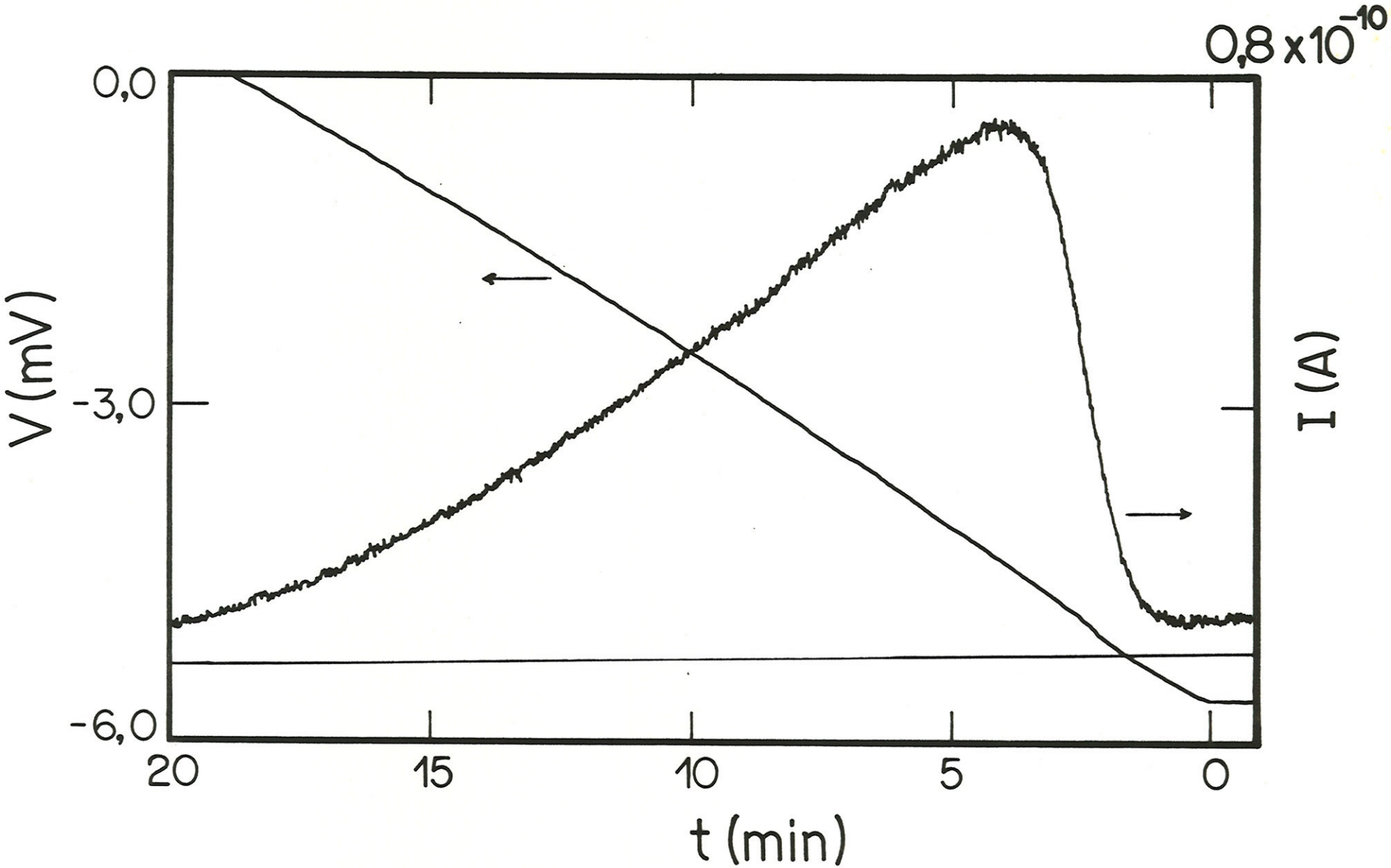


Fig.5.20 - Curvas da intensidade da luminescência e da temperatura, em função do tempo, obtidas com a amostra D_2.

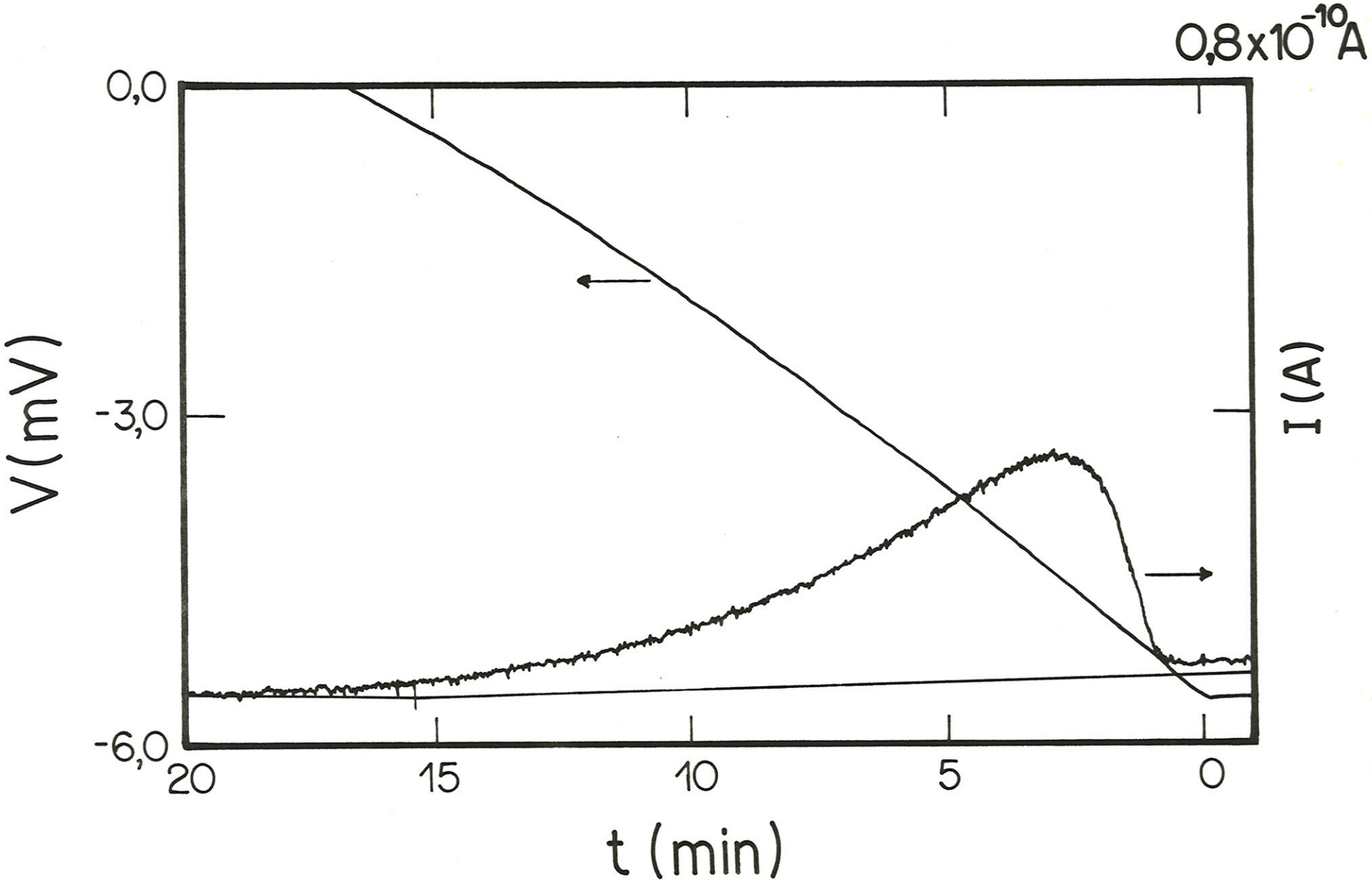


Fig.5.21 - Curvas da intensidade da luminescência e da temperatura, em função do tempo, obtidas com a amostra F_2.

