

**Universidade de São Paulo
Instituto de Física**

**REVISÃO SISTEMÁTICA DA OBRA
CIENTÍFICA E DOCENTE**

WALTER MAIGON PONTUSCHKA

Texto crítico apresentado ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo junto ao Departamento de Física Geral para a obtenção do Título de Livre Docente.

SÃO PAULO
abril de 1995



SBI-IFUSP



305M810T2303

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Física

REVISÃO SISTEMÁTICA DA OBRA UNIVERSIDADE DO RIO DE JANEIRO

A Nidia,

Maigon

e

Maurício.



AGRADECIMENTOS

1. Ao Prof. Dr. Aziz Nacib Ab'Sáber pelas sugestões e incentivo.
2. À Profa. Dra. Nídia Nacib Pontuschka pela paciência com que acompanhou este trabalho e pelas valiosas discussões.
3. Ao Prof. Dr. João Gil dos Santos pela ajuda e incentivo.
4. Ao Prof. Dr. Sadao Isotani pela cooperação em grande parte da minha produção científica.
5. Aos demais colegas que direta, ou indiretamente, contribuíram para o conjunto dos trabalhos realizados.
6. À Dirce, Josué, Cida, Maigon e Maurício pela valiosa ajuda na montagem final.
7. Ao CNPq, FAPESP e CCINT-USP pelo apoio financeiro.

Índice

I. ROTEIRO DA FORMAÇÃO BÁSICA	2
I.1. MEU CURSO NO TEMPO. O TEMPO CULTURAL E O TEMPO CIENTÍFICO. UMA REALIDADE	2
I.2. O PERÍODO DAS BUSCAS NO INTERIOR DA FÍSICA	7
II. O MESTRADO E O DOUTORADO. CONVERGÊNCIAS E DIVERGÊNCIAS	9
II.1. MEDIDAS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO α -NiSO ₄ .6H ₂ O E Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O.....	9
II.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE DEFEITOS EM VIDROS ALUMINOBORATOS DE BÁRIO	12
III. RECICLAGEM E NOVOS REFERENCIAIS. INTERFERÊNCIAS DINAMIZADORAS. O ESTÁGIO DE PÓS-DOUTORAMENTO NO EXTERIOR	18
III.1. RESSONÂNCIA DE QUADRUPOLO NUCLEAR	20
III.2. RPE DO VIDRO DE ÓXIDO DE ARSÊNIO	23
III.3. OS SEMICONDUTORES AMORFOS: ESTUDOS INICIAIS E PERSPECTIVAS.....	28
III.3.1. ESTUDO DE RPE DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO DOPADO COM OXIGÊNIO E NITROGÊNIO	29
III.3.2. ESTUDO DE RPE DO SEMICONDUTOR AMORFO SULFETO DE GERMÂNIO.....	30
IV. OS PRIMEIROS TRABALHOS: CRÍTICA, SELEÇÃO E AUTO-CRÍTICA.....	35
IV.1. "EPR MEASUREMENTS ON SINGLE CRYSTAL α -NiSO ₄ .6H ₂ O" (ANEXO I).....	36
IV.2. "ATOMIC CENTER INTERACTIONS IN BaO:Al ₂ O ₃ :B ₂ O ₃ GLASSES CONTAINING SILVER" (ANEXO II)	37
IV.3. "NUCLEAR QUADRUPOLE RESONANCE PROBES OF STRUCTURAL AND PHOTOSTRUCTURAL PROPERTIES OF GLASSY As ₂ Se ₃ , As ₂ S ₃ AND As ₂ O ₃ " (ANEXO III).....	38
IV.4. "ESR OF X-IRRADIATED As ₂ O ₃ GLASS" (ANEXO IV)	39
IV.5. "RADIATION-INDUCED PARAMAGNETISM IN α -Si:H" (ANEXO V).....	42
V. PRÁTICA DE LABORATÓRIO E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44
V.1. EMPENHO. LIMITAÇÕES E SUCESSOS	44

V.2. A FASE INICIAL. PREPARAÇÃO E ORIENTAÇÃO DE AMOSTRAS E PRIMEIROS RESULTADOS COM A ESPECTROSCOPIA DE RPE	45
V.3. REFORMA E OTIMIZAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE RPE	46
V.4. MONTAGEM DO ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA DE QUADRUPOLO NUCLEAR.....	49
V.5. TERMOLUMINESCÊNCIA À BAIXA TEMPERATURA.....	52
V.6. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDROS	53
V.7. PARTICIPAÇÃO NA PREPARAÇÃO DE FILMES AMORFOS SEMICONDUTORES.....	58
VI. ATIVIDADES DIDÁTICAS	59
VI.1. PRÁTICA DE ENSINO UNIVERSITÁRIO. AULAS TEÓRICAS E DE LABORATÓRIO	59
VI.2. O DESEMPENHO TEÓRICO.	60
VI.3 LABORATÓRIO DE ESTRUTURA DA MATÉRIA. PROGRESSOS NA METODOLOGIA CIENTÍFICA.....	61
VI.4. ELABORAÇÃO E OFERECIMENTO DE CURSOS.....	63
VI.4.1. FÍSICA DOS SISTEMAS AMORFOS (PÓS-GRADUAÇÃO - IFUSP).....	63
VI.4.2. INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA (GRADUAÇÃO - IFUSP).....	65
VII. ORIENTAÇÃO DE PESQUISA.....	68
VII.1. TESES DE DOUTORADO.....	68
VII.2. DISSERTAÇÕES DE MESTRADO	72
VII.3. INICIAÇÃO CIENTÍFICA.....	77
VIII. PARTICIPAÇÃO EM EQUIPES DE PESQUISA	78
VIII.1. INÍCIO DAS ATIVIDADES	78
VIII.2. GRUPO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (1971-1980).....	79
VIII.3. GRUPO CENTROS DE COR (1981-1989).....	80
VIII.4. LABORATÓRIO DE MAGNETO-ÓPTICA.....	82
IX. COOPERAÇÃO INTERNACIONAL.....	84

IX.1 FACULDADE DE ASTRONOMIA, MATEMÁTICA E FÍSICA (FAMAF) - ARGENTINA (ANEXO IX)	84
IX.2. "SHANGHAI INSTITUTE OF OPTICS AND FINE MECHANICS (SIOFM)", SHANGHAI, CHINA (ANEXO VII)	88
X. TRABALHOS PUBLICADOS	91
XI. PLANOS PARA O FUTURO	94
BIBLIOGRAFIA	96

I. ROTEIRO DA FORMAÇÃO BÁSICA

I.1. MEU CURSO NO TEMPO. O TEMPO CULTURAL E O TEMPO CIENTÍFICO. UMA REALIDADE

Antes de mais nada, gostaria de narrar alguns fatos que influíram sobre a minha decisão de seguir a carreira da Física. Ao longo dos anos, duas tendências muito fortes têm atuado sobre as minhas decisões: uma acentuada curiosidade sobre o modo com que se processam os fenômenos naturais e uma atração pela música. Cada um desses aspectos envolve uma longa história, de modo que pretendo apresentar apenas a síntese dos fatos essenciais, o suficiente para estabelecer as ligações entre as motivações originais e as atividades científicas que se desenvolveram desde então, incluindo erros, acertos, obstáculos e avanços.

Durante os anos da adolescência, enquanto cursava o colegial, as reações químicas exerciam um fascínio todo particular especialmente as que envolviam mudanças de cor ou as precipitações. Os fenômenos elétricos não eram menos espetaculares e a recepção das ondas das emissoras de rádio constituiu um dos meus assuntos prediletos, envolvendo a montagem de receptores com a utilização dos kits adquiridos nas casas comerciais de peças eletrônicas da época. Lembro-me de que gostava de decorar os nomes das constelações e das principais estrelas, contemplando o céu límpido de Nova Odessa, onde observei a passagem dos primeiros satélites artificiais nas primeiras horas da noite. Ao que me consta, esse interesse em observar o céu

foi despertado por ocasião da visita que fiz em excursão com os meus colegas do curso ginásial de Americana, ao Planetário do Ibirapuera em 1954. Cada um de nós recebeu um folheto contendo o mapa celeste. Por coincidência, um jornal da Capital passou a publicar diariamente o aspecto do céu às 20:00h, incluindo as posições dos planetas visíveis a olho nu, bem como de algumas galáxias e aglomerados. Também nesse período tive a oportunidade de construir a base da minha formação musical, tendo me dedicado ao violino desde a mais remota infância. Tive a oportunidade de participar de diversos grupos de música de câmara, executando obras dos principais autores dos períodos barroco, clássico e romântico. Gostava de ler histórias de aventuras, como as de Júlio Verne e Monteiro Lobato, assim como as biografias dos grandes compositores. Outra influência marcante foi a audição assídua da Rádio Ministério da Cultura do Rio de Janeiro que incluía, além dos programas musicais comentados, conteúdos de divulgação científica especialmente o programa "Novos Horizontes". Entre algumas revistas que me chamaram a atenção posso mencionar a Mecânica Popular e Antena que produziram a sua influência, conduzindo-me imperceptivelmente ao caminho da investigação científica.

Quando me transferi para São Paulo, em 1959, levei um tempo considerável procurando emprego porque desejava trabalhar especificamente em algo que envolvesse atividades relacionadas com os temas que mais me interessaram no período colegial. Finalmente, consegui ser admitido em uma indústria onde se fabricavam barras de nylon, a partir do óleo de mamona. O processo era particularmente interessante, envolvendo certa complexidade, desde a destilação do óleo da semente da planta inicialmente submetido a processo de "cracking", separando a glicerina dos ésteres que por sua vez forneciam os sub-produtos enantal e álcool metílico e o monômero, ácido

undecilênico, o qual possui uma ligação insaturada, cuja quebra possibilitava a sua polimerização, resultando no produto final, o nylon. A minha função inicial era efetuar análises químicas de rotina para determinar parâmetros como índice de saponificação, teor de ferro e a curva de destilação de amostras de cabeças de enantal. Foi nessa fase que tive a oportunidade de praticar titulação e lidar pela primeira vez com a balança analítica de precisão. Em seguida, fui transferido para um laboratório de "pesquisa", onde a principal atividade era efetuar destilações fracionadas e passei a lidar com autoclave para efetuar reações químicas à temperatura e pressão controladas. Em particular, efetuamos a cloração do benzeno para a produção de compostos como o clorobenzeno* e o p-diclorobenzeno. Outra técnica que aprendi na época foi a determinação do índice de refração de líquidos pelo método de Abbe, para controlar a qualidade do m-cresol utilizado no processo industrial.

O emprego seguinte também foi em uma indústria química, na qual se utilizava o gás acetileno que era submetido a processo de cloração e posterior polimerização para a produção do policloreto de vinila (PVC). No laboratório de controle de qualidade, efetuava os ensaios já conhecidos de índice de saponificação e determinação de índice de Fe^{3+} , com o teste adicional de determinação da resistividade do PVC, envolvendo a aplicação de eletrodos de folhas de alumínio, acondicionamento de temperatura e utilização de eletrômetro. Nesse laboratório construí um dispositivo, para medir a sedimentação da água, necessário para uma etapa específica do processo industrial. A matéria-prima para a obtenção do acetileno eram pedras de carbureto de cálcio e o cloro era obtido a partir de cloreto de sódio comercial.

* Ainda recentemente voltei a trabalhar com estes compostos, desenvolvendo um modelo de análise da forma de linha de ressonância de quadrupolo nuclear (RQN) do ^{35}Cl em solução vítrea de clorobenzeno e piridina, publicado no Phys. Rev. B41(10),6257-6261(1990).

Um subproduto da eletrólise do cloreto de sódio era o hidróxido de sódio, o qual era comercializado.

Após ter trabalhado alguns meses como bancário, surgiu uma nova oportunidade para atuar em algo mais atraente, desta feita como técnico de som em serviço de recursos áudio-visuais, na produção de filmes educativos. A atividade abrangia desde a sonoplastia até a assistência técnica ao equipamento eletrônico e acondicionamento acústico do estúdio. Com a experiência adquirida, fui admitido como técnico de manutenção de som da emissora de TV Tupi - Canal 4 por um período de três anos. O equipamento sob a minha responsabilidade compreendia mesas de som, projeção e intercomunicação.

Foi precisamente durante o período no qual me dedicava às atividades áudio-visuais que cheguei a uma encruzilhada quanto à opção de escolher uma carreira musical ou científica, quando fiquei oscilando, por um tempo razoável, entre as duas possibilidades, pois ambas exerciam uma atração muito forte. Acabou prevalecendo a escolha pela ciência, agora, com a dúvida entre as suas mais variadas modalidades. Entre as áreas de minha predileção, a Química, Geologia e Física, acabou prevalecendo a última, pois através dela esperava ter acesso à compreensão mais aprofundada dos mecanismos envolvendo os mais diversos fenômenos.

A última atividade externa que realizei, antes de iniciar a pós-graduação em Física, foi no laboratório elétrico da Volkswagen, durante cerca de dois anos. Esta foi mais uma fase importante de aprendizado de técnicas de ensaios destrutivos e não destrutivos, destacando-se medidas de dureza do aço, magnateste, durabilidade de peças diversas e testes de vidros.

Com o passar do tempo, essas predileções se fizeram sentir nas escolhas dos temas no decorrer da minha carreira no campo da Física, passando a

interessar-me pela ciência dos materiais, com ênfase às suas propriedades microscópicas, estruturais e dinâmicas.

Já integrado às atividades do programa de pós-graduação do IFUSP, passei a estudar a técnica de ressonância paramagnética eletrônica, inicialmente para estudar os efeitos do campo cristalino sobre o íon paramagnético Ni^{2+} no sulfato de níquel hexa-hidratado monocristalino, o que resultou na minha Dissertação de Mestrado e as investigações subseqüentes sobre centros paramagnéticos induzidos por irradiação com raio X em vidros, como trabalho de Doutorado.

O presente texto tem por objetivo fornecer um relato circunstanciado e crítico das diversas fases da minha produção científica e docente na área da Física, procurando analisar os erros e acertos da minha trajetória.

I.2. O PERÍODO DAS BUSCAS NO INTERIOR DA FÍSICA

Uma vez escolhida a área da Física como a atividade principal, foi dado o início a todo um processo de formação básica, incluindo aulas, leituras e exercícios, sob a pressão constante das demais preocupações cotidianas que envolveram a luta pela sobrevivência. O volume das atividades profissionais durante o período em que cursei a graduação obrigou-me à limitação de assistir as aulas durante a semana e executar as respectivas tarefas apenas aos sábados e domingos. A maior dificuldade que senti nessa fase de estudos foi decorrente do fato de que as omissões encontradas nos textos adotados eram não raro reproduzidas durante as aulas, abrindo lacunas a serem sanadas, aos poucos no futuro. Algumas dessas passagens, precedidas pela expressão "como é fácil verificar..." envolviam deduções nem sempre triviais, às vezes com dificuldades intransponíveis na ocasião, devido à insuficiência de indicações. Certamente, não é fácil a tarefa do professor dosar convenientemente o grau de dificuldade a ser estabelecido para manter ativa a participação do aluno, sem que o mesmo venha a perder tempo precioso, preso em armadilhas exageradamente profundas.

Foi assim, dividido entre as atividades do curso de graduação de Física e as tarefas profissionais de então, bastante absorventes, que fui estabelecendo uma definição quanto à escolha da área à qual iria me dedicar. A escolha da Física do Estado Sólido como primeira opção para a sub-área de pesquisa foi uma decisão natural em face da natureza da minha experiência anterior, muito ligada à ciência dos materiais e à química. Iniciei os estudos de Pós-Graduação no IFUSP no segundo semestre de 1970, cursando as disciplinas de

Cristalografia, Criogenia e Mecânica Estatística, enquanto escolhia o ramo ao qual iria me dedicar no Departamento de Física dos Materiais e Mecânica. no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas, os grupos dedicavam-se em desenvolver as técnicas criogênicas e estudar as propriedades magnéticas dos materiais. Como parte das tarefas do curso de Criogenia, acompanhei os trabalhos de liquifação de hélio e pratiquei algumas técnicas básicas, tais como a produção de alto vácuo e controle de temperatura. Os grupos em atividade dedicavam-se ao estudo de transições de fase em diversos sais paramagnéticos, utilizando as técnicas de medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Como a RPE havia sido recentemente montada no laboratório e com as primeiras medidas fora realizado um estudo sobre uma transição de fase em um sal de níquel (Hennies, 1960), este foi o momento apropriado para a criação de um grupo especializado na técnica, ao qual me associei. Passamos a estudar então a teoria básica do fenômeno da ressonância magnética, o conjunto dos circuitos eletrônicos e do sistema de microondas envolvidos, efetuando medidas com diversos sais paramagnéticos, objeto de interesse comum.

II. O MESTRADO E O DOUTORADO. CONVERGÊNCIAS E DIVERGÊNCIAS

II.1. MEDIDAS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO α -NiSO₄.6H₂O E Ni(NO₃)₂.6H₂O

A minha primeira tarefa com relação à técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foi a determinação da sensibilidade do espectrômetro, com apoio no estudo de publicações selecionadas (Buckmaster e Dehring, 1964; Misra, 1958; Bleaney e Stevens, 1953; Bret, 1968). Utilizando a substância padrão α, α -difenil-picril-hidrazil (DPPH), uma série de soluções contendo número conhecido de spins, preparadas a partir de dissoluções sucessivas em benzeno e assumindo um spin de elétron desacoplado por unidade estrutural do radical picril, foi gotejada sobre uma folha de polietileno, na qual se imprimiu previamente uma depressão suficiente para abrigar 0,1 ml do líquido. Após a evaporação, o conteúdo cristalizado foi convenientemente embrulhado e compactado, sendo em seguida introduzido em um cilindro de teflon especialmente preparado, o qual foi colocado no tubo porta-amostras de quartzo. Com as amostras assim preparadas, foi encontrado o limite de detecção do sinal, quando o mesmo passou a se confundir com o ruído, qualquer que seja a amplificação aplicada, para uma quantidade situada entre 10^{14} e 10^{15} spins. Além disso, efetuei medidas para a determinação da potência da fonte de microondas (60 mW) e do valor do Q da cavidade ressonante ($\sim 3 \cdot 10^3$). Apesar desses valores serem relativamente modestos, o

espectrômetro revelou-se de grande utilidade pelo número de trabalhos que resultaram em teses e publicações durante o tempo que se seguiu desde então.

O preparo das amostras de cristais paramagnéticos constituiu uma atividade muito interessante, envolvendo o aprendizado de técnicas específicas de crescimento. As primeiras amostras que tive a oportunidade de preparar foram de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o qual se revelou inadequado, apesar de serem obtidos cristais bem razoáveis, pela razão de que as duas linhas de ressonância na região superior de campo do eletroímã estendiam-se para campos superiores ao campo máximo permitido pelo eletroímã (> 20 kOe), tornando escassa a coleta de dados. Resolveu-se investigar, então, os parâmetros do Hamiltoniano de Spin do íon de Ni^{2+} no $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que permitiu um mapeamento mais completo das posições das linhas de RPE com a rotação de um monocristal convenientemente apoiado sobre um suporte no qual se efetuou o corte de um plano inclinado. A descrição da rotação do cristal em torno de cada um dos eixos escolhidos foi feita com a utilização dos ângulos de Euler. A visualização de cada caso estudado foi facilitada traçando-se paralelos e meridianos sobre uma bola, na qual foram indicadas as posições dos eixos polares dos octaedros do aquaíon $(\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O})^{2+}$, fornecidos por cristalografia de raios X. Com os resultados obtidos, foi possível a determinação dos parâmetros D e E que descrevem, respectivamente, as distorções axial e rômica do campo cristalino e as suas coordenadas em relação às direções dos eixos cristalográficos. Substituindo os valores obtidos para os parâmetros da Hamiltoniana de Spin na equação secular, com o uso de computador, foi possível obter excelente ajuste para todas as ressonâncias observadas para as rotações do cristal em torno de quatro eixos distintos, assim como efetuar a previsão dos resultados esperados para a rotação de um eixo escolhido qualquer. Foram, também, previstas duas novas ressonâncias para campos magnéticos acima do máximo

acessível pelo eletroímã do laboratório e que não puderam ser verificadas experimentalmente. Após inúmeras tentativas, foi possível obter um cristal de sulfato de zinco cristalizado no sistema tetragonal, crescido sobre uma semente de sulfato de níquel, utilizando um método antigo (Boisbaudran, 1869), de reprodução muito difícil, devido ao fato de que este sal normalmente cresce no sistema monoclinico. Infelizmente, a sensibilidade do espectrômetro não permitiu detectar qualquer sinal de RPE, inviabilizando um estudo complementar que poderia ser muito interessante. Os resultados deste trabalho foram comparados com os de autores que utilizaram as medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e cálculos teóricos (Fisher e Hornung, 1968; Stout e Hadley, 1964; Chatterjee, 1967; Watanabe, 1962; Oliveira, 1966) e resultaram na publicação científica (Pontuschka et al., 1973). As informações estruturais básicas foram obtidas de dados cristalográficos (Beevers e Lipson, 1932; Wyckoff, 1935), assim como os dados de rotação magneto-óptica (Becquerel et al., 1951; Lévy e Handel, 1951) e medidas de polarização elétrica produzida por campos magnéticos aplicados (Hou e Bloembergen, 1965) apresentaram informações complementares. Durante o período foram desenvolvidos estudos individuais e em grupo sobre magnetismo, fenômenos críticos, teoria do campo cristalino e literatura sobre a técnica e teoria da ressonância magnética (Martin, 1967; Griffiths e Owen, 1952; Pake, 1962; Orton, 1968; Alger, 1968; Al'tshuller e Kozyrev, 1964). Foi nessas condições que elaborei a Dissertação de Mestrado (Pontuschka, 1973), onde não foram aproveitados os resultados obtidos com o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Durante este período foi adquirido um novo eletroímã e unidades de controle do espectrômetro de RPE, o que proporcionou a oportunidade de adquirir prática na montagem, ajustes e adaptações do

equipamento. Em paralelo com as atividades acima descritas, cursei as disciplinas necessárias para a conclusão do curso de Licenciatura.

O trabalho de Doutorado inicialmente proposto consistia em estudar os sais de nitrato de níquel contendo respectivamente duas, quatro, seis e sete águas de cristalização, cujos cristais cheguei a produzir. Além do problema dos referidos sais serem bastante higroscópicos, a escassez das linhas de RPE era indício de que com apenas esta técnica não seria possível acumular dados em número suficiente para um trabalho desse porte. Concomitantemente, o grupo de RPE recebeu a visita do Prof. Adli Bishay, da Universidade Americana do Cairo, Egito, que trouxe amostras de vidros aluminoboratos de bário preparados sob condições diversas, para efetuar medidas à temperatura do hélio líquido (Bishay et al, 1974a;1974b;1975). Este foi o trabalho pioneiro realizado sobre vidros no Brasil. Acompanhando os seus trabalhos junto ao grupo e auxiliando na realização das medidas, acabei por envolver-me no que veio a ser o tema central das minhas atividades nos anos seguintes.

II.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE DEFEITOS EM VIDROS ALUMINOBORATOS DE BÁRIO

Entre os resultados da pesquisa realizada por Bishay no Laboratório de Física dos Materiais e Baixas Temperaturas, destacaram-se os espectros de RPE de vidros aluminoboratos de bário contendo impureza de prata nas concentrações de 0,1 e 5 mol %, respectivamente, obtidos à temperatura de ~ 5 K, sem que as amostras fossem submetidas a qualquer tipo de irradiação prévia

(Bishay et al, 1974b). De acordo com a sua interpretação, a amostra contendo 0,1 mol % de prata apresentou um conjunto de seis linhas largas, além das ressonâncias bem conhecidas da impureza de Fe^{3+} , enquanto a amostra contendo 5 mol % forneceu dois conjuntos superpostos de seis linhas cada. Como possível explicação, as linhas poderiam resultar da presença dos átomos de ^{107}Ag e ^{109}Ag na vizinhança de ^{27}Al ($I = 5/2$) no vidro, mas não se podia excluir a possibilidade destas serem resultantes da eventual presença de impureza de Mn^{2+} . Este problema passou a ser a proposta inicial do meu trabalho de Doutorado, cuja solução poderia trazer elementos novos para a análise estrutural desses vidros.

Com isso, seguiu-se a primeira fase de medidas de RPE com as amostras de vidros depositadas por Bishay, com o objetivo de solucionar a questão pendente e posteriormente ampliar o escopo das investigações. Após muita insistência, não foi possível reproduzir as referidas linhas que seriam o ponto de partida desse novo trabalho. Em determinadas amostras foram registradas linhas com estrutura complexa, mas diferente das obtidas por Bishay e que pretendia reproduzir. As coisas tornaram-se ainda mais complicadas quando essas linhas mudavam surpreendentemente de posição com a rotação das amostras de vidro, sugerindo algum tipo de fenômeno coletivo com orientação fixa em relação às dimensões da particular amostra. Efetuando-se tratamentos térmicos preliminares, observou-se que essas linhas se multiplicavam, apresentando uma estrutura cada vez mais irregular, semelhante à de um ruído, porém, reprodutível nos detalhes. O efeito de cada tratamento térmico, entretanto, mostrou-se irreversível. Como o fenômeno se afigurava dependente da história dos tratamentos térmicos do vidro e era irreversível, cheguei a preparar mais tarde uma nova amostra e observar o seu espectro de RPE logo em seguida, à temperatura do hélio líquido. O que se observou, foi a absoluta

ausência de qualquer das linhas do tipo considerado, indicando que o caráter não reprodutivo desse fenômeno tornava inviável o seu estudo para uma programação de Doutorado, mesmo em se tratando de ser um tema fascinante pelo mistério que o envolvia.

Foi assim que tomei a resolução de trabalhar apenas com fatos reprodutíveis, de modo que passei a submeter toda e qualquer amostra a um tratamento térmico prévio à temperatura de 400°C com pelo menos uma hora de duração e irradiar as amostras com raios X à temperatura do nitrogênio líquido (77K). Para evitar a perda de informações provenientes de centros instáveis à temperatura ambiente, foi necessário desenvolver uma técnica para a manipulação da amostra evitando o seu aquecimento durante a sua transferência, desde o seu alojamento no dedo frio onde a mesma foi irradiada, até a posição no Dewar de quartzo fundido, introduzido na cavidade ressonante do espectrômetro. Foi dedicado, também, um cuidado especial ao posicionamento do termopar a fim de possibilitar um controle da temperatura de precisão e estabilidade suficientes para efetuar medidas da cinética de decaimento térmico dos centros estudados.

Com o auxílio da literatura, foi possível identificar progressivamente todos os sinais observados e com isso, foram criadas importantes pontos de prova na investigação de processos eletrônicos que ocorrem durante a irradiação e posteriores decaimentos térmicos sob condições controladas. É preciso ressaltar que boa parte do meu conhecimento inicial originou-se da obra de Bishay (1970) e respectivas referências, analisando a natureza dos centros de cor induzidos por radiação em vidros boratos, silicatos e fosfatos utilizando as técnicas de RPE e absorção óptica e informações valiosas através de contato pessoal.

As investigações com os vidros aluminoboratos de bário concentraram-se, inicialmente, sobre os diversos centros paramagnéticos induzidos pela irradiação com raios X de amostras contendo impureza de prata, pois estaria pronto para voltar à tentativa de retornar ao problema inicialmente proposto, se assim fosse conveniente. Com isso, a leitura de inúmeros artigos discorrendo sobre centros paramagnéticos da prata nos meios hospedeiros os mais diversos, foi criando um ponto de apoio para futuros progressos (Zhitnikov et al., 1963a, 1963b, 1964, 1966a, 1966b, 1968a; Baranov et al., 1968; Mel'nikov et al., 1974; Feldman e Treinin, 1967; McMillan e Smaller, 1961; Yokota e Imagawa, 1966; Shields, 1966; Etzel e Schulman, 1954; Schulman et al., 1951, 1953; Seitz, 1951; Gosh, 1969; Bales e Kevan, 1970, 1971, 1973; Gardner et al., 1970; Asabghy, 1974).

