**Universidade de São Paulo
Instituto de Física**

**Correntes de Despolarização Termicamente
Estimuladas, Ressonância Paramagnética
Eletrônica e Absorção Óptica aplicadas no
estudo de defeitos dipolares em MgAl_2O_4 .**

Roberto Paiva Magalhães Carvalhaes

Orientadora: Prof.^a Dra. Ana Regina Blak.

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de mestre em ciências.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Ana Regina Blak (IFUSP)

Prof.^a Dra. Lucy Vitoria Credidio Assali (IFUSP)

Prof.^a Dra. Rosa Maria Fernandes Scalvi (UNESP)

**São Paulo – SP
2008**

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

Carvalhaes, Roberto Paiva Magalhães

Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas, Ressonância Paramagnética Eletrônica e Absorção Óptica aplicadas no estudo de defeitos dipolares em MgAl_2O_4 – São Paulo - 2008

Dissertação – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear

Orientador: Profa Dra Ana Regina Blak
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Propriedades dos Sólidos; 2. Espinélio; 3. Correntes de despolarização termicamente estimuladas; 4. Ressonância paramagnética eletrônica; 5. Espectroscopia óptica.

USP/IF/SBI-062/2008

Agradecimentos

À Professora Doutora Ana Regina Blak, pelo apoio dado em todas as etapas deste trabalho contribuindo para minha formação científica e pessoal.

À professora Doutora Elisabeth M. Yoshimura, que nesses anos de convivência muito contribuiu para minha formação pessoal e profissional e pela grande ajuda nos momentos mais difíceis.

À professora Doutora Emico Okuno, que nesses anos de convivência muito contribuiu para minha formação pessoal e profissional.

A todos os colegas que fizeram ou ainda fazem parte do corpo discente do Laboratório de Dosimetria que além de todo apoio acadêmico tornam tornaram o ambiente muito mais agradável e festivo.

Ao conjunto de técnicos do Laboratório de Dosimetria pela agradável convivência e por sempre se mostrar disposto a qualquer ajuda que se fizesse necessária.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de mestrado.

À Ludmila Brochini Rodrigues, minha companheira que durante todos esses anos me deu apoio, incentivo e motivação para a realização desse trabalho.

Resumo

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Absorção Óptica (AO) e Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) no estudo de defeitos de origem dipolar no óxido de alumínio e magnésio MgAl_2O_4 .

O espectro de CDTE das amostras denominadas **R** apresentaram 3 picos, dois deles centrados em 160 K e 130 K, atribuídos a defeitos dipolares e um em 320 K que não apresenta características dipolares. Irradiação gama cria um pico muito intenso centrado na posição de 245 K. Essa banda mostrou-se instável à temperatura ambiente tendo o seu máximo deslocado para 290 K quando armazenada por 20 dias a esta temperatura. Tratamentos térmicos acima de 460 K destroem esta banda. Modelos teóricos de primeira ordem foram ineficazes para descrever o comportamento de todo o espectro de CDTE. Esse resultado, associado à alteração observada na posição e na simetria da banda de CDTE indicaram que a banda de CDTE em 245 K é formada pela soma de mais de uma banda.

Irradiação gama criou uma banda larga de AO na região de 3 eV associada a centros do tipo V e bandas na região de 5 eV associadas a centros do tipo F. A banda centrada na região de 3 eV é instável a temperatura ambiente tendo o seu máximo reduzido quando armazenada por 12

dias a essa temperatura. Tratamentos térmicos a 570 K por cinco minutos destruíram completamente as bandas na região de 3 eV.

As amostras estudadas não apresentavam bandas de RPE como recebidas, sendo que a irradiação gama criou duas bandas centradas em $g = 2,011$ nas amostras, uma delas larga e sem estrutura associada ao centro V_o^{2-} presente somente na estrutura inversa, e a outra com uma estrutura fina representada por 16 linhas estreitas, associada ao centro V_t^- . A amostra **R** apresentou uma predominância da banda sem estrutura enquanto que a amostra **I** apresentou apenas a banda com estrutura. Essas bandas são instáveis à temperatura ambiente e são completamente destruídas para tratamentos térmicos de 570 K.

Através da análise da correlação dos resultados obtidos pelas técnicas de AO e RPE foi possível concluir que os sinais observados podem ser atribuídos ao mesmo defeito ou ao mesmo conjunto de defeitos. O estudo da relação entre os espectros de CDTE e as bandas de RPE e de AO possibilitou concluir que apenas nas amostras que apresentam o centro V_o^{2-} foram observados picos nos espectros de CDTE.

A banda de CDTE foi atribuída à agregação de defeitos sendo que apenas alguns deles são observados através das técnicas de AO e de RPE. Estes defeitos respondem de forma distinta a tratamentos térmicos, ou seja, a banda de CDTE resulta de um aglomerado de defeitos que sofrem desagregação para temperaturas baixas.

Abstract

This work presents the study of dipole defects in aluminum and magnesium oxide MgAl_2O_4 using electronic paramagnetic resonance (EPR), optical absorption (OA) and thermally stimulated depolarization currents techniques (TSDC).

The **R** samples TSDC spectrum presented 3 peaks, two of them centered at 160 K and 130 K related to dipolar defects and another peak at 320 K with no dipolar characteristics. Gamma irradiation creates an intense peak at 245 K that is unstable at room temperature and has its maximum dislocated to 290 K when held at this temperature 20 days long. This band is destroyed for thermal treatments above 460 K. First order theoretical models were unable to describe the whole TSDC spectrum behaviour. This result, associated to the TSDC band symmetry and to the modification in the peak position, indicates that the TSDC band at 245 K is formed by the sum of more than one band.

Gamma irradiation created a wide OA band at 3 eV associated to V type centers and other bands in the 5 eV region associated to F type centers. The band centered in the 3 eV region is unstable at room temperature, having its maximum reduced when held at this temperature for 12 days long. The 3 eV band is completely destroyed after thermal treatments at 570 K for 5 minutes.

The studied as received samples did not present EPR bands. Gamma irradiation created two bands centered at $g=2,011$ in the samples: a wide one with no structure associated to the V_o^- center only present in the inverse structure and another band with fine structure represented by 16 lines associated to the V_t^- center. Bands with no structure were predominant in the **R** sample, while the **I** sample only presented structured bands. These bands are unstable at room temperature and completely destroyed for thermal treatments at 570 K.

Data correlation analysis of OA and EPR results showed that the observed signals can be attributed to the same defect or to the same set of defects. From the relation between the TSDC spectra and the EPR and OA bands is possible to conclude that only the samples having the V_o^{2-} center presented TSCD peaks.

The TSDC band has been attributed to defect clustering and only few of them are observed though OA and EPR techniques. These defects respond in different ways to distinct thermal treatments, i.e., the TSDC peak result from a cluster of defects that disaggregates at low temperatures.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. O ESPINÉLIO	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. ABSORÇÃO ÓPTICA	26
3.1.1. Fundamentos Teóricos.....	26
3.1.2. Procedimento experimental.....	28
3.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	30
3.2.1. Fundamentos Teóricos.....	30
3.2.2. Procedimento Experimental	33
3.3. CORRENTE DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA	34
3.3.1. Fundamentos Teóricos.....	34
3.3.2. Procedimento Experimental.	42
3.4. O PROGRAMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	45
3.5. MÉTODOS DE AJUSTE DOS MODELOS TEÓRICOS AOS DE DADOS EXPERIMENTAIS DE CDTE.	47
3.5.1. Método de ajuste dos dados experimentais a modelos teóricos de primeira ordem (PRAKASH, Método da Subida Inicial).....	48
3.5.2. Método dos Mínimos Quadrados não Linear	51
4. RESULTADOS	55
4.1. ABSORÇÃO ÓPTICA	55
4.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	60
4.3. CORRENTES DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADAS	66
4.4. AJUSTES DO MODELO TEÓRICO AOS DADOS DE CDTE.	74
4.5. CORRELAÇÕES ENTRE OS RESULTADOS	78
CONCLUSÃO	84
APÊNDICE A. O PROGRAMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS DE CDTE.	92
APÊNDICE B. AJUSTE PELO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS NÃO LINEAR DOS PARÂMETROS – VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE AJUSTE UTILIZADO E ESTUDO DA CONVERGÊNCIA DOS PARÂMETROS NO AJUSTE DE CDTE E OBTENÇÃO DAS INCERTEZAS.....	97
REFERÊNCIAS.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de $\frac{1}{4}$ da estrutura cristalina do espinélio $MgAl_2O_4$	18
Figura 2 Representação esquemática do centro V_o^{2-} e do centro V_t^-	22
Figura 3 Espectrofotômetro Cary 500 (Yauri, 2005)	29
Figura 4 Representação do desdobramento de um nível de energia em função do campo magnético aplicado.	31
Figura 5 Modelo de poço duplo de potencial para cargas que podem ocupar duas posições x_a e x_b separadas por uma energia E_a . O símbolo (----) representa a ausência de campo e o símbolo (—) um campo elétrico externo aplicado. (Vila Vasquez, 1994)	37
Figura 6 Variação dos parâmetros $\beta(A)$, τ (B) e $E_a(C)$, nos espectros de CDTE.	41
Figura 7 Desenhos esquemáticos do (acima) sistema de medidas e (abaixo) interior da câmara porta amostra.....	43
Figura 8 Desenho esquemático dos gráficos do campo de polarização $\mathcal{E}$, da temperatura T e da densidade de corrente i em função do tempo t durante uma medida de CDTE.....	45
Figura 9 Espectro de AO das amostras R e I antes e após uma irradiação de 10 KGy.	56
Figura 10 Espectros de AO para diversas doses de radiação gama.	57
Figura 11 Diferença entre os espectros obtidos após a irradiação gama e o espectro anterior à irradiação na amostra R.....	57
Figura 12 Valor do máximo de absorção das bandas centradas em 3,4 eV e 4,8 eV em função da dose de radiação gama recebida pela amostra R.....	58
Figura 13 Variação do espectro de AO com o tempo decorrido após uma irradiação gama de 10 kGy, (a) amostra I e (b) amostra R.	59
Figura 14 Espectros de AO da amostra R submetida a diversos tratamentos térmicos	60
Figura 15 Espectros de RPE das amostras R e I após irradiação gama.	61
Figura 16 Espectros de RPE para diversas doses de irradiação gama da amostra R.	62

Figura 17 Valor da segunda integral do espectro de RPE em função da dose de irradiação gama recebida pela amostra R.....	62
Figura 18 Espectros de RPE em função do tempo	63
Figura 19 Espectros de RPE em função dos tratamentos térmicos efetuados.	64
Figura 20 Valor da diferença pico a pico dos espectros da figura 19.	65
Figura 21 Espectro de CDTE da amostra R como foi recebida.	66
Figura 22 Espectros de CDTE da amostra R como recebida, após irradiação gama com 10 KGy e decorridos 26 dias após a irradiação.	67
Figura 23 Variação da posição de máximo da banda de CDTE em função do tempo de armazenamento da amostra.	68
Figura 24 Relação entre a altura máxima da banda de CDTE e o valor da tensão de polarização utilizada na medida.....	69
Figura 25 Espectros de CDTE para T_p entre 220 e 240.	70
Figura 26 Espectros de CDTE para T_p entre 240 e 297K.	70
Figura 27 Variação da altura e da posição do pico de CDTE em 290 K com os tratamentos térmicos.	71
Figura 28 Ajuste da banda em alta temperatura dos espectros de CDTE da amostra R pelo método da subida inicial.....	72
Figura 29 Espectro de CDTE da amostra R para diversas doses de radiação gama. .	73
Figura 30 Variação da posição do pico com o valor da dose de radiação recebida. ...	74
Figura 31 Ajuste da banda de CDTE centrada em 240 K pelo método dos mínimos quadrados não linear.	76
Figura 32 Ajuste da banda de CDTE em 240 K para dois picos de CDTE.	77
Figura 33 Ajustes da banda centrada em 290 K pelos modelos teóricos	78
Figura 34 Correlação entre o crescimento da altura da banda de AO (centrada em 3,1 eV) e da área do pico de RPE ($g=2,011$) com a irradiação gama	79
Figura 35 Correlação entre os valores de máximo da banda de AO em 3,4 eV e a banda de RPE centrada em 2,011g para os diversos tratamentos térmicos	80
Figura 36 Relação entre a variação da posição do pico de CDTE e a intensidade relativa da banda de RPE com a dose da irradiação gama.....	81

Figura 37 Relação entre a variação da posição do pico de CDTE e a intensidade relativa da banda de AO com a dose da irradiação gama.....	81
Figura 38 Código fonte do programa de aquisição de dados	94
Figura 39 Tela do programa de aquisição de dados	95
Figura 40 Ajuste do espectro de CDTE simulado e resíduo	98
Figura 41 Histograma (a) e dispersão (b) dos resíduos.	99
Figura 42. Dependência do valor do Q com E_a (a) e detalhe da região de mínimo (b).	100
Figura 43 Dependência do valor de Q com o tempo de relaxação (a) e detalhe da região de mínimo (b).....	100

1. Introdução

O estudo dos efeitos da radiação em materiais tem grande aplicação tanto na área da física aplicada em materiais para serem utilizados em ambientes com altas doses (componentes de reatores, janelas de equipamentos que utilizam radiação, etc...) quanto no desenvolvimento de materiais utilizados como dosímetros e nas mudanças de propriedades ópticas e eletrônicas em componentes irradiados. Na pesquisa básica contribui para o estudo da formação, agregação e destruição de defeitos.