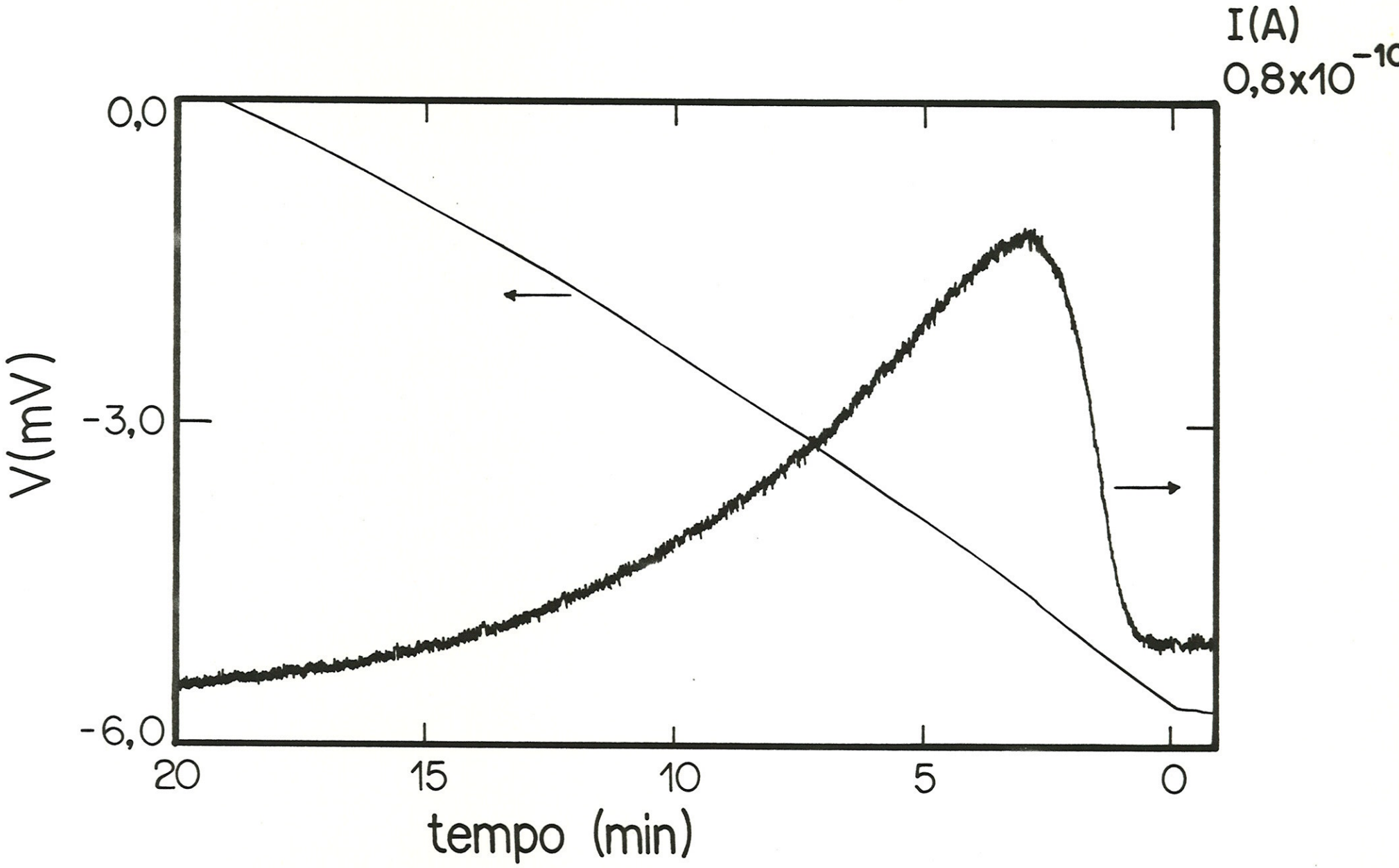


Fig.5.22 - Curvas da intensidade da luminescência e da temperatura, em função do tempo, obtidas com a amostra G_2.

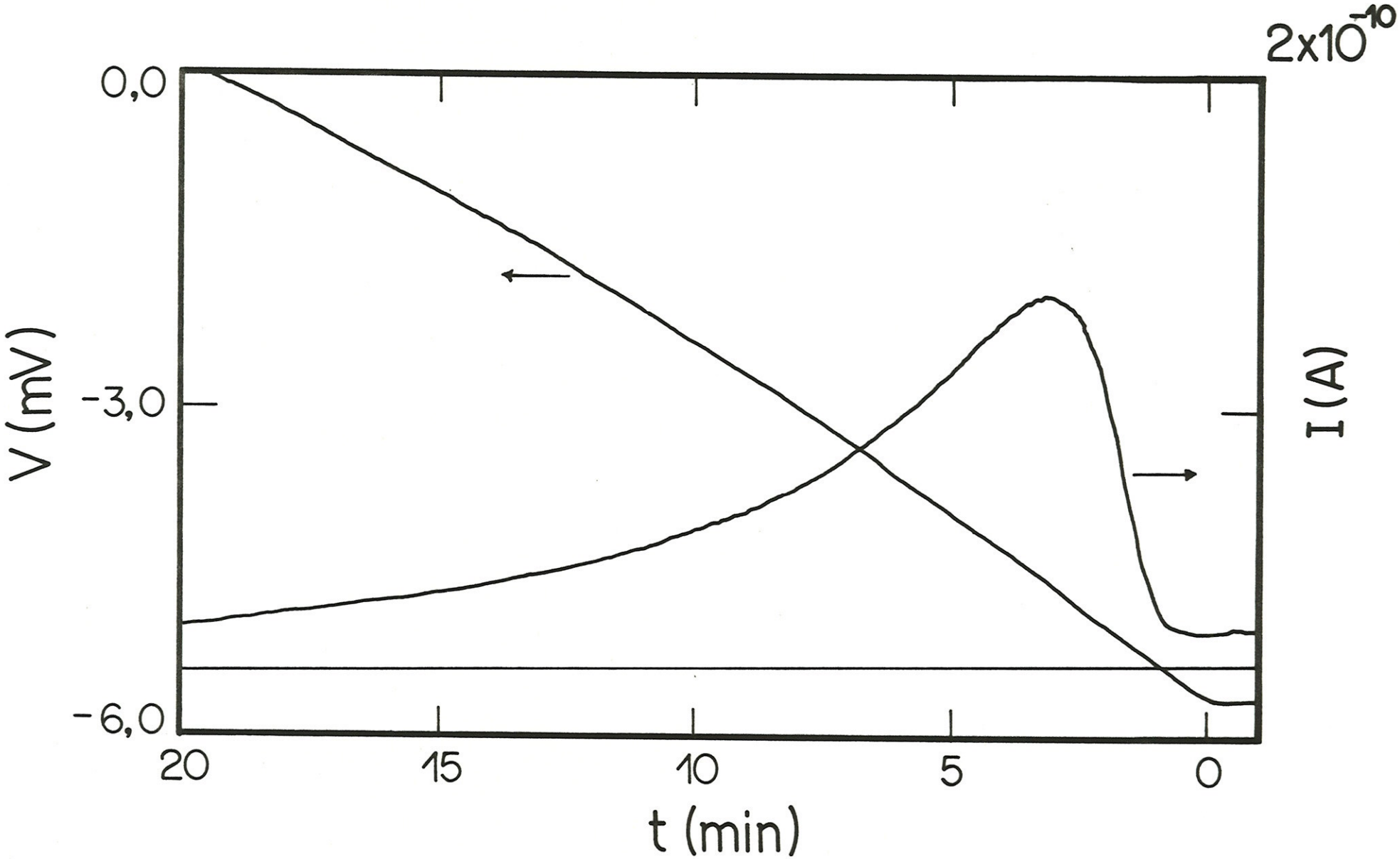


Fig.5.23 - Curvas da intensidade da luminescência e da temperatura, em função do tempo, obtidas com a amostra E_4.