Cada série de vidros contendo prata inclui uma amostra base com a mesma composição, porém, sem o dopante. Também estas amostras, quando irradiadas com raio X a 77K, apresentaram várias linhas de RPE, cuja identificação foi feita com o auxílio da literatura. O efeito da radiação ionizante sobre a cadeia de B-O formadora do vidro é a remoção de um elétron de um átomo de oxigênio, onde deixa uma lacuna, com a posterior captura de cada um destes portadores de carga em sítios específicos localizados na rede amorfa. Assim, foram reconhecidas as linhas do BOHC ("boron-oxygen hole center") que já foram anteriormente estudadas por diversos autores (Lee e Bray, 1963; Griscom et al., 1968; Taylor e Griscom, 1971) e do BEC ("boron electron center") (Griscom, 1971), a presença de impurezas de Fe^{3+} (Sands, 1955; Castner et al., 1960) e de hidrogênio atômico (Livingston et al., 1955; Cochran et al., 1959; Foner et al., 1960; Adrian, 1960; Marshall et al., 1966; DiSalvo et al., 1972; Helbert e Kevan, 1973).

De posse da identificação dos centros paramagnéticos do sistema em estudo, abriu-se um conjunto de possibilidades de realização de investigações sobre os mecanismos das reações entre os portadores de carga e as suas armadilhas. Entre as questões ainda não esclarecidas, a estabilização de átomos neutros, como o hidrogênio liberado por radiólise das hidroxilas e pontes de hidrogênio existentes no vidro original (H^0) e prata atômica (Ag^0), passou a figurar como o meu novo objeto de investigações.

Via de regra, um conjunto razoável de informações é obtido a partir de dados de RPE com os espectros contendo um número suficiente de linhas e, se possível, resolvidas. Não é isso que ocorre com os materiais amorfos, nos quais a direção do campo magnético aplicado encontra os centros paramagnéticos em todas as orientações possíveis, com o fato adicional que as distâncias dos vizinhos próximos variam de sítio para sítio. Resulta daí que as linhas são geralmente largas e a superposição entre elas ocorre com frequência. Para agravar a situação, os centros neutros de H^0 e Ag^0 são capturados em sítios onde permanecem quase livres, interagindo pouco com os vizinhos e, conseqüentemente, as respectivas linhas espectrais apresentam poucas informações. Para complementar as informações necessárias para a compreensão dos fenômenos envolvidos, ocorreu a idéia de efetuar tratamentos térmicos com a amostra instalada no espectrômetro e estudar a cinética de decaimento dos centros, acompanhando a diminuição da intensidade do sinal de RPE durante o experimento. Assim, foram realizadas séries de medidas com decaimentos por meio de tratamentos térmicos isócronos (aplicação de pulsos de temperaturas crescentes seguidos de medidas efetuadas à temperatura de referência) e isotérmicos (cada experimento é realizado a uma temperatura distinta e constante). Com os resultados obtidos foram calculadas energias de ativação e que foram comparadas com cálculos baseados em um modelo físico

que apresentei para a explicação do processo de estabilização do H^0 . Apesar de incluir, de modo geral, as informações sobre todos os centros paramagnéticos encontrados nas amostras estudadas, na Tese de Doutorado (Pontuschka, 1979) foi dada ênfase à cinética de decaimento do H^0 e à sua interpretação.

III. RECICLAGEM E NOVOS REFERENCIAIS. INTERFERÊNCIAS DINAMIZADORAS. O ESTÁGIO DE PÓS-DOCTORAMENTO NO EXTERIOR

Durante o ano que passei no Naval Research Laboratory, Washington, D.C., nos Estados Unidos (NRL), tive a oportunidade de participar de novos projetos e ampliar as perspectivas dos anteriormente iniciados, assim como utilizar novas técnicas experimentais, incorporadas nas atividades subseqüentes.

O estágio foi realizado junto ao Departamento de Semicondutores, com P.C. Taylor que tem se destacado pelos seus trabalhos de RPE, RMN e ressonância de quadrupolo nuclear (RQN) em estudos de defeitos em materiais amorfos isolantes e semicondutores. Juntamente com M. Rubinstein, realizou trabalho pioneiro ao estudar materiais amorfos por RQN (Rubinstein e Taylor, 1974). A sua carreira anterior desenvolveu-se na Universidade de Brown em Rhode Island, N.Y., no grupo liderado por P.J. Bray que foi o primeiro a utilizar a técnica de RMN para desenvolver um excelente estudo das propriedades estruturais locais de diversos vidros, contribuindo para uma sólida fundamentação na descrição detalhada da natureza das ligações de diversos agrupamentos (Lee e Bray, 1963). Nesta fase, Taylor desenvolveu um programa de simulação por computador de espectros de sistemas policristalinos e amorfos (Taylor e Bray, 1969 e 1970; Taylor et al., 1975) e contribuiu com vários estudos para o conhecimento de propriedades estruturais e dinâmicas de diversos vidros e filmes amorfos, com a sua principal produção sendo realizada após a sua transferência para o NRL. É bastante proveitosa a leitura de alguns

dos seus excelentes textos de revisão (Taylor et al., 1975 e 1976; Taylor, 1977 e 1984).

Outra personalidade que exerceu grande influência sobre a minha formação científica foi D.L. Griscom, ligado ao Departamento de Óptica do NRL . Assim como ocorreu em relação a Taylor, já tive a oportunidade de conhecer seus trabalhos anteriormente, através de consultas bibliográficas feitas durante o meu doutorado. A sua contribuição foi decisiva na elucidação da natureza do BOHC, sendo o primeiro a descrever o BEC nos vidros boratos. Diversos trabalhos de revisão escritos por Griscom dão ao leitor uma visão bastante clara sobre a evolução do conhecimento acumulado em relação aos vidros isolantes (por exemplo, Griscom, 1978, 1980 e 1984; Friebele e Griscom, 1979).

Iniciei os trabalhos de pesquisa no NRL com a utilização das técnicas de RQN e RPE ao estudo de propriedades estruturais do As_2O_3 vítreo e policristalino, em comparação com as propriedades estruturais e foto-estruturais dos semicondutores amorfos As_2S_3 e As_2Se_3 (Taylor et al., 1980). Como este foi o meu primeiro contato com RQN, é conveniente incluir aqui uma descrição resumida da técnica, tal como se apresentava na ocasião.

III.1. RESSONÂNCIA DE QUADRUPOLO NUCLEAR

Basicamente, a interação entre o momento de quadrupolo nuclear e a distribuição de carga na vizinhança é dada pela Hamiltoniana $\mathcal{H}_Q = \mathbf{Q} \cdot \nabla \mathbf{E}$, onde \mathbf{Q} é o momento de quadrupolo elétrico do núcleo estudado e $\nabla \mathbf{E}$ é o tensor gradiente de campo elétrico. O dispositivo experimental utilizado é essencialmente o mesmo do correspondente em RMN, porém, sem a necessidade de aplicação de campo magnético externo. A amostra é inserida no interior da bobina de radio-freqüência do elemento de prova do espectrômetro, cujo diagrama de blocos está representado na Fig. 1. Um gerador de radio-freqüência (rf) Wavetek de onda contínua (1-520 MHz) produz sinal para o amplificador chaveado Matec Mod. 5100, do qual recebe as tensões de alimentação, controle da potência de pulsos de r.f., sinais que controlam a separação dos pulsos e o controle da taxa de repetições desses pulsos que podem ser selecionados aos pares ou isoladamente. O resultado final à saída do amplificador de pulsos é uma seqüência de ondas de r.f. de alta potência, moduladas segundo o envelope selecionado pelo operador. Os capacitores de acoplamento C_1 e C_2 são ajustados para a máxima intensidade dos pulsos aplicados, o que corresponde às condições de obtenção do melhor sinal de ressonância em emissão. As etapas seguintes compreendem um pre-amplificador sintonizado na faixa de 50 a 125 MHz, um receptor de banda larga Matec Mod. 625 e um amplificador (5-17 MHz) Tektronix tipo 1121. Alguns detalhes adicionais do sistema de registro e realce do sinal de ressonância, como um registrador da forma de onda Biomation e digitizador de alta velocidade Nicolet Mod. SD-78 ligado a um computador Nicolet Mod.

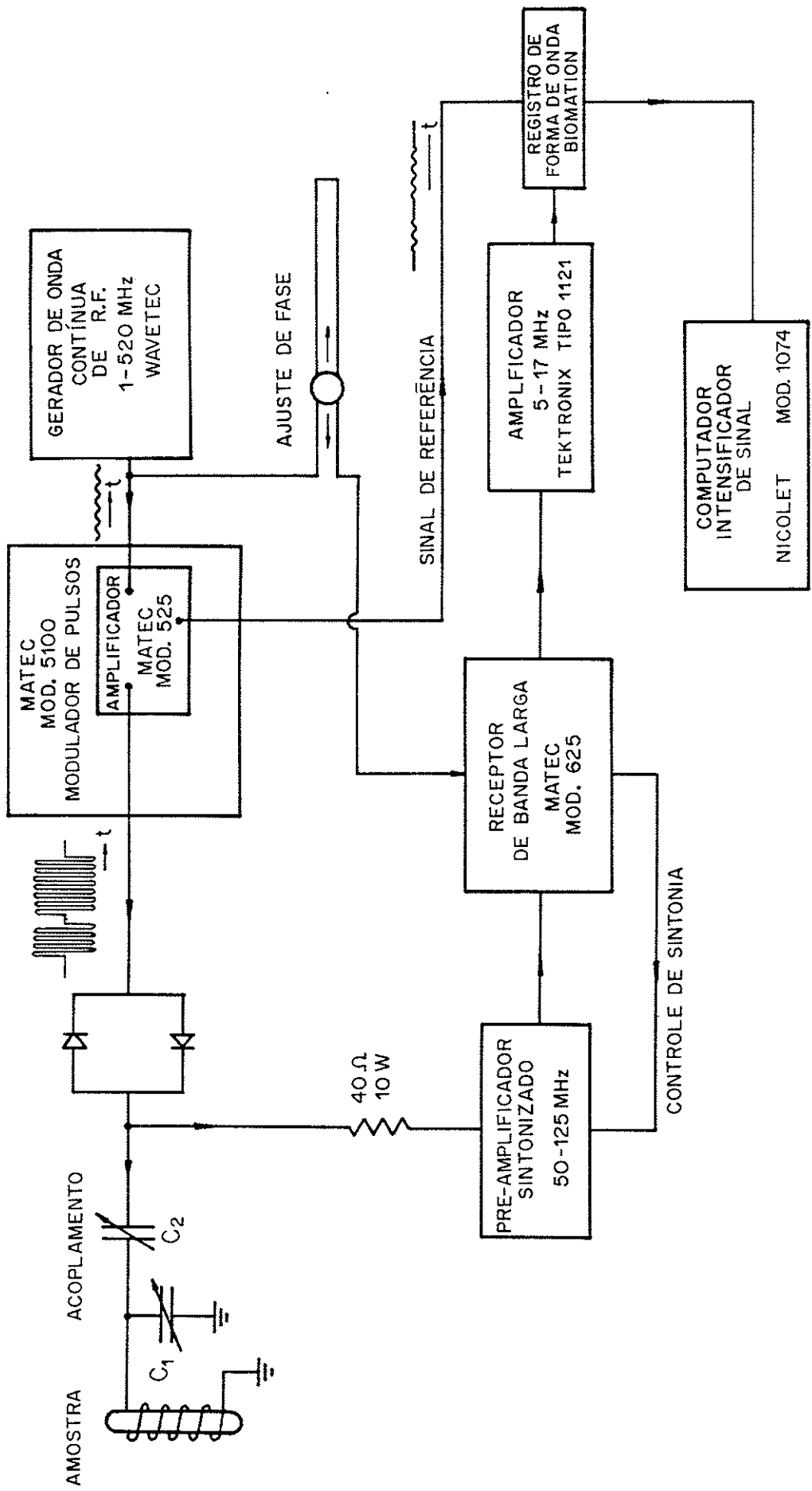


FIG. 1

1074, com os respectivos osciloscópios para a visualização, não foram incluídos na Fig. 1 por simplicidade.

As medidas de RQN foram então basicamente efetuadas com a determinação da amplitude do eco de spin. As medidas dos tempos de relaxação T_1 (spin-rede ou longitudinal) foram obtidas medindo o decréscimo da amplitude do eco de spin em função do número de vezes com que a seqüência do par de pulsos é aplicada por unidade de tempo (taxa de repetição). Os tempos de relaxação T_2 (spin-spin ou transversal) foram obtidos da variação da amplitude do eco de spin em função da separação entre o par de pulsos. A forma da linha de ressonância foi determinada pela variação da amplitude do eco de spin em função da freqüência, mantendo-se constante a separação entre os pulsos. A forma do eco de spin corresponde à transformada de Fourier da forma da linha de ressonância. Assim, o uso da técnica de RQN pulsada é conveniente para os casos nos quais a largura de linha é demasiado grande para ser observada por técnica de onda contínua, o que geralmente acontece para com os materiais amorfos.

Iniciei os trabalhos de pesquisa no NRL com a utilização da técnica de RQN ao estudo de propriedades estruturais do As_2O_3 vítreo e policristalino, em comparação com as propriedades estruturais e foto-estruturais dos semicondutores amorfos As_2S_3 e As_2Se_3 (Taylor et al., 1980). Na oportunidade, efetuei medidas de RQN pulsada do As_2O_3 vítreo e da variedade alotrópica policristalina arsenolita, para a determinação dos tempos de relaxação T_1 (spin-rede ou longitudinal) e T_2 (spin-spin ou transversal) e a forma da linha de ressonância (determinada ponto a ponto), com a utilização da técnica de eco de spin. Uma verificação interessante que foi possível fazer de imediato, foi a determinação diária da forma da linha da mesma amostra,

mostrando a evolução da devitrificação da amostra através da diminuição da intensidade da linha larga característica da fase vítrea, à medida que crescia uma linha estreita deslocada para uma frequência superior, característica da arsenolita. Sabendo-se que as linhas das formas alotrópicas restantes, claudetitas I e II, encontram-se na região coincidente com a do pico que determinamos para a amostra vítrea, concluímos que as unidades estruturais contidas no vidro são compostas por anéis semelhantes, porém deformados e com o número de vértices não necessariamente igual, aos de ambas as claudetitas. O mesmo equipamento era, também, utilizado para medidas de ressonância magnética nuclear pulsada, no caso, de prótons existentes no silício amorfo hidrogenado, substância semicondutora preparada sob a forma de filme fino por deposição luminosa em plasma de silano, sobre substratos de vidro ou de silício cristalino. O material era raspado da superfície do substrato, introduzido em tubo porta-amostras de RPE e instalado no centro da bobina de radio-freqüência do elemento de prova do espectrômetro, com a aplicação do campo magnético aplicado por um eletroímã. Todas as medidas eram realizadas no intervalo de temperaturas de aproximadamente 10K a 300K.

III.2. RPE DO VIDRO DE ÓXIDO DE ARSÊNIO

Para complementar o estudo do As_2O_3 vítreo através da espectroscopia de RQN pulsada, realizei medidas de RPE em amostra irradiada com raios X a 77K, com a utilização do espectrômetro de RPE de banda X da Varian, tipo E-9, homodino, cavidade retangular E-9 e ponte de microondas da Varian, modelo E-101. O controle da temperatura foi processado com sistema de fluxo

de gás de N₂ da Varian e nos casos em que foram necessárias temperaturas mais baixas, utilizou-se o sistema Helitran de fluxo de gás de He no intervalo de 4,2 a 300K. As irradiações com raios X foram efetuadas com aparelho R. Seifert utilizando alvo de cobre (100mA;40kV).

As amostras foram seladas em vácuo, em tubos de quartzo de 3 mm de diâmetro. A irradiação com raios X foi feita com a parte do tubo contendo a amostra imersa em N₂ líquido, enquanto a parte restante foi protegida com chumbo. Após a irradiação, inverteu-se rapidamente o tubo, de modo que a amostra caía para a extremidade não irradiada. Em seguida, a transferência para o espectrômetro foi feita com o máximo cuidado e rapidez para impedir a elevação da temperatura da amostra impedindo, assim, o decaimento prematuro de centros instáveis, produzidos por irradiação.

A análise dos espectros de RPE, neste e nos estudos seguintes, foi feita com a utilização da simulação dos espectros por computador. O espectro do As₂O₃ vítreo, induzido por irradiação com raios X, é visto na Fig. 2, juntamente com o espectro simulado por computador, assumindo que as linhas observadas são produzidas por um centro E', de simetria axial. Os parâmetros da Hamiltoniana de spin obtidos foram $g_1 = g_2 = 1,984$; $g_3 = 1,998$; $A_1 = A_2 = 3,0$ gauss e $A_3 = 345,0$ gauss. A gaussiana de convolução com melhor ajuste apresentou largura $\Delta_G = 40$ Gauss. Na Fig. 3 aparece um exemplo de simulação utilizando propositalmente convolução gaussiana de apenas 3 Gauss, fazendo aparecer linhas não resolvidas do espectro experimental. Uma análise mais detalhada encontra-se no artigo anexo (Pontuschka e Taylor, 1981), onde se inclui a descrição detalhada da natureza do orbital que abrigou o elétron não emparelhado, responsável pelo espectro observado. A comparação com o espectro da claudetita confirma o resultado de RQN de que a ordem

As₂O₃ vítreo

$\sim 5 \times 10^{18}$ spins/cm³

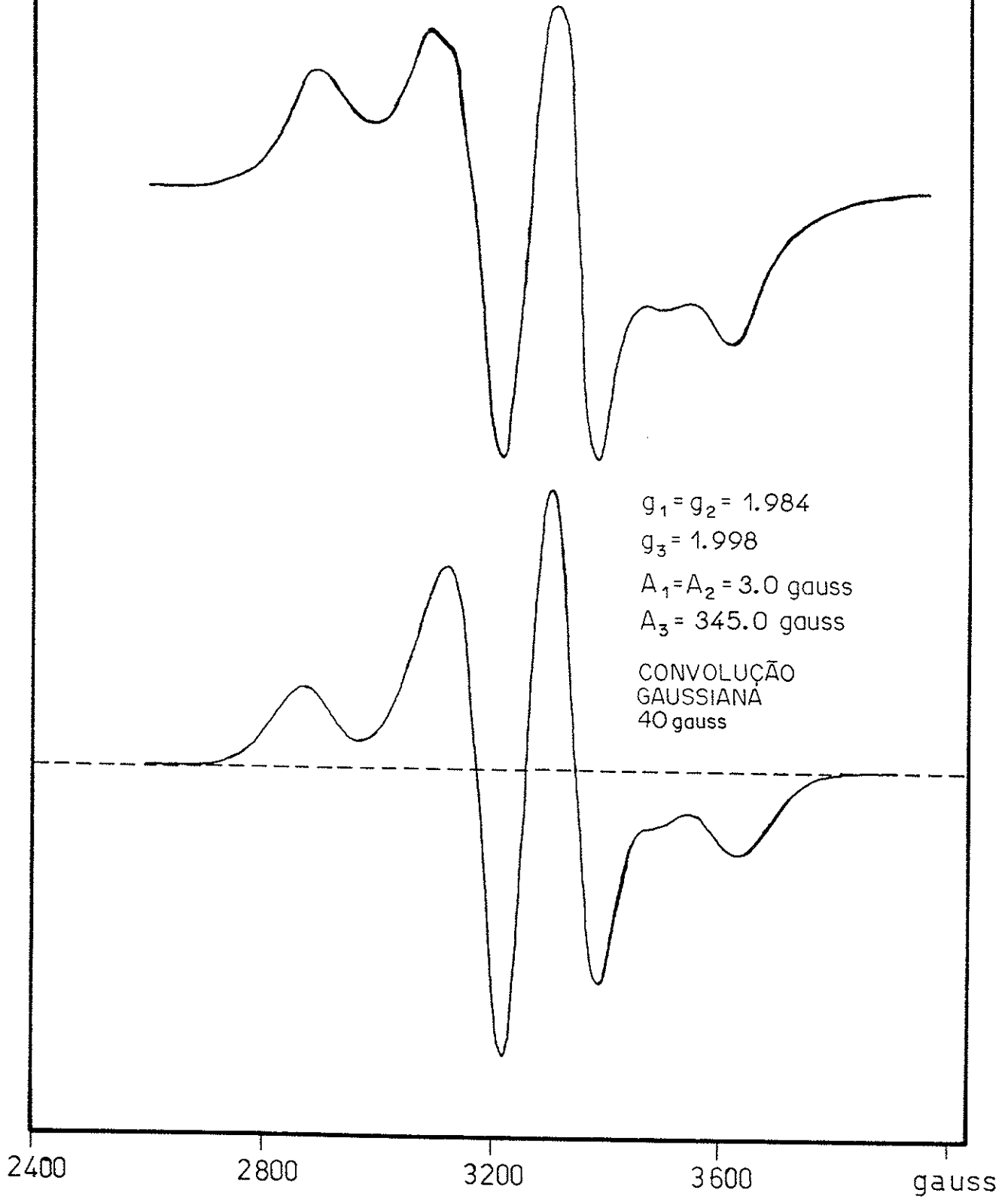


Fig. 2

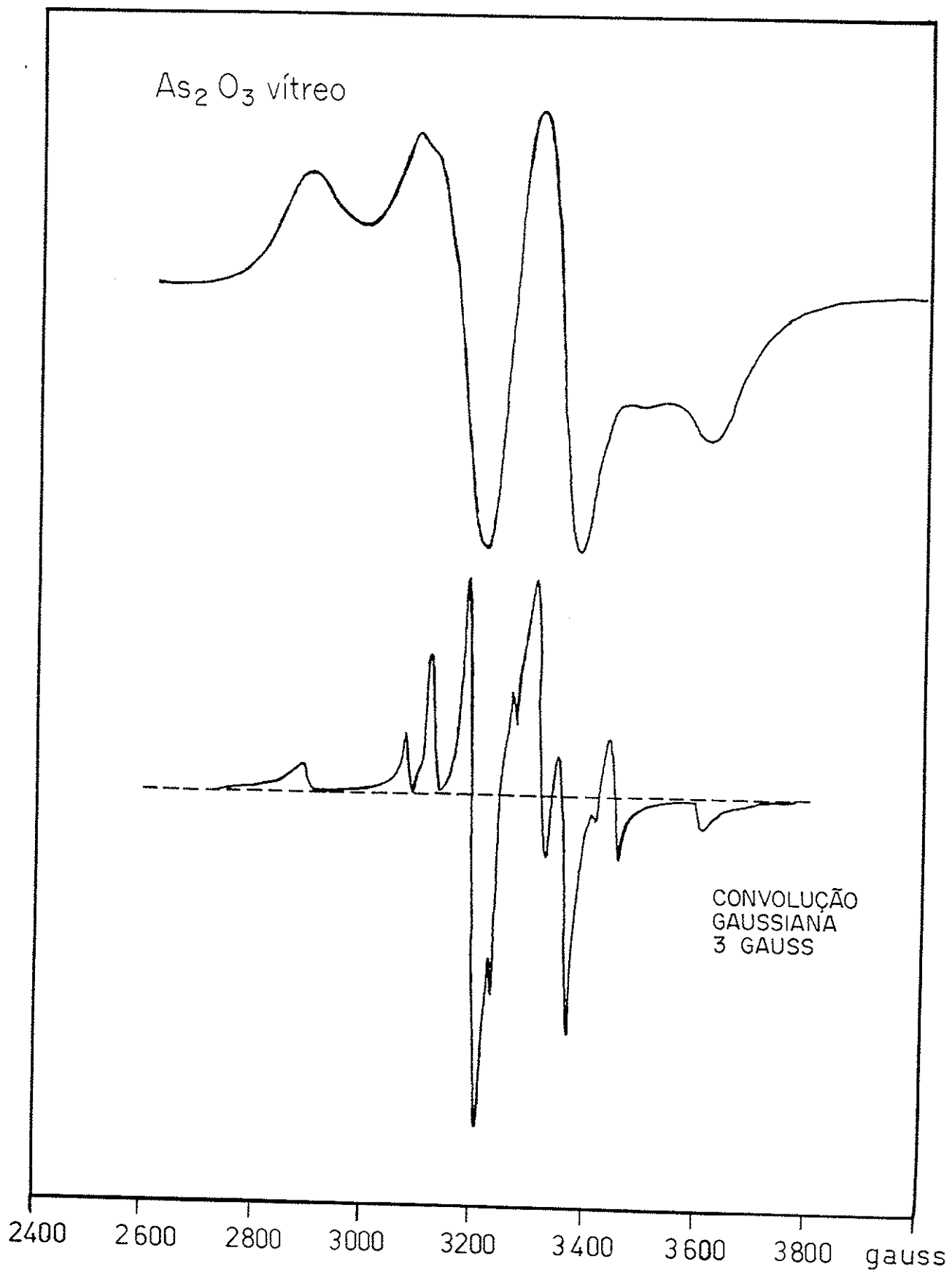
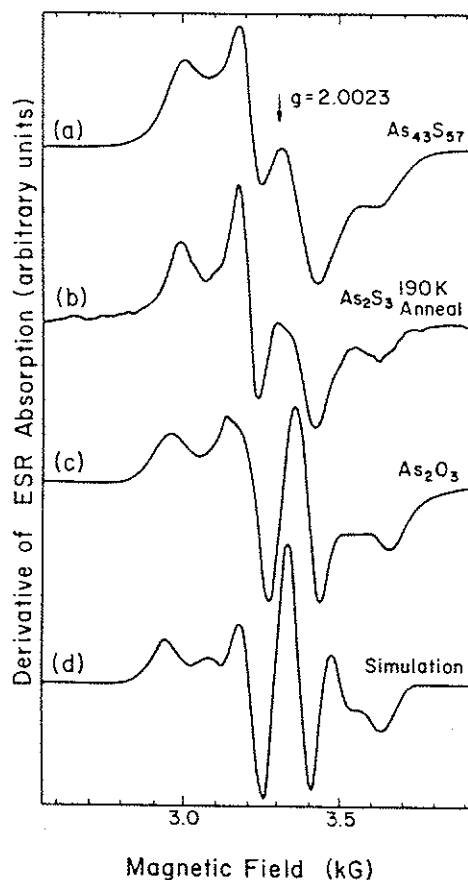


Fig. 3

local do vidro é bem próxima à da claudetita, estando ausentes as unidades correspondentes à arsenolita. Este trabalho foi citado posteriormente no livro *Amorphous Semiconductors*, editado por H. Fritzsche, D. Han e C.C. Tsai (Taylor et al., 1986), onde foi usado para a comparação com orbitais análogos encontrados nos vidros semicondutores de sulfeto de arsênio (V. Fig. 4).



Optically-induced ESR derivative spectra observed in sulfide and oxide glasses at low temperatures. (a) ESR spectrum in glassy $As_{43}S_{57}$ at ~ 30 K after optical excitation. (b) ESR spectrum observed at ~ 30 K in glassy As_2S_3 after optical excitation for ~ 20 min at 2.41 eV with a power density of ~ 0.25 $w\ cm^{-2}$ followed by isochronal annealing at 190 K for 10 min. (c) ESR spectrum observed after x-ray or uv excitation of glassy As_2O_3 at 300 K (ref. 16). (d) Computer simulation¹⁶ of the ESR spectrum of part (c).

Fig. 4

III.3. OS SEMICONDUTORES AMORFOS: ESTUDOS INICIAIS E PERSPECTIVAS

Um dos objetivos do estágio no NRL foi a extensão dos estudos na área dos semicondutores amorfos, a começar pelo silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), cuja importância na aplicação à tecnologia de aproveitamento da energia solar e na micro-eletrônica em geral já se fizera sentir na época, ainda sob o impacto recente da crise mundial do petróleo.