Dentre os materiais estudados o óxido de alumínio e de magnésio (espinélio MgAl_2O_4), um cristal iônico formado a partir dos óxidos de alumínio (Al_2O_3) e de magnésio (MgO), tem grande destaque devido a muitas aplicações tecnológicas observadas em função da sua alta resistência à radiação ionizante e a nêutrons, seu alto ponto de fusão e sua grande faixa de transparência. Uma grande concentração de defeitos pontuais é observada neste material, fato associado a desvios na estequiometria do cristal e à presença de inversão de sítios. O capítulo 2 desta dissertação traz um levantamento bibliográfico das principais características e dos resultados recentes obtidos em pesquisas realizadas neste tipo de material.

O presente trabalho tem como principal objetivo estudar os defeitos de origem dipolar presentes nos cristais de óxido de alumínio e de magnésio (MgAl_2O_4), bem como o efeito da radiação gama e da temperatura na formação, agregação e destruição desses defeitos. Defeitos que possuem momento dipolar intrínseco são denominados defeitos dipolares. Defeitos pontuais podem alterar a configuração local de carga e com isso, vacâncias podem ser criadas, íons podem assumir posições intersticiais ou portadores de carga podem ser armadilhados por defeitos pré-existentes na rede cristalina como forma de compensação local de carga, gerando assim defeitos dipolares.

A técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) será utilizada no estudo desse tipo de defeito. Essa técnica é bastante sensível, sendo capaz de identificar baixas concentrações de defeitos, da ordem de 0,1 ppm, e correntes relativas a portadores de carga em concentrações de até $10^8/\text{cm}^3$. Através desse método é possível identificar a natureza dos portadores de carga e distinguir entre processos de relaxação que envolvam tempos de relaxação muito próximos.

Muitas vezes um mesmo defeito pode se manifestar de diversas formas, ou seja, o mesmo defeito pode ter um momento dipolar e ser observado pela técnica de CDTE, ter momento de dipolo magnético e ser observado através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e produzir centros de cor e ser observado pela técnica de Absorção Óptica (AO). Por isso, o estudo dos defeitos nesse material não se limitará à técnica de

CDTE, mas também será efetuada a correlação entre os resultados de CDTE, AO e RPE.

A técnica de espectroscopia de AO foi escolhida por permitir o estudo de defeitos através da absorção de luz de determinados comprimentos de onda pela matéria, possibilitando o estudo de centros de cor induzidos pela radiação gama e a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica foi escolhida por permitir o estudo de defeitos paramagnéticos e ser bastante eficaz no estudo do armadilhamento de portadores de carga induzidos por radiação.

Durante o desenvolvimento do trabalho o sistema de medidas foi modernizado, através da implementação de um programa de aquisição de dados para as medidas de CDTE, compatível com computadores mais modernos e de fácil atualização. O código fonte do programa e suas principais características são apresentados no apêndice B.

O capítulo 3 desta dissertação apresenta os fundamentos teóricos das técnicas utilizadas e os procedimentos experimentais, as informações sobre a amostra e sobre a metodologia dos tratamentos térmicos e das irradiações efetuadas bem como os métodos de análise dos dados de CDTE aplicados no decorrer do trabalho.

O modelo teórico de CDTE de primeira ordem resulta em uma expressão não linear nos parâmetros com ao menos três parâmetros por banda observada no espectro, por isso o ajuste dos modelos aos dados

experimentais apresenta dificuldades e limitações que são detalhadas no apêndice A.

Os resultados obtidos através das três técnicas, a dependência dos espectros com a dose de radiação gama e com os tratamentos térmicos e os ajustes das curvas de CDTE a modelos teóricos bem como a discussão dos principais aspectos desses resultados serão apresentados no capítulo 4. Esse capítulo traz uma seção reservada ao estudo da correlação entre os resultados.

Em seguida são apresentadas as conclusões, onde se buscou propor uma explicação para o comportamento observado nos espectros de CDTE através da sua correlação com as medidas de AO e RPE e com os principais resultados encontrados na literatura.

No decorrer do trabalho, que se iniciou com a iniciação científica no óxido de alumínio e magnésio em 2002 até a presente data alguns, resultados preliminares envolvendo o espinélio MgAl_2O_4 , assim como caracterização de outros materiais, já encontram-se publicados nos seguintes artigos:

- Carvalhaes, R. P. M. e A. R. Blak. "Optical absorption, paramagnetic resonance and depolarisation currents in MgAl_2O_4 spinel." *Physica status solidi (c)*, 2007, : 1238-1241.
- Carvalhaes, R. P. M., M. S. da Rocha, S. S. De Souza e A. R. Blak. "Characterization of dipole defects in MgAl_2O_4 spinel." *Physica status solidi (c)*, 2005: 413-417.

- Carvalhaes, R. P. M., M. S. da Rocha, S. S. De Souza e A. R. Blak. "Depolarization currents in Al_2O_3 and MgAl_2O_4 oxides." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004: 158-163.
- Rocha, M. S. F. da, A. R. Blak, W. M. Pontuschka, R. P. M. Carvalhaes, e P. V. A. Bergo. "Depolarization currents and low-frequency measurements in X-ray irradiated barium aluminoborate glasses." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004: 183-188.
- Arantes, L.O., R.B. Ferreira, R.P.M. Carvalhaes, e A.R. Blak. "X-ray and gamma irradiation effects on dipole defects in CaF_2 : La, Yb, Al." *Radiation Measurements*, 2008: 227-230.

2. O Espinélio

O espinélio MgAl_2O_4 pertence a uma grande família de componentes químicos naturais e sintéticos que têm uma grande aplicação tecnológica, sua alta temperatura de fusão, grande resistência mecânica, transparência a luz visível e seu grande “gap” de absorção óptica (~ 7 eV) (Nandi, et al., 2000) são algumas das características responsáveis pela sua importância tecnológica.

O estudo da modificação da estrutura, criação e agregação de defeitos quando o material é submetido a altas doses de radiação ionizante e quando submetido a tratamentos térmicos, torna-se interessante pois, este cristal é utilizado como isolante elétrico em reatores de fusão nuclear.

Sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada, com parâmetro de rede $8,08 \text{ \AA}$. Oito moléculas formam sua célula unitária, apresentando 64 sítios de simetria tetraédrica e 32 de simetria octaédrica. Na estrutura representada na Figura 1, que somente ocorre em MgAl_2O_4 natural, existem 56 íons por célula unitária, sendo 32 de oxigênio, 08 de Mg^{2+} ocupando posições tetraédricas e 16 de Al^{3+} ocupando posições octaédricas. Essa distribuição de cátions na rede é denominada normal. No entanto, pode ocorrer até 30% de inversão de sítios entre os cátions em cristais

naturais submetidos a tratamentos térmicos acima de 1100 K ou em cristais sintéticos. Nesse caso, apenas 8 íons Al^{3+} ocupam os sítios tetraédricos e os oito íons restantes Al^{3+} e os oito íons Mg^{2+} ocupam os 16 sítios octaédricos, da célula unitária. Dessa forma, o espinélio é denominado invertido. Esta inversão introduz no material uma grande quantidade de elétrons e buracos armadilhados devido ao Al^{3+} ocupar um sítio de simetria tetraédrica e ao Mg^{2+} ocupar um sítio de simetria octaédrica (Ibarra, et al., 1991), respectivamente.

Figura 1. Representação esquemática de $\frac{1}{4}$ da estrutura cristalina do espinélio MgAl_2O_4 .

A resistência deste óxido a altas doses de radiação gama, nêutrons e partículas pesadas tem sido amplamente estudada e diversos mecanismos foram atribuídos a esse fato, entre eles a forte recombinação de defeitos pontuais induzidos no espinélio, quando vacâncias se recombina-

com íons que ocupam posições intersticiais (Clinard, et al., 1993) (Yasuda, et al., 2008).

Irradiações de Xe^{2+} em espinélios MgAl_2O_4 a baixa temperatura (100 K) (Yu, et al., 1994) (Sickafus, et al., 1995), tornam o cristal amorfo devido à alta concentração de inversão de sítios, presença de discordâncias e de íons deslocados para posições intersticiais na rede. Esses resultados, obtidos pela primeira vez no trabalho citado, foram de grande importância no estudo dos defeitos no espinélio.

Resultados recentes obtidos através de simulações moleculares dinâmicas e simulação computacional estática (Yamamoto, et al., 2008) mostraram que a inversão de sítios para a criação de desordem no espinélio pode ser induzida por radiação de alta energia e que existe uma dose crítica para transformar o cristal em amorfo que depende da temperatura. Bacorisen e colaboradores (Bacorisen, et al., 2006) em seu estudo sobre defeitos induzidos por radiação gama em espinélio mostraram que a criação de defeitos ao irradiar o espinélio é similar tanto na estrutura inversa quando na estrutura normal. Entretanto, os processos de recombinação dos defeitos dependem entre outros fatores da presença de desordem catiônica no material.

Sua estrutura complexa, contendo tanto cátions em sítios octaédricos quanto em tetraédricos, associado ao fato da possível ocorrência de inversão de sítios entre os cátions da rede, bem como ao ligeiro desvio em sua estequiometria, permitem que ocorra uma concentração maior de de-

feitos pontuais nesse espinélio do que nos óxidos correlatos que o formam (MgO e Al_2O_3).

Espectros de AO de cristais de espinélio irradiados (γ) apresentam uma banda larga centrada em 3,1 eV que foi associada a buracos armadilhados na forma de íons O^- adjacentes a sítios com deficiência de carga positiva. Uma possível explicação para essa banda seria a ocupação de sítios octaédricos por íons de Mg^{2+} produzindo buracos armadilhados nos oxigênios adjacentes, outra possibilidade seria a presença de vacâncias catiônicas tanto em sítios octaédricos quanto tetraédricos. Em todos esses casos seriam produzidos centros O^- do tipo V (White, et al., 1977) (White, et al., 1982).

Ibarra e colaboradores (Ibarra, et al., 1991) estudaram cristais de MgAl_2O_4 submetidos à radiação gama através da técnica de ressonância paramagnética eletrônica. Os autores observaram duas linhas em $g=2,011$ uma delas com estrutura hiperfina composta por 16 linhas e a outra sem estrutura. A estrutura hiperfina é observada em espectros de RPE, associada à interação entre um spin $1/2$ devido a portadores de carga do tipo elétron ou buraco e um spin $5/2$ nuclear.

No material são encontrados dois elementos com spin $5/2$, o $^{13}\text{Al}^{27}$ e o $^{12}\text{Mg}^{25}$. A abundância natural desse tipo de isótopo de Mg é apenas 10% dos casos, enquanto todo o alumínio encontrado na natureza tem essa forma. Além disso, o momento magnético do alumínio é aproximadamente 4,5 vezes maior que o do magnésio o que torna possível con-

cluir que a banda com 16 linhas centrada em 2,011 é formada pela interação de um núcleo de alumínio com um portador de carga de spin $\frac{1}{2}$ armadilhado em um defeito pré-existente na rede.

Esses dois defeitos são favorecidos de forma semelhante com a radiação gama e têm comportamento semelhante com tratamentos térmicos, tornando-se instáveis para temperaturas superiores a 220 K (Ibarra, et al., 1991b). White e colaboradores (White, et al., 1980) associaram a banda de AO em 3,1 eV a centros do tipo V e obtiveram a mesma dependência entre os resultados de Absorção Óptica com a dose de radiação gama e com a temperatura que aqueles obtidos por Ibarra através de RPE.

Esses resultados permitem associar as linhas de RPE a dois tipos de defeitos distintos de vacâncias catiônicas, um deles denominado V_o^{2-} formado quando uma vacância de alumínio localizada na posição $\langle 001 \rangle$ em um sítio octaédrico armadilha um buraco e o outro denominado V_t^- formado quando uma vacância de magnésio na posição $\langle 111 \rangle$ armadilha um buraco. O primeiro destes defeitos está associado à inversão de sítios por precisar de um íon de alumínio em posição tetraédrica. A Figura 2 apresenta o modelo dos defeitos V_o^{2-} e V_t^- .

Figura 2 Representação esquemática do centro V_o^{2-} e do centro V_t^-

Como o espinélio MgAl_2O_4 é originado da mistura entre óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de magnésio (MgO), que possuem estruturas cristalinas mais simples, muitas vezes o estudo de defeitos em espinélio é realizado através da correlação entre resultados obtidos em seus óxidos formadores (Carvalhaes, et al., 2004) (Clinard, et al., 1982). Entretanto este tipo de estudo não tem se mostrado muito eficaz para explicar as propriedades deste material.

Os trabalhos sobre o efeito da radiação gama em espinélio indicam que materiais com estequiometria próxima de um possuem maior resistência à radiação gama. Grytsyna relacionou uma menor resistência à radiação gama aos espinélios com estequiometria diferente de 1 e com uma concentração maior de inversão de sítios. (Grytsyna, et al., 2002). Ibarra e colaboradores mostraram que quando a inversão de sítios é maior, as vacâncias catiônicas tanto em sítios tetraédricos quanto em sítios octaédricos são favorecidas (Ibarra, et al., 1991).