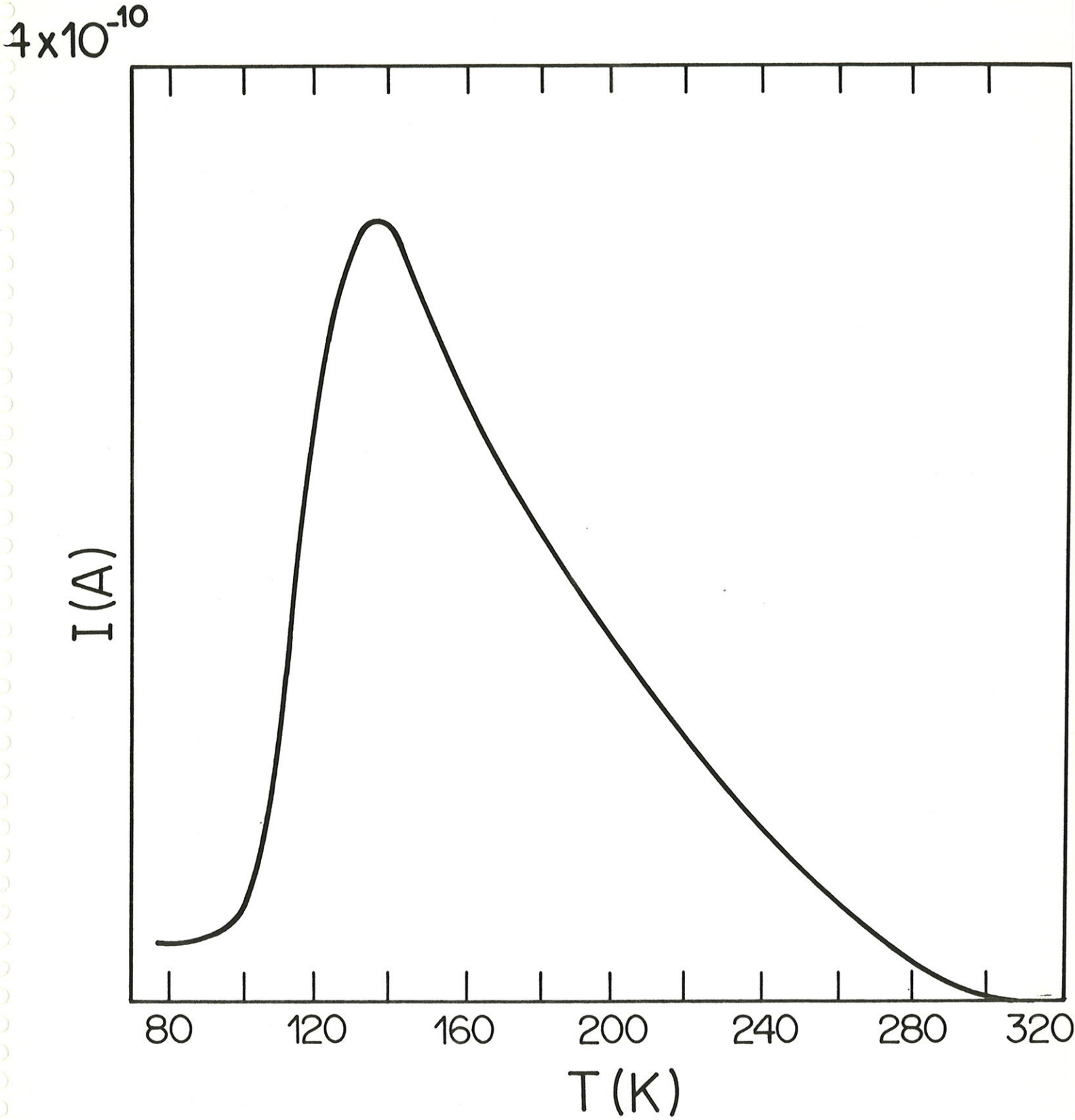


Fig.5.24 - Curva típica de emissão termoluminescente para uma amostra de vidro aluminoborato de bário.

5.3.5 Análise dos Dados de TL

As áreas sob as curvas de emissão foram calculadas e os valores encontrados estão indicados na Tabela 5.3, mostrando uma diminuição no valor da área com o aumento da concentração de FE^{3+}, exceto para a amostra E_4.

Tabela 5.3

Área sob as curvas de emissão de TL

Amostra	Curva de Emissão (Fig.)	Área x 10^{-10} (A.min.)
E_o	5.16	(37,0 ± 0,5)
A_3	5.17	(25,7 ± 0,5)
D_3	5.18	(19,0 ± 0,5)
A_2	5.19	(12,0 ± 0,5)
D_2	5.20	(6,3 ± 0,5)
F_2	5.21	(1,9 ± 0,5)
G_2	5.22	(4,1 ± 0,5)
E_4	5.23	(10,0 ± 0,5)

O desvio assumido para os valores das áreas sob as curvas de TL foi o valor encontrado para o desvio padrão da média de quatro medidas de TL da amostra A_2, em iguais condições, acrescido de 20% conforme é indicada[49] a correção para estatística com este pequeno número de medidas. Tal desvio representa cerca de 1% do valor da área

sob a curva de TL da amostra menos dopada e cerca de 26% daquele correspondente à amostra mais dopada.

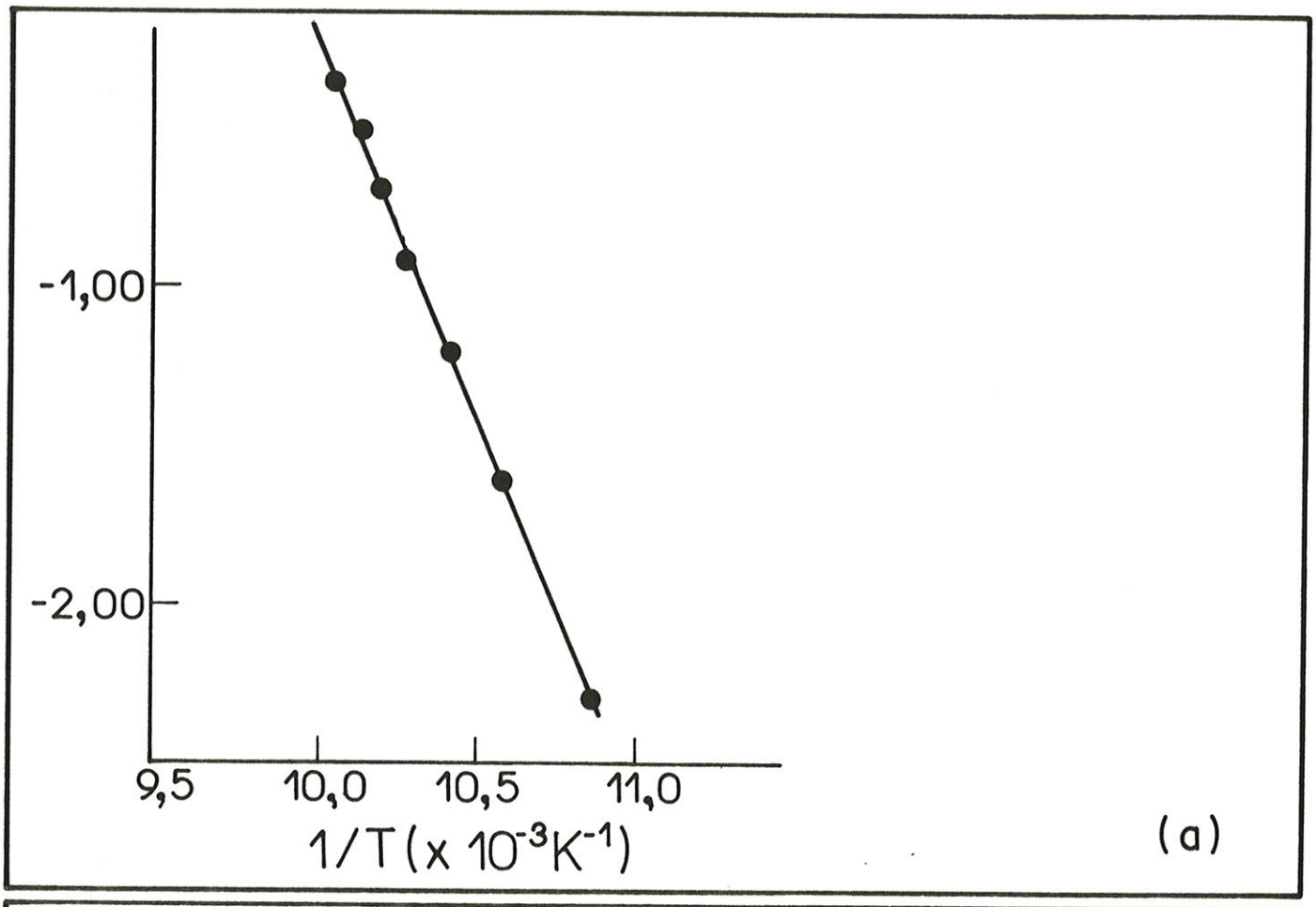
Usando-se o método do crescimento inicial, calculou-se a energia de ativação do BEC das curvas de emissão das amostras E_0 e E_4. Estes valores, mais o valor encontrado por Chaves[37] para a profundidade do BEC e o valor aproximado da energia de ativação calculado pelo método de Urbach, estão comparados na Tabela 5.4. O gráfico da Fig.5.25 mostra as retas obtidas para o cálculo da energia de ativação, pelo método do crescimento inicial.