Outra categoria de materiais semicondutores intensamente estudados neste laboratório era a das ligas amorfas à base dos calcogênios (S, Se e Te), preparadas como vidros a partir da fusão da mistura dos seus componentes ou então na forma de filmes finos amorfos depositados sobre substratos de vidro, por deposição química de vapor. Para a melhor compreensão das propriedades estruturais dos materiais amorfos estudados, diversas composições cristalinas, isomorfas ou com estequiometria aproximadamente equivalente, eram estudadas.

Após um período inicial de um a dois meses dedicado à familiarização com a técnica de RQN pulsada, passei a investigar propriedades dos estados de defeitos, tanto intrínsecos como os induzidos por irradiação com raios X a 77K, efetuando medidas sistemáticas de RPE, inclusive para a determinação da cinética de decaimentos térmicos isócronos e isotérmicos. Esta técnica revelou-se bastante eficaz, permitindo a análise de diversos centros paramagnéticos observados nesses materiais, à medida que os estudos de RQN e RMN pulsada prosseguiram em paralelo em outro setor do laboratório, onde trabalhavam os outros membros da equipe.

Uma vez por semana, todo o Departamento de Semicondutores se reunia para revisão e atualização, com a realização de seminários e discussões dos temas de interesse comum. Esta era uma atividade importante e frutífera, dado o entusiasmo e empenho dos participantes, o que muito contribuiu para a minha busca de novas perspectivas.

III.3.1. ESTUDO DE RPE DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO DOPADO COM OXIGÊNIO E NITROGÊNIO

As amostras de a-Si:H foram produzidas em diversos laboratórios dos Estados Unidos, como no próprio NRL, Brookhaven National Laboratory (BNL), RCA e Universidade de Chicago. A nossa participação não incluía a preparação das amostras, mas a caracterização por RQN e RMN pulsados e RPE, enquanto um outro setor dedicava-se às medidas de foto-luminescência utilizando lasers pulsados de argônio.

O meu objetivo inicial era detectar e estudar o comportamento do hidrogênio atômico no a-Si:H, de modo análogo como havia feito com os vidros aluminoboratos de bário, nos quais havia estudado em detalhe o centro H^0 obtido por radiólise de hidroxilas e pontes de hidrogênio remanescentes. Como primeiro resultado, nenhum sinal de H^0 foi observado nas amostras de a-Si:H, exceto na produzida no BNL, a qual foi depositada em plasma de silano intencionalmente contaminado com a introdução de pequena quantidade de ar. Ficou evidenciado, assim, que a presença do oxigênio é necessária para a estabilização do hidrogênio atômico no a-Si:H nesta amostra. Além da linha característica da ligação pendente ("dangling bond") do Si presente em todas as

amostras, foram observados e estudados mais quatro centros paramagnéticos: (1) um átomo de hidrogênio neutro capturado na matriz do a-Si:(H,O,N); (2) molécula de NO₂; (3) uma ligação pendente com hibridização sp³ na vacância de um átomo de oxigênio de um silício tetra-coordenado (centro E'); (4) um centro de lacuna associado a oxigênio o qual é provavelmente simplesmente coordenado a um átomo de silício ou a um outro oxigênio. Uma descrição mais detalhada (Pontuschka et al., 1982) encontra-se incluída entre as publicações anexas. Um desenvolvimento posterior, efetuado já no IFUSP, seguiu-se em decorrência deste trabalho (Isotani et al., 1990).

III.3.2. ESTUDO DE RPE DO SEMICONDUTOR AMORFO SULFETO DE GERMÂNIO

Entre os vidros semicondutores calcogênios, o Ge-S amorfo é o único que apresenta sinal de RPE sem que haja necessidade de irradiá-lo ou submetê-lo à iluminação. Dois tipos de espectros foram observados por diversos autores (Arai e Namikawa, 1973; Watanabe et al, 1978 e 1976):

- (a) uma linha única, com $g = 2,004$ nos vidros onde há excesso de Ge em relação à composição estequiométrica do GeS₂ cristalino (V. Fig. 5);
- (b) uma linha composta de várias componentes nos vidros com excesso de enxofre (V. Fig.6).

Ao irradiar uma amostra de Ge-S vítreo, observou-se o espectro de uma estrutura hiperfina que foi atribuída a centro de elétron do ⁷³Ge (V. Fig. 7). A abundância relativa desse isótopo é de 7,8% e possui spin nuclear $I = 9/2$.

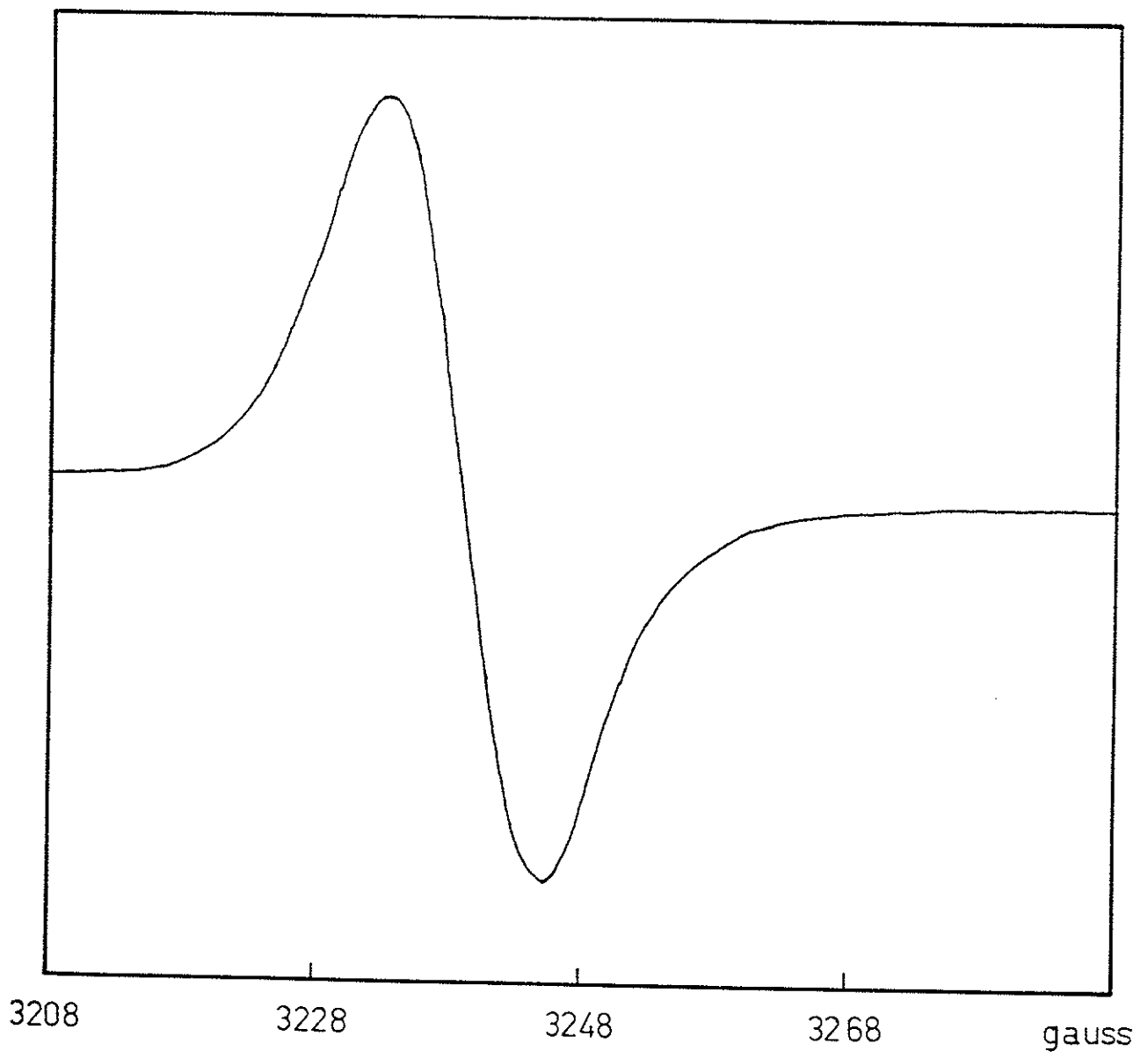


Fig. 5

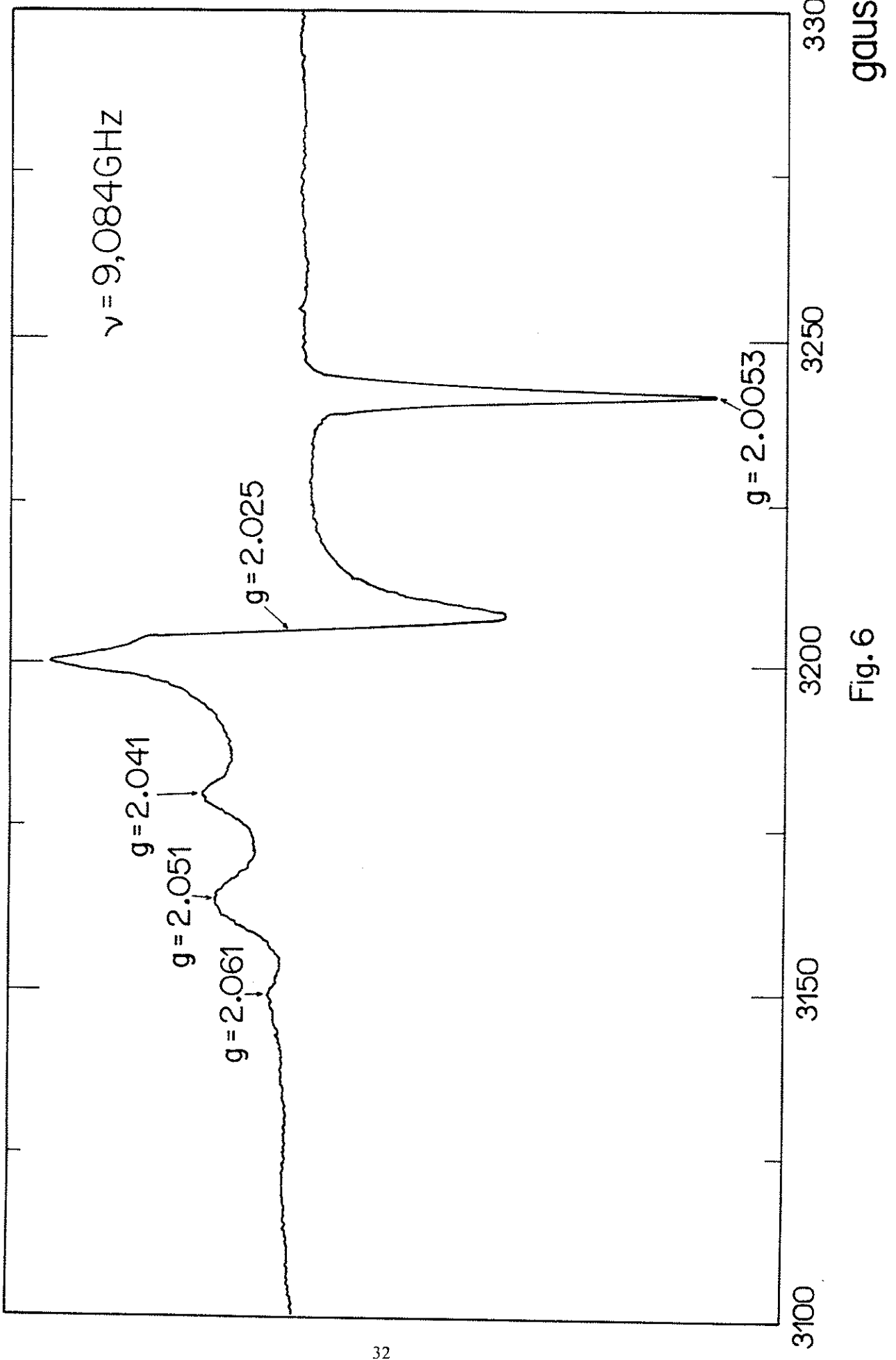


Fig. 6

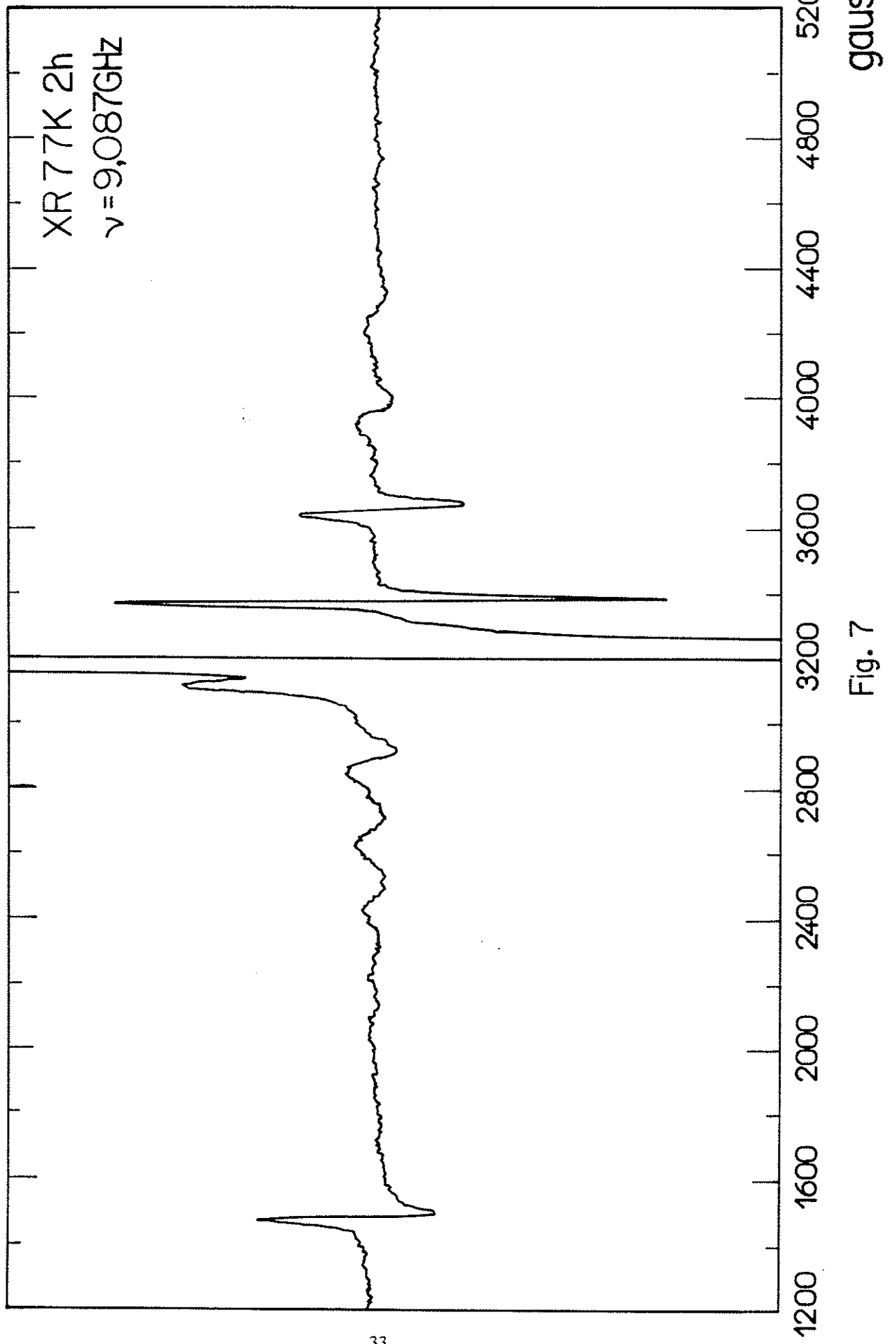


Fig. 7

Atribuímos a linha (a) a centros de ligações pendentes do Ge, semelhantes às que mencionamos com relação ao silício amorfo. A linha (b), observada nos compostos contendo excesso de enxofre, por ser anisotrópica e possuir uma componente de g igual à do spin livre, tem todas as características de um centro de lacuna e por isso existe forte evidência de que se trata de um espectro do SHC (centro de lacuna do enxofre), análogo aos centros paramagnéticos relacionados com o oxigênio, mencionados nos casos dos vidros óxidos isolantes. Este trabalho permanece inédito, pois necessita ser complementado com medidas com amostras possivelmente enriquecidas com ^{73}Ge e comparação com espectros simulados por computador.

IV. OS PRIMEIROS TRABALHOS: CRÍTICA, SELEÇÃO E AUTO-CRÍTICA

Entre as primeiras publicações em periódicos de divulgação internacional e com árbitro, compreendidas entre os anos de 1973 e 1982, estão incluídos trabalhos diversificados envolvendo medidas de RPE do α -NiSO₄.6H₂O monocristalino (Pontuschka et. al., 1973) e a Dissertação de Mestrado (Pontuschka, 1973); estudo de interações de centros atômicos em vidros aluminoboratos de bário contendo prata (Pontuschka e Piccini, 1979) e a Tese de Doutorado (Pontuschka, 1979); as publicações que resultaram das minhas atividades junto ao grupo do NRL dos Estados Unidos: trabalho de RQN sobre propriedades estruturais e foto-estruturais dos materiais vítreos As₂Se₃, As₂S₃ e As₂O₃ (Taylor et al., 1980a); estudo de RPE de centro de elétron do arsênio no vidro de As₂O₃ irradiado com raio X (Pontuschka e Taylor, 1981) e paramagnetismo induzido por irradiação do a-Si:H (Pontuschka et al., 1982). No referido período também foram publicados resumos de trabalhos apresentados nas reuniões anuais da SBPC e um artigo sobre um método de ajuste de uma função cinética em revista de divulgação nacional (Isotani et al., 1982). Foi publicado, também, um resumo em boletim internacional (Pontuschka e Taylor, 1981b).

IV.1. "EPR MEASUREMENTS ON SINGLE CRYSTAL α - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ " (ANEXO I)

Esta comunicação, resultante do meu trabalho de Mestrado, resume os principais resultados obtidos das medidas de RPE efetuadas à temperatura ambiente do cristal de α - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com o mapeamento das ressonâncias em função das posições angulares determinadas com o auxílio dos ângulos de Euler, o que permitiu determinar os cossenos diretores dos eixos polares dos octaedros dos aquaíons de Ni^{2+} e os parâmetros da Hamiltoniana de spin referentes às distorções axial e rômica do campo cristalino, com um refinamento do valor desta última em relação aos valores fornecidos pela literatura e determinados por meio de outras técnicas experimentais.

Como crítica, cumpre mencionar o fato de que deixaram de ser publicados os resultados das posições das linhas de RPE em função do ângulo de rotação do cristal em torno de outras direções notáveis do campo cristalino, bem como alguns resultados efetuados à temperatura do nitrogênio líquido. Também os resultados obtidos com as medidas com cristais de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ cristalizados com diferentes teores de água na molécula permaneceram inéditos.

À primeira vista, o estudo de diversos sais paramagnéticos por uma determinada técnica experimental pode parecer rotina de pouca criatividade, mas sempre é possível o aprofundamento de aspectos envolvendo interações com a vizinhança, com o aparecimento de problemas e mecanismos muito interessantes do ponto de vista físico.

IV.2. "ATOMIC CENTER INTERACTIONS IN BaO;Al₂O₃;B₂O₃ GLASSES CONTAINING SILVER" (ANEXO II)

Este foi o meu primeiro trabalho mais completo publicado em revista de divulgação internacional, apesar de brasileira. Mesmo sendo criticado pela não submissão a uma revista estrangeira, recebi vários pedidos de separatas provenientes de diversos países da Europa, Índia e Estados Unidos, o que demonstrou o alcance da divulgação da Revista Brasileira de Física já nessa época. Tanto assim, que o artigo chegou a ser citado por Griscom em 1980, em artigo de revisão sobre RPE em vidros contendo subtópicos específicos incluindo íons de elementos de transição, centros de defeitos induzidos por radiação, precipitados ferromagnéticos e centros foto-induzidos.

O conteúdo desta publicação foi referente apenas a uma parte do trabalho de Doutorado, no qual foi dada ênfase à cinética dos centros de hidrogênio atômico em vidros aluminoboratos de bário e ao modelamento do seu mecanismo de estabilização. Os espectros de RPE de diversos íons de prata, com diferentes estados de oxidação, foram analisados, incluindo-se o centro de elétron do boro (Griscom, 1971), perturbado pela presença da prata, notando-se a ausência de centros Ag_2^+ , o que foi interpretado como devido a uma reduzida difusão de átomos de prata através da rede amorfa, esperando-se em conseqüência, também a ausência de Ag_2^0 .

Apesar da RPE de centros de prata como os descritos neste trabalho já terem aparecido na literatura envolvendo diversos tipos de vidros e materiais congelados, o seu estudo realizado, em particular, para os vidros aluminoboratos de bário serviu para comparar detalhes dos espectros com

outros, mais resolvidos de outros materiais, permitindo a sua completa identificação.

IV.3. “NUCLEAR QUADRUPOLE RESONANCE PROBES OF STRUCTURAL AND PHOTOSTRUCTURAL PROPERTIES OF GLASSY As_2Se_3 , As_2S_3 AND As_2O_3 ” (ANEXO III)

Assim que passei a tomar parte das atividades de pesquisa no Departamento de Semicondutores do NRL, logo no começo do ano de 1980, tive a oportunidade de conhecer a técnica de RQN pulsada ao mesmo tempo que me iniciei no tema dos materiais semicondutores. Com o objetivo de procurar esclarecer os mecanismos relacionados com as propriedades estruturais e foto-estruturais dos vidros semicondutores calcogenetos de arsênio, o vidro isolante As_2O_3 , que também é um calcogeneto, passou a ser estudado em conjunto com os demais da série para efeito de comparação.

A minha contribuição a este trabalho, em particular, consistiu nas medidas da forma de linha de RQN e dos tempos de relaxação T_1 (spin-rede) e T_2 (spin-spin) do As_2O_3 e a preparação do vidro. Trabalhos anteriores de RQN pulsada dos vidros calcogenetos semicondutores do arsênio, assim como do arsênio amorfo, rômico e ortorrômico já foram publicados pelo grupo liderado por Taylor (Rubinstein e Taylor, 1972 e 1974; Treacy, et al., 1979, 1980; Jellison et al., 1978, 1979, 1980; Petersen et al., 1980).

O mecanismo do foto-escurecimento dos calcogenetos semicondutores estava sendo objeto de interesse na época e o seu completo esclarecimento ainda se encontra em plena evolução (Kastner et al., 1976; Kastner e Fritzsche,

1978; Tanaka e Odajima, 1981; Tanaka, 1982; Frumar et al. 1983; Kastner et al., 1984; Tichá, 1985).

Após ter trabalhado com RQN durante cerca de dois meses, passei a concentrar as atividades envolvendo a utilização de RPE, com a obtenção de resultados interessantes e que resultaram nas publicações a seguir, enquanto o restante do grupo prosseguiu com RQN e RMN pulsada. Outros setores, aos quais não estava tão diretamente ligado, estudavam os mesmos materiais, porém, com técnicas mais relacionados com propriedades ópticas e eletrônicas, como a foto-luminescência e a foto-condutividade, o que não deixou de despertar o meu interesse, à medida do possível.

IV.4. “ESR OF X-IRRADIATED As_2O_3 GLASS” (ANEXO IV)

O espectro de RPE do vidro de As_2O_3 irradiado com raios X foi identificado como procedente do centro de elétron do arsênio que consiste de um orbital p quase puro (~99%) localizado na vacância de uma ligação quebrada de As-O, assim como acontece com os vidros semicondutores isomorfos de As_2Se_3 e As_2S_3 . Não foi observada, porém, qualquer linha correspondente ao centro de lacuna auto-capturada do oxigênio que muito bem poderia estar presente, o que nos levou a concluir que as lacunas, certamente formadas durante a irradiação da amostra, foram preferencialmente capturadas nos sítios das impurezas de Fe^{2+} transformando-as em Fe^{3+} . Em adição ao referido sinal de RPE, observou-se também uma cauda estável de absorção óptica que se estende para o interior do hiato de energia segundo uma lei exponencial.

Este trabalho proporcionou a oportunidade de utilizar o programa de simulação de espectro de RPE de um centro paramagnético situado em um sistema amorfo desenvolvido por Taylor. Uma vez estabelecido o melhor ajuste, ficam determinados os parâmetros da Hamiltoniana de Spin, sendo que as constantes hiperfinas, em particular, permitiram calcular o caráter s de um orbital paramagnético híbrido sp .

Uma vez que a forma de linha de RQN do vidro de As_2O_3 de nosso trabalho anterior apresentou um máximo na região onde ocorrem as ressonâncias das claudetitas I e II, indicando que as unidades estruturais desse vidro se assemelham mais com esses cristais do que com a arsenolita, este fato foi confirmado também com a técnica de RPE mostrando a semelhança do espectro da claudetita I irradiada com raios X, com o do vidro em questão.

Por outro lado, estes resultados serviram de apoio para um estudo posterior desenvolvido por Taylor et al., 1986, onde foram analisados os espectros de RPE do centro de elétron do arsênio dos calcogenetos semicondutores isomorfos irradiados com raios X (V. Fig. 8).

O Prof. Taylor cedeu gentilmente uma cópia do programa de simulação de espectros de pó policristalino e de vidros, com o respectivo manual (Taylor e Bray, 1969) para que pudesse ser implantado também no IFUSP, cuja aplicação e desenvolvimento resultou na Dissertação de Mestrado de Whilk Marcelino Gonçalves, “Simulação de Espectros de Pó de Ressonância Paramagnética Eletrônica”, orientado pelo Prof. J.C. Sartorelli, em 1991.