Medidas de espectroscopia Mössbauer (Dickinson, et al., 1976) mostraram que quando as impurezas são de ferro, que é uma impureza normalmente presente nesses materiais, encontram-se distribuídas igualmente entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Em baixas concentrações o ferro tem maior probabilidade de ocupar posições tetraédricas na rede, isto pode ser explicado pela similaridade dos raios iônicos do Mg^{2+} e do Fe^{3+} que são 0,71 Å e 0,69 Å respectivamente quando ocupam a posição tetraédrica. Tanto os cristais de espinélio puros quanto os cristais dopados foram estudados utilizando-se as técnicas de AO e de espectroscopia eletrônica de transmissão (Ballesteros, et al., 1989). A banda de AO centrada em 5,3 eV foi associada à transição óptica de centros do tipo F e a banda em 4,8 eV foi relacionada a um centro do tipo F^+ (White, et al., 1980). Os centros F e F^+ criados por radiação de nêutrons e radiação gama são mais resistentes a tratamentos térmicos. (Ibarra, et al., 2005)

Simulação computacional tem sido uma ferramenta muito eficiente no estudo dos mecanismos de formação de defeitos em espinélio $MgAl_2O_4$. Resultados obtidos por Beltrán (Beltrán, et al., 1995) e colaboradores através da técnica "ab-initio de íon perturbado" (aiPI) possibilitou a determinação das configurações dos defeitos na estrutura normal e inversa deste cristal. De Souza (De Souza, et al., 2001) (De Souza, et al., 1998) calculou as energias de formação de defeitos em espinélio $MgAl_2O_4$ através de simulação computacional estática obtendo a energia de formação dos principais defeitos no espinélio e a energia de ativação de alguns tipos de defeitos dipolares.

3. Materiais e Métodos

Para efetuar as medidas descritas nesse trabalho foram utilizados dois conjuntos de amostras, o primeiro deles, gentilmente cedido pelo Dr. Angel Ibarra do CIEMAT, Madri, Espanha, consistindo de um conjunto de amostras policristalinas crescidas pelo método *fusion casting*¹ que foi denominado de conjunto **R**. O segundo conjunto de amostras foi cedido pelo Dr. José Roberto Martinelli do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, Brasil, também policristalinas e denominado conjunto I.

Como descrito no capítulo 2, tanto a estequiometria quanto a presença de impurezas no espinélio alteram a configuração de defeitos em sua estrutura. As impurezas encontradas nas amostras **R** bem como o valor de n que representa a estequiometria do cristal na forma $(\text{MgO})_n\text{Al}_2\text{O}_3$ que pode ser assumida para este cristal, foram fornecidos pelo Dr. Angel Ibarra juntamente com as amostras. Esses valores são apresentados na

¹ Fusion-casting é um processo em que o material é colocado em um molde, derretido e resfriado lentamente a partir do fundo do molde, evitando assim a formação de monocristais e de vazios entre os grãos (Gentilman, 1981).

tabela 1. As amostras I não foram caracterizadas quanto às impurezas presentes.

Tabela 1 Impurezas presentes em ppm e estequiometria n na amostra R.

<i>Amostra</i>	<i>n</i>	<i>Fe</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>
R	1,1	35	30	<20

Para os tratamentos térmicos foi utilizado o forno pertencente ao Laboratório de Dosimetria da marca EGD, modelo 3000. Este equipamento permite a programação de rampa com taxa constante e patamares de temperaturas por tempos pré-determinados. Os tratamentos térmicos realizados antes das medidas de CDTE foram feitos dentro da própria câmara, sem retirar a amostra, para minimizar os erros sistemáticos nas medidas.

As amostras foram serradas e polidas conforme a necessidade de cada tipo de medida com equipamentos pertencentes ao Laboratório de Dosimetria. As amostras utilizadas nas medidas de AO e CDTE foram preparadas na forma de cilindros e para as medidas de RPE foram utilizadas tiras retangulares.

Todas as irradiações gama foram realizadas na gamma-cell pertencente ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), com uma fonte de ^{60}Co de taxa de dose de 4,89 kGy/h.

3.1. Absorção Óptica

O processo de Absorção Óptica (AO) consiste basicamente na absorção da luz (onda eletromagnética na faixa do visível, infravermelho próximo e ultravioleta) por uma amostra. Esse fenômeno tem ampla aplicação no estudo da teoria do campo cristalino, centro de cor, defeitos, quando utilizada na região do ultravioleta e do visível e no estudo de grupos moleculares através dos níveis de energia rotacionais e vibracionais, na faixa do infravermelho. Esta seção descreve sucintamente as bases teóricas desse fenômeno e o procedimento experimental utilizado.

Para escrever esse capítulo foram utilizadas as seguintes referências (Yukihara, 2001), (Hughes, et al., 1972), (Yauri, 2005) e (Sawakuchi, 2003).

3.1.1. Fundamentos Teóricos

Ao incidir radiação eletromagnética em um determinado material ela pode ser absorvida, refletida ou atravessar o material. A absorção de fótons por um material ocorre quando sua energia é igual à diferença entre níveis de energia do estado fundamental para o estado excitado.

Esse fato pode ocorrer em uma transição entre a banda de valência e a banda de condução em uma rede cristalina ideal. A presença de

defeitos em cristais isolantes pode introduzir níveis de energia na faixa proibida compreendida entre a banda de valência e a banda de condução. Nesse caso os fótons podem ser absorvidos na transição de portadores de carga entre a banda de condução e os níveis de energia dos defeitos, entre estes níveis e a banda de condução e entre dois níveis de energia de defeitos distintos.

Como a absorção relativa aos defeitos depende da energia do feixe incidente, esses defeitos podem alterar a cor de um determinado material e criar bandas de absorção no espectro de AO e por isso, essas bandas são denominadas centros de cor por muitos autores.

Em uma medida de AO os resultados podem ser expressos em termos da absorbância (A) expressa na equação abaixo que é o logaritmo da intensidade do feixe que atravessa a amostra (I) pelo feixe de referência (I_0) que atinge a amostra:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (1)$$

A intensidade do feixe transmitido apresenta decaimento exponencial em relação à espessura da amostra, à quantidade de centros absorvedores (defeitos) e ao comprimento de onda da radiação incidente. A expressão que descreve esse comportamento é $I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot x)$. Na constante alfa estão embutidas as informações da quantidade de defeitos e da interação destes defeitos com a radiação e x representa a espessura da amostra.

3.1.2. *Procedimento experimental*

Para a realização das medidas de absorção óptica foi utilizado o espectrofotômetro de absorção óptica da marca *Varian*, modelo *Cary 500 scan*, localizado no Laboratório de cristais iônicos, filmes finos e datação (LACIFID) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Este equipamento consiste basicamente de um conjunto de fontes de radiação eletromagnética (lâmpadas) que emitem de 3300 nm (IR) até 75nm (UV), com resolução nominal de 0,1nm, monocromador e detectores de radiação eletromagnética. O equipamento emite dois feixes de luz simultaneamente para que um deles sirva como referência e o outro seja utilizado para a medida com a amostra. Um diagrama deste aparelho está representado na Figura 3.

Figura 3 Espectrofotômetro Cary 500 (Yauri, 2005)

Um micro computador equipado com um programa de aquisição de dados fornecido pelo fabricante do equipamento é responsável pela obtenção dos dados e ajuste dos parâmetros de medidas. Este programa ajusta automaticamente a troca entre as fontes de radiação eletromagnética e os detectores.

Para a realização da medida a amostra é fixada em um suporte e colocada na câmara porta amostra, um suporte idêntico é colocado na posição de passagem do outro feixe que é então utilizado como referência.

No programa de aquisição de dados é escolhido o intervalo de comprimentos de onda que se deseja trabalhar e a medida é realizada de forma automática pelo equipamento.

3.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) consiste na absorção de um feixe de radiação eletromagnética na região de microondas por um material. Esta seção destina-se a descrever brevemente as bases teóricas e o procedimento experimental utilizado nessas medidas.

Como referencia para escrever este capítulo foram utilizados os seguintes textos: (Marfunin, 1979), (Orton, 1968), (Cortezão, 2001), (Sawakuchi, 2003) e (Yukihara, 2001)

3.2.1. Fundamentos Teóricos

A técnica de RPE é aplicada no estudo de centros paramagnéticos, ou seja, que possuam momento de dipolo magnético não nulo. Ao aplicar um campo magnético externo a esse centro, a degenerescência deste estado paramagnético é quebrada, gerando assim uma diferença entre níveis de energia da ordem de grandeza da energia eletromagnética da radiação de microondas.

Ao submeter um material paramagnético a um campo magnético externo H o seu momento de dipolo magnético (μ) precessiona em torno da direção deste campo com frequência de Larmor w_o , dada por $\hbar w_o = g\beta H$, onde g é o fator de Landé e β é o magnéton de Bohr.

O acoplamento entre o campo magnético externo e o momento magnético de um átomo é conhecido como efeito Zeeman. Essa interação remove a degenerescência dos estados separando os níveis de energia em estados igualmente espaçados do nível de energia original.

No caso de um elétron livre submetido a um campo magnético H na direção z , o momento angular é dado por $S_z = m_s \hbar$ e m_s pode assumir os valores $\mp 1/2$. Nesse caso, a diferença de energia entre os estados degenerados e o estado original é $E = \mp 1/2 g\beta$, g no caso do elétron livre assume o valor de 2,0023 considerando as correções relativísticas. A Figura 4 representa o desdobramento dos níveis de energia de um sistema constituído por um elétron livre sob ação de um campo magnético.

Figura 4 Representação do desdobramento de um nível de energia em função do campo magnético aplicado.

Nesse caso, a absorção do fóton de energia $h\nu_0$ acontece quando a sua energia é igual à diferença de energia entre os estados degenerados, ou seja quando $h \cdot \nu_0 = g \cdot \beta \cdot H_0$.

Uma medida de RPE consiste em incidir um feixe de radiação mono energética de valor $h\nu$ em um determinado material e submeter esse material a um campo magnético externo variando em um determinado intervalo. Quando a condição de ressonância $h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H$ é atingida parte do feixe é absorvida gerando assim picos no espectro de RPE. Em geral os resultados de RPE são apresentados em função da derivada da curva de absorção. O valor de g efetivo pode ser obtido a partir da relação $g = h \cdot \nu / \beta \cdot H$.

As bandas de RPE muitas vezes apresentam um conjunto de linhas denominadas de estrutura hiperfina. Essas linhas representam o acoplamento entre spins nucleares e eletrônicos.

Este resultado é extremamente importante porque a partir do número de linhas, de suas posições e intensidades relativas é possível obter informações sobre a vizinhança do defeito, ou seja, dos spins nucleares com os quais o defeito interage.

A quantidade de linhas do espectro depende do momento de spin nuclear, pois o número de linhas da interação entre o portador de carga e o núcleo é representado na forma $(2 \cdot I + 1)$, onde I é o spin nuclear. No caso de mais de um núcleo interagindo com um portador de carga o nú-

mero de linhas presentes no espectro é dado por $2 \cdot n \cdot I + 1$, onde n representa o número de núcleos.

3.2.2. Procedimento Experimental

Nas medidas de RPE realizadas neste trabalho foi utilizado o espectrômetro da marca Bruker, modelo EMX, que opera na banda X do Laboratório de Biofísica do Departamento de Física Geral do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Este equipamento consiste basicamente em uma caixa de microondas onde ocorre a geração e a detecção da radiação eletromagnética, um gerador de campo magnético e uma câmara porta amostra denominada cavidade que tem como função amplificar o sinal de microondas pelo fenômeno de ressonância. A este equipamento está ligado um console onde ocorre o processamento do sinal e o controle dos parâmetros das medidas.

A aquisição de dados é feita utilizando-se o programa *WinEPR*, fornecido pelo fabricante do equipamento e instalado em um microcomputador que é conectado diretamente ao equipamento. Este programa de aquisição de dados permite o ajuste dos diversos parâmetros da medida, que serão mencionados mais adiante.

Inicialmente foram realizados diversos testes para a escolha do melhor conjunto de parâmetros experimentais para as medidas de RPE. Com isso, o conjunto de parâmetros utilizados em todas as medidas apresentadas nesta dissertação foi: campo magnético central de 3450 G, variação do campo de ± 120 G; para a obtenção dos dados, ganho de $6,32 \cdot 10^3$, frequência de modulação de 100,00 kHz e amplitude de modulação de 2,00 G.

3.3. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada

A técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) consiste num método de medida aplicado ao estudo das propriedades elétricas de sólidos com alta resistividade através de efeitos de relaxação térmica. Essa seção apresenta os fundamentos teóricos dessa técnica, o procedimento experimental e os equipamentos utilizados.

Para escrever este capítulo foram utilizadas as seguintes referências: (Vanderschueren, 1979), (Turnhout, 1979), (Valério, 1986), (Ayres, 2000), (Cortezão, 2001) e (Vila Vazquez, 1994)

3.3.1. Fundamentos Teóricos

Em uma rede cristalina podem ocorrer vários tipos de imperfeições. Uma dessas imperfeições é a formação de dipolos, que são criados quando o cristal contém defeitos que alteram a configuração local de cargas e por este motivo, para que haja compensação local de cargas, vacâncias e/ou interstícios, podem surgir próximos a essas impurezas.

A técnica de CDTE se insere no conjunto de processos termicamente estimulados onde o sistema é removido do seu estado de equilíbrio termodinâmico através de absorção de energia, retornando à configuração de equilíbrio por estímulo térmico. O processo de absorção de energia pode ser por radiação ionizante, bombardeamento iônico, aplicação de campo elétrico externo e outros. A amostra é aquecida de maneira controlada enquanto certa propriedade física é monitorada. Dentre os processos de relaxação encontram-se os de transporte de portadores de carga e de fenômenos de luminescência. Numa técnica de relaxação isotérmica o sistema é perturbado até uma temperatura baixa para reduzir a probabilidade de movimento e para que se estabeleça um novo estado de equilíbrio. Em seguida a temperatura é aumentada de acordo com um programa controlado e a relaxação é monitorada em função do tempo ou da temperatura.