Tabela 5.4

Energia de Ativação (eV)

Amostra / Cálculo de E	E_0	E_4
Método do Crescimento Inicial	(0,21±0,05)	(0,22±0,05)
Método de Urbach	0,27	0,26
Cálculo por Análise da Cinética de Decaimentos Isotérmicos do BEC	-------	0,33(*)

* Valor encontrado por Chaves[37] usando os dados de Pontuschka[31].



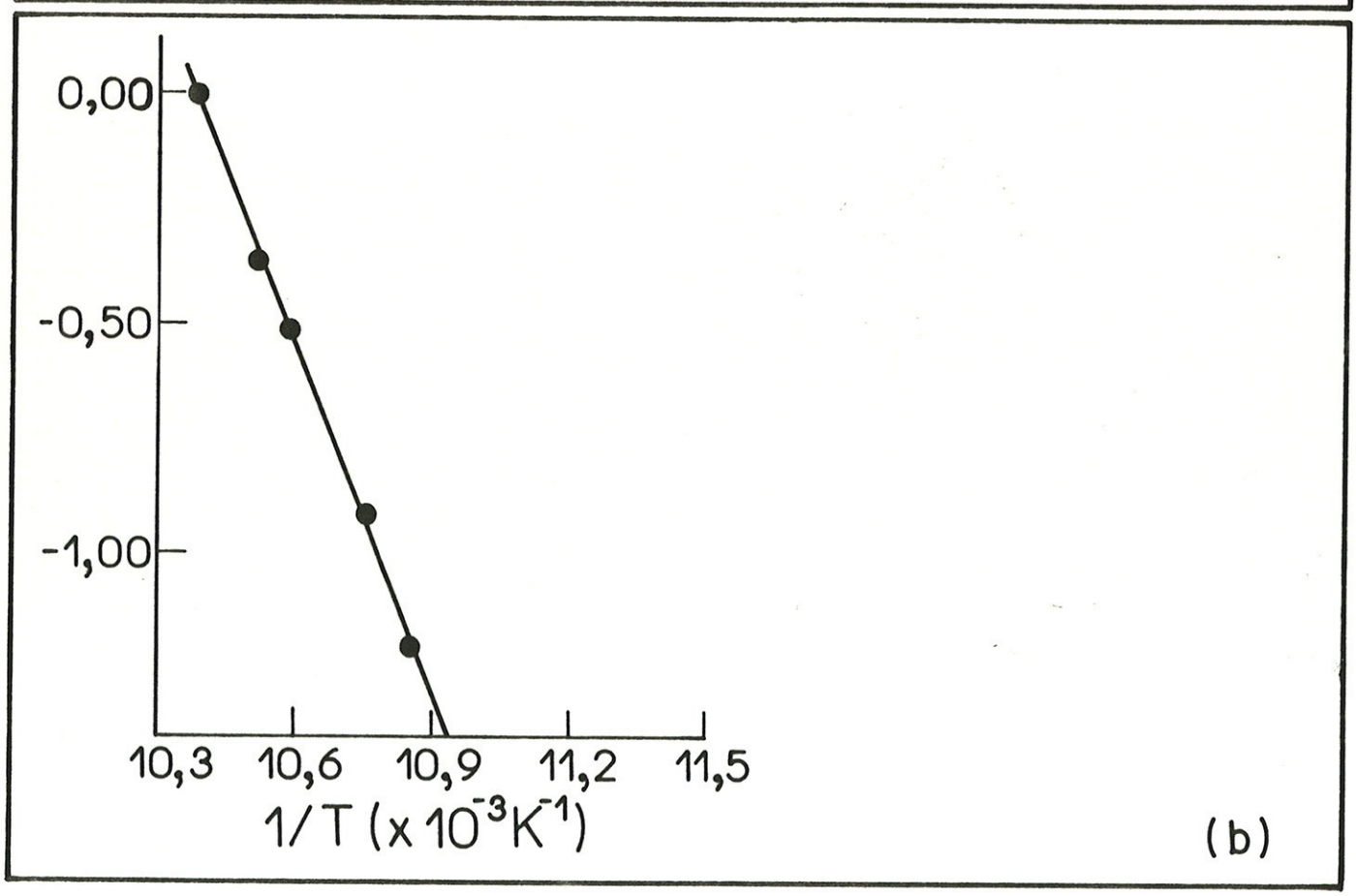


Fig.5.25 - Retas obtidas nos gráficos de lnIx(1/T) para o início das curvas de TL, a partir dos dados da amostra E_0 (a) e dos dados da amostra E_4 (b) irradiadas por 1 h à temperatura de 77 K.

5.4 RESULTADOS

A intensidade da termoluminescência azul do vidro aluminoborato de bário, que ocorre entre 77 e 270 K, depende da concentração de ferro presente, sendo que são mais luminescentes as amostras com menores concentrações de ferro. Portanto, o ferro é um inibidor efetivo para esta luminescência. A amostra E_4 apresentou um espectro menos intenso que aqueles de amostras mais ou igualmente contaminadas. Isto se deve ao fato de ela ter uma composição diferente das outras, o que acarreta mudanças estruturais na matriz vítrea. Amostras com teor igual ou maior que 0,1% de átomo-grama de ferro não apresentam qualquer luminescência que possa ser registrada por uma válvula fotomultiplicadora com as especificações da usada neste trabalho, sob as mesmas condições.

Para amostras com teores de ferro menores que 0,1% a intensidade da luminescência decresce exponencialmente com o aumento da quantidade de ferro presente, conforme pode ser visto na Fig. 5.26. Usando a concentração de 0,1 at% de ferro como o valor mínimo para ocorrer a inibição total da luminescência, foi calculado o volume máximo de ação de cada íon de Fe^{3+} substitucional $V_{Fe}{}^{3+} = 6{,}7\times10^{-20}$ cm^3, que corresponde a um raio de ação de 25 Å.

Usando a equação (48), válida para vidros aluminoboratos de óxidos alcalino-terrosos,

$$N_4 = (x/1-x)[1 + \exp(10{,}85x - 5{,}0)]^{-1},$$

onde x é a fração molar de óxido alcalino-terroso e N_4 é a fração de íons de B tetracoordenados, encontrou-se $N_4 = 0,36$.

Multiplicando-se este número por $V_{Fe}{}^{3+}$, resulta o número de tetraedros localizados dentro do raio de ação do ferro, o que corresponde a $N_4 = 460$ tetraedros.

A amostra G_2 foi contaminada com Fe_2SO_4, com o intuito de se obter uma amostra mais fortemente dopada com Fe^{2+} e com menor dopagem de Fe^{3+}, para que se pudesse distinguir , pelas curvas de TL, qual dos dois íons é o responsável pelo efeito inibidor. No entanto, o espectro de RPE mostrou que a concentração de Fe^{3+} nesta amostra é semelhante à da amostra D_2, com a mesma contaminação nominal. As áreas sob a curva de emissão de TL das amostras D_2 e G_2 apresentaram valores próximos entre si, sendo que a emissão mais fraca foi devida à amostra G_2, com menor concentração de Fe^{3+}. Embora estes resultados sugerem que o íon Fe^{3+} é efetivamente um inibidor da luminescência analisada, eles não levam a excluir a participação também do íon de Fe^{2+} neste processo.

As experiências anteriormente citadas de tratamento em chama redutora e de irradiação com luz de mercúrio, também não resultaram efetivas para modificar a área sob a curva de TL. Este último experimento baseia-se no fato de que a luz visível é eficiente para liberar grande quantidade de elétrons dos BECs. Assim, os íons de Fe^{3+} intersticial que são atraídos para a vizinhança de duplos tetraedros com vacância de oxigênio, para compensação de

cargas, durante a fusão do vidro, têm probabilidade de capturar estes elétrons, tornando-se íons de Fe^{2+}.