Derivative of Absorption (arb. units)

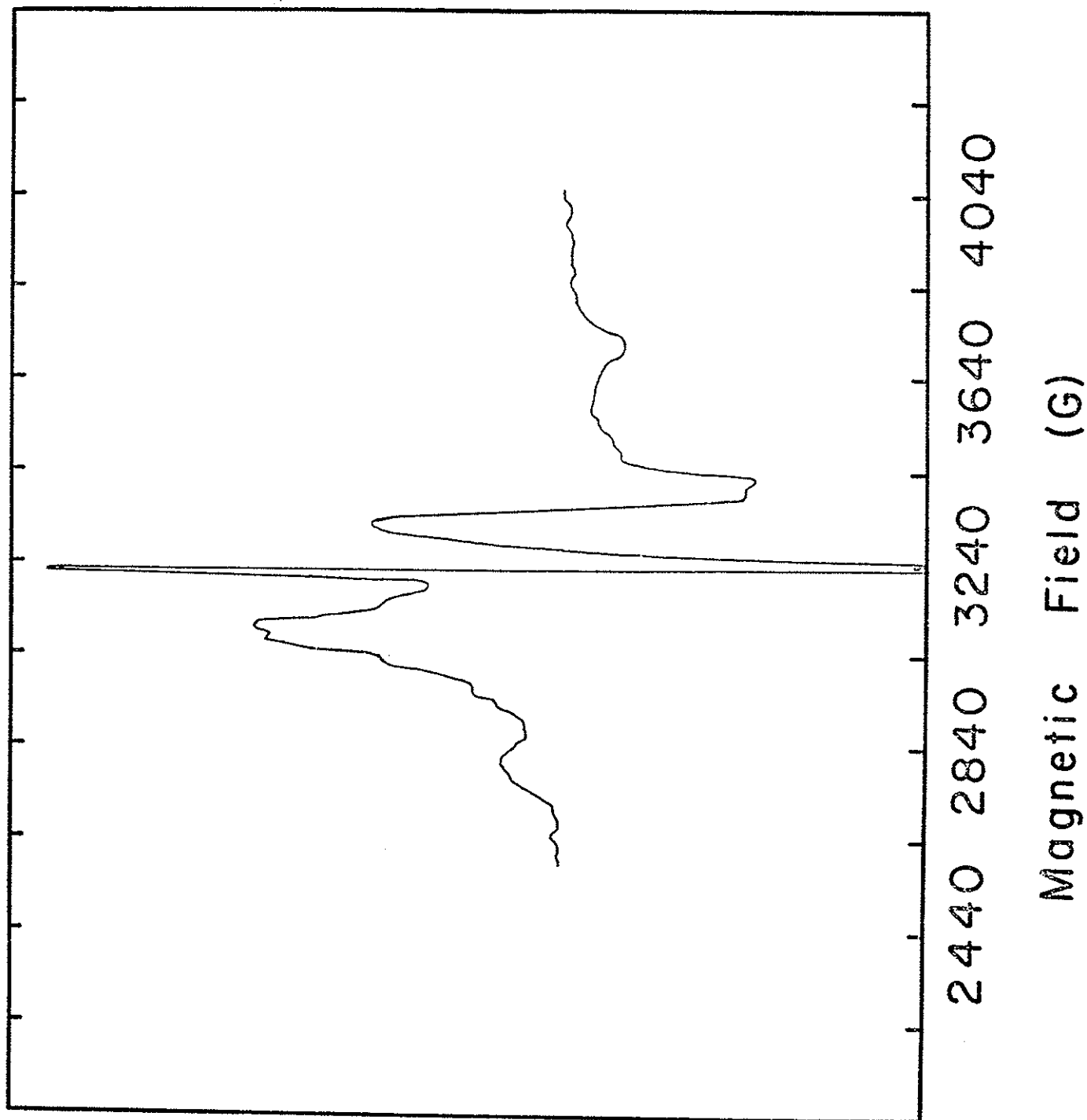


Fig. 8

IV.5. "RADIATION-INDUCED PARAMAGNETISM IN a-Si:H" (ANEXO V)

Após ter investigado o processo da estabilização do hidrogênio atômico em vidros aluminoboratos de bário e a sua cinética, era natural a extensão desses estudos a outros sistemas tomando por base os conhecimentos acumulados durante o meu trabalho de Doutorado. Como o a-Si:H era objeto de intenso interesse, não somente no NRL, mas em muitos dos centros de pesquisas nos Estados Unidos em 1980, este material passou a ser um novo sistema hospedeiro para os estudos relacionados com o hidrogênio atômico utilizado como ponto de prova para o estudo local de sistemas amorfos. Na divisão das tarefas do grupo do NRL no tocante a este material, dediquei-me à investigação envolvendo a técnica de RPE, enquanto os outros colegas utilizavam ressonância nuclear magnética (RMN) pulsada de prótons (Carlos e Taylor, 1982a;1982b) e fotoluminescência por Bishop e outros. O aparecimento de mais outros centros paramagnéticos, além do H^0 no conjunto de amostras estudadas, conforme foi exposto no item III.3.1, permitiu também uma contribuição para o esclarecimento de algumas particularidades envolvidas com o oxigênio e a possibilidade de desenvolver um método de caracterização de filmes, como por exemplo, de a-SiO₂:H

Uma crítica que podemos fazer a essa caracterização é a necessidade de irradiação da amostra com raios X, o que pode introduzir alterações na estrutura local e levar a conclusões não condizentes com o estado da amostra original.

No Anexo VI estão relacionadas as citações deste trabalho em livros e revistas internacionais, indicando o grau de repercussão alcançado.

V. PRÁTICA DE LABORATÓRIO E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

V.1. EMPENHO, LIMITAÇÕES E SUCESSOS

No decorrer dos anos, a maior parte do tempo foi marcada por uma luta constante no sentido da criação de melhores condições para a aquisição dos dados necessários para poder enfrentar com sucesso os problemas propostos como tema de estudos. Como é natural, toda a fase inicial na implantação de uma técnica experimental, principalmente quando é semi-artesanal, apresenta invariavelmente uma série de obstáculos que devem ser removidos dentro das limitações circunstanciais e temporais pelas quais se deve passar. Uma vez superadas as barreiras, segue-se uma fase fascinante de trabalho e expectativa e de sucessos.

Geralmente o esforço e tempo gastos na montagem e calibração de equipamento de laboratório não vem acompanhado de resultados e reconhecimento imediato, o que não raro cria situações de desânimo quando não de desistência. Por outro lado, qualquer progresso alcançado tem um sabor próprio e contribui para a aquisição de uma intimidade muito maior com o instrumento de trabalho, assim como maior flexibilidade para a execução de adaptações e modificações necessárias em cada fase subsequente. Geralmente essas montagens são feitas em grupo e nem sempre todas as fases da execução acabam sendo efetuadas pelas mesmas pessoas. Grande parte dessas atividades consiste de improvisações que acabaram por se tornar definitivas com o tempo

e uso, na falta de uma solução melhor. A experiência anterior, adquirida nas diversas funções que exerci antes e durante o período de minha graduação, tem sido útil e certamente tem contribuído para a minha escolha pela área experimental.

As montagens que propriamente contribuíram para o meu contato maior com os equipamentos, com os quais desenvolvi praticamente todo o meu trabalho de pesquisa compreendem essencialmente três tipos de espectroscopia: a RPE, RQN pulsada e termoluminescência (TL) e as manipulações próprias do crescimento de cristais e padrões de número de spins.

V.2. A FASE INICIAL, PREPARAÇÃO E ORIENTAÇÃO DE AMOSTRAS E PRIMEIROS RESULTADOS COM A ESPECTROSCOPIA DE RPE

Ao iniciar o trabalho de pesquisa junto ao Grupo de Ressonância Paramagnética Eletrônica do Departamento de Física dos Materiais do IFUSP, coordenado pelo Prof. A. Piccini, em 1971, já se encontrava em uso a versão mais antiga do espectrômetro de RPE, construída pelo Prof. C.E. Hennies como parte do seu trabalho de Doutorado (Hennies, 1969). Como a ocorrência de defeitos na parte eletrônica do espectrômetro e no controle de campo do eletroímã era muito freqüente, apesar da frustração que isso causava, foi uma excelente oportunidade para estabelecer, desde o início, uma grande familiaridade com todas as partes do sistema. A primeira tarefa que me foi proposta foi a determinação de algumas características do espectrômetro, como

as medidas da potência do klystron, valor do Q da cavidade ressonante e a sensibilidade do espectrômetro.

Uma vez completa a fase de acertos, calibração e testes com o referido espectrômetro, dediquei-me ao crescimento dos cristais paramagnéticos já mencionados no item II.1 acima e desenvolvi um método de orientação baseado no apoio de um plano de clivagem conhecido sobre a base inclinada de um bastão de PVC, cujo corte a um ângulo previamente calculado foi obtido com o auxílio de cunhas especialmente preparadas para esse fim. Uma descrição mais detalhada dos procedimentos adotados nesta fase inicial encontra-se na minha Dissertação de Mestrado (Pontuschka, 1973, pp.15-33; Vide Anexo VII).

V.3. REFORMA E OTIMIZAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE RPE

Aproximadamente no período da conclusão da minha Dissertação de Mestrado, em 1973, foram adquiridos os conjuntos completos do eletroímã da Varian e a respectiva fonte, mais a parte eletrônica composta por unidades da Micro-Now Instrument Co., Inc. e outros acessórios de outras fontes, seguindo-se uma fase da montagem e testes do novo espectrômetro, com o aproveitamento de partes como os guias de onda, atenuador e lock-in do conjunto anterior.

A nova versão do espectrômetro está esquematizada na Fig. 9. Um klystron da Varian, modelo V-153 C fornece microondas de ~60 mW de

ESPECTRÔMETRO DE EPR (TIPO HOMODINO)

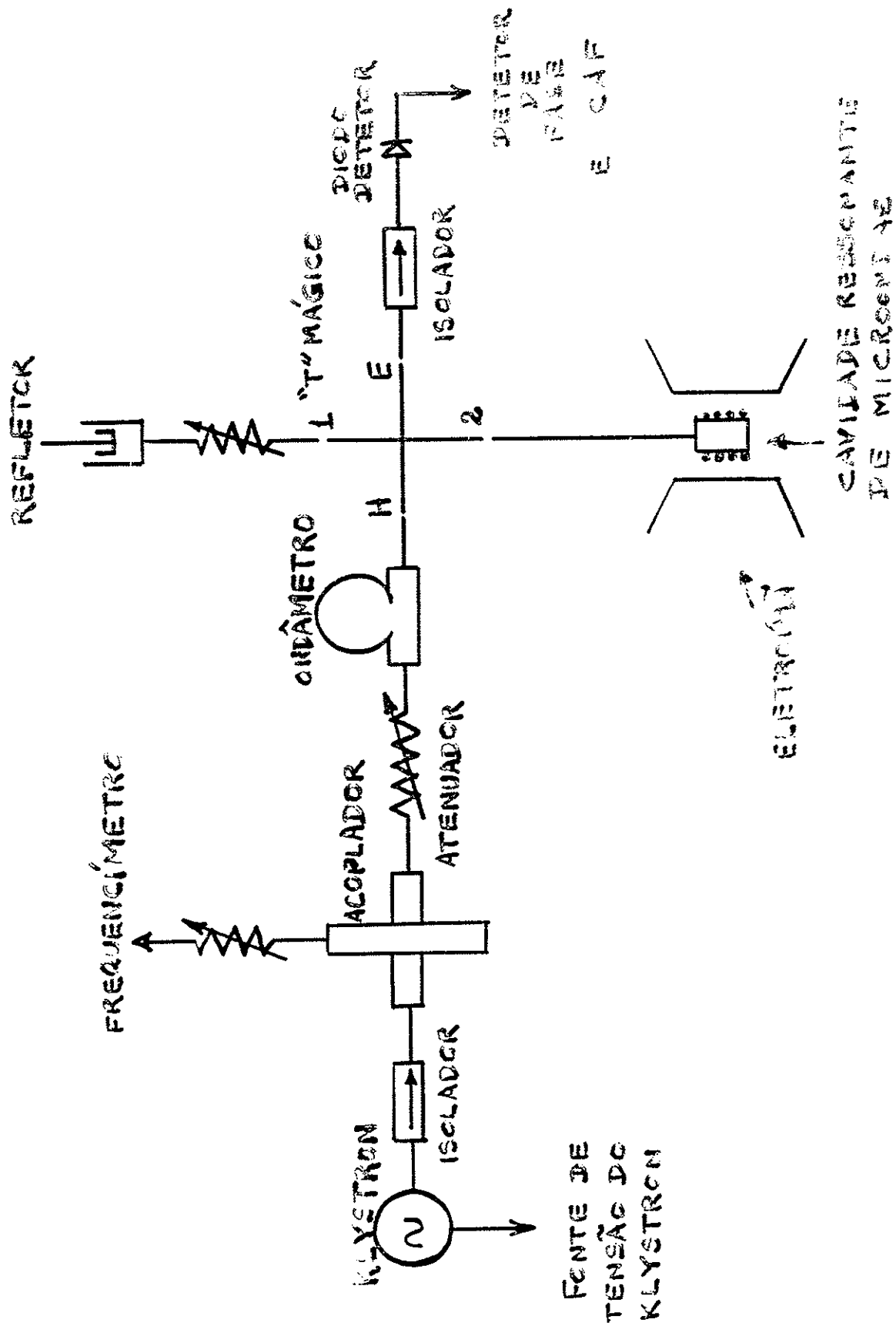


Fig. 9

potência com frequência da ordem de 9 GHz (banda X). Um atenuador de microondas Mod. X382A da Varian permite regular a fração de potência necessária para que seja encaminhada à cavidade de ressonância. Quando a condição de ressonância é satisfeita mediante a aplicação de um campo magnético externo de um valor determinado, parte da potência das ondas eletromagnéticas é absorvida pela amostra contida na cavidade de ressonância e parte é refletida.

A função do circulador Mod. 810-1 da Micro-Now consiste em dirigir a progressão das microondas incidentes no sentido 1-2, do atenuador para a cavidade de ressonância, e a das microondas refletidas no sentido 2-3, da cavidade para o detetor. Entre o circulador e a cavidade de ressonância foi instalado um dispositivo que permite controlar o ajuste de impedância de microondas de modo que seja fornecida ao diodo detetor uma corrente de polarização adequada, otimizando a relação sinal-ruído e que experimentalmente corresponde ao valor de 60 μ A.

O detetor separa a componente de microondas do sinal de RPE que é encaminhado ao lock-in. O sinal resultante é reproduzido por um registrador X-Y da Varian, modelo F-80A. A cavidade de ressonância utilizada Mod. E-231 da Varian é retangular TE e opera no modo H_{102} . A modulação de campo magnético é produzida por um oscilador de 100 kHz da Varian, modelo E-201A. A frequência do klystron é vinculada à cavidade ressonante através do controle automático de frequência (CAF) da Micro-Now. Como o espectrômetro é do tipo de reflexão, homodino e que opera na banda X, pode ser identificado pela classificação de Alger, 1968, pela sigla RH1-X.

O campo magnético externo é fornecido pelo conjunto fonte V-7800 e eletroímã V-7300 da Varian, com peças polares de 6 polegadas e com

separação de 2 polegadas. O campo disponível cobre o intervalo de 0 a 2 T. A varredura e controle do campo magnético externo são efetuados pela unidade Fieldial Mark II da Varian.

V.4. MONTAGEM DO ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA DE QUADRUPOLO NUCLEAR

Após ter completado o estágio de Pós-Doutoramento no NRL, transfirime para o Departamento de Física Experimental, juntamente com outros colegas, iniciando-se uma nova fase de atividades, envolvendo a organização de um novo grupo de pesquisa e do respectivo laboratório. Isto se deu no início da difícil década de 80, caracterizada por dramáticas restrições à área de pesquisa e educação, mas durante a qual construiu-se a base para a criação das condições sensivelmente melhores que hoje desfrutamos.

Um espectrômetro de custo relativamente baixo, versátil e que atenda às necessidades do meu plano em dar continuidade às novas atividades iniciadas durante o estágio nos Estados Unidos, era precisamente o de RQN que tive a oportunidade de conhecer. O fato de não requerer o uso de eletroímã foi o principal fator que tornava essa técnica economicamente acessível. Além do mais, a aquisição posterior de um eletroímã daria condições para que o mesmo equipamento fosse utilizado como espectrômetro de RMN. Por outro lado, caso se tenha interesse em utilizá-lo como fonte de ultrassom, basta adquirir os transdutores oferecidos pelo fabricante.

Após enfrentar não poucas dificuldades para a obtenção de apoio financeiro, ainda assim de forma fragmentada, foram adquiridas as unidades:

amplificador chaveado Matec Mod. 5100 com plug-in Mod.525 (20-120MHz) e receptor de banda larga Matec Mod 625. Faltavam a fonte de rf e a construção da unidade contendo a bobina porta-amostras e o circuito ressonante, assim como o sistema de controle da temperatura. Tendo conseguido verba para a aquisição de cabos, conectores, algumas ferramentas e produtos químicos para a confecção de amostras, mas que foi denegada para o pagamento do restante do equipamento importado que acabou sendo pago por meio de outros recursos. Inicialmente utilizei um gerador de rf a válvula, de minha propriedade particular, para a realização dos primeiros testes, mas a amplitude do seu sinal era insuficiente para o bom funcionamento do sistema. Posteriormente, quando um dos nossos laboratórios didáticos recebeu osciladores de rf de origem nacional, tomei uma unidade por empréstimo, com a qual foi possível a obtenção dos primeiros resultados. Como a arsenolita fornece um sinal bastante intenso na região de 116 MHz, foi escolhida como substância padrão para a realização dos testes que se seguiram e que resultaram no primeiro eco de spin observado no IFUSP, o que foi bastante significativo dadas as circunstâncias adversas nas quais foi conseguido. Estes trabalhos foram realizados em conjunto com Reinaldo Madarazo, aluno de Mestrado sob a minha orientação (Madarazo, 1988). O diagrama esquemático do espectrômetro, tal qual se apresentava na ocasião, aparece representado na Fig. 10.

Aproximadamente nessa ocasião, parte do grupo mudou-se para um local da Escola Politécnica, designado para o recém-formado Grupo Centros de Cor, composto pelos Professores S. Isotani, W.M. Pontuschka e os respectivos colaboradores. Algum tempo depois, acabei transferindo o espectrômetro de RQN para esse novo local, com a finalidade de contribuir para com a instalação do nosso laboratório em comum.

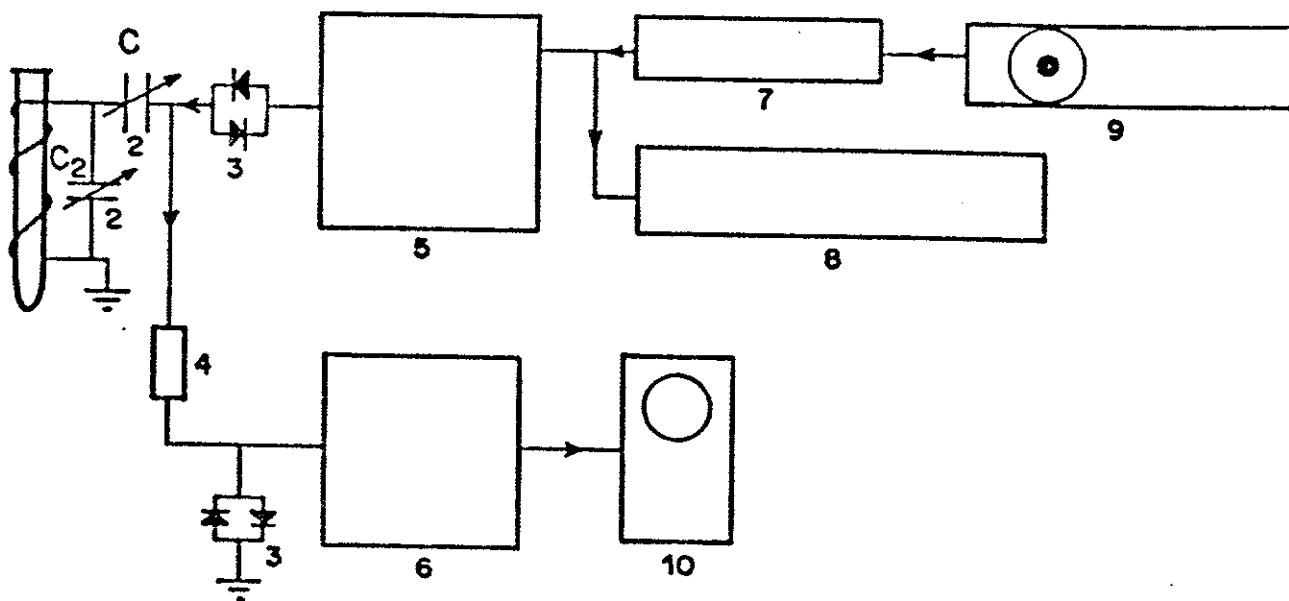


Fig. 10 Diagrama de blocos do espectrômetro de RQN pulsado do IFU em março de 1989.

- (1) Bobina de rf.
- (2) Capacitores de acoplamento
- (3) Diodos cruzados
- (4) Resistor de carga - 40 ohms, 4w
- (5) Gerador de pulsos Mod. 5100-e "plug-in" amplificador (50-120 MHz) Mod. 525 da Matec
- (6) Receptor de faixa larga Mod. 625 da Matec
- (7) Pré-amplificador Mod. 460AR da Hewlet Packard
- (8) Freqüencímetro "BK Precision"
- (9) Gerador de rf "Fordham"
- (10) Osciloscópio digital Mod. 2430A da Tektronix

O passo seguinte, indispensável para a continuidade de nossos trabalhos com essa técnica, era incrementar o sinal em relação ao ruído, acrescentando ao sistema um processador de “signal average”. Após consultar o representante da Tektronix, acabamos por adquirir o osciloscópio digital Mod.2430A, o qual se mostrou eficiente para a obtenção de sinais de boa qualidade, porém, com a permanente dificuldade de se estabilizar e medir a frequência. Este problema foi definitivamente resolvido com a compra do sintetizador de rf da Philips Mod. PM5390S (0,1 MHz a 1 GHz).

Este foi o estágio em que se encontrava o espectrômetro de RQN quando passei a me dedicar com mais exclusividade à orientação de mestrados e doutorados baseados nas técnicas de termoluminescência (TL) e RPE sem, contudo, deixar de lado a continuidade dos meus estudos na área da RQN, ao coordenar o convênio CNPq/CONICET (Argentina) que estabelecemos com o Grupo de Ressonância Magnética da FAMAF-UNC de Córdoba.

V.5. TERMOLUMINESCÊNCIA À BAIXA TEMPERATURA

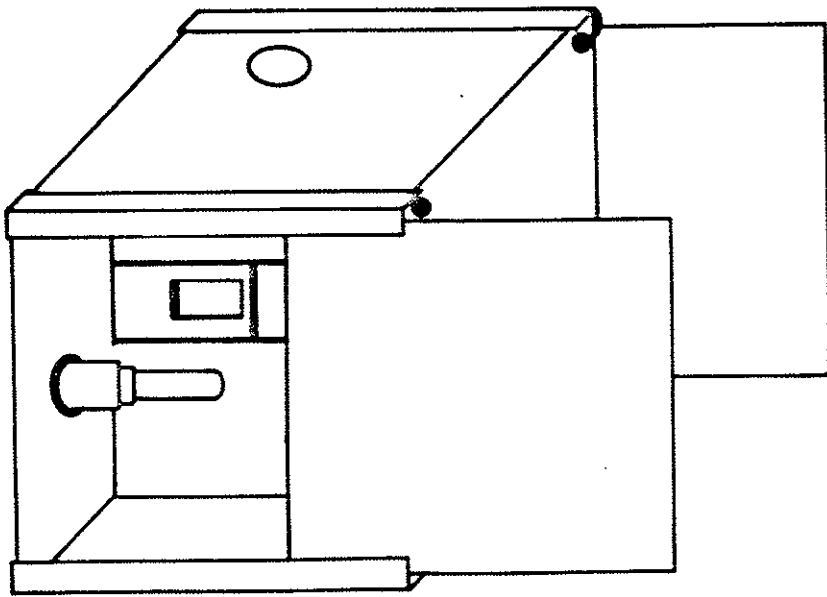
Participei da montagem do arranjo experimental para a realização de medidas de TL na faixa de temperaturas entre 77 e 300 K em conjunto com a Profa. Sheila Maria Del Nery durante o período no qual orientei a sua Tese de Doutorado (Del Nery, 1990). Trata-se de um dispositivo relativamente simples, mas cuja aplicação ao estudo da extinção da TL em vidros aluminoboratos de bário contendo impurezas de ferro proporcionou uma importante contribuição ao avanço de nossas investigações sobre os processos

eletrônicos nesses vidros (S.M. Del Nery et al., 1994). Como esse trabalho exigia a produção de vácuo e a irradiação das amostras com raios X, somente disponíveis nas dependências do IFUSP, o sistema foi montado sobre uma mesa em minha sala, devido à distância excessiva que nos separava do nosso laboratório na Escola Politécnica.

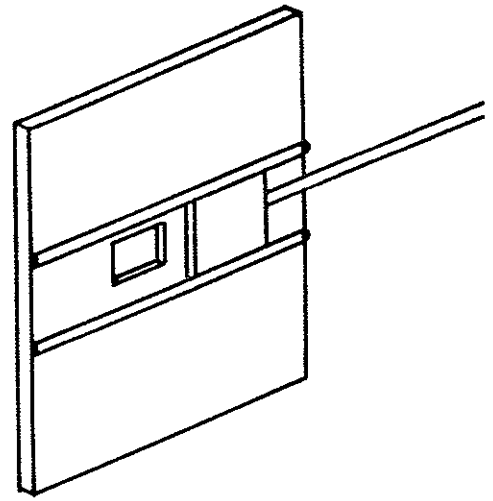
O conjunto compreende uma caixa de alumínio especialmente projetada para abrigar a fotomultiplicadora e o criostato contendo a amostra. Os compartimentos internos foram separados por uma janela provida de um obturador manual (vide Fig. 11). A corrente de saída do anodo da fotomultiplicadora foi enviada para um eletrômetro Burr Brown ICM 8500/A (vide Fig. 12). A amostra foi instalada sobre um dedo frio de cobre provido de um resistor de aquecimento com rampa aproximadamente linear, de um criostato obtido por empréstimo, também o sendo a fonte de alta tensão da fotomultiplicadora, a fonte de tensão para o resistor e o registrador X-T.

V.6. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDROS

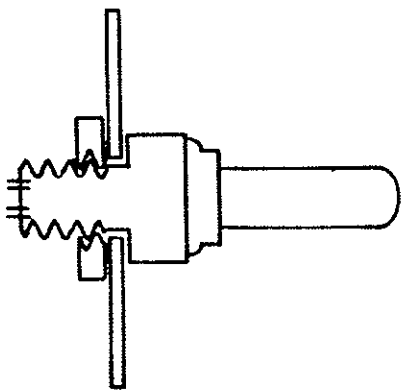
Durante vários anos, as investigações que realizei na área dos vidros foram limitadas às amostras de vidros aluminoboratos de bário legadas por Bishay. A fixação em um único tipo de vidro base, por um tempo suficientemente longo, teve por benefício a possibilidade de desenvolver estudos coerentes e de certa profundidade sobre uma fenomenologia bem definida que ocorre geralmente também nos outros tipos de vidros. Assim, foram estudados os centros paramagnéticos, induzidos por irradiação, que



(a)



(b)



(c)

Fig. 11 - (a) Caixa de alumínio para alojar o criostato e a fotomultiplicadora; (b) parede interna com janela e obturador manual; (c) detalhe do alojamento da fotomultiplicadora.