Essa técnica pode ser utilizada para monitorar a variação do número de dipolos em função de um tratamento térmico específico, já que a área sob a curva é proporcional ao número de dipolos participantes do processo.

Quando um campo elétrico externo é aplicado ao dielétrico podem ocorrer vários mecanismos de polarização, entre os quais destacamos:

- A. polarização dipolar de defeitos que apresentam momento dipolar intrínseco.
- B. polarização de translação devido à migração e transferência de cargas nos eletrodos
- C. polarização de interface, característica de materiais que apresentam discordâncias e defeitos produzidos por tratamentos térmicos e/ou irradiação.

As cargas armazenadas e os defeitos tornam-se móveis a temperaturas elevadas.

Como CDTE apresenta alta sensibilidade e alto poder de resolução, pode colaborar na compreensão dos vários fenômenos presentes nos cristais. Os resultados de CDTE podem, de uma maneira geral, ser relacionados diretamente com as propriedades dos defeitos presentes nos espinélio, bem como com os fenômenos de transporte de portadores de carga.

Quando os dipolos presentes em um material encontram-se orientados aleatoriamente o momento dipolar do material é nulo. Ao aplicar um campo elétrico externo os dipolos alinham-se ao campo, gerando um momento dipolar resultante. Enquanto isso, a energia térmica, por meio de colisões que estão ocorrendo na rede devido à agitação das partículas se

opõe à tendência de alinhamento dos dipolos ao campo. Após algum tempo o sistema atinge um novo estado de equilíbrio.

Vila (Vila Vazquez, 1994) apresenta em seu doutorado um modelo para o potencial de um dipolo único submetido ou não a um campo externo. Esse modelo foi formulado para uma partícula de massa m em um poço duplo de potencial com um coeficiente de amortecimento associado à energia perdida por colisão na rede devido à agitação térmica. Esse resultado é apresentado na Figura 5.

Figura 5 Modelo de poço duplo de potencial para cargas que podem ocupar duas posições x_a e x_b separadas por uma energia E_a . O símbolo (----) representa a ausência de campo e o símbolo (—) um campo elétrico externo aplicado. (Vila Vasquez, 1994)

Esse resultado mostra a alteração do potencial antes e depois da aplicação do campo elétrico e conseqüentemente a alteração no estado de equilíbrio. Nesse modelo a energia de ativação (E_a) pode ser entendida

como a energia necessária para uma partícula mudar de um estado x_a para um estado x_b .

Bucci e Fieschi foram os primeiros a utilizar esse modelo no estudo de defeitos do tipo dipolar em materiais (Bucci, et al., 1966). Denominaram a técnica de Correntes Termoiônicas (ITC), por estudarem defeitos dipolares gerados por impurezas substitucionais em cristais iônicos.

Nesse modelo os autores consideraram que os defeitos estão distribuídos uniformemente pelo material, não interagem entre si, que não existem discordâncias no cristal e que não existe injeção de cargas do eletrodo para a amostra. Esta última hipótese pode ser evitada experimentalmente, as outras dependem do material e podem ser entendidas como limitações do modelo.

Então, para descrever a corrente de despolarização os autores partem da relação expressa abaixo, onde a corrente pode ser expressa como a derivada da polarização em relação ao tempo.

$$j(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P}{\tau} \quad (2)$$

Ao aplicar um campo elétrico ε em um dielétrico a sua polarização obedece ao modelo de Debye e de Fröhlich, resultando na função descrita a seguir:

$$P(t) = P_E \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (3)$$

onde P_E é a polarização de equilíbrio. No caso de cinética de primeira ordem, ou seja, quando não existem interações entre os dipolos do cristal, a polarização de equilíbrio é dada pela função de Langevin:

$$P_E = \frac{s \cdot N \cdot p^2 \cdot \varepsilon}{k \cdot T_p} \quad (4)$$

onde s é um fator geométrico, N é o número de dipolos em um determinado volume da amostra, p é o momento dipolar, ε é o campo elétrico externo e k a constante de Boltzmann.

Na ausência de campo elétrico, a corrente gerada pela despolarização da amostra submetida a um campo elétrico ε , a uma temperatura T_p , por um tempo suficiente para atingir a polarização de equilíbrio P_E , após a remoção do campo fica:

$$J(t) = \frac{P(t)}{\tau} = \frac{P_E}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5)$$

Esta equação descreve como a corrente se comporta quando um dielétrico é perturbado pela aplicação de um campo elétrico. Esta função descreve o processo no caso da temperatura ser constante ou no caso em que a variação não represente alteração significativa nos parâmetros. Entretanto, no caso de medidas de CDTE, existe uma grande variação de temperatura e a variação do valor de τ com a temperatura obedece à relação $\tau = \tau_o \exp(E_a/kT)$

A amostra é então resfriada até uma temperatura $T_0 \ll T_p$ onde $\exp(-t/\tau) \cong 1$ e a polarização de equilíbrio não varia com o tempo. Essa amostra é aquecida a uma taxa de aquecimento β constante e a corrente

de despolarização em função da temperatura é dada pela equação de Bucci-Fieschi:

$$J(T) = \frac{P_E}{\tau_o} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \exp\left(\frac{-1}{\beta \cdot \tau_o} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) dT\right) \quad (6)$$

Esta expressão descreve uma curva assimétrica com a subida mais suave que a descida e com máximo em $T_M = \left(\beta \cdot E_a \cdot \tau(T_M)/k\right)^{1/2}$ independente do campo de polarização aplicado e da temperatura de polarização T_p . A área total sob a curva é proporcional à polarização inicial da amostra P_E .

A Figura 6 mostra como os parâmetros $\beta(a)$, $\tau_o(b)$ e $E_a(c)$ alteram a forma das curvas de CDTE. É importante salientar que mesmo que os três parâmetros modifiquem o valor de T_M , eles o fazem de forma distinta. O valor da taxa de aquecimento escolhido nos processos depende das condições experimentais.

Figura 6 Variação dos parâmetros β (A), τ (B) e E_a (C), nos espectros de CDTE.

Todos os gráficos da Figura 6 foram gerados a partir do modelo de Bucci e Fieschi, para $P_E = 10^{-9}$. No caso (A) os valores de E_a e τ_0 foram 0,7 eV e $3,6 \cdot 10^{-12}$ s, respectivamente e β foi 0,09, 0,10 e 0,11 K/s, no caso (B) os valores de E_a e β foram 0,7 eV e 0,1 K/s, respectivamente e τ_0 foi $6 \cdot 10^{-11}$ s, $3,6 \cdot 10^{-12}$ s e $3,6 \cdot 10^{-13}$ s e no caso (C) os valores de β e τ_0 foram 0,1 K/s e $3,6 \cdot 10^{-12}$ s, respectivamente e E_a foi 0,65, 0,7 e 0,75 eV.

Os valores dos parâmetros utilizados nessa simulação foram escolhidos de forma arbitrária.

3.3.2. Procedimento Experimental.

O arranjo experimental utilizado nas medidas de CDTE consiste de uma câmara porta amostra metálica que é conectada a uma bomba de vácuo turbo molecular, a uma bomba de vácuo do tipo mecânica e a um sistema de gás através de válvulas. Estão ligados à câmara um medidor de alto vácuo, um medidor de baixo vácuo e um medidor de pressão. A Figura 7(a) apresenta um desenho esquemático deste arranjo experimental.

O interior da câmara é composto por duas hastes metálicas, um eletrodo na ponta de cada uma das hastes e um termopar do tipo J que é mantido próximo à amostra. As hastes metálicas são ligadas a um ele-

trômetro ou a uma fonte de alta tensão, o termopar é ligado a um circuito de referencia zero² e a um multímetro. A Figura 7(b) apresenta um desenho esquemático do interior da câmara.

Figura 7 Desenhos esquemáticos do (acima) sistema de medidas e (abaixo) interior da câmara porta amostra.

² Os termopares baseiam-se no Efeito Seebeck, que é a produção de uma diferença de potencial entre a junção de materiais condutores diferentes. As tabelas que relacionam potencial com temperatura consideram que um dos materiais está a 0°C. O circuito de referencia zero faz uma correção no potencial de uma das extremidades do termopar (HANDBOOK –LABORATÓRIO).

O vácuo é feito através de uma bomba turbo molecular da marca *Leybold Vakuum* modelo *TurboTronik NT 10* e de uma bomba mecânica. O eletrômetro utilizado nas medidas de corrente é da marca Keithley modelo 6517, a fonte de alta tensão é da marca Keithley modelo 248 e o multímetro é da marca HP modelo 3478A.

O eletrômetro, o voltímetro e a fonte de alta tensão são ligados a um microcomputador através de uma placa GPIB-PCI. O microcomputador possui um programa responsável pela aquisição de dados e controle dos parâmetros experimentais utilizados, que foi desenvolvido nesse trabalho.

Para a obtenção das medidas de CDTE, a amostra é colocada na câmara porta amostras e mantida em alto vácuo (10^{-5} a 10^{-6} mbar) por no mínimo 6 horas para eliminar impurezas presentes na atmosfera externa que possam influenciar no resultados de CDTE. Este tempo foi obtido através de testes experimentais.

A variação de temperatura é realizada por condução térmica, então antes da medida inserimos N_2 ultra-seco na câmara através do sistema de gás para permitir a condução térmica e alterar a temperatura da amostra.

A amostra é polarizada a uma temperatura T_p constante sob a ação de um campo elétrico $\mathcal{E}$ constante, por um tempo suficiente para que ocorra o alinhamento completo dos dipolos em relação ao campo externo aplicado (I). Depois a amostra é resfriada até uma temperatura $T_o \ll T_p$,

para manter os dipolos alinhados mesmo após a retirada do campo (II). Nesse momento, o campo $\mathcal{E}$ é desligado e então a amostra é aquecida a uma taxa constante (III). Durante o processo de aquecimento é obtida uma corrente de despolarização quando os dipolos se desorientam. Os picos assim obtidos são o objeto desse estudo.

Figura 8 Desenho esquemático dos gráficos do campo de polarização $\mathcal{E}$, da temperatura T e da densidade de corrente i em função do tempo t durante uma medida de CDTE

3.4. O programa de aquisição de dados

Existiam algumas limitações no programa de aquisição de dados utilizados nas medidas de CDTE, entre elas destacavam-se a impossibili-

dade de se alterar os equipamentos utilizados nas medidas, de implantar sub-rotinas e assim possibilitar um controle automático de temperaturas e a incompatibilidade com microcomputadores modernos e placas de aquisição de dados modernas.

No período do mestrado desenvolvemos uma interface simples, capaz de realizar a aquisição de dados e o controle dos equipamentos de leitura de corrente, fonte de alta voltagem e multímetro, substituindo assim o programa utilizado anteriormente.

Para isso, foram adquiridos pelo Laboratório de Dosimetria da Universidade de São Paulo, através de verba da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) uma licença de utilização do software *Labview 8.0* e uma placa de aquisição de dados do tipo ISA - GPIB, compatível com os novos modelos de computador e com os equipamentos do laboratório.

Essas alterações realizadas no sistema apresentaram inicialmente duas grandes vantagens em relação ao sistema antigo: A primeira relacionada com o tipo de linguagem de programação utilizada (orientada-objeto e em diagrama de blocos), sendo que esse tipo de código fonte permite que partes do programa sejam alteradas sem a necessidade da alteração de todo o programa. A segunda relacionada à capacidade do programa em utilizar taxas mais altas de aquisição de dados, ou seja, obter mais dados por segundo.

Além disso, esse tipo de programa permite a comunicação entre softwares de análise de dados e o programa de aquisição, possibilitando uma análise preliminar dos dados durante as medidas.

A descrição detalhada do programa de aquisição de dados e as principais partes de seu código fonte são descritas detalhadamente no apêndice A

3.5. Métodos de Ajuste dos modelos teóricos aos dados experimentais de CDTE.

Os dados experimentais obtidos através das medidas de CDTE foram ajustados através de métodos que serão descritos nesta seção. A função referida de Bucci e Fieschi é não linear nos parâmetros ajustados, sendo portanto necessária a utilização de cálculo baseado em iterações numéricas para a obtenção dos parâmetros. Nesse trabalho foram utilizados os métodos de Gauss e Gauss-Marquadt para a obtenção dos parâmetros experimentais.

A convergência dos ajustes das funções experimentais é bastante sensível aos valores utilizados na primeira iteração ("chute inicial"), então, faz-se necessária a utilização de técnicas de ajustes aproximados na obtenção dos valores iniciais. Os parâmetros foram obtidos a partir dos modelos descritos a seguir no tópico 3.5.1.

3.5.1. *Método de ajuste dos dados experimentais a modelos teóricos de primeira ordem (PRAKASH, Método da Subida Inicial)*

Nesse trabalho foram utilizados para o ajuste de dados e obtenção das energias de ativação necessárias na primeira iteração, o método da subida inicial e o método de PRAKASH. Estes são modelos de primeira ordem obtidos a partir da equação de Bucci, Fieschi e Guidi:

$$J(t) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right] \quad (7)$$

A equação 7 representa o modelo proposto por Bucci e Fieschi para o espectro de CDTE associado a defeitos que não interagem entre si e que possuem energia de ativação (E_a) e tempo de relaxação dipolar (τ) discretos. Além disso, durante a medida, a variação da temperatura (β) com o tempo é constante.