Embora tivesse sido observado por Pontuschka um decréscimo de 27% na linha do Fe^{3+} após exposição da amostra ao R-X por 8h, observações da termoluminescência, feitas duas ou três vezes consecutivas após uma hora de irradiação, não acusaram mudança na intensidade. Portanto, a eventual participação do Fe^{2+} no processo inibidor torna irrelevante para a TL a redução de parte dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+}.

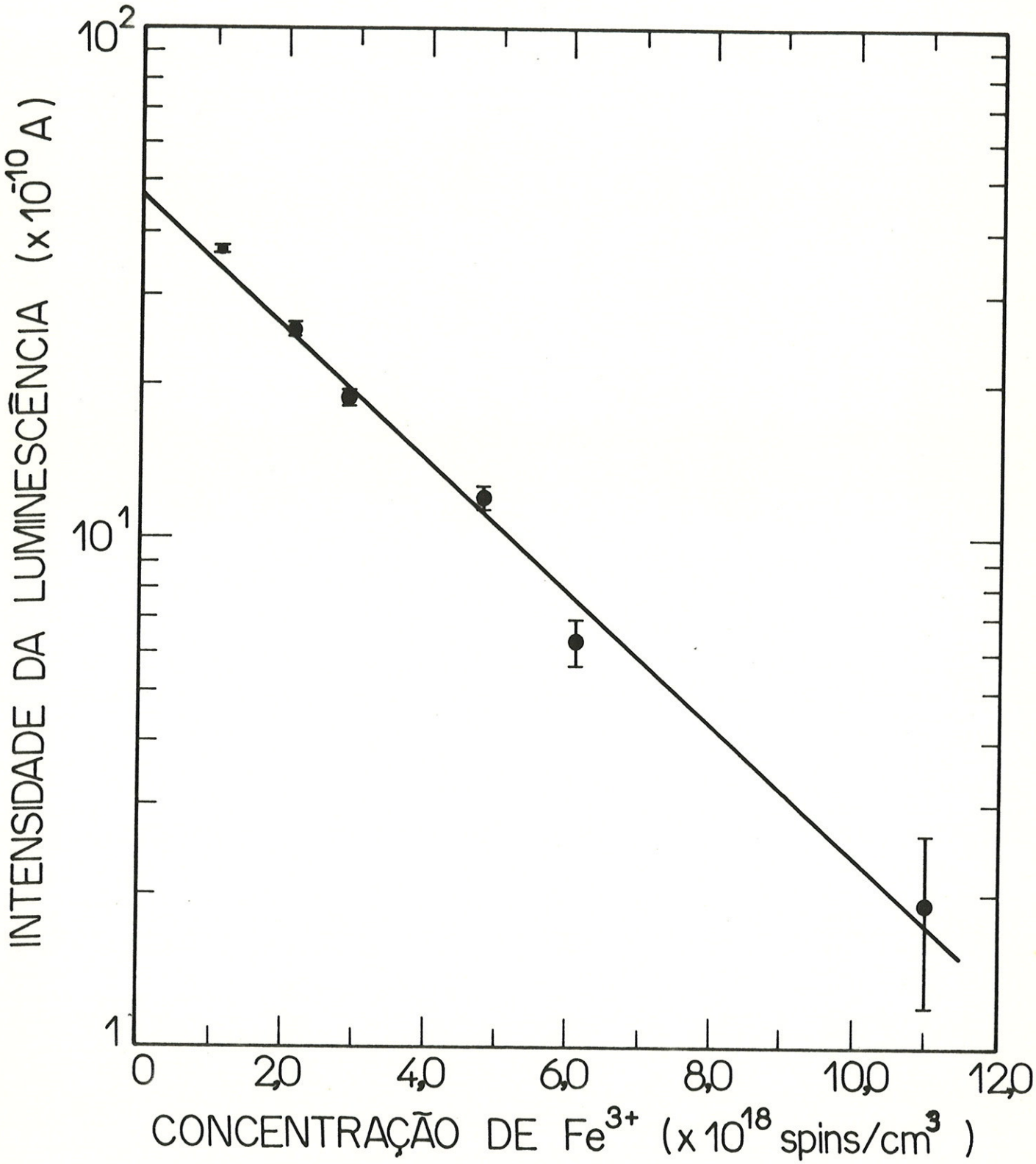


Fig.5.26 - Curva da área sob as curvas de TL X concentração de Fe^{3+}

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

6.1 INTEGRAÇÃO DO Fe^{3+} NA ESTRUTURA DOS VIDROS ALUMINOBORATOS DE BÁRIO

Como já foi mencionado no Cap.4, nos vidros aluminoboratos de bário, preparados em condições normais de fusão em contato com o ar atmosférico, quase a totalidade da impureza de ferro assume o estado de oxidação Fe^{3+}, restando apenas cerca de 5% de Fe^{2+}(43). Por outro lado, análise do espectro de RPE do Fe^{3+} (Fig.5.10), combinada com considerações estruturais(48), mostrou que a maior parte desses íons possui nas suas proximidades dois íons Ba^{2+} compensando a carga de dois oxigênios terminais em um duplo tetraedro (Fig.4.2). Esta situação, que caracteriza uma forte distorção rômbica, que varia de íon para íon por toda a matriz vítrea, fica bem estabelecida quando se assume que o ferro ocupa sítios substitucionais formadores do vidro, no centro de tetraedros FeO_4.

Há, já em menor quantidade, íons Fe^{3+} em sítios com distorção axial (quando se compara com a simetria octaédrica), que podem ser explicados assumindo o Fe^{3+} em

posição substuticional na estrutura, ocupando também as posições centrais de tetraedros FeO_4, possuindo apenas um oxigênio terminal e acarretando a aproximação de apenas um íon Ba^{2+}. Neste caso, não se pode admitir a estrutura de um duplo tetraedro, que exigiria a presença de uma segunda carga. Resta, finalmente, uma quantidade bem pequena de Fe^{3+} em posições intersticiais compensando cargas de oxigênios terminais e estruturas tetraédricas. Neste caso, podemos admitir a presença de estrutura de duplo tetraedro com apenas um oxigênio terminal, compensado com um íon Fe^{+3} intersticial (ou eventualmente, Al^{3+} intersticial).

O acúmulo de ferro em posições intersticiais tenderia a favorecer a formação de aglomerados, o que somente acontece para concentrações obtidas com a adição de cerca de 3 mol% de Fe_2O_3 à mistura durante a preparação do vidro(46). Esta possibilidade está excluída de interferir em nossos resultados, uma vez que a termoluminescência foi totalmente abafada em amostras com concentrações em torno de 0,1 at% de ferro.

Com base nesses resultados, somos levados a assumir que o Fe^{3+} ocupa preferencialmente as posições substitucionais em lugar do boro tetracoordenado na cadeia formadora do vidro, tal como acontece com o íon Al^{3+}. Isto pressupõe uma forte interação dos orbitais externos do Fe^{3+} com os orbitais p dos oxigênios vizinhos, com a formação de orbitais moleculares(52) (Fig. 6.1). Este processo contribue

para uma considerável deslocalização do orbital externo do Fe^{3+}[53].

Segundo Orgel[53], nos complexos tetraédricos, envolvendo metais de transição, os orbitais d de simetria t_2(*) são envolvidos em ligações σ e π e tornam-se mistos não somente com os orbitais do ligante, mas também com os orbitais p do próprio metal. Os orbitais d de simetria e(*) tomam parte somente de ligações π e permanecem quase livres de contaminações com outros orbitais do metal. Estudos de ressonância magnética eletrônica mostraram que o orbital e mantém-se abaixo do orbital t_2.

O diagrama de nível de energia dos íons tetraédricos, apresentado na Fig.6.1, baseado em cálculos do orbital molecular de Ballhausen[52], mostra a formação dos orbitais ligantes e antiligantes, resultante das ligações do metal de transição com o elemento ligante, assim como por exemplo, o ferro e o oxigênio. Os orbitais antiligantes têm energias muito mais altas que a dos orbitais d e formam níveis de energia disponíveis, muito próximos da banda de condução. Eles são, portanto, fortemente deslocalizados[53], abrangendo um raio de ação muitas vezes maior que o raio atômico do metal.

---

* Orbitais d de simetria t_2 são $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ e os orbitais de simetria e são $3d_{z^2}$ e $3d_{x^2-y^2}$.