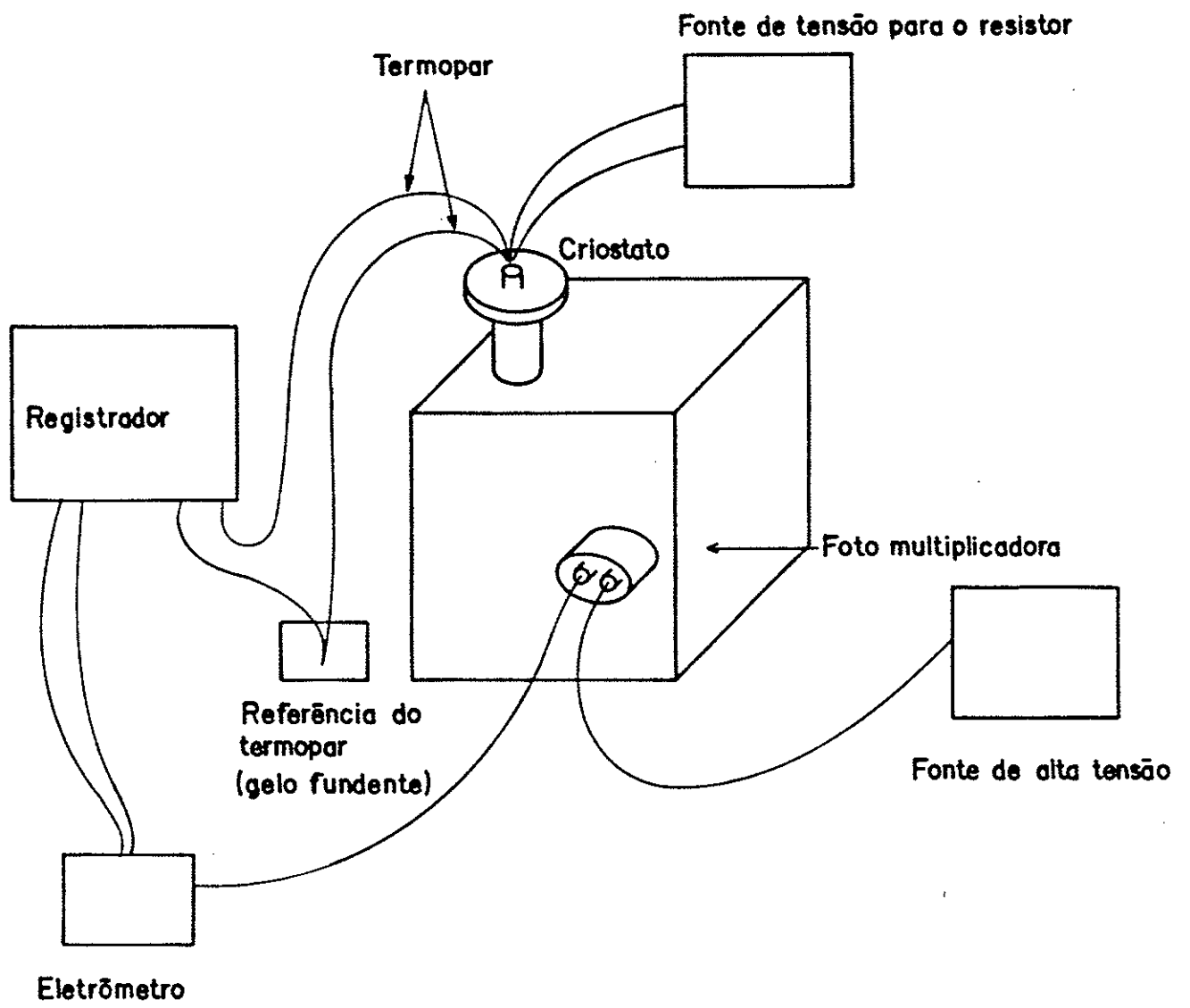


FIG 12 - Arranjo experimental.

consistem essencialmente de uma lacuna autocapturada, deixada por um elétron arrancado ao oxigênio (calcogênio) que é capturado por uma armadilha rasa para a formação de um centro E'. Com o aquecimento, ocorre a recombinação entre ambos e que pode ser tanto radiativa como não radiativa, dependendo da interferência ou não de eventuais impurezas de elementos de transição.

Os centros de impurezas do hidrogênio, prata e ferro, presentes nos referidos vidros, com os respectivos íons apresentando-se nos seus diversos estados de oxidação, também foram intensamente estudados,

Chegou um momento, porém, que não era mais possível continuar a extrair indefinidamente informações das mesmas amostras, sem a possibilidade de variação de alguns parâmetros composicionais. Assim, surgiu uma primeira dúvida a respeito da origem de algumas bandas do infravermelho que apareceram em amostra de vidro submetido à hidrogenação, que tanto podiam ser devidas à eventual impureza de carbono, como também era provável a sua atribuição a pontes de hidrogênio. Como as amostras de Bishay foram preparadas incluindo-se o carbonato de bário entre os ingredientes utilizados, tornou-se necessária a preparação de uma amostra equivalente, porém, com a utilização de hidróxido de bário para efeito de comparação. Adquiri, então, os produtos químicos necessários para a preparação da mistura e alguns cadinhos de alumina e recorri ao auxílio do Prof. C.G. Rouse, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, para efetuar a fusão. A primeira amostra foi preparada em cadinho de platina, disponível no seu laboratório. Iniciamos, assim, uma colaboração que viabilizou a preparação de outras amostras utilizadas posteriormente nos trabalhos da Tese de Doutorado de S.M. Del Nery e do Mestrado de M.I.T. Oliveira, sob a minha orientação.

Como era inevitável, chegou o momento de utilizar o conhecimento acumulado para uma contribuição a uma ciência mais aplicada, em face aos inúmeros e recentes avanços na área de vidros especiais. O meu envolvimento com o tema teve o seu início através da colaboração com o Prof. Mao Sen, do Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai, China, que teve o conhecimento do meu trabalho através da publicação do artigo publicado no Journal of American Ceramic Society (Pontuschka et al, 1987), através de cuja leitura interessou-se em realizar um trabalho em mútua colaboração. Foi assim que, após um período de um empenho na remoção de uma série de dificuldades, consegui contar com a sua visita ao IFUSP pelo período de um ano. Durante a sua permanência, continuei a contar com o apoio e colaboração de C.G. Rouse, com quem preparamos diversas amostras de vidros nas condições disponíveis. Obviamente, não era possível reproduzirmos aqui as técnicas de preparação dos vidros de laser e outros que Mao Sen utilizou em sua Instituição de origem, mas através da realização de mini-curso de Pós-Graduação e seminários, transmitiu-nos detalhes que oportunamente serão aplicados em nosso laboratório, assim que tivermos os recursos para tanto. Parte do relatório que enviei aos órgãos financiadores encontra-se no Anexo VIII.

V.7. PARTICIPAÇÃO NA PREPARAÇÃO DE FILMES AMORFOS SEMICONDUTORES

Como já foi mencionado, realizei meus estudos dos filmes finos de a-Si:H tendo recebido as amostras, de procedências diversas, já prontas.

Quando passei a orientar a Tese de Doutorado da Profa. Meire Droichi-Puech (Droichi-Puech, 1988), a nossa primeira preocupação foi preparar amostras maciças do semicondutor amorfo sulfeto de antimônio. Após termos visitado o IQUSP e termos preparado Sb_2S_3 policristalino e obtido algum material maciço com a fusão do enxofre puro em pó com antimônio metálico verificamos, em primeiro lugar, a ausência de qualquer sinal de RPE. Decidimos, então, estudar as propriedades ópticas e eletrônicas do material exclusivamente na forma de filme fino, utilizando outras técnicas de caracterização, tantas quantas fossem possíveis. Descobrimos, após um período de tentativas e buscas de informações, que a mistura de enxofre e antimônio fundida a 1000°C produzia um material maciço ideal para ser colocado em uma barquinha, através da qual se faz passar corrente de aquecimento, no vácuo, produzindo-se o vapor que se condensa sobre um substrato de vidro obtendo-se, assim as películas amorfas de Sb-S, sendo a técnica conhecida como CVD ("Chemical Vapor Deposition"). O caráter amorfo das películas foi confirmado por raios X.

Posteriormente, a bolsista foi para o laboratório LEPES de Grenoble, na França, tendo obtido bolsa-sanduiche, onde preparou uma série de amostras utilizando máscaras circulares e efetuou medidas com técnicas complementares, ainda não acessíveis no Brasil.

VI. ATIVIDADES DIDÁTICAS

VI.1. PRÁTICA DE ENSINO UNIVERSITÁRIO. AULAS TEÓRICAS E DE LABORATÓRIO

A primeira experiência que tive nas minhas atividades com o ensino de Física na Universidade foi na qualidade de monitor do curso de Laboratório de Física para a Faculdade de Farmácia e Bioquímica, em 1971. A apostila do curso já se encontrava pronta, contendo o guia para a realização das experiências. Cada aula era precedida de uma breve exposição dos pontos mais importantes, incluindo-se os fundamentos teóricos e procedimentos, seguidos de um acompanhamento individual aos alunos no decorrer da efetuação das medidas. A correção dos relatórios e questões das provas estavam incluídas entre as atribuições regulares.

No período de 1973 a 1979 fui contratado como Professor Assistente em RDIDP no IFUSP, assumindo as aulas de teoria dos cursos de Física III e IV, oferecidos aos alunos da EPUSP. O livro texto adotado era Física para Alunos de Física e de Engenharia de Halliday e Resnick que ainda considero um dos melhores do gênero pela sua clareza e objetividade. As aulas compreendiam a exposição teórica e exercícios do livro texto, acrescidos de outros constantes de um banco de problemas, elaborado pelos professores da disciplina. A

padronização da lista de exercícios e das provas para os alunos de todos os cursos que cursavam estas disciplinas facilitou, por um lado, a coordenação e organização dos trabalhos da equipe docente, mas por outro, essa rigidez, se era adequada para alunos de Engenharia e de Física, não chegava a sê-lo para os de Matemática, Química ou de Geologia. Ainda durante este período, voltei a lecionar Física para Faculdade de Farmácia e Bioquímica, Física para Ciências Biológicas (aulas de teoria) e Laboratório de Física I (para alunos de Física). Ao fazer um paralelo entre esses cursos, pude observar uma nítida diferença de motivações e dos tipos de dificuldades apresentadas por alunos de diferentes cursos, fato que exigiu um tratamento mais diferenciado e que efetivamente chegou a ser levado a efeito por alguns professores nos anos subsequentes.

VI.2. O DESEMPENHO TEÓRICO.

Ao retornar dos Estados Unidos, em 1981, iniciou-se uma nova fase das minhas atividades didáticas, a começar pela natureza dos cursos que passei a lecionar, os Métodos de Física Teórica e Física Matemática I, pois proporcionavam uma excelente oportunidade para uma revisão dos meus próprios conhecimentos teóricos que constituem a base para toda a estrutura de cálculo e da física envolvida que todo o profissional da nossa área deve ter, seja ele um físico teórico ou experimental. O curso de Métodos de Física Teórica, apesar de não ser obrigatório, era uma preparação para os cursos de Física Matemática. As excelentes apostilas, preparadas pelo Prof. K. Watari, tiveram origem nas notas de aulas ministradas pelo Prof. K. Ueta, ambos

professores do IFUSP. No curso de Física Matemática I adotou-se o livro texto Física Matemática de E. Butkov, de fácil leitura e boa didática, apesar de sustentar um bom nível de apresentação. O curso era oferecido através de aulas expositivas da teoria e da resolução de listas de exercícios.

VI.3 LABORATÓRIO DE ESTRUTURA DA MATÉRIA. PROGRESSOS NA METODOLOGIA CIENTÍFICA

Quando, porém, a Comissão de Graduação me designou para cursos de Laboratório de Física II e IV em 1982 e posteriormente Física IV (teoria) para a Escola Politécnica, ocorreu um curto período de transição para um período de oito anos nos quais participei de uma equipe de professores que reformulou o curso de Laboratório de Estrutura da Matéria a um nível que considero bastante satisfatório.

Ao assumir o curso, o simples preparo das aulas a partir das apostilas existentes levava inevitavelmente à frustração de não se chegar a conclusões convincentes, dando a nítida impressão de que havia omissões ou mesmo incorreções na seqüência dos passos indicados na realização das experiências, repetidas ano após ano. A começar pela famosa experiência de Millikan, os resultados apresentados por alguns dos grupos de alunos chegava a ser desastrosa devido à falta de alguns cuidados de vedação da câmara capacitiva contendo a gota de óleo. Após a eliminação desses obstáculos mais simples, constatou-se que o trabalho de um grupo ou até o conjunto de dados acumulado por toda uma classe não era suficiente para demonstrar com clareza a quantização da carga elétrica, dando apenas a impressão de que ela possuía um

valor mínimo. Este problema foi resolvido com a criação de um banco de dados acumulados pela totalidade dos alunos durante anos seguidos, com os quais construiu-se um histograma no qual apareceram com nitidez os picos relativos às gotas com excesso (ou falta) de elétrons, com o limite da resolução verificado entre o número de cinco ou seis cargas elementares.

Também na experiência do Movimento Browniano, na qual era utilizado o mesmo dispositivo de Millikan, a vedação da câmara era essencial. Após a tomada de um número suficiente de dados, determinava-se o valor do número de Avogadro, mas em nossa metodologia este não era o objetivo principal. Tanto a experiência de Millikan, como a do Movimento Browniano, devidamente reformuladas, prestaram-se muito bem como exemplos de uma revisão cuidadosa sobre o tratamento adequado dos dados experimentais que originalmente era dado em separado, no início do curso, de forma apressada e com parte experimental um tanto distante da temática do curso. A incorporação da aplicação sistemática desses conhecimentos a todas as experiências do curso foi de grande utilidade no sentido de oferecer ao aluno condições de processar os seus dados de forma adequada e redigir sem dificuldades um artigo científico. Como referências, além das apostilas específicas, recomendou-se a leitura do livro *Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental*, (Helene e Vanin, 1981), acrescentando-se uma bibliografia adicional, específica a cada experimento. O critério de aprovação levou em conta o desempenho nas aulas, relatório escrito e entrevista.

VI.4. ELABORAÇÃO E OFERECIMENTO DE CURSOS

Em 1992 passei a oferecer o curso de Pós-Graduação "Física dos Sistemas Amorfos", cujo programa fui elaborando durante os anos anteriores, através de seminários e um mini-curso ministrado na Faculdade de Astronomia, Matemática e Física de Córdoba, na Argentina, em 1988.

Quanto ao curso de Graduação "Introdução à Espectroscopia", fui convidado a assumir a disciplina já por ocasião do seu início, no 2º semestre de 1992, de modo que fui elaborando o programa à medida que as aulas estavam sendo dadas.

VI.4.1. FÍSICA DOS SISTEMAS AMORFOS (PÓS-GRADUAÇÃO - IFUSP)

Este curso foi criado para atender aos seguintes objetivos:

- Oferecer a abase teórica para a compreensão da Física dos Sistemas Amorfos quanto às suas propriedades estruturais e dinâmicas.
- Relacionar a teoria com dados experimentais fornecidos por diversas técnicas e métodos de medidas.
- Os seminários têm por objetivo trazer informações atualizadas e desenvolver o espírito de investigação.
- Introdução às técnicas e métodos de preparação e caracterização dos diversos tipos de sistemas amorfos.

O programa foi planejado para a duração de um semestre e consiste dos seguintes tópicos:

- A natureza do estado amorfo
- Estudo da estrutura dos materiais amorfos pelo ponto de vista topológico
- Aspectos termodinâmicos relacionados com a formação de vidros
- Ordem local e modos de tunelamento
- Estrutura eletrônica de materiais desordenados
- Propriedades ópticas e eletrônicas de semicondutores amorfos
- Técnicas experimentais de caracterização

Foi adotado como texto principal o livro editado por J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, London and New York, 1974. Os outros textos, abaixo relacionados, foram recomendados para leitura:

- N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd. ed., Clarendon, Oxford, 1979.
- P.C. Taylor, "Resonance Effects in Glasses", pp. 223-281 in Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 12: Glass I. Edited by M. Tomozawa and R.H. Doremus. Academic Press, New York, 1977.
- E.J. Friebele and D.L. Griscom, "Radiation Effects in Glass", pp. 257-281 in Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 17: Glass II. Edited by M. Tomozawa and R.H. Doremus. Academic Press, New York, 1979.
- D.L. Griscom, "Borate Glass Structure", Ed. L.D. Pye, V.D. Frechette, and N.J. Kreidl. Plenum Publishing Co., New York, 1978.

- P.A. Fleury and B. Golding, "Coherence and Energy Transfer in Glasses", Plenum Press, London and New York, 1984.

- D. Han, C.C. Tsai, and H. Fritzsche, "Amorphous Semiconductors", International Workshop on Amorphous Semiconductors, Beijing, Singapore, World Scientific, 1986.

Uma das atividades mais interessantes em sala de aula são os seminários dados pelos alunos sobre tópicos afins ao capítulo que está sendo dado na ocasião. Ocasionalmente, também são promovidos debates em sala de aula, sobre um tema pertinente, previamente escolhido. A avaliação abrange a entrega de relatórios, participação nos seminários, a realização de um trabalho experimental e entrevista.

VI.4.2. INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA (GRADUAÇÃO - IFUSP)

Ao elaborar o programa, procurei dar ênfase a uma fundamentação englobando os conceitos básicos comuns às mais diversas espectroscopias. Um ideal ainda não concretizado é a criação de um laboratório didático possibilitando a realização de trabalhos práticos com maior independência. Atualmente esta parte vem sendo suprida através de visitas aos laboratórios de pesquisa do Instituto, o que não é o ideal, uma vez que os alunos são numerosos e uma única visita geralmente não é suficiente. Segue-se abaixo o programa elaborado e que já foi oferecido por três semestres:

- Espectroscopia óptica
- Átomo de hidrogênio
- Átomo do sódio
- Níveis de energia; regras de seleção; princípio de Pauli
- Absorção óptica
- Espectroscopia molecular; bandas de vibração; bandas de vibração-
rotação; bandas eletrônicas
- Espectros de Raman; espectroscopia de micro-ondas; infravermelho,
visível e ultravioleta
- Luminescência, fluorescência e fosforescência
- Princípios de ressonância magnética
- Espectroscopia Mössbauer

O conteúdo esteve baseado em textos de origens diversas, destacando-se as referências a seguir:

- H.E. White, "Introduction to Atomic Spectra", Int. Student Ed., McGraw-Hill Book Co., 1934.
- V. Kondratiev, "The Structure of Atoms and Molecules", Mir Publishers, Moscou, 1967.
- J.W. Orton, "Electron Paramagnetic Resonance", London Ilife Books Ltd., 1968.
- G.E. Pake and T.L. Estle, "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance", Ed. by D. Pines, W.A. Benjamin, Inc., 1973.
- L.L. Schiff, "Quantum Mechanics", Int. Student Ed. McGraw-Hill Book Co., 3ª ed., 1955.

- Blackwood, Osgood, Ruark, "Introdução à Física Atômica", Ed. Globo, 1960.

- H. Frauenfelder, "The Mössbauer Effect", Ed. W.A. Benjamin, Inc., 1962.

O conteúdo das aulas geralmente foi dado através de transparências e todo o material necessário distribuído aos alunos. As sessões de seminários oferecidos pelos alunos foram das mais interessantes e de alta qualidade. O critério de aprovação envolveu a participação nas aulas, seminários, provas e relatórios da parte experimental.

VII. ORIENTAÇÃO DE PESQUISA

VII.1. TESES DE DOUTORADO

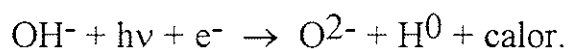
1. Marly Bueno de Camargo, "Ressonância paramagnética eletrônica de centros de hidrogênio atômico na turmalina rosa do Brasil", IFUSP - 18/12/1985.

Estudamos o hidrogênio atômico (H^0) na turmalina rosa irradiada com raios γ pela técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Avaliamos a concentração de H^0 em 10^{16} spins/cm³, cerca de 10^5 vezes menor do que a das hidroxilas ($= 2,5 \cdot 10^{21}$ cm⁻³), motivo pelo qual a intensidade das bandas IV do OH não apresentam alterações com a irradiação. As linhas de RPE do H^0 são largas ($= 15$ Gauss) em comparação com as do H^0 livre (< 1 Gauss). O alargamento das linhas de H^0 na turmalina ocorre principalmente devido a variações locais dos parâmetros g e A da Hamiltoniana de spin por efeito da distribuição dos cátions Mn^{2+} , Mn^{3+} , Li^+ , Fe^{2+} e Fe^{3+} que fazem parte da solução sólida. Como a largura observada não muda com a temperatura, segue-se que o H^0 não se difunde pelo cristal. Os valores de g e A foram medidos com precisão e determinados com a diagonalização da matriz da Hamiltoniana de spin num espaço vetorial de 4 dimensões, seguida de um cálculo iterativo rapidamente convergente.

Admitindo-se que o campo local seja o único agente perturbador sobre a constante de estrutura hiperfina A , haverá uma mistura dos orbitais $1s$ e $2p$ do H^0 resultando num valor estimado para o campo elétrico da ordem de $8,5 \cdot 10^7$

V/cm. O cálculo teórico do valor do campo local produzido pelas cargas da rede, supondo as distâncias entre O^{2-} , H^0 e Na^+ determinadas pelos respectivos raios iônicos, resultou em $E_{calc} = 26,9 \cdot 10^7$ V/cm. Este valor, 3,2 vezes maior do que o esperado, mostra que não se pode desprezar o efeito da repulsão de Pauli devido à superposição de orbitais, uma vez que o H^0 está comprimido entre os íons O^{2-} e Na^+ , que se atraem fortemente.

O modelo proposto para o dano de radiação é o aparecimento de hidrogênio atômico pela radiólise da hidroxila localizada no sítio O_1 da brucita:



O H^0 está estabilizado entre o O^{2-} e o Na^+ . O calor despreendido representa a formação de uma barreira de potencial químico. Para a recombinação do O^{2-} com o H^0 , será preciso vencer essa barreira. Propomos que o processo de recombinação seja do tipo Arrhenius e que a cinética (em função dos dados experimentais) é de primeira ordem. A energia de ativação, $E = 1,1(1)$ eV, corresponde à altura dessa barreira.

2. Meire Droichi-Puech, "Propriedades ópticas e eletrônicas do semicondutor amorfo sulfeto de antimônio", IFUSP - 28/08/1988.

Filmes finos do semicondutor amorfo Sb_2S_3 , preparados por evaporação térmica, foram estudados por diferentes técnicas experimentais: fotocondutividade estacionária, condutividade no escuro, espectroscopia de deflexão fototérmica (EDF), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), análise térmica diferencial (ATD), espectroscopia de absorção óptica no visível, infravermelho e caracterização por raio X.

Os vários parâmetros experimentais obtidos, relacionados à desordem estrutural bem como as propriedades ópticas e eletrônicas observadas, permitiram descrever a distribuição da densidade de estados nos limites e no interior da banda proibida. Verificou-se que a posição do nível de Fermi achase bloqueada na metade da largura da banda proibida $E_g = 1,52$ eV ("pinning").

A absorção óptica na proximidade de E_g , obtida por EDF, implica na existência de uma densidade de estados significativa nas caudas das bandas, na forma exponencial de Urbach, com uma declividade de $E_0 = 0,089$ eV.

A impossibilidade de se observarr um sinal de RPE (mesmo a 5 K e com exposição à luz), combinada com a verificação da presença de estados de defeitos na banda proibida por EDF, confirma o fato que a energia de correlação U nesse material é negativa.

Um duplo pico de cristalização foi observado por ATD, sugerindo a presença de pelo menos duas fases amorfas, possivelmente compostas por diferentes concentrações relativas de unidades estruturais.

3. Sheila Maria Del Nery, "Luminescência em vidros aluminoboratos de bário na presença de processos inibidores", IFUSP - 04/10/1990.

O abafamento da luminescência em materiais contendo impureza de ferro é um fenômeno que ainda merece ser cuidadosamente investigado para que se possa chegar a uma descrição detalhada dos processos envolvidos. A matriz hospedeira escolhida para a realização deste trabalho foi o vidro $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{BaO}$ (mol%), do qual foram preparadas amostras às quais foram adicionadas quantidades variando de 10^{-3} a 0,8 at% de Fe. A razão desta escolha prende-se ao fato de que a cinética de recombinação entre o centro de elétron do boro (BEC) e o centro de lacuna do boro e oxigênio (BOHC) em vidros boratos irradiados com raio-X a 77 K, responsável por uma intensa luminescência azul, já se conhece em detalhe através de resultados recentes de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). A partir destes dados foi identificado cada um dos centros envolvidos na reação e foi possível acompanhar detalhadamente a cinética dos respectivos decaimentos térmicos. Com o apoio destas informações, os dados de termoluminescência (TL) deste trabalho puderam ser interpretados com maior segurança.

Um arranjo experimental foi especialmente construído para a realização de medidas de TL na faixa de temperaturas entre 77 e 300 K. As medidas mostraram uma queda exponencial da TL em função da concentração de Fe. A supressão total da luminescência foi obtida para amostras contendo ~0,1 at% de Fe. A energia de ativação média para a despopulação térmica do BEC foi obtida pelo método da rampa inicial da TL, resultando $E_a = (0,22 \pm 0,05)$ eV.

Com base nos resultados de TL e RPE, apoiados pela teoria recente sobre o mecanismo de transições não radiativas, um modelo foi proposto para

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

VII.2. DISSERTAÇÕES DE MESTRADO

1. João da Costa Chaves Júnior, "Cinética de centros E' em vidros boratos", IFUSP - 18/06/1987.

Foi desenvolvido o estudo, baseado em primeiros princípios, da cinética do decaimento do centro do elétron do boro (BEC) em vidros aluminoboratos de bário irradiados com raio X a 77 K.

As reações mais importantes induzidas termicamente, propostas para esses vidros são:

- (a) o desarmadilhamento de elétrons;
- (b) o rearmadilhamento de elétrons;
- (c) a recombinação elétron-lacuna com o BOHC (centro de lacuna do boro e oxigênio) e o OHC (centro de lacuna do oxigênio).

Como consequência desse modelo, foi obtido um sistema de equações diferenciais, tendo sido resolvido numericamente pelo método de Runge-Kutta, ajustando-se os parâmetros de modo a obter uma concordância com os dados experimentais.

Esses parâmetros obedecem à lei de Arrhenius e a partir dos valores obtidos das isothermas estudadas em várias temperaturas, foi possível determinar as energias de ativação correspondentes às diversas reações envolvidas no processo.

2. Reinaldo Madarazo, "Ressonância de quadrupolo nuclear da arsenolita", IFUSP - 09/03/1988.

Um espectrômetro de Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN) pulsado foi construído utilizando unidades importadas Matec. Componentes periféricos foram especialmente montados e testados para a implementação da técnica de eco de spin no Laboratório de Centros de Cor do IFUSP. A faixa de frequências de operação estende-se de 50 a 120 MHz. O equipamento utilizado apresenta a possibilidade de operar brevemente também a frequências abaixo de 50 MHz e ser utilizado como espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pulsada e experimentos de Ultrassom.

Uma descrição do espectrômetro e dos testes efetuados, bem como os princípios e métodos são apresentados.

Como exemplos de aplicação, foram realizadas medidas dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) da arsenolita à temperatura ambiente. A frequência de RQN do ^{75}As nesse material é de 116,223 MHz (temperatura ambiente).

3. Jarbas Tavares dos Santos, "Cinética de centros Ag^0 de vidros aluminoboratos de bário" IFUSP - 27/05/1988.

Medidas de RPE em vidros 20 mol% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{BaO}$ contendo impureza de prata a diferentes concentrações, irradiados com raios gama à temperatura ambiente, foram efetuadas notando-se a presença de centros atômicos de Ag^0 e Ag^{++} . Com o objetivo de obter informações sobre o mecanismo da estabilização dos centros Ag^0 nesses vidros, estudamos a cinética de decaimento com pulsos de temperatura isócronos e decaimentos isotérmicos medidos às temperaturas de 473, 493, 513 e 523 K, respectivamente, nos vidros contendo 0,1 mol% de prata.

Após a eliminação de um modelo alternativo, baseado no fato de que as recombinações do Ag^0 poderiam ser possíveis mediante reações favorecidas pela difusão desses átomos pelos interstícios da rede amorfa, interpretou-se a cinética de decaimento do Ag^0 assumindo que este seja termicamente oxidado com a liberação de um elétron para a banda de condução, deixando um íon Ag^+ . Esse elétron pode ser recapturado por um íon Ag^+ ou recombinado com um centro de lacuna de boro e oxigênio (BOHC).

As equações diferenciais descrevendo as reações de liberação, recaptura e recombinação do elétron foram escritas assumindo processos mono e bimoleculares. As equações diferenciais acopladas foram resolvidas numericamente usando o método de Runge-Kutta. Os parâmetros das equações diferenciais foram ajustados em microcomputador pelo método de tentativas e erros. A constante relacionada à liberação do elétron foi analisada segundo Arrhenius, dando uma energia de ativação de $(0,28 \pm 0,02)$ eV. Dentro dos

limites do erro experimental, verificou-se que os parâmetros de recaptura e recombinação seguem um comportamento proporcional a $T^{1/2}$.

4. Nery Gejuiba Leite, "Termoluminescência de centros E' em vidros aluminoboratos de bário", IFUSP - 24/06/1988.

Neste trabalho obtivemos a curva da termoluminescência (TL) na faixa de temperaturas de 77 a 300 K para o vidro aluminoborato de bário irradiado com raio X.

Analizamos a curva obtida e a consideramos como sendo resultante da recombinação de elétrons promovidos para a banda de condução por excitação térmica de elétrons a partir dos centros E', com centros de lacuna de boro e oxigênio.