No método da subida inicial é considerada apenas a primeira exponencial da equação 7, que é o termo dominante para baixas temperaturas, para $T \cong T_0$. Nesse caso, a segunda exponencial não influencia no resultado e é por isso que esse método só é válido para valores de corrente de cerca de até 10% do valor máximo da corrente. Assim, tomando o logaritmo dessa equação obtém-se a relação:

$$\ln J(T) = C - \frac{E_a}{k_B T} \quad (8)$$

Um dos problemas desse tipo de ajuste está na incerteza, que pode ultrapassar 30%. Um dos fatores que leva a esse altíssimo erro é o limite de alcance desse método, pois quando se utiliza apenas o início da subida da banda a corrente é muito baixa, e normalmente sofre grande influência da corrente de fundo. Ao ser considerado um valor de corrente maior do que 10% do máximo de corrente, a segunda exponencial passa a ter influência considerável no ajuste.

Prakash (Prakash, 1988) propôs um método para análise de picos de CDTE, que elimina os problemas gerados pela corrente de fundo e fornece valores mais precisos da energia de ativação. A integral $\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{kT}} dT$ não pode ser resolvida analiticamente, porém, através de integrações sucessivas por partes, pode-se representá-la por uma expansão em série. O método de Prakash leva em conta o primeiro termo dessa expansão, reduzindo a equação 7 a:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left\{\frac{kT^2}{E_a \tau_0 \beta} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\right\} \quad (9)$$

A proposta de Prakash foi encontrar uma expressão analítica para o pico de CDTE. Os problemas surgidos na aproximação foram minimizados por Vila (Vila Vazquez, 1994), levando-se em conta também o segundo termo da expansão em série. Nesse caso o pico de CDTE, é descrito por:

$$J(T) = \frac{P_e}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[-\frac{kT^2}{\beta\tau_0 E_a} \left(1 - \frac{2kT}{E_a}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\right] \quad (10)$$

A intensidade máxima de corrente é dada pela derivada da equação 10:

$$J_m = \frac{P_e}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_m}\right) \exp\left(-1 + \frac{2kT_m}{E_a}\right) \quad (11)$$

Desse modo a equação que representa a corrente de despolarização normalizada em medidas de CDTE é dada por:

$$J(T) = J_m \exp\left\{1 + \frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) - \frac{T^2}{T_m^2} \left(1 - \frac{2kT}{E_a}\right) \exp\left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] - \frac{2kT_m}{E_a}\right\} \quad (12)$$

Ajustar os dados experimentais à função descrita na equação 6 tem duas grandes vantagens em relação a métodos de ajuste que levam em consideração a equação 7, a primeira é substituir os parâmetros da função pelos valores de J_m e T_m tornando a convergência do ajuste mais rápida e a segunda é eliminar a integral $\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{kT}} dT$ poupando tempo de máquina e erros numéricos no programa de ajuste.

Esta função mostrou-se eficaz para ajustar bandas de CDTE associadas a um dipolo ou à soma de bandas de 1ª ordem. Entretanto, nesse tipo de ajuste não é possível obter informação sobre τ_0 e sobre P_E . Quando duas ou mais bandas encontram-se superpostas no espectro de CDTE os

valores de J_M e T_M não podem ser obtidos diretamente dos espectros e tornam-se portanto, parâmetros a serem ajustados.

3.5.2. Método dos Mínimos Quadrados não Linear

A aplicação do método dos mínimos quadrados não linear na análise dos dados experimentais de CDTE foi desenvolvida na disciplina de pós-graduação “*Tópicos Avançados em Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental*” ministrado pelo professor Philippe Gouffon e as notas de aula do professor foram utilizadas como referência para escrever os textos desta seção

O método dos mínimos quadrados não linear será utilizado para ajustar os espectros de CDTE à equação 7. Esse método consiste em obter o conjunto de parâmetros P que resulte no menor valor de χ , sendo que para isso é utilizado um conjunto de parâmetros P_i e através de métodos iterativos modifica-se o valor deste parâmetro até obter o vetor P_f que minimiza o valor de χ .

O valor de χ é definido por $Y'^t V^{-1} Y'$, onde Y' é o vetor referente aos resíduos, dado por: $Y'_i = Y_i - F(x_i, P)$, Y são os pontos experimentais e F é a função modelo com parâmetro P calculada nos pontos x_i .

A matriz de covariância entre os dados V é definida como $V = \sigma^2 I$, onde I é a matriz identidade e σ é a incerteza nos dados experimentais.

Supondo que as incertezas dos dados experimentais sejam gaussianas e iguais a σ e, que as covariâncias entre os dados experimentais sejam nulas ou seja, dados experimentais independentes, o valor de χ pode ser escrito como $Y'^t Y / \sigma^2$.

Nesse método, onde o vetor de erro é necessariamente gaussiano, vale a relação $Y' = X\Delta P + \varepsilon$, onde ΔP é a correção do valor inicial dos parâmetros, ε é o vetor de erros e X é a matriz projeto.

A matriz X , que é uma matriz de N linhas por j colunas, onde j é o número de parâmetros da curva ajustada e N é o número de dados, é escrita da seguinte forma:

$$X_{ij} = \frac{\partial J}{\partial P_i} |_{T_j} \quad (13)$$

Para o caso de uma banda de CDTE de primeira ordem adicionada e um fundo com comportamento linear a matriz X fica:

$$X = \begin{pmatrix} \frac{\partial J}{\partial Ea} |_{T_1} & \frac{\partial J}{\partial \tau_0} |_{T_1} & \frac{\partial J}{\partial Po} |_{T_1} & \frac{\partial J}{\partial A} |_{T_1} & \frac{\partial J}{\partial B} |_{T_1} \\ \frac{\partial J}{\partial Ea} |_{T_2} & \frac{\partial J}{\partial \tau_0} |_{T_2} & \frac{\partial J}{\partial Po} |_{T_2} & \frac{\partial J}{\partial A} |_{T_2} & \frac{\partial J}{\partial B} |_{T_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial J}{\partial Ea} |_{T_n} & \frac{\partial J}{\partial \tau_0} |_{T_n} & \frac{\partial J}{\partial Po} |_{T_n} & \frac{\partial J}{\partial A} |_{T_n} & \frac{\partial J}{\partial B} |_{T_n} \end{pmatrix} \quad (14)$$

No método de Gauss supõe-se que o valor do chute inicial esteja próximo do valor real, com isso dado um chute inicial para os parâmetros, pode-se obter ΔP através da equação (15).

$$\Delta P = M^{-1}D \quad (15)$$

onde,

$$V_p \cong M^{-1} = (X^t V X)^{-1} \quad (16) \quad \text{e} \quad D = X^t Y' \quad (17)$$

As incertezas dos parâmetros e as covariâncias entre eles podem ser obtidas a partir da matriz de covariâncias dos parâmetros V_p .

Numericamente a implementação desse método segue o seguinte algoritmo:

- i. A primeira etapa corresponde à escolha dos parâmetros iniciais e ao cálculo de χ .
- ii. A segunda ao cálculo do vetor dos resíduos e da matriz X para este vetor.
- iii. E a terceira ao cálculo do vetor ΔP fornecido pela equação (15).
- iv. A quarta ao cálculo dos novos valores para os vetor de parâmetros, $P'' = P_0 + \Delta P$, e para o χ .
- v. Em seguida é feita a comparação do valor de χ e de cada um dos parâmetros obtidos com os valores iniciais seguindo-se então a repetição de todas as etapas até que diferença obtida seja menor que o erro estimado para os valores.

O método de *Gauss-Marquadt*, tem o procedimento numérico um pouco diferente: As etapas i e ii são iguais às utilizadas no método de Gauss, entretanto as etapas posteriores são:

- i. Criação de uma matriz M_λ definida com $M_\lambda = (M + \lambda \delta_{ij} M)$
- ii. Cálculo do vetor ΔP com a matriz M_λ
- iii. Cálculo dos novos valores para o vetor de parâmetros e para o χ^2 e, enquanto $\chi^2_f - \chi^2_i > 0$, fazer $\lambda = \lambda * 10$ retornando para o item iii. Quando $\chi^2_f - \chi^2_i < 0$, fazer $\lambda = \lambda / 10$, e então prosseguir para o item iv.
- iv. Comparação do valor de χ de cada parâmetro obtido com os valores iniciais e repetição de todas as etapas até que diferença seja menor que o erro estimado para os valores
- v. A matriz de covariância desse método é obtida através da matriz M .

No apêndice B é apresentado um estudo detalhado sobre a convergência desses métodos, sobre a obtenção dos parâmetros e das incertezas através do ajuste de funções geradas por modelos teóricos. Este resultado mostrou que a aproximação utilizada para a matriz de covariância dos parâmetros é ineficaz na obtenção da incerteza do tempo de relaxação e que a convergência dos métodos é muito sensível aos valores utilizados como parâmetros iniciais.

4. Resultados

No presente capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das técnicas de AO, EPR e CDTE bem como as correlações entre estes resultados e os tratamentos estatísticos utilizados na análise dos dados.

O conjunto de técnicas e processos utilizados nas medidas, nos tratamentos térmicos e nas irradiações encontra-se descrito no capítulo Materiais e Métodos desta dissertação.

4.1. Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica (AO) foram realizadas no espectrofotômetro *Cary 500 Scan* instalado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Departamento de Física Nuclear do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

A Figura 9 apresenta os espectros das amostras **R** e **I** antes e após serem irradiadas com uma dose γ de 10 kGy . Tratamentos térmicos superiores a 570 K por 1h destroem os picos criados pela irradiação gama.

Figura 9 Espectro de AO das amostras R e I antes e após uma irradiação de 10 KGy .

A amostra R, quando irradiada, apresenta uma banda larga centrada em $3,4 \text{ eV}$ e uma banda em $4,8 \text{ eV}$ e a amostra **I** apresenta uma banda larga centrada em $3,1 \text{ eV}$ e uma banda em $4,8 \text{ eV}$. As bandas centradas na região de 3 eV foram atribuídas a centros V por Ibarra (1991b). As amostras apresentam espectros semelhantes antes de serem irradiadas.

A dependência das bandas do espectro de AO da amostra R com a dose de irradiação gama pode ser observada na Figura 10 para doses va-

riando entre 0,1 kGy e 10 kGy. Para doses superiores a 10 Kgy o espectro de AO não apresenta mais crescimento com a radiação e essa dose foi então considerada como a dose de saturação.

Figura 10 Espectros de AO para diversas doses de radiação gama.

Figura 11 Diferença entre os espectros obtidos após a irradiação gama e o espectro anterior à irradiação na amostra R.

Figura 12 Valor do máximo de absorção das bandas centradas em 3,4 eV e 4,8 eV em função da dose de radiação gama recebida pela amostra R.

A Figura 11 mostra a diferença entre os espectros apresentados na Figura 10, obtidos após a irradiação gama e o espectro de AO da amostra R não irradiada. Através deste resultado foi possível observar que além das bandas na região de 3 eV e na região de 4,8 eV, a radiação ionizante criou uma banda de absorção óptica centrada em 5,9 eV. O comportamento dessa banda depende sensivelmente das condições experimentais.

O crescimento do valor de máximo das bandas centradas em 3,4 eV e 4,8 eV com a dose da radiação gama a qual a amostra foi submetida é apresentado na Figura 12. O círculo representa a altura da banda centrada em 3,4 eV e o triângulo a altura da banda centrada em 4,8 eV, as incertezas nos quadrados que representam a banda em 4,8 eV não estão indicadas por serem inferiores aos tamanhos dos símbolos utilizados.

As bandas de AO centradas na região de 3 eV apresentadas na Figura 9 sofrem uma diminuição no seu máximo quando armazenadas à temperatura ambiente sendo que cerca de 7 dias após a irradiação a altura de máximo da banda não mais decai. Esse comportamento é apresentado na Figura 13.

Figura 13 Variação do espectro de AO com o tempo decorrido após uma irradiação gama de 10 kGy, (a) amostra I e (b) amostra R.

Decorridos 12 dias da irradiação com 10 kGy da amostra R foram efetuados tratamentos térmicos entre 180°C e 250°C por 5 minutos. A redução sofrida pelos espectros de AO devido a esses tratamentos pode ser observada na Figura 14.

Figura 14 Espectros de AO da amostra R submetida a diversos tratamentos térmicos

4.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Nenhuma das amostras de espinélio apresentava bandas de EPR antes das irradiações gama e dos tratamentos térmicos efetuados. Após a irradiação, a amostra **R** apresenta uma banda de RPE larga e sem estrutura centrada em $g = 2,011$ e a amostra **I** apresenta essa mesma banda larga com predominância de uma estrutura fina representada por 16 li-

nhas estreitas. Essas bandas são completamente destruídas para tratamentos térmicos acima de 800 K. A Figura 15 apresenta os espectros de RPE das amostras **I** e **R** após 10 kGy de irradiação gama.

Figura 15 Espectros de RPE das amostras R e I após irradiação gama.

Os espectros de RPE das amostras irradiadas são compostos por duas bandas superpostas, uma larga e sem estrutura e outra com 16 linhas associadas à estrutura fina do material. A diferença entre os espectros apresentados na figura acima foram atribuídos à predominância de centros do tipo V_t^- na amostra I, responsáveis pelas 16 linhas, e de centros do tipo V_o^{2-} na amostra R responsáveis pela banda larga.

As amostras foram então submetidas a diversas irradiações gama com doses que variaram de 0,1 kGy a 10 kGy. A Figura 16 apresenta os espectros de RPE referentes às irradiações efetuadas mantendo-se o

mesmo conjunto de parâmetros para todas as medidas. A Figura 17 mostra o valor da segunda integral do espectro de RPE para os diversos valores de doses utilizados.

Figura 16 Espectros de RPE para diversas doses de irradiação gama da amostra R.

Figura 17 Valor da segunda integral do espectro de RPE em função da dose de irradiação gama recebida pela amostra R.