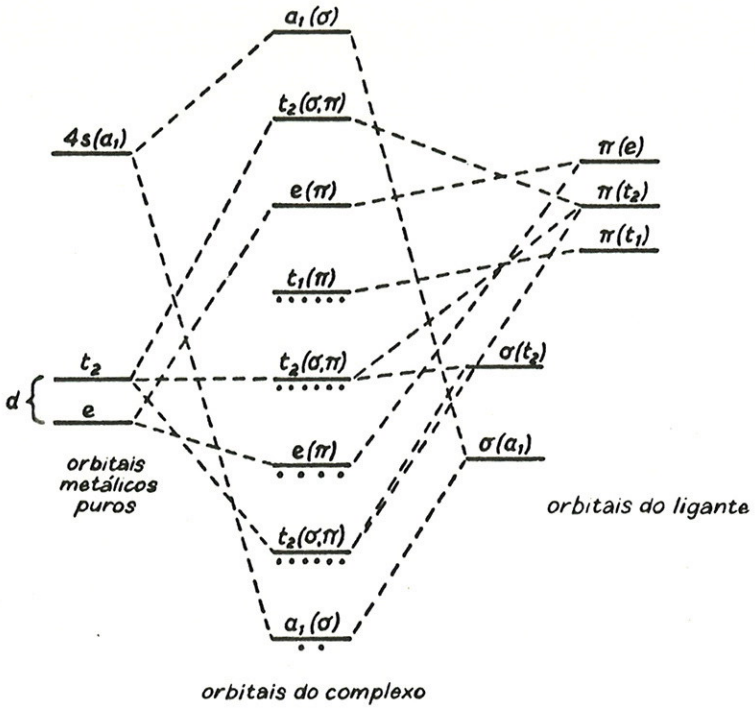


Fig.6.1 - Esquema do orbital molecular de ânions teraédricos oxigenados, segundo Ballhausen.

6.2 PROCESSOS NÃO RADIATIVOS DE RECOMBINAÇÃO ELÉTRON-LACUNA

Bishop e Taylor[54] observaram uma inibição da fotoluminescência causada por impureza de ferro em vidros calcogenetos. Os seus dados demonstraram que a impureza de ferro inibe a luminescência por introdução de centros competitivos de recombinação não radiativa, uma vez que não observaram qualquer outra emissão luminosa, em outros comprimentos de onda, associada à inibição daquela luminescência. Os autores, apoiados por Robbins e Dean[55],

sugeriram que a recombinação não radiativa ocorre por transferência da energia de recombinação de um éxciton para estados excitados da banda d em um íon de ferro. Em seguida, o íon excitado relaxa não radiativamente por emissão de fônons. O aspecto central deste modelo, segundo seus autores, é a predição que um elétron ou lacuna livre terá um acoplamento elétron-fônon insuficiente para haver auto-captura e, portanto, resultar em recombinação radiativa. Por outro lado, o éxciton acopla-se fortemente com a rede, de modo que a recombinação não radiativa por emissão de fônons é predominante. Nos vidros calcogenetos, a maior parte do ferro é incorporada no estado divalente Fe^{2+}, sendo que apenas 1% aparece na forma de íons Fe^{3+}. Embora tenha ficado constatado neste trabalho o efeito inibidor do ferro, os autores levantaram a questão de qual estado de valência é necessário para tal efeito ocorrer, ou se ambos estados são responsáveis.

Como foi mencionado no Cap.2, Sumi[20] explicou a recombinação não-radiativa em níveis profundos introduzidos por defeitos ou impurezas em semicondutores através do efeito da emissão multifônica sobre a rede, na vizinhança do defeito. No seu modelo, uma emissão multifônica é desencadeada em seguida a uma captura de um elétron ou lacuna por um nível profundo, durante a relaxação da rede. Esta vibra violentamente, estimulando a captura coerente de um portador de sinal oposto ao primeiro capturado, o que resulta na recombinação não radiativa de elétron-lacuna com

nova emissão de fônons. O estímulo para a segunda captura ocorre devido à redução da energia de ativação térmica, como uma reação à primeira captura, num processo coerente com a emissão multifônica.

6.3 A EXPLICAÇÃO PARA O COMPORTAMENTO EXPONENCIAL DO DECAIMENTO DA LUMINESCÊNCIA COM O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO

A função exponencial

$$I(N) = (48\times10^{-10})\exp[(-3\times10^{-18}cm^3/spins)N] \qquad (6.3.1)$$

obtida como resultado de nossas medidas de TL em função da concentração N, de impurezas de Fe^{3+} está em concordância com a teoria de Sumi para a recombinação não radiativa com emissão multifônica. Segundo o autor, a eficiência para um centro profundo de capturar um portador majoritário após a captura de um minoritário (ou vice-versa) é dada por

$$Y = 1-1/\exp\mu[(n_2/n_{2T})(2\pi f_2/w)], \qquad (6.3.2)$$

onde o expoente é a probabilidade de haver captura de um portador majoritário, após a captura de um portador

minoritário; μ é o número de vezes que o sistema adquire a configuração energética adequada para a captura; n_2 é o número de portadores majoritários livres; n_{2T} é a densidade efetiva de estados de portadores majoritários; f_2 é a frequência de tentativas para escapar feitas pelo portador majoritário e $w/2\pi$ é a frequência de vibração da rede. Em nosso caso, podemos tomar n_2 como sendo o número de sítios sujeitos à ação do ferro substitucional (pois para cada recombinação não radiativa, há uma lacuna disponível em cada sítio contendo ferro) que é praticamente igual a N e n_{2T}, o número de sítios que podem hospedar uma lacuna; f_2 é a frequência de tentativas feitas pelas lacunas para escapar e $w/2\pi$ a frequência de vibração da rede vítrea. Sendo Y a eficiência de haver uma captura de um buraco, sujeito a ação do ferro aniquilador, após a captura de um elétron liberado pelo BEC, denominaremos de eficiência da luminescência Z, o fator complementar de Y, ou seja

$$Z = 1 - Y \tag{6.3.3}$$

representa a eficiência da recombinação radiativa por captura de lacunas associadas a BOCHs que estão numa região fora da ação do ferro substitucional. De (6.3.2) e (6.3.3) obtém-se

$$Z = \exp(-aN), \tag{6.3.4}$$

onde

$$a = \mu/n_{2T}(2\pi/w)f_2.$$

É claro que

$$Z \alpha I(N).$$

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1706
e.1
INSTITUTO

Portanto

$$I(N) = I_o exp(-aN),$$

onde $I_o = 48x10^{-10}$ A.s é a área sob a curva de TL para uma amostra pura e está associado a fatores instrumentais e ao crescimento do BEC com a dose de irradiação; $a = 3x10^{-18}$ cm^3/spin é um fator característico deste vidro associado à capacidade de incorporação do ferro em sua estrutura.

6.4 PROPOSTA DE MODELO PARA O MECANISMO DO EFEITO INIBIDOR DO FERRO NA LUMINESCÊNCIA AZUL DO VIDRO ALUMINOBORATO DE BÁRIO

De acordo com nossos resultados, o raio de ação de cada átomo de ferro substitucional, hospedado em uma unidade de duplo tetraedro, é cerca de 25 Å. Isto significa que os elétrons liberados termicamente pelos BECs, ao serem capturados nas vizinhanças desta estrutura contendo ferro,

dentro do alcance deste raio de ação, não se recombinarão radiativamente. Ao contrário, serão capturados pelos orbitais moleculares antiligantes do ferro associado com o oxigênio, fortemente deslocalizados na proximidade da banda de condução devido à mistura com estados da banda de condução[56]. Durante a relaxação da rede, o elétron encontra o ponto de intercecção entre os níveis configugacionais do orbital antiligante o com o nível profundo que corresponde ao estado fundamental (V. Fig.6.2). Neste ponto o elétron é capturado pelo nível profundo com violenta emissão de multifônons ("pontapé" de fônons), o que provoca a captura coerente de uma lacuna segundo o processo descrito por Sumi[20]. O que acontece desde então, até a definitiva recombinação entre o elétron e a lacuna, pode se enquadrar perfeitamente no processo proposto por Bishop e Taylor[54], segundo o qual estes portadores constituem um éxciton que interage fortemente com a rede, liberando fônons. Na Fig.6.2 ilustramos como deve ocorrer este processo dentro do raio de ação do íon Fe^{3+}, com a formação do éxciton entre o elétron emitido pelo BEC e a lacuna mais próxima. Como o nível profundo ocupa um volume muito menor, é de se esperar que à medida que a energia dos portadores envolvidos é transformada em fônons, estes se aproximam do íon Fe^{3+}.