Atribuímos à cinética o mecanismo monomolecular para a liberação e o mecanismo bimolecular para as reações de recaptura e recombinação. Estabelecemos um sistema de equações diferenciais acopladas com parâmetros a determinar. Resolvemos o sistema pelo método de Runge-Kutta de integração de equações diferenciais, através de microcomputador.

Assumimos que a liberação de elétrons obedece à lei de Arrhenius e que os processos de recaptura e recombinação se ajustam a uma função proporcional à raiz quadrada da temperatura.

5. Maria Inês Teixeira de Oliveira, "Abafamento da termoluminescência à alta temperatura em vidros aluminoboratos de bário dopados com ferro", IFUSP - 09/09/1993.

O raio de ação, bem como algumas propriedades específicas dos orbitais moleculares dos íons de ferro, coordenados por átomos de oxigênio pertencentes à cadeia formadora da matriz vítrea, foram avaliados com o estudo do comportamento do abafamento da luminescência em função da concentração de ferro em amostras de vidros aluminoboratos de bário.

Utilizando-se o vidro base $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{BaO}$ (mol%), foi observada e analisada uma termoluminescência (TL) avermelhada na faixa de temperatura entre 323K e 673K, após a irradiação com raios γ de uma fonte de ^{60}Co de 10^4 Rad a 10^7 Rad. Essa TL é atribuída a processos de ativação introduzidos pela presença de impureza de ferro. Por outro lado, a supressão da luminescência é explicada pela ação de orbitais moleculares de inidades estruturais, formadas por ferro e oxigênio, situadas na vizinhança do centro luminescente.

As medidas de TL na referida faixa de temperatura mostraram uma queda exponencial em função da concentração do dopante, sendo que a supressão total foi obtida para amostras contendo concentrações iguais ou superiores a 0,35 at% de Fe.

A energia de ativação média para a liberação seguida de recombinação do centro de lacuna do boro e oxigênio (BOHC) é igual a $E_0 = (0,39 \pm 0,02)$ eV.

6. Luzia Saeko Kanashiro, "Estudo de transferência de energia em vidros fosfatos dopados com Nd^{3+} e Cr^{3+} ", 1993- (em andamento).

VII.3. INICIAÇÃO CIENTÍFICA

1. Marcelo Páez Carreño, "Elaboração e aperfeiçoamento de células fotovoltaicas utilizando semicondutores amorfos", 1983-84.

2. Luís Robson Muniz, "Estudo de transições de fase no SrTiO_3 por meio de técnicas de ressonância magnética", 1985-87.

3. Fernando Celso Perin Bertoni, "Estudo de fluorescência com resolução temporal de vidro aluminoborato de bário", 1995- (em andamento).

VIII. PARTICIPAÇÃO EM EQUIPES DE PESQUISA

VIII.1. INÍCIO DAS ATIVIDADES

As primeiras atividades de pesquisa no IFUSP começaram simultaneamente com a frequência às aulas de Pós-Graduação, passando a trabalhar no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, sob a orientação do Prof. Carlos J.A. Quadros, a partir de 25/08/1970. Seguiu-se, então, uma fase de familiarização com as técnicas criogênicas, tendo acompanhado de perto o processo de liquefação de hélio, com o objetivo inicial de efetuar medidas de susceptibilidade magnética de sais de níquel, como parte de um plano geral de estudo de transições de fase. Nesse período, estas transições já foram estudadas pelos professores N.F. Oliveira Jr. por meio de susceptibilidade magnética, C.E. Hennies por RPE e C.C. Becerra pelo calor específico. Aguardava-se para o ano seguinte a chegada de J. Shapira do Francis Bitter National Magnet Laboratory, para iniciar medidas utilizando a atenuação de ultrassom. O Laboratório estava para receber uma bobina supercondutora para medidas de campos magnéticos até 7 Tesla e obtenção, por desmagnetização adiabática, de temperaturas da ordem de 0,01 K. Ainda sob a orientação de C.J.A. Quadros, passei a trabalhar com RPE a partir de 17/03/1971, com a determinação da sensibilidade do espectrômetro e preparo de amostras de sais de níquel.

VIII.2. GRUPO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (1971-1980)

A partir de 01/10/1971, a orientação passou a cargo do Prof. Ângelo Piccini, uma vez que era o coordenador do Grupo de Ressonância Paramagnética Eletrônica do departamento. Os outros membros eram C.A. Ochi, C.H. Westphal e posteriormente J.C. Sartorelli, todos alunos de Mestrado. Os seminários de estudos eram realizados em conjunto de participantes de outros grupos do departamento para estudar o fenômeno da ressonância magnética, teoria do campo cristalino, transições de fase e complexos de transferência de carga. A seqüência dos trabalhos de montagem e ajustes do equipamento e detalhes sobre os progressos alcançados nas fases do meu Mestrado e Doutorado já foi descrita nos capítulos II e V, incluindo-se as visitas de W. Bret que realizou estudos sobre excitons em compostos aromáticos e de A. Bishay que nos iniciou no tema dos efeitos da radiação nos vidros. Posteriormente passaram a integrar o grupo C.S.M. Partiti e os professores S. Isotani e W. Sano, em épocas e circunstâncias diferentes. Durante a década de existência desse grupo, os respectivos alunos de Pós-Graduação completaram o Mestrado e Doutorado, com a contribuição de um número significativo de publicações e participações em congressos.

VIII.3. GRUPO CENTROS DE COR (1981-1989)

Logo após retornar do estágio de Pós-Doutoramento dos Estados Unidos, cinco membros do Grupo de Ressonância Paramagnética Eletrônica haviam se transferido para o Departamento de Física Experimental. Após um curto período de indefinição, dois grupos distintos foram criados.

Foi assim que em conjunto com o Prof. Sadao Isotani fundamos o Grupo Centros de Cor, tendo em vista que ambos estávamos desenvolvendo estudos relacionados com essa área. S. Isotani e os seus orientandos investigavam a natureza e propriedades dos centros de cor em cristais naturais, submetidos ou não à irradiação com raios X ou gama, enquanto o teor da minha investigação pessoal tem sido um estudo análogo em relação aos materiais amorfos, como os vidros e mais recentemente, os filmes finos semicondutores amorfos. Outro ponto comum que merece destaque é o estudo dos mecanismos de estabilização e difusão do hidrogênio atômico, anteriormente desenvolvido com os vidros aluminoboratos de bário e o a-Si:(H,O,N) como hospedeiros, estava sendo estendido também aos cristais naturais, como a turmalina e o berilo, o que veio a complementar o conjunto de informações necessárias para se chegar ao estágio de compreensão atual, incluindo-se a proposta de modelos originais.

Seguiu-se uma fase na qual cada um de nós passou a trabalhar simultaneamente com cristais naturais e materiais amorfos, dando prosseguimento ao desenvolvimento de um método de análise da cinética do decaimento dos centros de cor (ou de centros paramagnéticos), estudados através de decaimentos isotérmicos ou com a aplicação de pulsos isócronos de

aquecimento a temperaturas progressivas, respectivamente, monitorados por RPE ou absorção óptica (AO).

As condições em que trabalhávamos eram particularmente difíceis, devido à necessidade constante de deslocamento de um lugar para outro, inclusive o nosso próprio laboratório que foi instalado fora do IFUSP, na Escola Politécnica, por falta de espaço físico. A maior parte das medidas requeria a utilização de outros laboratórios, implicando em severas restrições à continuidade da execução de séries de medidas sistemáticas. Cabe, aqui, ressaltar o apoio e solidariedade com que o Prof. A. Piccini facilitou o uso continuado do espectrômetro de RPE sob os seus cuidados. Entre os outros laboratórios utilizados podemos mencionar o Laboratório de Dosimetria e de Cristalografia do IFUSP e outros localizados no IPEN, IPT, IQUSP, IFQSC, UNICAMP, UFMG e Embrarad.

Apesar das dificuldades, os trabalhos de formação de pesquisadores e a elaboração de artigos para publicação foram se desenvolvendo, com a abertura de novas perspectivas e o estabelecimento de novos intercâmbios científicos.

O nosso próprio laboratório começou dividido, pois enquanto fui realizando a montagem do espectrômetro de RQN, juntamente com R. Madarazo, no IFUSP, os trabalhos de construção de dispositivos para preparação e caracterização de cristais minerais estavam sendo efetuados por S. Isotani e colaboradores na Escola Politécnica. Objetivando a organização de um laboratório bem estruturado para o grupo, tomei a resolução de transferir o espectrômetro de RQN para a Escola Politécnica, o que ocorreu em 1987.

Foi aproximadamente neste período que vários dos meus orientandos estavam concluindo as suas Dissertações e Tese, ao mesmo tempo que estava desenvolvendo um trabalho em mútua cooperação com o Grupo de

Ressonância Magnética da Faculdade de Astronomia, Matemática e Física da UNC, de Córdoba, Argentina.

À medida que foram surgindo os resultados da produção científica e preparação de recursos humanos do grupo, foram se abrindo, aos poucos, as oportunidades de aquisição de novos equipamentos.

VIII.4. LABORATÓRIO DE MAGNETO-ÓPTICA

A partir de 1990 o nosso grupo começou a expandir-se com a chegada do Prof. S.R. Rabbani e depois, dos professores A. Mizukami e A.W. Mol, quando ocorreu a mudança de nome para Magneto-Óptica, no sentido de se englobar a ressonância magnética e os experimentos de natureza óptica como AO, TL e fluorescência sob uma única designação. Os trabalhos de RQN pulsada prosseguiram com as medidas realizadas com o núcleo ^{75}As na arsenolita, efetuadas por S.R. Rabbani e seus orientandos, ao mesmo tempo que desenvolveu o sistema de aquisição e processamento de dados do espectrômetro, com a importante contribuição de A. Mizukami. Deve-se ressaltar, também, a importância do intercâmbio com o grupo da FAMA-UNC da Argentina, através do convênio CNPq-CONICET, para o avanço da utilização desta técnica em nosso laboratório.

Por outro lado, dei continuidade à orientação de pesquisa relativa aos vidros aluminoboratos de bário, investigando a inibição da TL na presença de Fe^{3+} , cujo tema deu origem a um Doutorado (Del Nery, 1990) e a um Mestrado (Oliveira, 1993). Durante o ano de 1991 recebemos a visita do Prof. Mao Sen que trouxe ao IFUSP o tema dos Vidros Especiais. O ano de 1991

foi, também, o ano da mudança do nosso laboratório para o Edifício Principal, Ala I, do IFUSP, onde passamos a fazer parte do Departamento de Física Geral, criado pouco depois, em 1993. Com a reorganização do Laboratório de Magneto-Óptica, passamos a contar com novas instalações e condições de trabalho melhores do que as enfrentadas durante a década anterior.

IX. COOPERAÇÃO INTERNACIONAL

A colaboração entre os grupos Centros de Cor do IFUSP e o de Ressonância Magnética da Faculdade de Astronomia, Matemática e Física da Universidade de Córdoba (FAMAF-UNC), Argentina, teve o início por ocasião do “IX Congress of International Society of Magnetic Resonance (ISMAR)”, no Rio de Janeiro, em 1986, quando tive a oportunidade de conhecer o Prof. Daniel J. Pusiol, cuja experiência adquirida com a técnica de RQN, em conjunto com o Prof. Aldo Brunetti e os respectivos colaboradores, já durava duas décadas. Tornou-se evidente, na ocasião, que os conhecimentos acumulados por ambos os grupos se completavam de tal maneira que achamos por bem a realização de um convênio de mútua cooperação.

Outro intercâmbio que abriu novas perspectivas para as investigações do grupo na área dos materiais amorfos, foi a permanência em nosso laboratório de Mao Sen, do Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai, China, durante o ano de 1991. As circunstâncias nas quais surgiu a oportunidade para a realização desta cooperação foram descritas em V.6.

IX.1 FACULDADE DE ASTRONOMIA, MATEMÁTICA E FÍSICA (FAMAF) - ARGENTINA (ANEXO IX)

A oportunidade para elaborar com D.J. Pusiol o plano de trabalho, encaminhado simultaneamente aos órgãos financiadores de ambos os países

CNPq (Brasil) e CONICET (Argentina), surgiu com a sua visita ao IFUSP, com recursos da CCINT-USP, Proc. N° 121/87, no período de 20 a 24/04/1987. Durante a sua permanência no IFUSP, além da elaboração do projeto, foram discutidos tópicos sobre instrumentação de RQN e foram proferidos dois seminários:

- “Progresso em espectroscopia de ressonância de quadrupolo nuclear”, 22/04/1987.

- “Aplicações de espectroscopia de RQN ao estudo de vibrações moleculares”, 23/04/1987.

Durante o período de 18/11/1988 a 17/12/1988 ocorreu a minha visita à Universidade de Córdoba, onde ministrei um curso de Pós-Graduação “Introdução à Físicas dos Sistemas Amorfo” que teve por objetivos:

- Identificar e relacionar propriedades estruturais e características dinâmicas peculiares aos materiais vítreos.

- Descrever métodos e procedimentos e as principais teorias aplicadas à interpretação de resultados nas diversas técnicas experimentais usualmente aplicadas.

- Comunicar ao Grupo de RMN da FAMAF a experiência acumulada pelo Grupo Centros de Cor do IFUSP através de estudos de RPE em vidros aluminoboratos de bário, óxido de arsênio e a-Si:H.

O conteúdo deste curso e as atividades no laboratório estimularam a realização de um trabalho de RQN do ^{35}Cl em um vidro orgânico formado pelo congelamento de uma solução de clorobenzeno com piridina, mais tarde publicado na revista Physical Review sob o título “NQR of ^{35}Cl Nuclei in Glassy Solution of Chlorobenzene in Pyridine”(Wolfenson et al., 1990). Ainda nesta oportunidade proferi na FAMAF o seminário “Física dos Materiais Amorfo”, em 30/11/1988.

Durante a visita do Prof. A. Brunetti ao IFUSP, entre 02/05/1989 e 16/05/1989, ministrou um curso sobre instrumentação de RQN e RMN e apresentou os seminários:

- “A utilização da técnica de FFT (Fast Fourier Transform) para a obtenção do sinal de RQN”.

- “As vantagens da técnica de FFT”.

A seguir, com a interrupção de apoio financeiro, ocorreu o hiato de 1 ano nos trabalhos de mútua cooperação.

Com a retomada das atividades conjuntas, recebemos a visita de D.J. Pusiol ao Laboratório de Magneto-Óptica do IFUSP no período de 01/05/1992 a 30/05/1992. Inicialmente, foi realizada uma revisão das condições e performance do espectrômetro de RQN. Nesta oportunidade, estudou-se em detalhe o efeito de condições da ação mecânica e tamanho de grão da arsenolita sobre a forma de linha de RQN obtida por transformada de Fourier. Em 07/05/1991, foram apresentados no XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, em Caxambu - MG, os trabalhos convidados “Imagens por Ressonância Quadrupolar Nuclear”, D.J. Pusiol e “Técnicas e aplicações de Ressonância Quadrupolar Nuclear”, S.R. Rabbani.

Pouco depois, seguiu-se a visita de S.R. Rabbani a Córdoba, no período de 27/07/1992 a 14/08/1992, quando participou da montagem de novo espectrômetro de dupla ressonância de quadrupolo nuclear (DRQN) e de um trabalho relacionado com imagem de RQN. Na oportunidade, proferiu os seguintes seminários:

- “Double Resonance by Coupled Multiplet (DRCM)” em 04/08/1992.

- “Double-Resonance by Continuous Coupling (DRCC)” em 06/08/1992.

- “Double Resonance by Level Crossing (DRLC)” em 11/08/1992.

Após o término do período em que o convênio CNPq-CONICET, Proc. CNPq N° 91.0400/87 esteve em vigor, de 09/1988 a 08/1992, recebemos a visita de A. Brunetti no período de 06/05/1993 a 24/05/1993 quando realizou medidas de RQN no Laboratório de Magneto-Óptica, para estudar interações com os núcleos de ^{75}As e ^{35}Cl em sólidos moleculares. Foram adotadas, também, providências no sentido de melhorar o desempenho do espectrômetro de RQN para a captação do sinal de ^{35}Cl . Na ocasião, proferiu dois seminários sobre temas de interesse na área:

- “A ressonância de quadrupolo nuclear (RQN) na investigação de sólidos moleculares”.

- “Análise de filmes finos orgânicos por RQN”.

Na mesma época, participei do XVI Encontro Nacional da Matéria Condensada, em Caxamabu - MG, contribuindo com a apresentação do trabalho “La Resonancia Cuadrupolar Nuclear en la Investigación de Solidos Moleculares”.

IX.2. “SHANGHAI INSTITUTE OF OPTICS AND FINE MECHANICS (SIOFM)”, SHANGHAI, CHINA (ANEXO VIII)

O nosso interesse em estender os estudos aos **vidros especiais** foi estimulado com a permanência do Prof. Mao Sen, do Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai, China, no nosso Instituto durante o ano de 1991. Apesar do grande progresso na área da física dos sistemas desordenados, o estudo de coerência e transferência de energia em vidros ainda se encontra em fase inicial, pois os mecanismos da propagação de energia de um defeito ou impureza para outro, em meio amorfo, é correntemente um tema ainda sujeito a controvérsias e certamente um excelente tema a ser investigado em detalhe. A importância da fluorescência e luminescência com resolução temporal consiste na possibilidade de investigar os processos de migração de energia entre as regiões locais, com acompanhamento no tempo real, cuja escala é ajustável em diversas ordens de grandeza com a mudança da temperatura. Assim, muito há por fazer em matéria de investigação desses temas aplicados aos vidros de laser (Eyal et al., 1987), vidros oxinitretos (Loehman, 1985; Bunker et al., 1987), vidros halogenados (Dexhage, 1985) e a cerâmica de vidros contendo dopantes diversos. Recentes pesquisas em vários laboratórios da França, Alemanha, Inglaterra, Rússia e Estados Unidos foram direcionadas no sentido da utilização de concentradores solares luminescentes (LSC) (Neuroth and Haspel, 1987). Outras aplicações importantes são os revestimentos das superfícies de células solares (Aitken and Irene, 1985). Os vidros halogenados não óxidos são amplamente utilizados na confecção de prismas, lentes, janelas e fibras ópticas para a região do infravermelho.

Na década de 1960 (Snitzer, 1966; Young, 1969; Patek, 1970) foram desenvolvidos vidros dopados com Nd para a produção de lasers em matrizes vítreas de silicatos, boratos e fosfatos. Recentemente, o desenvolvimento de técnicas utilizando vidros de laser em matrizes de fosfatos e fluofosfatos tem sido enfatizada (Mao Sen et al., 1986; Yamashita, 1989). Os vidros de laser fosfatos dopados com Nd têm sido largamente utilizados em lasers de alta potência, como os aplicados no estudo da interação com plasma. Em geral, um vidro de laser deve ter a homogeneidade óptica dos melhores vidros já produzidos e alta pureza química usualmente requerida na preparação de substâncias fluorescentes. Um vidro homogêneo é caracterizado pelo valor exatamente igual do índice de refração por todo o volume da amostra e para todos os comprimentos de onda. Para a aplicação como vidro de laser, a homogeneidade espacial do índice de refração para o comprimento de onda de emissão é importante. A tolerância na variação de n é da ordem de 10^{-6} para vidros de laser de boa qualidade.

O laboratório SIOFM desenvolveu um laser de alta potência (2kJ/ns) SHENGUAN, com o comprimento de onda $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$, possuindo dois feixes, utilizado para comprimir (ablação de 30 Mbar) e aquecer ($kT \sim 10\text{keV}$) o combustível de deutério-trítio para a obtenção da energia de fusão confinada inercialmente (IFE). Essa tecnologia foi dominada por poucos países, inclusive a China.

As informações sobre os métodos de preparação de vidros e dos vidros de laser em especial, incluindo-se o preparo, a caracterização e as aplicações, foram oferecidas por Mao Sen através do seminário "Special glasses" proferido em 30/09/1991 e do mini-curso de Pós-Graduação "Técnicas de Preparação de Vidros Especiais" no IFUSP, com a elaboração de apostila (Mao Sen, 1991). O curso foi dividido nos seguintes tópicos:

I. Propriedades gerais dos vidros

II. Preparação e caracterização de vidros ordinários

III. Vidros especiais

IV. Propriedades dos vidros de laser

Os recursos para a sua vinda e estadia foram concedidos pelos órgãos financiadores CNPq, FAPESP e CCINT-USP.

X. TRABALHOS PUBLICADOS

1. "EPR Measurements on Single Crystal α -NiSO₄·6H₂O", W.M. Pontuschka, A. Piccini, C.J.A. Quadros, and S. Isotani, *Phys. Lett.* **44A**,57-58(1973). (ANEXO I).
2. "Atomic Center Interactions in BaO·Al₂O₃·B₂O₃ Glasses Containing Silver", W.M. Pontuschka and A. Piccini, *Revista Brasileira de Física* **9**(1),93-107. (ANEXO II).
3. "Nuclear Quadrupole Resonance Probes of Structural and Photostructural Properties of Glassy As₂Se₃, As₂S₃ and As₂O₃", P.C. Taylor, U. Strom, W.M. Pontuschka, and D.J. Treacy, *Phys. Soc. Japan* **49**, Suppl. A, 1155-1158(1980). (ANEXO III).
4. "ESR of X-Irradiated As₂O₃ Glass", W.M. Pontuschka and P.C. Taylor, *Solid State Commun* **38**,573-577(1981). (ANEXO IV).
5. "Radiation-Induced Paramagnetism in a-Si:H", W.M. Pontuschka, W.W. Carlos, P.C. Taylor, and R.W. Griffith, *Phys Rev.* **B25**(7),4362-4376(1982). (ANEXO V).
6. "EPR and Kinetic Studies of Hydrogen Centers in Aluminoborate Glasses", W.M. Pontuschka, S. Isotani, A. Piccini, and N.V. Vugman, *J. Am. Ceramic Society* **65**(10),519-523(1982). (ANEXO X).
7. "Asymmetry of the EPR Lines of Pure and Diluted Charred Dextrose", W.C. Las, W.M. Pontuschka, J.T. dos Santos, R.S. de Biasi, *Bull. Mag. Res.* **8**(n° 3/4),201(1986).
8. "Optical and Thermal Bleaching of X-Irradiated Barium Aluminoborate Glasses", W.M. Pontuschka, S. Isotani, and Piccini, *J. Am. Ceramic Society* **70**(1),59-64(1987). (ANEXO XI).

9. "Electron Paramagnetic Resonance of Atomic Hydrogen Centers in Rubellite", M.B. Camargo, W.M. Pontuschka, and S. Isotani, *An. Acad. bras. Ci.* **59**(4),293-299(1987).
10. "Electron Paramagnetic Resonance of Hydrogen Centers in Natural Beryl", A.R. Blak, W.M. Pontuschka, and S. Isotani, *An. Acad. bras. Ci.* **60**(1),9-12(1988).
11. "Numerical Integration Method Applied to the Study of Atomic Hydrogen in Aluminoborate Glass", W.W. Furtado, Tânia Tomé, S. Isotani, R. Antonini, A.R. Blak, W.M. Pontuschka, and S.R. Rabbani, *An. Acad. bras. Ci.* **61**(4),397-403(1989).
12. "Nuclear Quadrupole Resonance of ^{35}Cl Nuclei in Glassy Solution of Chlorobenzene in Pyridine", A.E. Wolfenson, A.H. Brunetti, D.J. Pusiol, and W.M. Pontuschka, *Phys. Rev.* **B41**(10),6257-6261(1990). (ANEXO XII).
13. "Decay Kinetics Study of Atomic Hydrogen in a-Si:(H,O,N) and Natural Beryl", S. Isotani, W.W. Furtado, R. Antonini, A.R. Blak, W.M. Pontuschka, Tânia Tomé, and S.R. Rabbani, *Phys. Rev.* **B42**(10),5966-5972(1990). (ANEXO XIII).
14. "Study of the Decay Kinetics of Irradiation Induced Green Color in Brazilian Spodumene", R. Antonini, S. Isotani, W.W. Furtado, W.M. Pontuschka, and S.R. Rabbani, *An. Acad. bras. Ci.* **62**(1),41-43(1990).
15. "Isothermal Annealing Kinetics of X-irradiated Pyrene by EPR", C.S.M. Partiti, W.M. Pontuschka, A. Fazzio, and A. Piccini, *Radiation Research*, **122**,126-129(1990).
16. "Luminescence Study of Spodumene", S. Isotani, A.T. Fujii, R. Antonini, W.M. Pontuschka, S.R. Rabbani, and W.W. Furtado, *An. Acad. bras. Ci.* **62**(2),107-113(1990).
17. "Optical Absorption Study of Radiation and Thermal Effects in Brazilian Samples of Spodumene", S. Isotani, A.T. Fujii, R. Antonini, W.M. Pontuschka, S.R. Rabbani, and W.W. Furtado, *An. Acad. bras. Ci.* **63**(2),128-139(1991).

18. "Approximate Solution for Kinetic Differential Equations", A. Misukami, S. Isotani, S.R. Rabbani, and W.M. Pontuschka, *Il Nuovo Cimento* **15D(4)**,637-645(1993).
19. "Luminescence Quenching by Iron in Barium Aluminoborate Glasses", S.M. Del Nery, W.M. Pontuschka, S. Isotani, and C.G. Rouse, *Phys. Rev.* **B49(6)**,3760-3765(1994). (ANEXO XIV).
20. "Stabilization Mechanism of Atomic Hydrogen in Rubellite", M.B. Camargo, W.M. Pontuschka, and S. Isotani, (Submitted to *Phys. Rev. B*). (ANEXO XV).
21. "A Model for the Stabilization of Atomic Hydrogen Centers in Barium Aluminoborate Glasses", (Submitted to *J. Am. Ceramic Society*). (ANEXO XVI).

XI. PLANOS PARA O FUTURO

Com a aquisição do espectrômetro de fluorescência da Applied Photophysics Ltd. (APL) SP70 com resolução de nanosegundos, abriu-se uma nova perspectiva para o estudo dos mecanismos de transferência de carga e de energia e os efeitos foto-estruturais envolvidos nos sistemas amorfos de interesse. O decaimento da intensidade da luminescência em semicondutores amorfos de interesse. O decaimento da intensidade da luminescência em semicondutores amorfos foi investigado, em primeiro lugar, por Murayama, Ninomiya, Suzuki e Morigaki em 1977 e posteriormente por Higashi e Kastner em 1979, quando foi descoberto que uma parte da luminescência decai no tempo da ordem de 10^{-8} s, aproximadamente à razão de $t^{-0,89}$. Este resultado deu margem à elaboração de um modelo no qual a fotoluminescência é proveniente de pares D^+D^- de alternância de valência com separação variável. Essas diferenças de separação entre elétrons e lacunas seriam os responsáveis pela ampla distribuição das constantes de tempo das recombinações radiativas. Distintos processos de decaimento associados a diferentes mecanismos, como memória de polarização e pares de pequenos polarons foram considerados em investigações subseqüentes.

Como nas atuais circunstâncias o sistema abrange apenas a fluorescência emitida na faixa visível, estamos concentrando o interesse em sistemas com hiatos maiores ($E_0 > 3$ eV) do que os que são característicos dos semicondutores. Assim, já temos condições de estudar as amostras de a-SiC:H depositados pela técnica de "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" (PECVD) a partir de misturas de silano (SiH_4) e metano (CH_4) no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP. Esperamos, futuramente, estender a técnica aos materiais semicondutores, como o a-Si:H e os calcogenetos de arsênio, germânio e antimônio, com a substituição da fotomultiplicadora de saída e a instalação de um sistema criogênico utilizando hélio líquido. A eventual possibilidade de adaptação de laser pulsado para a luz de excitação poderia levar-nos a efetuar experimentos muito interessantes em condições de coerência, como o eco de fóton. No entanto, muito pode ser feito também nas condições relativamente mais modestas que hoje nos encontramos.