A partir dos resultados das figuras 16 e 17 pode-se ver que a banda de RPE centrada em 2,011 do espectro da amostra R é favorecido pela irradiação e atinge a saturação para uma dose de aproximadamente 8kGy.

Nos espectros de RPE também foi observado o decaimento do pico em 2,011g com o tempo decorrido após a irradiação, com a amostra mantida à temperatura ambiente. Esse efeito de armazenamento é mostrado na figura 18 que apresenta os espectros de RPE da amostra R logo após uma irradiação gama de 10 KGy e decorridos 12 dias após a irradiação gama.

Figura 18 Espectros de RPE em função do tempo

Esses últimos resultados mostram que a intensidade da banda de RPE decai com o tempo de armazenamento à temperatura ambiente até

atingir um valor mínimo de equilíbrio, comportamento similar ao observado através dos resultados de AO.

Decorridos 12 dias da irradiação gama de 10 kGy foram realizados tratamentos térmicos entre 370 K e 570 K para verificar a dependência dos espectros com os tratamentos térmicos. Esses espectros de RPE são apresentados na figura 19. A figura 20 mostra o decaimento do valor da diferença pico a pico dos espectros da figura 19.

Figura 19 Espectros de RPE em função dos tratamentos térmicos efetuados.

Figura 20 Valor da diferença pico a pico dos espectros da figura 19.

A intensidade da banda de RPE decai com o valor da temperatura de tratamento térmico. A temperatura de 570 K por 5 minutos reduz a banda de RPE e tratamentos de 570 K por 1 h eliminam completamente o efeito da irradiação gama possibilitando uma reversibilidade no processo de irradiação. Esse fenômeno permite a reutilização do material em possíveis aplicações.

4.3. Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas

Para as medidas de CDTE foi utilizado o sistema montado no próprio laboratório de dosimetria, já descrito no capítulo 3. As amostras denominadas **I** não apresentam picos de CDTE. Um espectro da amostra **R** como foi recebida pode ser observado na Figura 21, para uma tensão de polarização (V_p) de 1000 V , uma temperatura de polarização (T_p) igual a 300 K e uma taxa de aquecimento (β) de $1,012(21)\text{ K/s}$.

Figura 21 Espectro de CDTE da amostra R como foi recebida.

O espectro de CDTE da Figura 21 apresenta 3 picos sendo que as bandas em 160 K e 130 K não sofrem qualquer alteração com tratamentos térmicos e irradiação gama e já foram atribuídas a defeitos dipolares em

trabalho anterior (Ayres, et al., 1999) e a banda em 320 K não apresenta comportamento de banda de origem dipolar.

Irradiação gama de 10 kGy cria uma banda muito intensa centrada em 245 K. A posição desse pico se desloca para temperaturas mais altas quando a amostra fica armazenada à temperatura ambiente. Após 20 dias de armazenamento a posição do pico se estabiliza em 290 K.

Figura 22 Espectros de CDTE da amostra R como recebida, após irradiação gama com 10 KGy e decorridos 26 dias após a irradiação.

A Figura 22 apresenta os espectros de CDTE da amostra **R** antes, logo após e 26 dias após a irradiação gama de 10 kGy e a Figura 23 mostra a variação do máximo da banda de CDTE em função do tempo decorrido após a irradiação γ de 10 KGy.

Figura 23 Variação da posição de máximo da banda de CDTE em função do tempo de armazenamento da amostra.

Esses resultados mostram que a variação da posição da banda de CDTE em função do tempo decorrido após a irradiação é bastante intensa nos primeiros dias, após 26 dias a variação observada fica próxima do erro experimental ($\pm 3\text{K}$) e atinge uma posição estável decorridos 50 dias após a irradiação gama. Esta foi a primeira vez que foi observada a modificação contínua da posição do máximo da banda de CDTE com o tempo decorrido após a irradiação no espinélio.

Segundo o Modelo de Bucci e colaboradores (Bucci, et al., 1966) em picos de CDTE de origem dipolar com energias de ativação e tempos de relaxação discretos não se deve observar dependência da posição de máximo (T_M) do pico de CDTE com a temperatura de polarização (T_P). Além disso, quando T_P é menor que T_M os defeitos são apenas parcialmente polarizados resultando na redução da área da banda de CDTE.

O gráfico da Figura 24 mostra o valor da corrente máxima da banda de CDTE em 290 K em função da tensão de polarização. Esse resultado foi obtido através de um ajuste linear do tipo $y = a \cdot x + b$, pelo método dos mínimos quadrados, resultando em $b = 0,02(5) u.a.$, $a = 6,7(5) \cdot 10^{-4} u.a./V$ $\chi_2 = 5$. O fato do valor de b ser compatível com zero e o χ_{2red} próximo de 4, mostram a linearidade da altura do pico com a tensão de polarização, um forte indicativo da origem dipolar da banda.

Figura 24 Relação entre a altura máxima da banda de CDTE e o valor da tensão de polarização utilizada na medida.

As figuras 25 e 26 apresentam os espectros de CDTE das amostras **R** para diversas temperaturas de polarização. A invariância da T_M do pico em 290 K, que pode ser observada nestas figuras, é mais um forte indicativo da natureza dipolar desse pico. Para T_P menores que 250 K o pico em 290 K fica bastante reduzido permitindo a visualização de um pico em 240 K.

Figura 25 Espectros de CDTE para T_p entre 220 e 240. Figura 26 Espectros de CDTE para T_p entre 240 e 297K.

O pico centrado em 290 K sofre redução e tem o seu máximo deslocado para 320 K para tratamentos térmicos a temperaturas variando entre 350 K e 480 K, como mostra a Figura 27. A Figura 28 apresenta o logaritmo natural da curva de CDTE em função da temperatura e o ajuste linear de cada uma das curvas. Na tabela 2 são mostradas as energias de ativação dos defeitos dipolares (coeficiente angular dos ajustes) calculadas pelo método da subida inicial.

Figura 27 Variação da altura e da posição do pico de CDTE em 290 K com os tratamentos térmicos.

Figura 28 Ajuste da banda em alta temperatura dos espectros de CDTE da amostra R pelo método da subida inicial.

Tabela 2 . Energias de Ativação calculadas pelo método da subida inicial.

Tratamento Térmico	Energia de Ativação (eV)	σ
365	0,72	0,06
370	0,70	0,06
375	0,69	0,06
385	0,67	0,05
395	0,71	0,06
405	0,69	0,06
415	0,67	0,05
428	0,58	0,06
436	0,56	0,06
450	0,31	0,05
460	0,19	0,04

A compatibilidade entre os valores das energias de ativação que pode ser observada pelos valores das energias de ativação da Tabela 2 ou pelo paralelismo dos ajustes da Figura 28, indica que a banda centrada em 290 K é formada por um dipolo de energia de ativação próxima a

0,7 eV. Os valores obtidos para temperaturas acima de 400 K podem estar relacionados com a presença da banda centrada em 320 K, que não tem origem dipolar. Alguns desses valores sequer fazem sentido pois, o método da subida inicial não se aplica neste caso.

Apesar dos indícios de origem dipolar de primeira ordem da banda centrada em 290 K, uma explicação para o deslocamento da posição do pico de CDTE de 240 K para 290 K seria que uma modificação no dipolo responsável pela banda de CDTE estaria ocorrendo.

A dependência da banda de alta temperatura de CDTE com a dose de irradiação está ilustrada no gráfico da Figura 29. Todas as medidas foram realizadas com os parâmetros $T_p = 300(10)\text{K}$, $V_p = 1000(5)\text{ V}$ e β compatível com 1,00 K/s. A Figura 30 mostra a variação da posição do pico de CDTE com a dose da irradiação.

Figura 29 Espectro de CDTE da amostra R para diversas doses de radiação gama.

Figura 30 Variação da posição do pico com o valor da dose de radiação recebida.

Os resultados da Figura 30 mostram que tanto a posição do pico quanto a altura e a simetria da banda de CDTE variam com a dose de radiação gama recebida pela amostra.

Em um espectro de CDTE tanto a posição quanto a sua simetria estão relacionadas com a natureza da banda. Portanto, a variação observada nestes aspectos dos espectros, quando a amostra é irradiada e quando sofre efeito de armazenamento, indica que a natureza da banda se modifica durante os processos de irradiação e de armazenamento.

4.4. Ajustes do modelo teórico aos dados de CDTE.

Pelo modelo de Bucci e Fieschi o espectro de CDTE depende da energia de ativação (E_a) do tempo de relaxação (σ_0), da polarização de

equilíbrio (P_E) e da taxa de aquecimento (β). Os dois primeiros parâmetros E_a e σ_0 trazem a informação de qual é o defeito responsável pela banda, a P_E depende de parâmetros experimentais, do número de dipolos e do momento dipolar e β é um parâmetro experimental controlado pelo operador da medida. Para determinar os valores desses parâmetros, as curvas experimentais foram ajustadas pelos métodos descritos na seção 3.5.

Nesse ajuste foi utilizado o método dos mínimos quadrados não linear que consiste em um processo iterativo onde a convergência depende dos números utilizados como valores iniciais da rotina. No *Apêndice B* é *apresentado* um estudo detalhado dessa convergência e da obtenção das incertezas dos ajustes.

Para obter os valores de energia de ativação utilizados como tentativas iniciais foram utilizados o método da subida inicial e o método de ajuste da curva utilizando a aproximação de PRAKASH (Prakash, 1988).

Ao se tentar ajustar a banda de CDTE de 240 K ao modelo teórico proposto por Bucci e Fieschi não foi possível obter convergência no método. Entretanto ao utilizar apenas os pontos experimentais localizados em temperaturas inferiores à posição do pico foi possível obter a convergência.

A Figura 31 mostra o resultado deste ajuste. Foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros: $P_E = 9,57(5) \cdot 10^{-10}$, $E_a = 0,684(3)$, e $\sigma_0 = 3,01 \cdot 10^{-013}(4)$, o valor do χ^2_{red} foi de 5009, valor considerado extre-

mamente alto. Ao se levar em consideração somente a subida do pico o valor do χ^2_{red} sofre redução significativa para o valor 23.

Figura 31 Ajuste da banda de CDTE centrada em 240 K pelo método dos mínimos quadrados não linear.

O valor do χ^2_{red} e a tendência observada na curva referente aos resíduos do ajuste podem ser explicados pela existência de mais de uma banda formando este pico ou também pela ineficiência do modelo de Bucci e Fieschi na descrição dos resultados experimentais.

Para verificar a existência de mais de uma banda formando o pico de 240 K foi considerado um ajuste de dois picos distintos somados. O resultado do ajuste obtido pode ser observado na Figura 32, onde os valores para os parâmetros do pico 1 foram: $P_E = 7,81(5) \cdot 10^{-10}$, $E_a = 0,681(3)$, e

$\sigma_o = 2,97 \cdot 10^{-13}(4)$ e para o pico 2: $P_E = 4,07(9) \cdot 10^{-10}$, $E_a = 0,732(18)$, e $\sigma_o = 4,07 \cdot 10^{-13}(11)$ e o valor do χ^2_{red} reduzido foi de 447.

Figura 32 Ajuste da banda de CDTE em 240 K para dois picos de CDTE.

Apesar do ajuste para dois picos ter sido claramente melhor que o ajuste para um só, o resultado obtido continua não sendo satisfatório devido ao valor muito alto de χ^2_{red} , que deveria ser próximo de 1.

Procedimento semelhante ao descrito neste caso foi realizado para as bandas de CDTE a alta temperatura obtidas durante a variação do tempo de armazenamento da amostra. A Figura 33 apresenta o ajuste da parte inicial do pico de 290 K.

Figura 33 Ajustes da banda centrada em 290 K pelos modelos teóricos. Onde (—) representa a curva experimental, (—) o ajuste e (—) os resíduos do ajuste.

Os resultados observados na Figura 33 mostram que o ajuste da subida da banda por um único pico fica menos eficiente devido à modificação da simetria da banda de CDTE com o tempo de armazenamento da amostra.

4.5. Correlações entre os resultados

Neste trabalho foram obtidos resultados através de diversas técnicas experimentais. Para a análise das relações entre estes resultados foi utilizado o coeficiente de correlação ρ , que pode ser entendido como “quanto os pontos se aproximam de uma reta” (Vuolo, 1992) ou como a medida da relação entre dois conjuntos de dados.

O coeficiente de correlação é definido pelo valor da covariância entre um conjunto de dados dividido pelo produto da incerteza dos dados.

Ou seja:

$$\rho = \frac{cov(X,Y)}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_x)(y_i - \mu_y)}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (18)$$

Com isso, se o coeficiente for 1 é possível afirmar que os processos físicos são ocasionados pelo mesmo defeito ou mesmo conjunto de defeitos e um coeficiente igual a zero indica resultados completamente independentes.

A Figura 34 mostra a correlação entre o crescimento da altura da banda de AO (centrada em 3,4 eV) e da área do pico de RPE (g=2,011) com a irradiação gama. O coeficiente de correlação entre os dados é 0,96.

Figura 34 Correlação entre o crescimento da altura da banda de AO (centrada em 3,4 eV) e da área do pico de RPE (g=2,011) com a irradiação gama

A correlação entre o decaimento destas mesmas bandas com os tratamentos térmicos realizados na amostra pode ser observada na Figura 35. O coeficiente de correlação entre os dados é 0,98.

Figura 35 Correlação entre os valores de máximo da banda de AO em 3,4 eV e a banda de RPE centrada em 2,011g para os diversos tratamentos térmicos

Os valores dos coeficientes de correlação obtidos nas análises dos resultados de AO e RPE da amostra R indicam que as bandas têm origem no mesmo centro ou conjunto de centros.