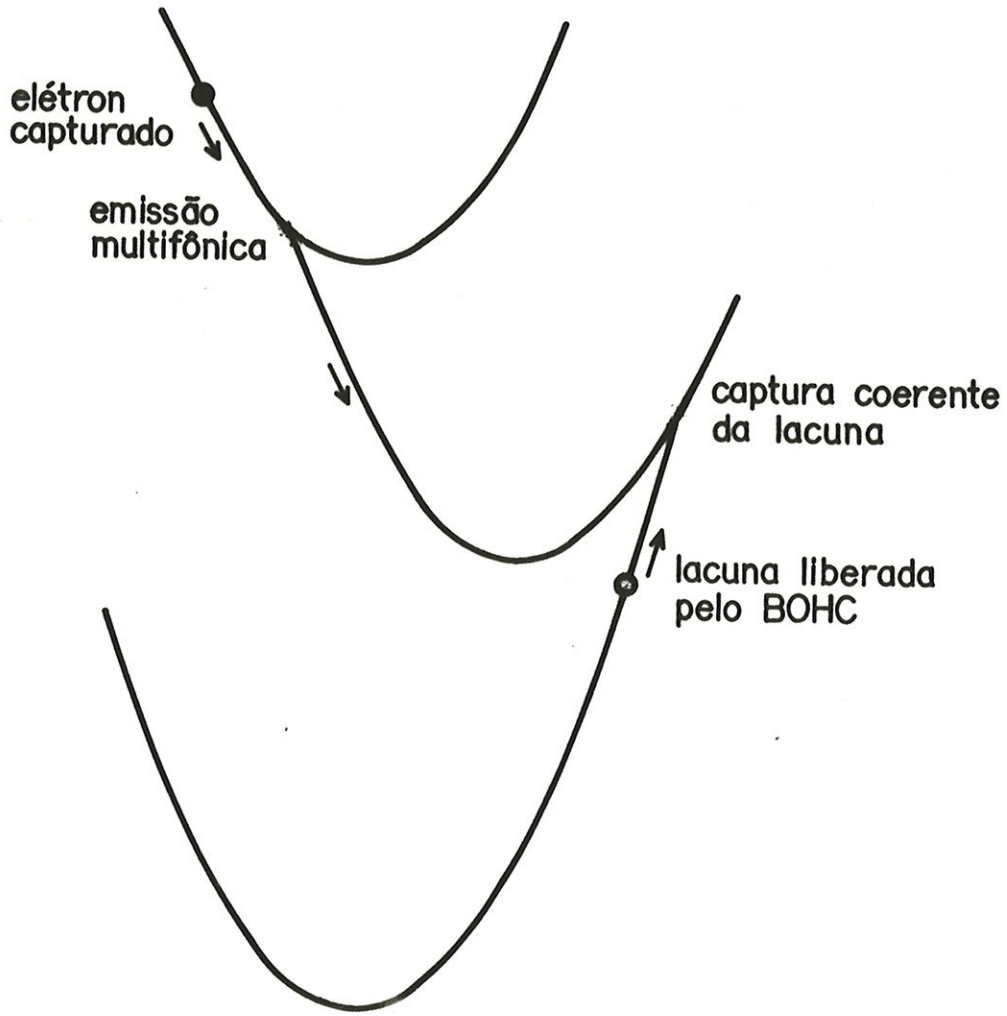


Fig.6.2 - Decaimento não radiativo de um par elétron-lacuna.

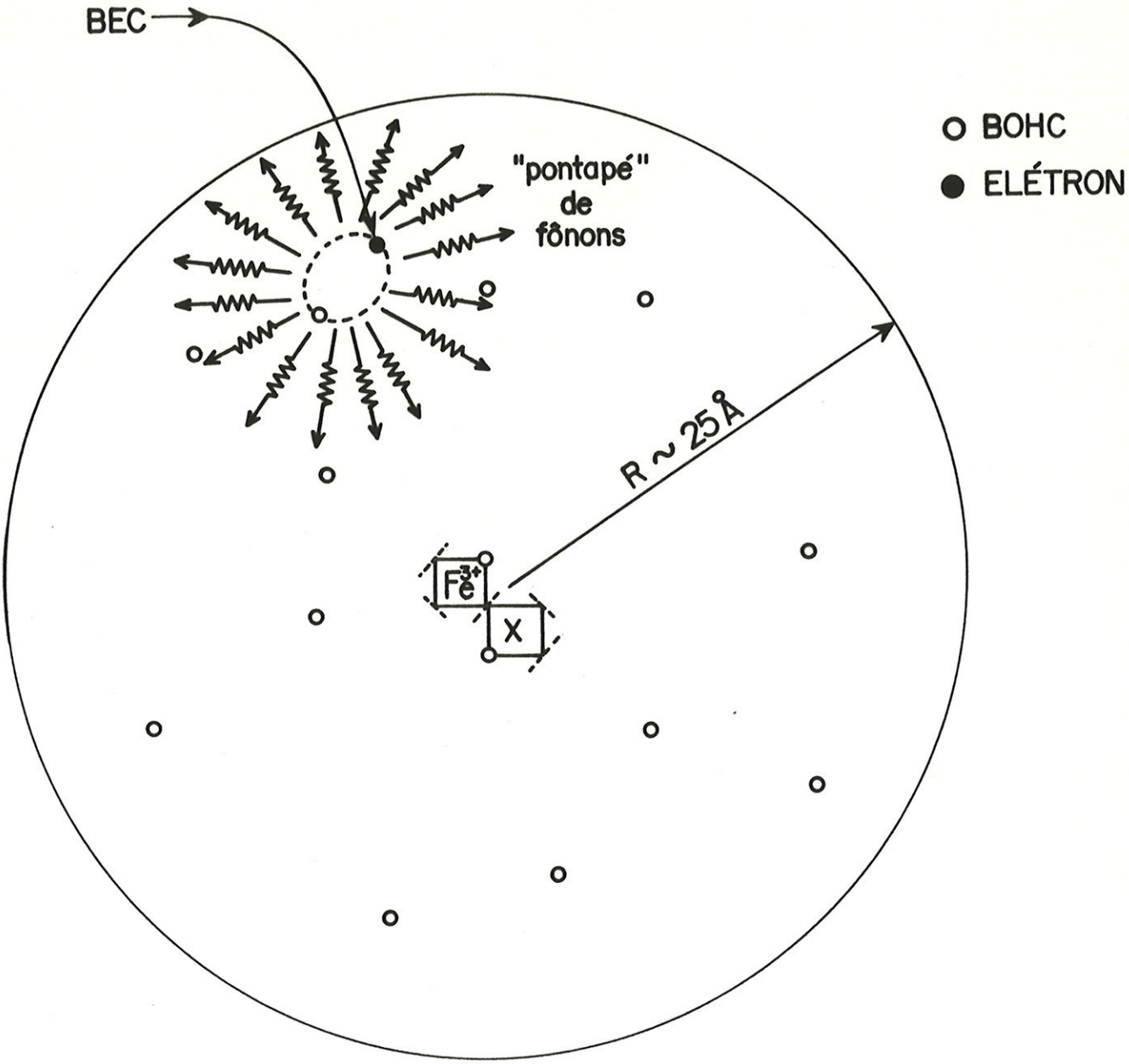


Fig.6.3 - Formação de um éxciton e emissão multifônica em uma captura coerente elétron-lacuna.

Nos vidros calcogenetos ao contrário do que ocorre com os vidros óxidos, o ferro tende a assumir o estado de oxidação Fe^{3+}. Por esta razão, Bishop e Taylor[54] observaram o fenômeno do abafamento da luminescência provocado por íons Fe^{2+} e chegaram a especular sobre a possibilidade de que os íons Fe^{3+} também possuam esta propriedade.

No presente trabalho ocorreu precisamente o oposto, com alguma evidência experimental de que a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} nos vidros boratos não alterou a intensidade da luminescência, pelo que podemos agora afirmar com segurança que tanto o Fe^{3+} como o Fe^{2+} são eficientes abafadores da luminescência.