Um outro fato que deverá impulsionar sensivelmente as nossas investigações já anteriormente iniciadas é a aquisição de um novo espectrômetro de RPE, a ser instalado em breve no edifício do Departamento

de Física Geral do IFUSP. Assim, entre outras possibilidades, as questões anteriormente deixadas em aberto, como a estabilização e difusão do hidrogênio atômico em diversos meios hospedeiros e a aplicação da metodologia introduzida em nossos estudos anteriores (Pontuschka et al., 19982; Isotani et al., 1990), ao estudo dos filmes finos de $\alpha\text{-SiO}_2\text{:H}$.

Para finalizar, estou convicto de que essas perspectivas somente serão plenamente realizadas através de uma intensa cooperação com os diversos grupos, tanto do nosso próprio Instituto, como os de outros centros de pesquisa nacionais e internacionais. Por outro lado, gostaria de consolidar as relações já iniciadas com grupos de pesquisa originários de países como a Argentina e a China que estão em desenvolvimento científico e tecnológico e que apresentam problemas semelhantes aos nossos, sem descuidar do acompanhamento e a cooperação com os países altamente desenvolvidos.

BIBLIOGRAFIA

- Adrian, F.J. (1960). *J. Chem. Phys.* **32**,972.
- Aitken, J.M. and Irene, E.A. (1985). "Silicon Dioxide Films in Semiconductor Devices". In "Treatise on Materials Science and Technology". Glass IV. Vol 26, ed by M. Tomozawa and R.H. Doremus, Academic Press, Inc. pp. 1-56.
- Alger, R.S. (1968). "Electron Paramagnetic Resonance, Techniques and Applications", John Wiley, New York.
- Al'tshuller, S.A. and Kozyrev, B.M. (1964). "Electron Paramagnetic Resonance", transl. by C.P. Poole, Jr., Academic Press, New York and London.
- Arai, K. and Namikawa, H. (1973). *Solid State Commun.* **13**,1167.
- Assabghy, F., Boulos, E., Calamawy, S. Bishay, A., and Kreidl, N. (1974). In "Recent Advances in Science and Technology of Materials", Proc. of Second Cairo Solid State Conference, Ed. by A. Bishay, Plenum Press, New York.
- Bales, B.L., and Kevan, L. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**(9),4644.
- Bales, B.L., and Kevan, L. (1971). *J. Chem. Phys.* **55**(3),1327.
- Bales, B.L., Schwarz, R.N., and Kevan, L. (1973). *Chem. Phys. Lett.* **22**(1),13.
- Baranov, P.G., Zhitnikov, R.A., and Mel'nikov, N.I. (1968). *Phys. Stat. Sol.* **30**,859.
- Becquerel, J., van den Handel, J., and Kramers, H.A. (1951). *Physica* **17**,17.
- Beevers, C.A., and Lipson, H. (1932). *Z. Krist.* **83**,123.
- Bishay, A., Quadros, C., and Piccini, A. (1974a). *Phys. Chem. Glasses* **15**(4),109.
- Bishay, A., Quadros, C., and Piccini, A. (1974b). Tenth International Congress on Glass, Kyoto, Japan **5**,38.
- Bishay, A., Quadros, C., and Piccini, A. (1975). "Some Low Temperature Studies on Glass" (IFUSP).
- Bishay, A., (1970) *J. Non-Cryst. Solids* **3**,54.
- Blackwood, Osgood, and Ruark (1960). "Introdução à Física Atômica", Ed. Globo.
- Bleaney, B. and Stevens, K.W.H. (1953). *Rept. Progr. Phys.* **16**,109.
- Boisbaudran, L. , (1869). *Ann. de Chimie et de Physique* **18**,260.

- Bret, F.L. (1968). "Sensibilité des spectrometres de resonance paramagnetique electronique" (2^{me} These, Grenoble).
- Buckmaster, H.A., and Dering, J.C. (1965). Canadian Journal of Phys. **43**,1088.
- Bunker, B.C. et al., (1987). J. Am. Ceram. Soc. **70**(9),675.
- Camargo, M.B. (1985). "Ressonância Paramagnética Eletrônica de Centros de Hidrogênio Atômico na Turmalina Rosa do Brasil", (Tese de Doutorado - IFUSP).
- Carlos, W.E. and Taylor, P.C. (1982a). Phys. Rev. **B25**,1435.
- Carlos, W.E. and Taylor, P.C. (1982b). Phys. Rev. **B26**,3605.
- Castner Jr., T, Newell, G.S., Holton, W.C., and Slichter, C.P. (1960). J. Chem. Phys. **32**(3),668.
- Chatterjee, R. (1967). Canadian Journal of Phys. **45**,2121.
- Chaves, J.C. (1987). "Cinética de Centros E' em Vidros Boratos", (Dissertação de Mestrado - IFUSP).
- Cochran, E.L., Bowers, V.A., Foner, S.N., and Jen, C.K. (1959). Phys. Rev. Lett. **2**(2),43.
- Del Nery, S.M. (1990). "Luminescência em Vidros Aluminoboratos de Bário na Presença de Processos Inibidores", (Tese de Doutorado - IFUSP).
- Del Nery, S.M. (1994). Phys. Rev. **B49**(6),3760.
- Dexhage, M.G. (1985). "Heavy-metal Fluoride Glasses". In "Treatise on Materials Science and Technology. Glass IV. Vol. 26, ed. by M. Tomozawa and R.H. Doremus, Academic Press, Inc., pp. 151-243.
- DiSalvo, R., Roy, D.M., and Mulay, L.N. (1972). J. Am Ceramic Society **55**(10),536.
- Droichi-Puech, M (1988). "Propriedades Ópticas e Eletrônicas do Semicondutor Amorfo Sulfeto de Antimônio", (Tese de Doutorado - IFUSP).
- Etzel, H.W., and Schulman, J.H. (1954) J. Chem. Phys. **22**(9),1549.
- Eyal, M. et al, (1987). Chem. Phys. Lett. **139**(5),395.
- Feldman, T., and Treinin, A. (1967). J. Chem. Phys. **47**(8),2754.
- Fleury, P.A. and Golding, B. (1984). "Coherence and Energy Transfer in Glasses", Plenum Press, New York and London.
- Fisher, R.A. and Hornung, E.W. (1968). J. Chem. Phys. **48**,4284.
- Foner, S.N., Cochran, E.L., Bowers, V.A., and Jen, C.K. (1960). J. Chem. Phys. **32**(4),963.
- Frauenfelder, H. (1962). "The Mössbauer Effect", Ed. W.A. Benjamin, Inc.
- Friebele, E.J., and Griscom, D.L. (1979). "Radiation Effects in Glass". In "Treatise on Materials Science and Technology", Vol. 17: Glass III.

- Edited by M. Tomozawa and R.H. Doremus. Academic Press, New York, pp. 257-281.
- Frumar, M., Firth, A.P., and Owen, A.E. (1983). *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**,921.
- Gardner, C.L., Casey, E.J., and Grant, C.W.M. (1970). *J. Phys. Chem.* **74**,3273.
- Ghosh, A. (1969). *J. Phys. Chem. Solids* **30**,2385.
- Griscom, D.L. (1971). *J. Chem. Phys.* **55**(3),1113.
- Gonçalves, W.M. (1991). "Simulação de Espectros de Pó de Ressonância Paramagnética Eletrônica", (Dissertação de Mestrado - IFUSP).
- Griscom, D.L., Taylor, P.C., Ware, D.A., and Bray, P.J. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**(11),5158.
- Griscom, D.L. (1978). In "Borate Glass Structure", Ed. L.D. Pye, V.D. Frechette, and N.J. Kreidl. Plenum Publishing Co., New York.
- Griscom, D.L. (1980). *J. Non-Crystalline Solids* **40**,211.
- Griscom, D.L. (1984). *J. Non-Crystalline Solids* **68**,301.
- Han, D., Tsai, C.C., and Fritzsche, H. (1986). "Amorphous Semiconductors", International Workshop on Amorphous Semiconductors, Beijing, Singapore, World Scientific.
- Helbert, J., and Kevan, L. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**(3),1205.
- Helene, O.A.M. e Vanin, V.R. (1981). "Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental", Ed. Edgard Blücher Ltda.
- Hennies, C.E. (1969). "Estudo da Ressonância Paramagnética Eletrônica do Nitrato de Níquel Hexaamoniaco" (Tese de Doutorado - IFUSP).
- Hou, S.L., and Bloembergen, N. (1965). *Phys. Rev. A* **138**,1218.
- Isotani, S., Toledo, D.H., Ito, A., e Pontuschka, W.M. (1982). *Semina* **3**,123.
- Isotani, S., Furtado, W.W., Antonini, R., Blak, A.R., Pontuschka, W.M., Tânia Tomé, and Rabbani, S.R. (1990). *Phys. Rev. B* **42**(10),5966.
- Jellison Jr., G.E. and Taylor, P.C. (1978). *Solid State Commun.* **27**,1025.
- Jellison Jr., G.E., Petersen, G.L., and Taylor, P.C. (1979). *Phys. Rev. Lett.* **42**(21),1413.
- Jellison Jr., G.E., Petersen, G.L., and Taylor, P.C. (1980). *Phys. Rev. B* **22**,3903.
- Kastner, M., Adler, D., and Fritzsche, H. (1976). *Phys. Rev. Lett.* **37**,1504.
- Kastner, M. and Fritzsche, H. (1978). *Phil. Mag.* **B37**,199.
- Kastner, M., Tineke, T., and Monroe, D. (1984). *J. Non-Cryst. Solids* **66**,309.
- Kondratiev, V. (1967). "The Structure of Atoms and Molecules", Mir Publishers, Moscou.
- Lee, S., and Bray, P.J. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**(11),2863.

- Leite, N.G. (1988). "Termoluminescência de Centros E' em Vidros Aluminoboratos de Bário", (Dissertação de Mestrado - IFUSP).
- Lévy, M., and van den Handel, J. (1951). *Physica* **17**,737.
- Livingston, R., Zeldes, H., and Taylor, E.H. (1955). *Disc. Faraday Soc.* **19**,166.
- Loheman, R.E. (1985). In "Oxynitride Glasses", *Treatise on Materials Science and Technology. Glass IV. Vol. 26*, ed. by M. Tomozawa and R.H. Doremus. Academic Press, Inc. pp. 119-149.
- Madarazo, R. (1988). "Ressonância de Quadrupolo Nuclear da Arsenolita", (Dissertação de Mestrado - IFUSP).
- Marshall, S.A., Gabriel, J.R., and Serway, R.A. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**(1),192.
- Martin, D.H. (1967). "Magnetism in Solids", London Ilife Books Ltd.
- McMillan, J.A., and Smaller, B. (1961). *J. Chem. Phys.* **35**(5),1698.
- Mao Sen and Mao Hanfen, (1986). *Chinese Physics* **6**(3),857.
- Mel'nikov, N.I., Peregood, D.P., and Zhitnikov, R.A. (1974). *J. Non-Cryst. Solids* **16**,195.
- Misra, H. (1958). *Rev. Sci. Instr.* **29**,591.
- Mott, N.F., and Davis, E.A. (1979). "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd ed., Clarendon, Oxford.
- Neuroth, N. and Haspel, R. (1987). *Sol. Energy Mater.* **16**(1-3),235-242.
- Oliveira, M.I.T. (1993). "Abafamento da Termoluminescência à Alta Temperatura em Vidros Aluminoboratos de Bário Dopados com Ferro", (Dissertação de Mestrado - IFUSP).
- Oliveira Jr., N.F. (1966). "Estudo das propriedades magnéticas de um íon de níquel sujeito a um campo cristalino octaédrico" (Tese de Doutorado - IFUSP).
- Orton, J.W. (1968). "Electron Paramagnetic Resonance", London Ilife Books Ltd.
- Pake, G.E., and Estle, T.L. (1973). "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance", Ed. by D. Pines, W.A. Benjamin, Inc.
- Pátek, K. (1970). "Glass Lasers", London Ilife Books.
- Petersen, G.L., Jellison Jr., G.E., and Taylor, P.C. (1980). *J. Mol. Structure* **58**,263.
- Pontuschka, W.M. (1973). *Phys. Lett.* **44**(1),5758. (ANEXO I).
- Pontuschka, W.M. (1973). "Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica no α -NiSO₄.6H₂O" (Dissertação de Mestrado - IFUSP).
- Pontuschka, W.M. (1987). *J. Am. Ceram. Soc.* **70**(1),59.
- Pontuschka, W.M. (1979). *Revista Brasileira de Física* **9**(1),93.

- Pontuschka, W.M. (1979). "Ressonância Paramagnética Eletrônica de Centros de Hidrogênio em Vidros Aluminoboratos de Bário" (Tese de Doutorado - IFUSP).
- Pontuschka, W.M. and Taylor, P.C. (1981a). Solid State Commun. **38**, 573. (ANEXO IV).
- Pontuschka, W.M. and Taylor, P.C. (1981b). Bull. Phys. Soc. **26**,250.
- Pontuschka, W.M., Carlos, W.W., Taylor, P.C., and Griffith, R.W. (1982). Phys. Rev. **B25**,4362.
- Rubinstein, M. and Taylor, P.C. (1974). Phys. Rev. Lett. **29**,119.
- Rubinstein, M. and Taylor, P.C. (1974). Phys. Rev. **B9**(10),4258.
- Sands, R.H. (1955). Phys. Rev. **99**(4),1222.
- Santos, J.T. (1988). "Cinética de Centros Ag^0 em Vidros Aluminoboratos de Bário", (Dissertação de Mestrado - IFUSP).
- Schiff, L.L. (1955). "Quantum Mechanics", Int. Student Ed. McGraw-Hill Book Co., 3^a ed.
- Shields, L. (1966) J. Chem. Phys. **44**(4),1685.
- Schulman, J.H., Ginther, R.J., and Klick, C.C. (1951). J. Appl. Phys. **22**(12),1479.
- Schulman, J.H., Shurcliff, W., Ginther, R.J., and Attix, F.H. (1953). Nucleonics,52.
- Seitz, F. (1951). Reviews of Modern Physics **23**(4),328.
- Snitzer, E. (1966). Appl. Opt. **5**(10),1487.
- Stout, J.W and Hadley, W.B (1964). J. Chem. Phys. **40**,55.
- Tanaka, K. and Odajima, A. (1981). J. Non-Cryst. Solids **46**,259.
- Tanaka, K. (1983). J. Non-Cryst. Solids **59&60**,925.
- Tauc, J. (1974). "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, London and New York.
- Taylor, P.C., and Bray, P.J. (1969). "Lineshape Program Manual - Computer Simulations of Magnetic Resonance Spectra Observed in Powdered and Glassy Samples", Department of Physics, Brown University, Providence, Rhode Island.
- Taylor, P.C., and Bray, P.J. (1970). J. Magn. Res. **2**,305.
- Taylor, P.C., and Griscom, D.L. (1971). J. Chem. Phys. **55**(7),3610.
- Taylor, P.C. (1976). In "Physics of Structurally Disordered Solids", "Local Order and Low Frequency Modes in Amorphous Solids: Magnetic Resonance Techniques", Ed. by S.S. Mitra, Plenum Publishing Co., pp. 605-701.
- Taylor, P.C., Baugher, J.F., and Kriz, H.M. (1975). Chem. Rev. **75**,203.



- Taylor, P.C. (1977). "Resonance Effects in Glasses". In "Treatise on Materials Science and Technology," Vol. 12: Glass I. Edited by M. Tomozawa and R.H. Doremus. Academic Press, New York, pp.223-281.
- Taylor, P.C., Strom, U., Pontuschka, W.M., and Treacy, D.J. (1980). J. Phys. Soc. Japan **49**, Suppl. A,1155. (ANEXO III).
- Taylor, P.C. (1984). In "Semiconductors and Semimetals", Vol. 21 . Ed. by J.I. Pankove, "Magnetic Resonance Measurements in a-Si:H", Academic Press, Inc., New York.
- Taylor, P.C., Lee, C., Hautala, J., and Ohlsen, W.D. (1986). In "Amorphous Semiconductors", Proceedings of the International Workshop, "Electron Spin Resonance Studies of Amorphous Semiconductors", ed. by H. Fritzsche, D. Han, and C.C. Tsai, World Scientific, pp. 91-101.
- Tichá, H., Tichý, Rysavá, and Triska, A. (1985). J. Non-Cryst. Solids **74**,37.
- Treacy, D.J., Taylor, P.C., and Klein, P.B. (1979). Solid State Commun. **32**,423.
- Treacy, D.J., Strom, U., Klein, P.B., Taylor, P.C., and Martin, T.P. (1980). J. Non-Crystalline Solids **35&36**,1035.
- Watanabe, I., Inagaki, Y., and Shimizu, T. (1976). J. Appl. Phys. **15**, 1993; J. Phys. Soc. Japan **41**,2030.
- Watanabe, I., Ishikawa, M., and Shimizu, T. (1978). J. Phys. Soc. Japan **45**,1603.
- Watanabe, T. (1962). J. Phys. Soc. Japan **17**,1856.
- White, H.E. (1934). "Introduction to Atomic Spectra", Int. Student Ed., McGraw-Hill Book Co.
- Wyckoff, R.W.G. (1935). Reinhold Publ.Co.
- Yamashita, T. (1989). "Nd- and Er-doped PHosphate Glass for Fiber Laser", SPIE Vol. 1171 Fiber Laser Sources and Amplifiers, 291-295/
- Yokota, R., and Imagawa, H. (1966). J. Phys. Soc. Japan **23**(5),1038.
- Young, C.G. (1969). Proc. IEEE **57**(7),1267.
- Zhitnikov, R.A., Kolesnikov, N.V., and Kosyakov, V.I. (1963a). Soviet Physics JETP **16**(4),839.
- Zhitnikov, R.A., Kolesnikov, N.V., and Kosyakov, V.I. (1963b). Soviet Physics JETP **17**(4),815.
- Zhitnikov, R.A., and Kolesnikov, N.V. (1964). Soviet Physics JETP **19**(1),65.
- Zhitnikov, R.A., and Orbeli, A.L. (1966a). Soviet Physics - Solid State **7**(7),1559
- Zhitnikov, R.A., and Paugurt, A.P. (1966b). Soviet Physics - Solid State **8**(6),1429.

Zhitnikov, R.A., and Mel'nikov, N.I. (1968). Soviet Physics - Solid State
10(1),80.

EPR MEASUREMENTS ON SINGLE CRYSTALS OF α -NiSO₄ · 6H₂O

W.M. PONTUSCHKA, A. PICCINI, C.J.A. QUADROS and S. ISOTANI

Instituto de Física da Universidade de São Paulo,
Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, S. Paulo, S.P., Brasil, C.P. 20516*

Received 12 March 1973

EPR measurements on single crystals of α -NiSO₄ · 6H₂O were carried out at room temperature. From the results were deduced the spin Hamiltonian parameters $D = 4.85 \pm 0.09 \text{ cm}^{-1}$ and $E = 0.06 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ and the direction cosines of the crystalline field.

The EPR measurements on single crystals of α -NiSO₄ · 6H₂O were carried out at room temperature using a homodyne spectrometer, of the reflection type, which operates in the X band with a frequency near 9 GHz/s. We observed one line whose width ranged from 1 to 2 kG and whose position was between 9.4 and 14 kG. From our results it was possible to calculate the spin Hamiltonian parameters, $D = 4.85 \pm 0.09 \text{ cm}^{-1}$ and $E = 0.06 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$, assuming $g = 2.25$ [1]. Furthermore, it was possible to evaluate the directions of the crystalline field coordinates of the i -th Ni²⁺ ion ($i = 1, 2, 3, 4$) of the unitary cell in terms of direction cosines with respect to the crystallographic axes (a, b, c), where c is parallel to the tetragonal axis:

$$X_{1234} \equiv \left(\begin{array}{ccc} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right)$$

$$Y_{1234} \equiv \left(\begin{array}{ccc} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0.534 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0.534 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0.534 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0.534 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right)$$

$$Z_{1234} \equiv \left(\begin{array}{ccc} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0.464 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0.464 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0.464 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0.464 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right)$$

The orientations assumed to carry out the measurements done in this paper are based on the structure of α -NiSO₄ · 6H₂O determined by Bevers and Lipson [2]. The crystals were grown by evaporation in neutral saturated solution at 35°C.

We observed the variation in the position of the line as a function of the orientation of the crystal, rotating about the principal axes. In the figure are plotted the

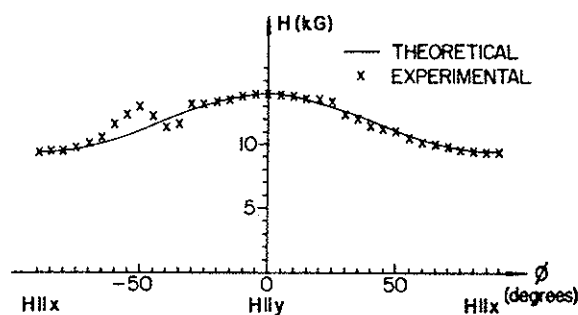


Fig. 1. Comparison of experimental and theoretical positions of the EPR line observed in single crystals of α -NiSO₄ · 6H₂O as a function of the angle of rotation about the Z axis.

positions of the EPR line observed during the rotation of the crystal about the Z-axis of the crystalline field. The results are in good agreement with theoretical calculations using our parameters.

At lower temperatures, down to -180°C , there appears a structure consisting of 2 to 4 lines superposed on the EPR line observed.

The calculations using the spin Hamiltonian parameters obtained by us, were verified by comparison with the results of an EPR measurement of α -NiSO₄ · 6H₂O reported by Hou and Bloembergen [3]. They used a spectrometer operating in 30 GHz/s, at 77°K, with the applied field parallel to the crystallographic c axis, and obtained a EPR line at $6.5 \pm 0.4 \text{ kG}$. Our prevision under these conditions is 6.4 kG.

On the other hand our values for the spin Hamiltonian parameters can be compared with some results of spin Hamiltonian parameters of α -NiSO₄ · 6H₂O determined by means of other methods. So, we can mention the following results:

* Supported by BNDE, CNPq and FAPESP, (Brasil).

R.A. Fisher and E.W. Hornung	[1]	$D = 4.741 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$ $E = 0.01 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$	(specific heat)	$T \leq 4.2^\circ \text{K}$
J.W. Stout and W.B. Hadley	[4]	$D = 4.76 \pm 0.07 \text{ cm}^{-1}$ $E = 0.28 \pm 0.07 \text{ cm}^{-1}$	(specific heat)	$T \leq 20^\circ \text{K}$
T. Watanabe	[5]	$D = 4.5 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ $E \approx 0$	(magnetic susceptibility)	$T \leq 20^\circ \text{K}$
N.F. de Oliveira	[6]	$D = 4.0 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ $E \approx 0$	(magnetic susceptibility)	$T \leq 4.2^\circ \text{K}$

We are indebted to Mr. K. Watari for elaboration of a computer program used in this work.

References

- [1] R.A. Fisher and E.W. Hornung, *Journal of Chem. Phys.* 48 (1968) 4284.
- [2] C.A. Beevers and H. Lipson, *Z. Krist* 83 (1932) 123.
- [3] S.L. Hou and N. Bloembergen, *Phys. Rev.* 138 (1965) A1218.
- [4] J.W. Stout and W.B. Hadley, *Journal of Chem. Phys.* 40 (1964) 55.
- [5] T. Watanabe, *Journal of Phys. Soc. Japan* 17 (1962) 1856.
- [6] N.F. de Oliveira Jr. - Estudo das propriedades magnéticas de um íon de níquel sujeito a um campo cristalino octaédrico, tese de Doutorado (1966).

ANEXO II

Revista Brasileira de Física, Vol. 9, Nº 1, 1979

Atomic Center Interactions in BaO; Al₂O₃; B₂O₃ Glasses Containing Silver*

W. M. PONTUSCHKA and A. PICCINI

*Instituto de Física** da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP*

Recebido em 23 de Fevereiro de 1978

The EPR study of borate glasses, with 30% of BaO and 5% mole of silver, X-irradiated at 77°K, showed Ag⁰ and Ag⁺⁺ centers. In addition were detected the boron electron center (BEC) and the boron hole center. The silver centers and BEC were studied in detail and the spin Hamiltonian parameters are given. The different Al₂O₃ concentrations exerted only little influence on the tabulated constants. The Ag₂⁺ center was not observed, indicating that the collisions between Ag atoms are not very frequent in these glasses, even during the process of thermal bleaching. The hfs of the boron electron center suffers severe variation as one compared the spectra of base glasses and those containing silver. This is an evidence of the action of silver as a glass modifier like the alkali atoms.

O estudo de EPR dos vidros com boratos, contendo 30% de BaO e 5% mol de prata, irradiados com raios X a 77°K, revelou a presença dos centros Ag⁰ e Ag⁺⁺. Foram também observados o centro do elétron do boro (BEC) e o centro de buraco do boro. Os centros de prata e o BEC foram estudados em detalhe, sendo obtidos os parâmetros da Hamiltoniana de spin. As diferentes concentrações de Al₂O₃ exerceram apenas uma pequena influência sobre as constantes expressas nas Tabelas. O centro de Ag₂⁺ não foi observado, indicando que as colisões entre os átomos de Ag não são muito frequentes nestes vidros, mesmo durante o processo de decaimento térmico. A constante de interação hiperfina do centro de elétron do boro sofreu acentuada variação quando da comparação dos espectros dos vidros-base

* This work was partially supported by FAPESP and CNPq (Brazil).

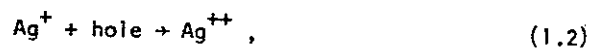
** Postal address: C.P. 20516 - 01000 - São Paulo SP.

com os que contêm prata. Este fato torna evidente a atuação da prata como modificadora do vidro, à semelhança dos átomos alcalinos.

1. INTRODUCTION

The study of atomic centers in glassy matrices has received increasing attention in the last decade.

In this work, we intend to add more data about the silver interactions in BaO; Al₂O₃; B₂O₃ glasses. The silver centers were already investigated in several amorphous matrices, being related to the EPR spectra of Ag⁰, Ag⁺⁺ and Ag₂⁺ centers. These centers were induced by X-irradiation at liquid nitrogen temperature. During irradiation, electrons and holes are liberated in the sample, both being trapped by the Ag⁺ ion, which is present in the sample in its original state. The production of the centers is as follows:



The paramagnetic resonance lines of each center are well known. The Ag⁺ ion is not paramagnetic.

The interest of the study of these centers in different matrices rests in the interpretation of the quantitative data, which are sensible to the nature of the site where the silver ion is stabilized.

In addition, two more kinds of EPR lines were detected:

- a) boron hole centers²
- b) boron electron centers (BEC)¹.

The Ag₂⁺ centers were not detected, even with subsequent thermal bleaching.

2. EXPERIMENTAL

The samples were X-irradiated at 77°K during 8 hours, with 45 KV and 35 mA beam using a Phillips unity, type 1008/65, with tungsten target.

The glass samples were given by A. Bishay during his permanence in the Instituto de Física of University of São Paulo. The details of sample production are given in Ref. 3. All the glasses studied contain 30% of BaO and silver enters in the composition with 5% mole. The Al₂O₃ and B₂O₃ content is variable from sample to sample, as indicated in the tables.

The EPR spectra were obtained with X-band reflection homodine spectrometer, using rectangular cavity which operates in the H₁₀₂ mode. The temperature control was done using a Varian unity, model V-4540.

3. TYPICAL SPECTRUM OF BaO; Al₂O₃; B₂O₃ GLASSES CONTAINING SILVER

In Fig.1 there is a typical spectrum of atomic centers of silver induced by radiation. Care was taken, during the transfer of the sample to the spectrometer, to prevent temperature raising, avoiding the recombination of the more unstable centers.