Não foram observadas correlações significativas entre as áreas e alturas das bandas de CDTE em alta temperatura e os resultados de RPE e de AO. Entretanto o valor da posição do máximo da banda de CDTE tem um índice de correlação de -0,87 com a altura da banda de AO centrada em 3,1 eV e de -0,89 com a intensidade da banda de RPE em 2,011. A Figura 36 mostra essa correlação para RPE e a Figura 37 para AO.

Figura 36 Relação entre a variação da posição do pico de CDTE e a intensidade relativa da banda de RPE com a dose da irradiação gama

Figura 37 Relação entre a variação da posição do pico de CDTE e a intensidade relativa da banda de AO com a dose da irradiação gama

Os tratamentos térmicos na amostra R que antecederam as medidas de CDTE foram realizados na própria câmara de medidas de CDTE

para minimizar os erros de posicionamento e preparação da amostra, enquanto os tratamentos térmicos utilizados nas medidas de RPE e AO foram realizados nos fornos do laboratório de Dosimetria. Esta diferença torna impossível correlacionar precisamente estes resultados

A banda de CDTE de alta temperatura não tem sua altura correlacionada diretamente com os resultados de AO e de RPE, e é destruída em temperaturas bem mais baixas que as temperaturas que eliminam os picos de AO e de RPE.

Uma análise superficial dos resultados poderia levar à concluir que os defeitos responsáveis pelas bandas de AO e RPE não são os mesmos relacionados à existência das bandas de CDTE. Entretanto, a posição da banda de CDTE varia ao longo do tempo de armazenamento da amostra e cresce com a dose de forma similar ao observado em relação à altura da banda de AO em 3,4 eV e à banda de RPE em função desses parâmetros.

Os resultados da banda de CDTE em alta temperatura mostram que esta banda é formada por pelo menos um pico de primeira ordem e por outra banda que poderia ou não estar associada a uma distribuição em energias de ativação e/ou tempos de relaxação. Além disso, a forma larga da banda de AO também indica que provavelmente ela está relacionada com um conjunto de defeitos no cristal.

Uma possível explicação para esses fenômenos é que a banda de CDTE é formada pela agregação de defeitos e apenas alguns deles são ob-

servados pelas técnicas de AO e RPE. Neste caso, se os defeitos responderem de forma diferente a tratamentos térmicos, a banda de CDTE que necessita da existência de um aglomerado de centros para existir, seria então completamente destruída para temperaturas mais baixas.

Conclusão

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica, Absorção Óptica e Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas no estudo de defeitos de origem dipolar no óxido de alumínio e magnésio MgAl_2O_4 . A correlação entre os resultados observados através das diversas técnicas foi utilizada para determinar a natureza dos defeitos formados e o seu comportamento com os tratamentos térmicos e as irradiações realizadas.

O espectro de CDTE das amostras denominadas **R** apresentaram 3 picos, dois deles centrados em 160 K e 130 K que não sofrem qualquer alteração com tratamentos térmicos e irradiação gama, que já foram atribuídos a defeitos dipolares em trabalho anterior (Ayres, et al., 1999) e um centrado em 320 K que não apresenta características dipolares. Após irradiar a amostra com 10 kGy de radiação gama observou-se a criação de um pico muito intenso na posição de 245K. Essa banda sofre mudanças na posição do pico à temperatura ambiente tendo o seu máximo deslocado para 290 K quando armazenada por 20 dias a esta temperatura. A banda em 290 K tornou-se instável para temperaturas da ordem de 350 K

e foi completamente destruída para temperaturas acima de 460 K. O conjunto de amostras **I** não apresentou bandas de CDTE.

A posição, a área e a simetria da banda de CDTE criada pela radiação mostraram forte dependência com a dose, a posição variou de 290 K para a dose de 1 kGy até 245K para a dose de 6 kGy sendo que a área não apresentou grandes variações entre 1 kGy e 6 kGy e para doses maiores a área aumentou com o acréscimo da dose.

As variações que foram observadas nos espectros de CDTE das amostras antes e após a irradiação e da variação do espectro com o tempo de armazenamento, indicam que a natureza dessa banda modifica-se durante os processos de irradiação e de armazenamento.

As bandas de CDTE centradas em 245K e 290 K não puderam ser ajustadas por modelos teóricos de 1ª ordem ou pela soma de duas ou três bandas de primeira ordem. Entretanto, o ajuste do início da curva utilizando esses modelos mostrou-se bastante satisfatório. Esse resultado foi um forte indicativo de que a banda é formada por pelo menos um pico de primeira ordem e por outra banda que pode estar associada a distribuições em energias de ativação e tempos de relaxação.

Irradiação gama criou uma banda larga de AO na região de 3,4 eV e em 4,8 eV na amostra **R**, uma banda larga na região de 3,1 eV e uma banda em 4,8 eV, na amostra **I**. As bandas centradas na região de 3 eV foram atribuídas a centros V (White, et al., 1980) (White, et al., 1982) e as bandas centradas na região de 5,0 eV foram atribuídas a centros F.

As bandas na região de 3,0 eV é instável à temperatura ambiente tendo o seu máximo reduzido quando armazenada por 12 dias a essa temperatura. Tratamentos térmicos a 570 K por até uma hora destruíram completamente as bandas de AO na região de 3 eV.

As amostras estudadas não apresentavam bandas de RPE como recebidas, sendo que a irradiação gama criou duas bandas centradas em $g = 2,011$ nas amostras, uma delas larga e sem estrutura e a outra com uma estrutura hiperfina representada por 16 linhas estreitas. A amostra **R** apresentou uma predominância da banda sem estrutura enquanto que a amostra **I** apresentou apenas a banda com estrutura hiperfina. Essas bandas são instáveis à temperatura ambiente e são completamente destruídas para tratamentos térmicos a 570 K.

A diferença entre os espectros de RPE das amostras **R** e **I** foi atribuída à predominância de centros do tipo V_t^- , formado quando uma vacância de magnésio na posição $\langle 111 \rangle$ armadilha um buraco, na amostra **I**, e de centros do tipo V_o^{2-} , associado à estrutura inversa no material e formado quando uma vacância de alumínio localizada na posição $\langle 001 \rangle$ em um sítio octaédrico armadilha um buraco, na amostra **R** (Ibarra, et al., 1991).

Através da análise da correlação dos resultados obtidos pelas técnicas de AO e RPE foi possível concluir que os sinais observados podem ser atribuídos ao mesmo defeito ou ao mesmo conjunto de defeitos e que a irradiação gama produz diversos tipos de centros do tipo V no espinélio

MgAl₂O₄. O estudo da relação entre os espectros de CDTE e as bandas de RPE e de AO possibilitou concluir que apenas nas amostras que apresentam o centro V_o^{2-} , associado à estrutura inversa, foram observados picos nos espectros de CDTE.

Os centros V são parcialmente destruídos à temperatura ambiente (efeito de armazenamento) e são completamente destruídos para tratamentos térmicos acima de 570 K. Esse comportamento, semelhante ao observado nos trabalhos de Ibarra e White, foi atribuído por Ayres à grande quantidade de defeitos, existentes no espinélio, capazes de produzir um número muito alto de centros V e F que podem armadilhar os portadores de carga. Com isso, processos de rearmadilhamento ocorreriam antes da recombinação dos portadores de cargas liberados pelo aquecimento, caso o número de armadilhas disponíveis fosse muito maior que o número de portadores armadilhados, justificando o amplo intervalo de temperaturas dos decaimentos térmicos observados.

O comportamento do decaimento térmico dos espectros de CDTE não apresenta a mesma forma da redução das bandas de AO e RPE com a temperatura. A banda de CDTE é destruída para temperaturas mais baixas que as bandas de AO e RPE, além disso, não existe relação entre as intensidades relativas das bandas de AO e RPE com a intensidade relativa da banda de CDTE. Todavia, a forma com que a posição da banda de CDTE varia ao longo do tempo de armazenamento e com a dose de irradiação tem forte correlação com a forma que a intensidade das bandas de AO e RPE variam com estes fatores.

A alteração observada na posição e na simetria da banda de CDTE, associada aos resultados obtidos nos ajustes, fazem com que essa banda não possa ser explicada por um único modelo de primeira ordem. A alteração que ocorre na posição de máximo da banda de CDTE indica que a energia de ativação ou o tempo de relaxação estão variando com a dose e com o tempo decorrido após a irradiação. Assim, conclui-se que algum processo de recombinação está alterando o tipo de defeito observado ou alguma relaxação na estrutura que foi modificada com a radiação está acontecendo no material.

O espinélio é um material extremamente resistente à radiação gama e, por isso, uma mudança estrutural para o intervalo de energia ($\sim 1\text{MeV}$) da radiação eletromagnética utilizados nesse trabalho pode ser descartada. Sendo assim, a mudança na natureza do defeito estaria ligada à destruição ou recombinação de centros associados a portadores de cargas armadilhados.

Além disso, um dipolo pode ser formado devido à agregação de diversos tipos de centros, tendo em vista trabalhos publicados que indicam uma grande quantidade de centros dos tipos V e F presentes no material. Durante o processo de irradiação esses centros funcionam como armadilhas para portadores de carga modificando assim a configuração de cargas no material, com isso, deslocando a banda de CDTE. Por outro lado, portadores de cargas liberados das armadilhas pela energia térmica durante o processo de tratamento térmico podem se recombinar com outros centros, modificando assim o estado de agregação dos defeitos, alte-

rando as características dos defeitos dipolares criados pela irradiação gama.

Com isso, a correlação entre os resultados de AO e de RPE com os de CDTE pode ser explicada da seguinte forma: a banda de CDTE seria atribuída à agregação de defeitos sendo que apenas alguns deles seriam observados através das técnicas de AO e de RPE. Estes defeitos respondem de forma distinta a tratamentos térmicos, ou seja, a banda de CDTE resultaria de um aglomerado de defeitos que sofreria desagregação para temperaturas mais baixas.

Sugestões para trabalhos futuros

Muito embora os resultados obtidos tenham permitido um grande avanço na compreensão dos defeitos dipolares em espinélio MgAl_2O_4 , muito ainda pode ser feito para um melhor entendimento destes fenômenos, o que é deixado como sugestões de futuros trabalhos, entre elas destacam-se:

Realizar irradiações e medidas em temperaturas onde os centros ainda encontram-se estáveis, portanto em temperaturas inferiores a 220 K ajudariam a compreender melhor a natureza destes centros.

Os modelos teóricos de primeira ordem não foram capazes de descrever as curvas obtidas nesse trabalho. Desse modo um estudo do número de bandas e da natureza de cada uma delas pode ser realizado através de ajustes a modelos teóricos envolvendo distribuições. Trabalhos recentes publicados obtiveram sucesso ao ajustar bandas complexas a modelos envolvendo distribuição em energia (Gun'ko, et al., 2007).

Resultados recentes indicam uma grande influência da estequiometria do material nos defeitos nele encontrados. Obter amostras crescidas por métodos semelhantes e com diferentes estequiometrias poderá

ser bastante elucidativo para se construir um modelo para os defeitos dipolares nesse material.

Por fim, uma ferramenta que se torna cada vez mais eficiente no estudo de defeitos são os métodos computacionais, cálculos computacionais aplicados a situações específicas encontradas nos materiais poderiam ser ferramentas poderosas no estudo de defeitos no espinélio.

Apêndice A. O programa de Aquisição de dados de CDTE.

No decorrer do presente trabalho foi necessária a troca de equipamentos utilizados na mediadas de CDTE e do microcomputador utilizado na aquisição de dados, com isso, a implementação de um novo programa de aquisição de dados tornou-se inevitável.

A utilização de programas específicos para a comunicação entre os equipamentos e os computadores na aquisição e tratamentos de sinais experimentais apresenta vantagem em relação à utilização de programas prontos, onde o operador não tem acesso ao código fonte, e da programação realizada em linguagens não específicas.

Os programas pré-compilados não permitem a alteração de todos os parâmetros e da implementação de novas metodologias de medidas não previstas por seus desenvolvedores e a programação em outros tipos de linguagens acarretam muito tempo de desenvolvimento e uma formação muito específica dos programadores.

Por isso, foi adquirido pelo Laboratório de Dosimetria da Universidade de São Paulo, através de verba da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) uma licença de utilização do software *Labview 8.0* e uma placa de aquisição de dados do tipo ISA -GPIB, compatível com os novos modelos de computador e com os equipamentos do laboratório.

O código fonte do programa implementado e a tela visualizada durante a aquisição das medidas são apresentados nas figuras 42 e 43, respectivamente.

Esse programa consiste em uma seqüência de passos que se repetem em intervalos constantes. No programa de aquisição cada símbolo representa uma operação lógica, o símbolo representa que as operações dentro deste quadrado são realizadas em seqüência, o representa que as operações dentro desse quadrado são repetidas por um número determinado de vezes em intervalos de tempos constantes, as linhas em laranja indicam valores numéricos obtidos de sub-rotinas ou de operações matemáticas, as linhas azuis são constantes fornecidas ao programa pelo operador e as linhas representam operadores lógicos do tipo verdadeiro/falso.

Figura 39 Tela do programa de aquisição de dados

Cada bloco presente dentro desse programa representa uma sub-rotina, entre os principais objetos da programação destacam-se:

leitura da corrente.

configuração da corrente

rotina de leitura da temperatura

rotina de configuração da tensão

Essas rotinas foram fornecidas pelos fabricantes dos equipamentos. Algumas modificações foram realizadas nestes objetos para adaptá-los às necessidades do sistema de CDTE do laboratório de dosimetria.