6.5 CONCLUSÕES

O íon Fe^{3+} é um eficiente inibidor da luminescência azul emitida pela recombinação elétron-lacuna nos vidros aluminoboratos de bário, na faixa de temperaturas entre 77 e 300 K.

A intensidade de TL decai exponencialmente com a concentração de impureza de ferro contida nos vidros, chegando a ser totalmente abafada para concentrações da ordem de 0,1 at% de Fe.

Cada íon Fe^{3+} impede que todas as lacunas dos BOHCs, aprisionadas em sítios distribuídos por um raio de 25 Å da sua vizinhança, recombinem-se radiativamente com elétrons liberados termicamente dos BECs.

As medidas de RPE sugerem que a maior parte dos íons Fe^{3+} estão ocupando sítios substitucionais em lugar do boro tetracoordenado. Estes íons estão localizados no centro de duplos tetraedros com um ou dois Ba^{2+} nas proximidades.

Um modelo foi proposto para explicar o mecanismo do efeito inibidor da referida luminescência azul, segundo o qual a região que circunda o íon Fe^{3+}, num raio de 25 Å delimita o volume no qual se espalha um orbital molecular do Fe^{3+} e oxigênio, fortemente deslocalizado pela mistura com estados da banda de condução.

A recombinação radiativa elétron-lacuna é impedida por um processo competitivo, altamente eficiente, de captura coerente de ambos portadores no nível profundo devido à impureza de ferro, após a captura de um elétron liberado termicamente do BEC pelo orbital antiligante deslocalizado.

Assim como o Fe^{3+}, também o Fe^{2+} é um eficiente inibidor da luminescência em vidros.

REFERÊNCIAS

(1) E. N. Economon, "Eletronic Structure of Disordered Materials", in Amorphous and Liquid Semicondutors, Ed. by J. Tanc, Plenum Press, London and New York (1974), p.104.

(2) N. F. Mott, Adv.Phys. 16, 49 (1967).

(3) R. H. Bube, "Photoconductividade in Solids", John Wiley, New York (1960).

(4) D. Curie, "Luminescence in Crystals", J. Willey (1963).

(5) R. Chen, J. Mat. Science 11, 1521-1541 (1976).

(6) J. J. Randall e M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. (London), A1 84 , 366, 390 (1945).

(7) G. F. J. Galick e A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc. 60, 574 (1948).

(8) A. Halperin e A. A. Braner, Phys. Rev. 117, 408 (1960).

(9) W. W. Furtado, T. Tomé, S. Isotani, R. Antonini, A.R. Black, W. M. Pontuschka e S. R. Rabbani, An. Acad. Bras. Ci., 16, (4) 397 (1989).

(10) F. Urbach, Winer Ber. II a 139, 363 (1930).

(11) M. Schön, Z. Phys. 119, 470 (1942).

(12) H. A. Klasens, Nature, 158, 306 (1946).

(13) A. Suzuki e S. Shionoya, J. Phys. Soc. Japan 31, 1455, 1462 (1971).

(14) H. A. Klasens, W. Ramsden e C. Quantie, J. Opt. Soc. Am. 38, 60 (1947).

(15) F. Urbach, A. Urbach e M. Schwartz, J. Opt. Soc. Am. 37, 122 (1947).

(16) N. R. Nail, F. Urbach e D. Pearlman, J. Opt. Soc. Am. 39, 690 (1949).

(17) R. H. Bube, S. Larach e R. E. Shader, Phys. Rev. 92, 1135 (1953).

(18) C. A. Duboc, Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 4, 107 (1955).

(19) H. A. Klasens, J. Phys. Chem. Solids 7, 175 (1958).

(20) H. Sumi, J. Lum. 40 & 41, 76 (1988).

(21) A. Sibille, Phys. Rev. B, 35, 3929 (1987).

(22) P. Jaszczyn-Kopec e B. Lambert, J.Lum., 10, 243 (1945).

(23) M. Tabei, S. Shionoya e H. Ohmatsu, Jap. J. App. Phys. 14, 2 , 240 (1975).

(24) M. Goldlewski, Sol-State Commun, 10, 47 , 811 (1983).

(25) G. A. Slack e B. M. Meara, Phys. Rev. 163, 335 (1967).

(26) F. S. Ham e G. A. Slack, Phys. Rev. B, 4, 777 (1971).

(27) H. Nelkowski, O. Pfutzenrenter e W. Schrittenlacher, J. Lum. 17, 419 (1978).

(28) H. Nelkowski, O. Pfutzenrenter e W Schrittenlacher, J. Lum. 20, 403 (1979).

(29) E. L. Griscom, P. C. Taylor, D. A. Ware e P. J. Bray, J. Chem. Phys., 48 11 , 5158-73 (1968).

(30) E. J. Friebele e D. L. Griscom, "Radiation Effects in Glass"; pg 257-351 em "Treatise on Materials Science and Tecnology, vol. 17, Glass II, M. Tomozawa e R. H. Doremus. Academic Press, New York (1979).

(31) W. M. Pontuschka - Tese de Doutoramento apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1979).

(32) W. M. Pontuschka, S. Isotani e A. Piccini, J. Am.Ceram. Soc., 70, 1, 59-64 (1987).

(33) D. L. Griscom, J. Chem. Phys., 55, 3 , 1113-22 (1971).

(34) T. Castner Jr, G. S. Newell, W.C. Holton e C. P. Slichter, J. Chem. Phys, 32 3 , 668-73 (1960).

(35) P. A. Fleury e B. Golding, "Coherence and Energy Transfer in Glasses", pg. 45-63 em E. A. Davis, "Transport, Relaxation and Abssorption in Amorphous Semicondutors", vol.9, Plenum Press, New York and London (1984).

(36) N. G. Leite - Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1988).

(37) J. C. Chaves - Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1987).

(38) R. Antonini - Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1987).

(39) R. Antonini, S. Isotani, W.W. Furtado, W.M. Pontuschka e S.R. Rabbani - Publicações internas do IFUSP, P-777, março (1989).

(40) W. M. Pontuschka, S. Isotani, W. W. Furtado, A. Piccini e S. R. Rabbani - Publicações internas do IFUSP, P-780, abril (1989).

(41) C. G. Rouse e J. Williamson, Six Simposion on Special Ceramics Proceedings of Stoke-on-Trent, 91-125 (1974).

(42) M. Nofz, R. Stosser e F. G. Wihsmann, Phys. Chem. Glasses 31 (2) 57-63 (1990).

(43) T. K. Bansal e R. G. Mendiratta, J.Non-Crystalline Solids 86, 13-21 (1986).

(44) R. C. Nicklin, H. A. Farach e C. P. Poole, Jr., J.Chem.Phys. 65 (8) 2998-3005 (1976).

(45) D. L. Griscom, "Borate Glass Structure" Ed. por L. D. Pye, V. D. Frechette e N. J. Kreidl - Plenum Publishing Co., pg 115-128 (1978).

(46) D. W. Moon, J. M. Aitken, R. K. Mac Crone e G. S. Cieloszyk, Phys. Chem. Glasses, 16, 91 (1975).

(47) R. Aasa, J. Chem. Pys.52 (8), 3919 (1970).

(48) P. Beekenkamp, Philips Researt Reports Suppl. (4) (1966)

(49) B. O. Mysen, D. Virgo, E. R. Neumann e F.A. Seifert 70, 317 (1985).

(50) D. Loveridge e S. Parke, Phys. Chem. Glasses 12 (1) 19-27 (1971).

(51) O. M. Helene e V. R. Vanin, "Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental", pg. 91, Ed. Edgard Blücher ltda (1949).

(52) C. J. Ballhausen, "Introdution to Ligand Field Theory", Ed. Mc Graw-Hill(1962).

(53) L.E. Orgel, "Introdução à Química dos Metais de Transição",Ed. Edgard Blücher Ltda. (1966), Ed. Universidade de São Paulo (1970).

(54) S. G. Bishop e P. C. Taylor, Phil. Mag. B 40 (6), 483 (1979).

(55) D. J. Robbins e P. J. Dean, Adv. Phys. 27, 499 (978).

(56) N. F. Mott e E. A. Davis, "Eletronic Processes in Non Crystaline Materials". Oxford: Claredon Press (1979), pgs.24 e 25.