Esse tipo de programação permite a troca de equipamentos pela simples substituição destas rotinas, que podem ser implementadas pelo programador ou fornecidas pelos fabricantes. Esse programa permite a comunicação com programas de análise de dados, por exemplo o software Matlab utilizado no programa de ajuste de dados.

Na tela de visualização, além de se acompanhar o andamento das medidas através dos gráficos e das constantes, é possível alterar o tempo entre a leitura dos dados, os parâmetros dos equipamentos de medidas e a forma de visualização dos dados.

Apêndice B. Ajuste pelo Método dos Mínimos Quadrados não linear dos parâmetros – Validação do método de ajuste utilizado e estudo da convergência dos parâmetros no ajuste de CDTE e obtenção das incertezas.

Para o estudo da convergência dos parâmetros dos ajustes realizados utilizando a função de Bucci e Fieschi foi simulado um conjunto de dados a partir do modelo. O programa de ajuste foi implementado no programa *Matlab*, com licença institucional de uso fornecida pelo Centro de Computação Eletrônica (CCE) da Universidade de São Paulo.

Além das bandas atribuídas a dipolos na amostra, foi considerada a existência de um fundo que tem o comportamento linear com a temperatura e da existência de um erro experimental em cada ponto. A equação utilizada para gerar esses dados foi:

$$J = \frac{P_o}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right\} + AT + B + E \quad (19)$$

Onde $\mathbf{E}$ é um vetor erro com comportamento gaussiano, de média 0 e desvio padrão 0,01pA. Os dados foram gerados para temperaturas de 100 até 300 K com um total de 401 pontos.

A partir da equação 19 foi gerado um conjunto de dados simulados a partir dos parâmetros E_a , τ_0 , P_o , A , e B iguais à 0,6eV, 1,0e-13s, 1e-11, 0 e 0. Foram realizadas 32 tentativas de valores iniciais no programa de ajuste antes de se conseguir a convergência. Finalmente os dados simulados foram ajustados pelo método de Gauss com um vetor de tentati-

va inicial $[0,4 \ 1,6e-13 \ 1e-11 \ 1e-17 \ 1e-15]$. Impondo como a diferença aceitável nos parâmetros $Da=[10^{-4} \ 10^{-16} \ 10^{-13} \ 10^{-15} \ 10^{-15}]$ a convergência foi obtida em 37 iterações, o vetor de parâmetros obtido através do ajuste foi $[0,59984(11)\text{eV} \ 1,00048(5)10^{-13}\text{s} \ 1,0(95)10^{-17}\text{A/K} \ -0,8(19)10^{-15}]$ e $Q=366$. As incertezas dos parâmetros ajustados foram obtidas através da matriz de covariância e, com exceção do tempo de relaxação, todos os valores são compatíveis com parâmetros verdadeiros. A Figura 40 mostra a curva simulada, a curva ajustada e os resíduos.

Figura 40 Ajuste do espectro de CDTE simulado e resíduo

Uma análise mais detalhada dos resíduos pode indicar problemas no ajuste, no caso de resíduos não aleatórios, ou no gerador de números utilizados para simular os erros experimentais. A dispersão e o histograma da distribuição dos resíduos são apresentados na Figura 41.

Figura 41 Histograma (a) e dispersão (b) dos resíduos.

Os gráficos da Figura 41, o valor de Q e os valores obtidos no ajuste mostram que o método foi eficiente para o cálculo dos parâmetros. Entretanto, a dificuldade de convergência e o valor da incerteza no tempo de relaxação indicaram limitações do método.

A dificuldade de convergência deve estar associada a problemas numéricos na inversão da matriz, uma matriz de cinco linhas por cinco colunas com valores variando entre 10^3 e 10^{-32} . Esse problema pode gerar também o erro nas incertezas dos dados que são obtidos através dessa matriz.

Uma maneira de solucionar a incerteza é obtê-la através da variação do valor de Q de cada parâmetro. A Figura 42 apresenta a dependência de E_a com Q e a região próxima do mínimo que pode ser aproximada por uma parábola. Dessa dependência foi calculada a incerteza de

E_a , que foi $\sigma_{E_a} = 14 \cdot 10^{-5}$ eV, valor compatível com os resultados obtidos anteriormente através da matriz de covariância.

Figura 42. Dependência do valor do Q com E_a (a) e detalhe da região de mínimo (b).

A figura 41 mostra que a dependência de Q com τ é assimétrica, entretanto próximo ao valor de mínimo o comportamento é simétrico. Com isso, a incerteza estimada pela variação de Q fica $\tau = 4.5 \cdot 10^{-16}$ s. Com esse valor, o tempo de relaxação obtido pelos ajustes tornam-se compatíveis com os valores verdadeiros.

Figura 43 Dependência do valor de Q com o tempo de relaxação (a) e detalhe da região de mínimo (b)

Nesse estudo as dificuldades numéricas envolvidas nos ajustes impossibilitam o cálculo preciso das incertezas dos parâmetros, entretanto permitem a obtenção dos parâmetros com valores bem próximos dos reais. A partir da análise do comportamento do valor de Q com os parâmetros, pode-se concluir que a dificuldade do ajuste está relacionada com características intrínsecas da função.

Referências

- Arantes, L.O., R.B. Ferreira, R.P.M. Carvalhaes, e A.R. Blak. "X-ray and gamma irradiation effects on dipole defects in CaF_2 : La, Yb, Al." *Radiation Measurements*, 2008: 227-230.
- Ayres, F., S. S. De Souza, e A. R. Blak. "Thermally stimulated depolarisation currents and defect simulation in MgAl_2O_4 spinels." *Radiation protection dosimetry*, 1999: 139-142.
- Ayres, F., S. S. De Souza e A. R. Blak "Dipole defects in MgAl_2O_4 spinel crystals." *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2001: 305-309.
- Ayres, F. "Defeitos dipolares em cristais de espinélio MgAl_2O_4 ." Dissertação de mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2000.
- Bacorisen, D., B. P. Roger Smith, B. P. Uberuaga, K. E. Sickafus, e J. A. Ball and R. W. Grimes. "Atomistic simulations of radiation-induced defect formation in spinels." *Physical Review B*, 2006: 214105.
- Ballesteros, C., L. S. Cain, S. J. Pennycook, R. Gonzalez, e Y Chen. "Optical and analytical transmission electron microscopy characterization of thermochemically reduced MgAl_2O_4 spinel." *Philosophical Magazine A*, 59, 1989: 907-916.
- Beltrán, A., J. A. Igualada, R. LLUSAR, e J Andrés. " MgAl_2O_4 Spinel Crystal Structure. An Ab Initio Perturbed Ion Study." *International Journal of Quantum Chemistry Symposium* 29, 1995, Quantum Chemistry Symposium Nº 29 ed.: 685-694.
- Bucci, C., R. Fieschi, e G. Guidi. "Ionic Thermocurrents in Dielectrics." *Physical Review*, 1966, 2 ed.: 816-824.
- Carvalhaes, R. P. M., e A. R. Blak. "Optical absorption, paramagnetic resonance and depolarisation currents in MgAl_2O_4 spinel." *Physica status solidi (c)*, 2007, 3 ed.: 1238-1241.
- Carvalhaes, R. P. M., M. S. da Rocha, S. S. De Souza, e A. R. Blak. "Characterization of dipole defects in MgAl_2O_4 spinel." *Physica status solidi (c)*, 2005: 413-417.
- Carvalhaes, R. P. M., M. S. da Rocha, S. S. De Souza, e A. R. Blak. "Depolarization currents in Al_2O_3 and MgAl_2O_4 oxides." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004: 158-163.

Clinard, F. W. e E. H. Farnum. "Irradiation effects in ceramics transition from low to high dose behavior." *Journal of Nuclear Materials*, 1993, 206 ed.: 353-359.

Clinard Jr., F. W. e G. F. Hurly. "Neutron irradiation damage in MgO, Al₂O₃ and MgAl₂O₄ ceramics." *Journal of Nuclear Materials*, 1982: 655-670.

Cortezão, S. U. "Caracterização de Cristais Naturais de Ametistas Brasileira." *Tese de Doutorado, IFUSP*. 2001.

De Souza, S. S., F. Ayres, e A. R. Blak. "Simulation models of defects in MgAl₂O₄:Fe²⁺, Fe³⁺ spinels." *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2001: 311-316.

De Souza, S. S. e A. R. Blak. "Defect simulation in MgAl₂O₄ spinels." *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1998: 123-129.

Dickinson, B. L., e K. Srivastava. "Mössbauer Hyperfine Spectra of Dilute Fe³⁺ in Synthetic MgAl₂O₄ Spinel." *Journal Of Physics And Chemistry of Solids*, 1976.

Gentilman, R. L. "Fusion-casting and crystallization of high temperature materials." *American Ceramic Society Bulletin*, 1981: 906-909.

Gritsyna, V. T. e Yu. G. Kazarinova. "Thermal stability of radiation-induced optical centers in non-stoichiometric spinel crystals." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2006, 1-2 ed.: 349-353.

Gritsyna, V.T., Kazarinov, Yu.G., Kobayakov, V.A. e Sickafus, K.E. "Defects and Radiation Induced Electronic Processes in Magnesium Aluminate Spinel of Different Compositions." *Radiation Effects & Defects in Solids*, 2002: 659-663.

Gun'ko, V.M., V.I. Zarko, Goncharuk, e L.S. Andriyko. "TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena." *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007: 1-89.

Hughes, A. E., e B. Henderson. "Color Centrs in Simple Oxides." In: *Point Defects in Solids*, ed. Jr. J. H. Crawford e L. M. Slifkin. 1972.

Ibarra, A., D. Bravo, F. K. Lopez, e F. A. Garner. "Hight-dose neutron irradiation of MgAl₂O₄ spinel: effects of post-irradiation thermal annealing on EPR and optical absorption." *Journal of Nuclear Materials*, 2005: 156-162.

Ibarra, A., F. J. López, e J.M. Castro. "V centers in MgAl₂O₄ spinels." *Physical Review B* 44, 1991: 7256-7261.

Ibarra, A., R. Vila, e M. Jimenez de Castro. "On the cation vacancy distribution in MgAl₂O₄ spinels." *Philosophical Magazine Letters*, 1991b: 45-48.

- Marfunin, A. S. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. New York: Springer-Verlag, 1979.
- Nandi, P., A. Grag, B. D. Chatteraj, e M. S. Mukhopadhyay. "Effect of Silica and Temperature on Spinel-Based High-Alumina Castables." *The American Ceramic Society Bulletin*, 2000: 60-65.
- Orton, J. W. *Electron Paramagnetic Resonance*. London: London Iliffe Books Ltd, 1968.
- Prakash, J. "Role of the Background Current in Analysing the ITC Spectrum." *Physica status solidi (A)* 98, 1986: 247-252.
- Rocha, M. S. F. da, A. R. Blak, W. M. Pontuschka, R. P. M. Carvalhaes, e P. V. A. Bergo. "Depolarization currents and low-frequency measurements in X-ray irradiated barium aluminoborate glasses." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004: 183-188.
- Sawakuchi, G. O. "Elucidando a gênese da cor do quartzo irradiado." *Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo*. São Paulo, 2003.
- Sickafus, K. E., et al. "Cation disorder in high dose, neutron-irradiated spinel." *Journal of Nuclear Materials*, 219(2), 1995: 128-134.
- Turnhout, J. Van. "Thermally Stimulated Discharge of Electrets." In: *Topics in Applied Physics vol. 33*, ed. G. M. Sessler. 1979.
- Valério, M. E. G. "Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas na Fluorita Natural." *Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 1986.
- Vanderschueren, J. e J. Gasiot. "Field-Induced Thermally Stimulated Currents." In: *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, ed. P. Bräunlich. New York: Springer-Verlag, 1979.
- Vila Vasquez, R. A.. "Procesos de Polarización Termicamente Estimulados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mg}$." *Tese de Doutorado*. Madrid, 1994.
- Vuolo, J. H. *Fundamento da Teoria de Erros*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1992.
- White, G. S., K. H. Lee, Jr J. H. Crawford, e G. P. Summers. "Radiation damage in MgAl_2O_4 ." *Physical Review B*, 1980: 265-270.
- White, G. S., R. V. Jones, and J. H. Crawford. "Optical spectra of MgAl_2O_4 crystals exposed to ionizing radiation." *Journal of Applied Physics*, 1982: 265-270.
- White, G.S, K.H Lee, e J.H. Crawford. "Effects of g-irradiation upon the Optical Behavior of Spinel." *Physica Status Solidi (c)* 42, 1977: 137-141.
- Yamamoto, T., A. Chartier, K. Yasuda, C. Meis, K. Shiiyama, e S. Matsumura. "Molecular dynamics simulation of point defect

accumulation." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2008, 266 ed.: 2676-2682.

Yasuda, K., T. Yamamoto, S. Seki, K. Shiiyama, e S. Matsumura. "Production and stability of radiation-induced defects in MgAl_2O_4 under electronic excitation." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266, 2008: 2843-2841.

Yauri, Jéssica Mosqueira. "Propriedades de absorção óptica (AO), de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e de termoluminescência (TL) do Grossular - Cálculo do campo cristalino." *Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo*. 2005.

Yu, N., K.E. Sickafus, e M. Nastasi. "First observation of amorphization single-crystal MgAl_2O_4 ." *Philosophical Magazine Letters* 70(4), 1994: 235-240.

Yukihara, E. G. "Desvendando a Cor e a Termoluminescência do Topázio." *Tese de doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo*. 2001.