The assignment of the lines located respectively in 2920 Oe and 3500 Oe to Ag⁰ centers needs a careful verification on account of the similarity in position and shape with the EPR lines of the Ag₂⁺ center discovered by Mel'nikov *et al.*⁴ in glassy B₂O₃ containing silver impurity.

The Ag⁺⁺ center presents EPR lines with noticeable local anisotropy verified by means of the separate values of $g_{||}$ and g_{\perp} of the splitting factor. To each anisotropic g -factor component corresponds a non-resolved doublet, their positions being in agreement with those studied by Shields⁵ in X-irradiated frozen silver salts. In Fig. 1 the g_{\perp} doublet corresponds nearly to the values between 3080 Oe and 3100 Oe. The $g_{||}$ doublet is situated in the region of 2800 Oe.

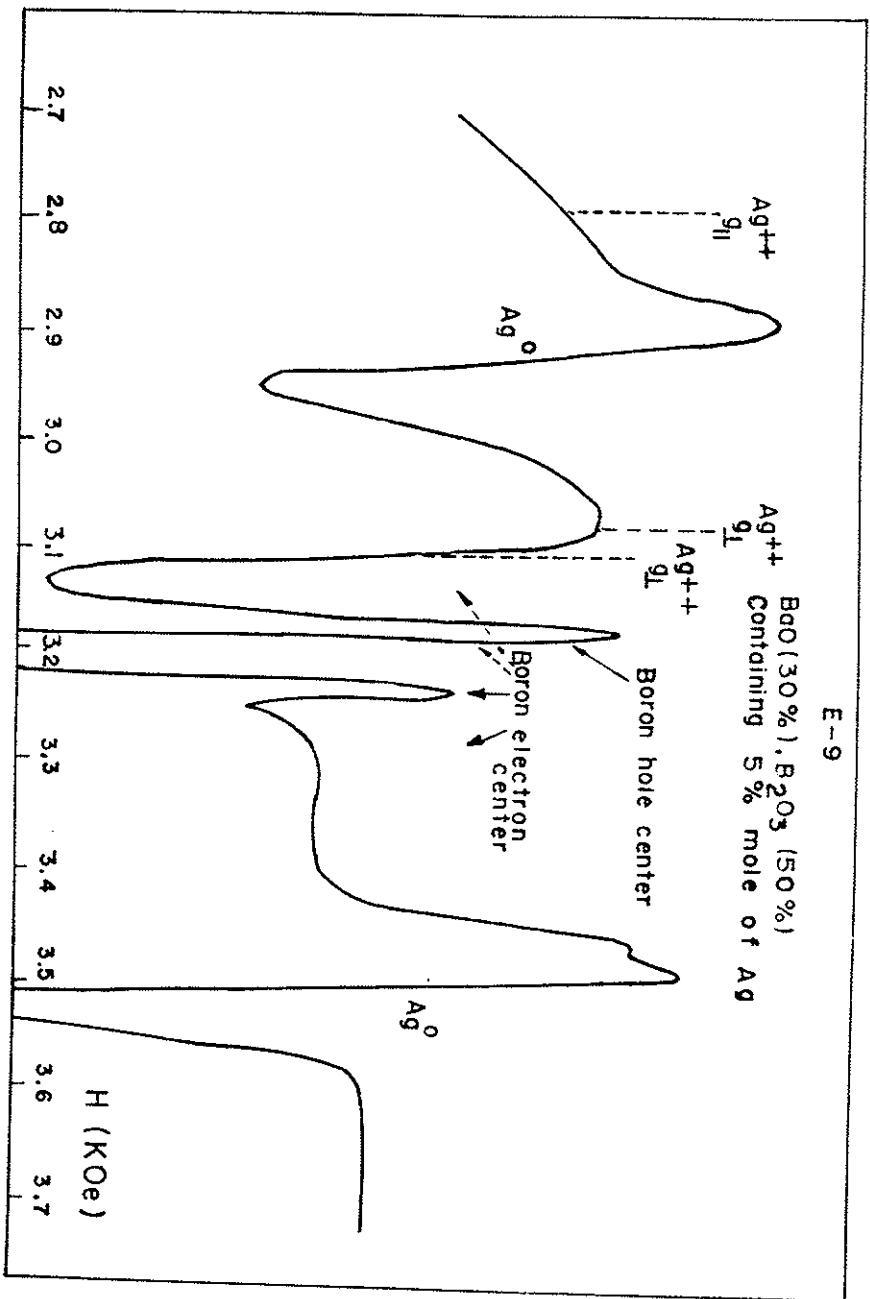


Fig.1 - Typical EPR spectrum of borate glass containing 30% BaO and 5% mole of silver, X-irradiated at 77°K.

In 3.2 kOe a superposition of EPR lines appears whose centers are not attributable to silver ions. These centers were identified respectively as boron hole center and boron electron center.

4. ATOMIC CENTER OF Ag^0

There are two types of silver isotopes with almost the same relative abundance. Both isotopes, 48.1% of ^{107}Ag and 51.9% of ^{109}Ag , have the nuclear spin $I = 1/2$, giving a doublet of each of them. Both doublets are observable in a lot of materials containing silver, giving four resolved EPR lines. The internal pair is related to ^{107}Ag isotope and the external to ^{109}Ag .

The energy levels (see Fig.2) are calculated using the Breit-Rabi formula⁶ which, applied to Ag^0 , is

$$W_{(F,m)} = -\Delta W/4 - \mu_{I(\beta_N)} \beta_N H_0 m \pm (\Delta W/2) \sqrt{1 + 2mx + x^2} \quad (4.1)$$

where

$$x = \left(g_J - \frac{\mu_{I(\beta_N)}}{I} \frac{\beta_N}{\beta_0} \right) \frac{\beta_0 H_0}{\Delta W};$$

$$\Delta W = A = h\nu;$$

$\mu_{I(\beta_N)}$ = nuclear magnetic moment in nuclear magnetons;

β_N = nuclear magneton ;

β_0 = Bohr magneton ;

H_0 = applied magnetic field in Oe;

$F = 1, 0$;

$m = 0$ for $F = 0$ and $m = -1, 0, +1$ for $F = 1$;

$$g_J = -\frac{\mu_J}{J\beta_0}.$$

The constants $\mu_{I(\beta_N)}$, g_J , β_0 and β_N are found in tables of Ref. 7. The transitions corresponding to the observed Ag^0 lines in the spectra are respectively $(F = 1, m = 1) \rightarrow (F = 0, m = 0)$ and $(F = 1, m = 0) \rightarrow (F = 1, m = +1)$.

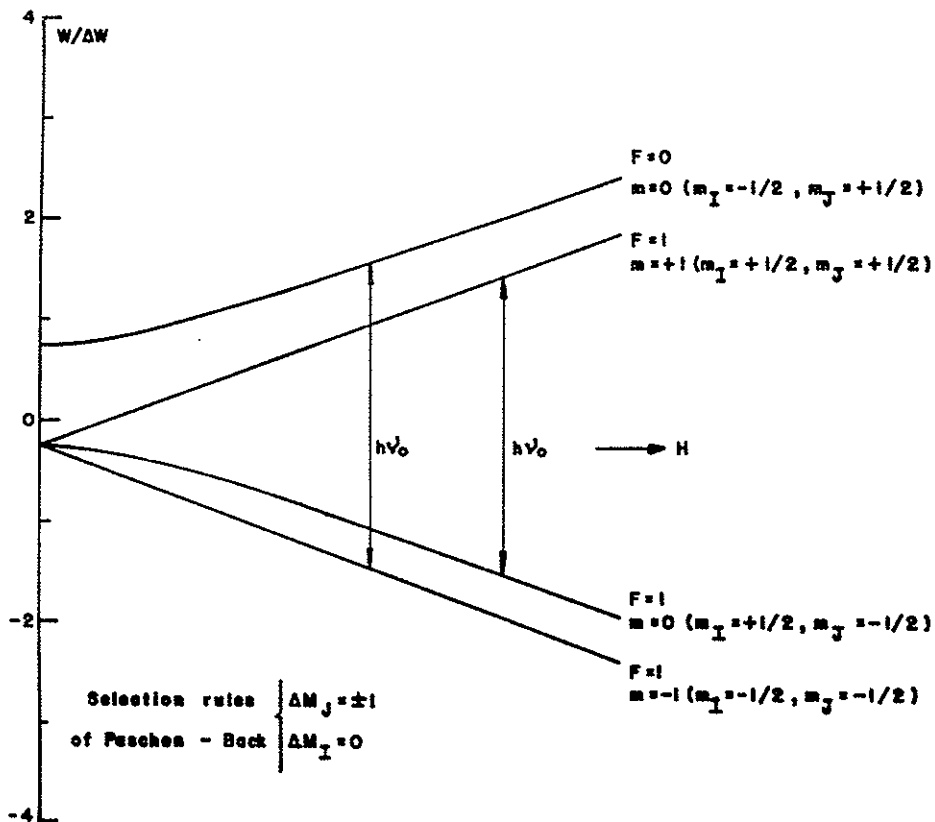


Fig.2 - Sketch of Ag^0 center energy levels calculated from the formula of Breit-Rabi⁶.

For these transitions, using the formula of Breit-Rabi, we get

$$\nu = -\Delta\nu \left(\frac{1}{2} (1 + x_1^2)^{1/2} + \frac{1}{2} (1 - x_1) + \frac{2\mu_I(\beta_N)\beta_N H_1}{h\Delta\nu} \right) \quad (4.2)$$

$$\nu = -\Delta\nu \left(\frac{1}{2} (1 + x_2^2)^{1/2} - \frac{1}{2} (1 + x_2) + \frac{2\mu_I(\beta_N)\beta_N H_2}{h\Delta\nu} \right) \quad (4.3)$$

where ν is the klystron frequency.

The values of $\overline{g_J}$ and $\overline{\Delta\nu}$ which satisfy simultaneously the equations (4.2) and (4.3) (using the constant $\overline{\mu_I(\beta_N)}$ equal to the arithmetic mean between the respective values of nuclear magnetic moment of each silver isotope) are expressed in Table 1, where the line width of each transition is included.

Table 1

Sample	%Al ₂ O ₃	%B ₂ O ₃	$\delta(\Delta\nu)/\Delta\nu_{\text{free}}$ %	$\overline{\Delta\nu} \cdot 10^9$ Hz	$\overline{g_J}$	Line width, Oe (1,-1)+(0,0) (1,0)+(1,1)
E-9	-	70	- 14.6 ± .1	-1.618 ± .022	1.9997 ± .0015	64
(a) E-9	-	70	- 18.7 ± .1	-1.670 ± .022	1.0015 ± .0017	57
E-7	5	65	- 15.7 ± .1	-1.597 ± .022	1.9888 ± .0015	64
(b) E-3	20	50	- 19.7 ± .1	-1.522 ± .021	1.9838 ± .0014	64
E-2	20	50	- 18.7 ± .1	-1.536 ± .022	1.9811 ± .0014	68
(a.t.) E-2	20	50	- 22.2 ± .2	-1.474 ± .029	1.9853 ± .0025	60

(a) Repetition of the measure 2 days after, in the same conditions. (b) Sample produced in oxidizing conditions. Very pure Al₂O₃ content. (a.t.) Measured at ambient temperature.

The spectrum in Fig. 1 is very similar to the spectrum of Ag_2^+ obtained by Mel'nikov *et al.*⁴, mainly because of the overlapping of the central line of Ag_2^+ triplet with a lot of lines originated from boron centers.

In order to eliminate the doubt whether the line located in 2920 Oe and 3500 Oe are associated to Ag_2^+ centers, we observe in detail the central region located in the range of 3080 Oe to 3220 Oe (see Fig. 3). There is a superposition of the spectra of the BaO (30%); B_2O_3 (70%) glass containing 5% mole of silver and of the respective base glass. The lines situated in the central part are due to the boron hole center. In the spectrum of glass containing silver the only additional lines are due to the Ag^{++} center and the boron electron center assigned as e_t^- . In base

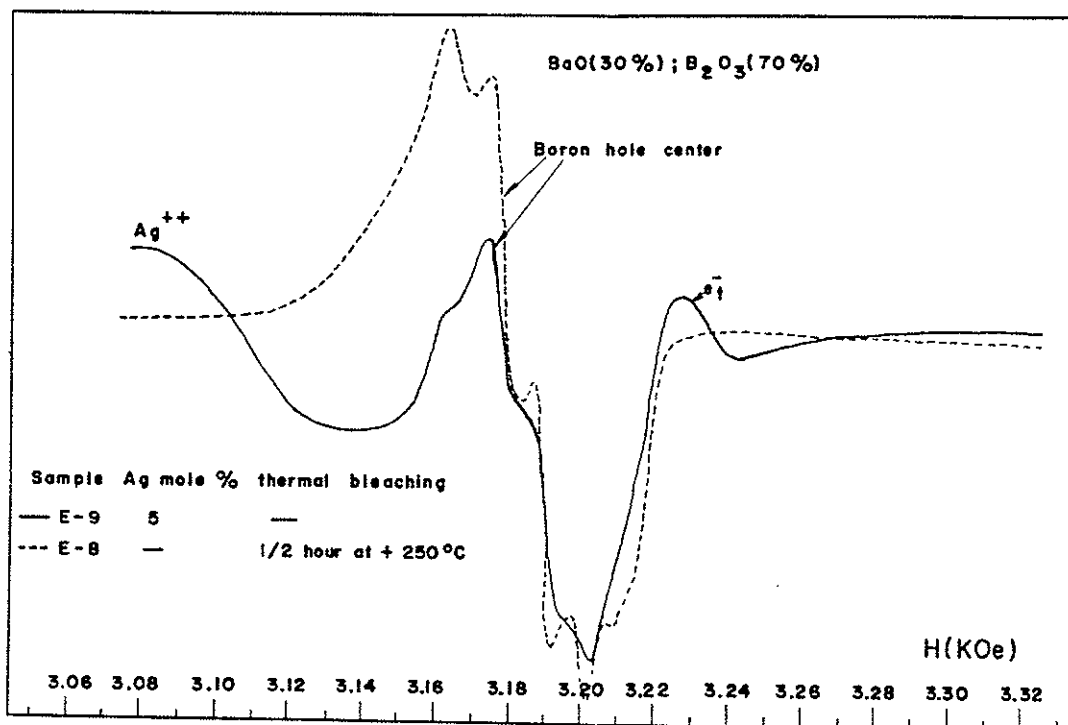


Fig.3 - Central region viewed in detail of the EPR spectra of the samples E-8 and E-9 of $\text{BaO}(30\%); \text{B}_2\text{O}_3(70\%)$ glasses put together in order to compare X-irradiated sample containing silver with base glass. All the lines present were identified being evidenced the absence of the third line of Ag_2^+ center which might be present.

glass the line corresponding to e_t^- by boron atom were bleached out. It is evident, therefore, the absence of any possible EPR line attributable to Ag_2^+ center in the central part of the spectrum.

The factors governing the width and the separation of the Ag^0 EPR lines are:

- a) concentration of the alkali modifier
- b) concentration of silver impurity

The values of the Table 1 are in excellent agreement with the results of Asabghy *et al.*⁸, who plotted the hfs constants and the line widths in function of the concentration of alkali oxide in the composition of borate glasses containing sodium oxide.

5. ATOMIC CENTER OF Ag^{++}

The Ag^{++} centers are formed by hole trapping of Ag^+ ions. The interactions of Ag^{++} ions are studied by means of the spin Hamiltonian with axial symmetry^{5,9} in first approximation

$$H = g_{||} \beta_0 H_z S_z + g_{\perp} \beta_0 (H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y) \quad (5.1)$$

where A and B are the hfs constants, $g_x = g_y = g_{\perp}$ and $g_z = g_{||}$.

Taking θ as the angle between the local symmetry axis and the direction of applied magnetic field and $g_0 = (g_{||} + 2g_{\perp})/3$, it follows:

$$H_{(\theta=0)} = (g_0 H_0 / g_{||}) - (m_I A / \beta_0 g_{\perp}) ; \quad (5.2)$$

$$H_{(\theta=\pi/2)} = (g_0 H_0 / g_{\perp}) - (m_I B / \beta_0 g_{\perp}) ; \quad (5.3)$$

where $H_0 = h\nu / g_0 \beta_0$.

The Ag^{++} EPR lines of borate glass containing 30% BaO and 5% mole of silver are indicated in Fig.1, corresponding to non-resolved doublets for each g_{\perp} and $g_{||}$. In Fig. 4 the doublet corresponding to $g_{||}$ is

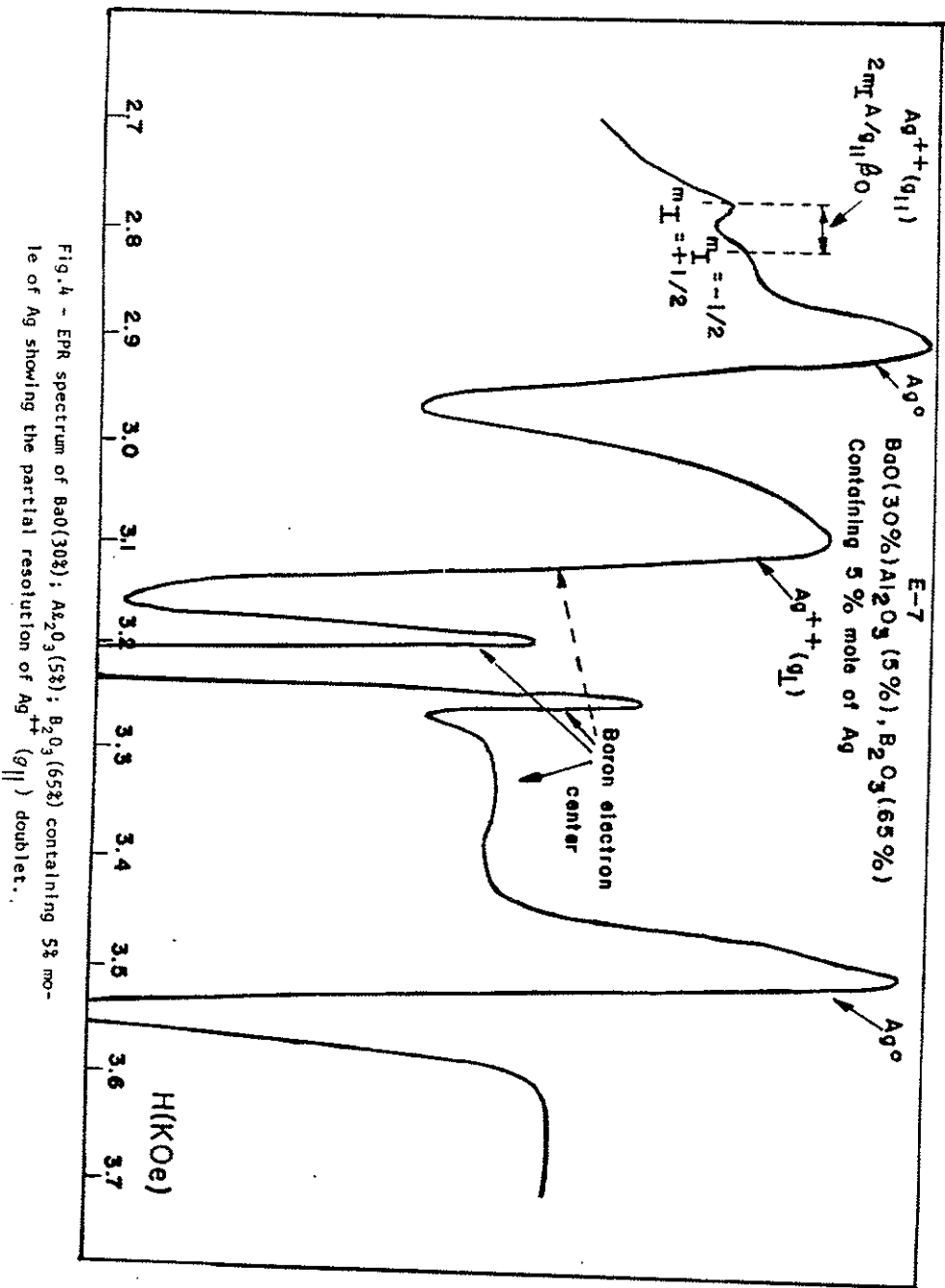


Fig. 4 - EPR spectrum of BaO(30%); Al₂O₃(5%); B₂O₃(65%) containing 5% mole of Ag showing the partial resolution of Ag⁺⁺ (g_{||}) doublet.

partially resolved. The set of resolved EPR lines of Ag^{++} were obtained by Shields⁵ using frozen D_2O matrix. The same transitions were observed by Yokota *et al.*⁹ after thermal bleaching in Li - Al - metaphosphate glass containing Pb and Ag. In the last case the resolution of doublets was not achieved on account of the multiplicity of types of Ag^{++} sites in the glass structure.

The partial resolution of the doublet of $g_{||}$ in Fig. 4 is very unstable and readily disappears at a temperature of about -100°C during 10 minutes. It was not possible to evaluate the hfs constants A and B of spin Hamiltonian because of the lack of resolution of these doublets. The values of $g_{||}$ and g_{\perp} could be evaluated writing the equations (5.2) and (5.3) in the reduced form:

$$H_{0||} = \frac{h\nu}{g_{||}\beta_0} \quad (5.4)$$

$$H_{0\perp} = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta_0} \quad (5.5)$$

where $H_{0||}$ and $H_{0\perp}$ correspond to the mean position of the central positions of Ag^{++} doublets.

The values of $g_{||}$ and g_{\perp} evaluated for the samples are listed in Table 2.

Table 2

Sample	%Al ₂ O ₃	%B ₂ O ₃	$g_{ }$	g_{\perp}
E-9	—	70	$2.327 \pm .017$	$2.108 \pm .013$
(a) E-9	—	70	$2.328 \pm .017$	$2.108 \pm .013$
E-7	5	65	$2.308 \pm .016$	$2.079 \pm .013$
(b) E-3	20	50	$2.301 \pm .016$	$2.062 \pm .013$
E-2	20	50	$2.301 \pm .016$	$2.062 \pm .013$
(a.t.) E-2	20	50	$2.273 \pm .016$	$2.064 \pm .013$

The separation of the lines of the $g_{||}$ doublet of Fig. 4 gives an estimate of hfs constant A which is of the order of

$$A/g_{||} \beta_0 = 44 \pm 4 \text{ Oe} \quad (5.6)$$

6. BORON ELECTRON CENTER (BEC)

The EPR lines related with electrons trapped e_t^- by boron atoms are indicated in Figures 1, 4 and 5. These centers were first described by Griscom¹ in recent work using EPR study of borate glass with potassium oxide. The observed lines are part of 4 transitions from the interaction between ^{11}B nucleus, more abundant, with the trapped electron. The ^{11}B nucleus has the spin $I = 3/2$ and the equal separation between adjacent lines gives the hfs constant A .

The hfs constant of BEC is very sensitive to the local dimension of the site where the electron was trapped. In Table 3 is apparent the difference between the interactions in glasses containing about 5% mole of silver and the base glass. We conclude that the presence of silver impurity atoms exerts great influence on the glass structure, whose boron and oxygen chains are destroyed, giving origin to greater rings, where the electron center suffers a smaller interaction.

Table 3

Sample	%A ₂ O ₃	%B ₂ O ₃	%Ag	<A> (BEC) (Oe)
E-9	—	70	5	56 ± 4
(a) E-9	—	70	5	56 ± 4
E-7	5	65	5	56 ± 4
(b) E-3	20	50	5	50 ± 4
E-2	20	50	5	60 ± 4
E-8	—	70	—	96 ± 4
E-1	20	50	—	96 ± 4

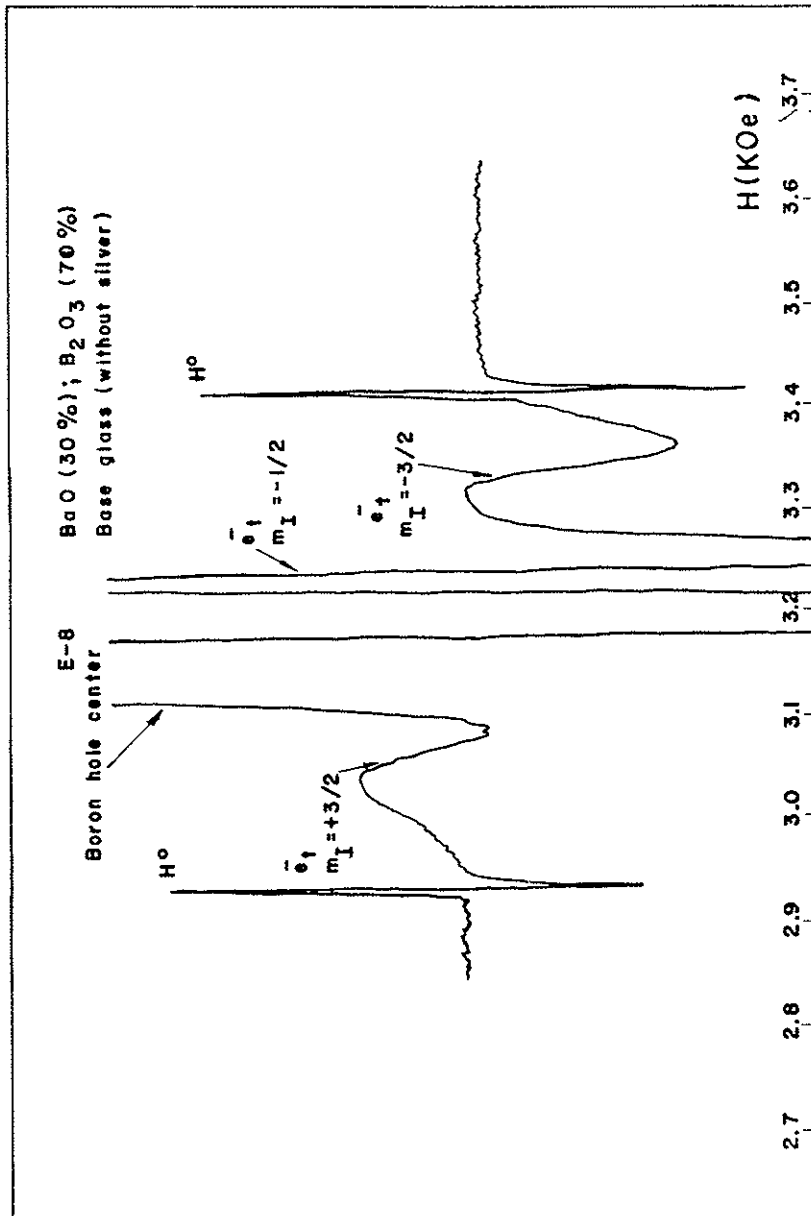


Fig. 5 - EPR spectrum of BaO(30%); B₂O₃(70%) base glass showing three of the four lines of boron electron center (BEC). The line of BEC for $m_I = +\frac{1}{2}$ was obscured by the boron hole center.

Looking at the Table 3, it is apparent that the concentration of Al_2O_3 exerts only a weak influence on the BEC.

The evaluation of the mean value of hfs constant $\langle A \rangle$ of BEC was done measuring the separation of the lines corresponding to $m_I = -1/2$ and $m_I = +1/2$ in the glasses containing Ag and between the lines corresponding to $m_I = -3/2$ and $m_I = +3/2$ in the base glasses.

The comparatively greater value of $\langle A \rangle$ for the base glasses indicates that the boron-oxygen rings have respectively smaller size.

7. DISCUSSION

The relatively high concentrations of alkali oxide (30% of BaO) and Ag (5% mole) favours the formation of an Ag^0 center with great line width and without isotopic resolution. Asabghy *et al.*⁸ designated this center as Ag_N^0 and showed that the line width is associated to the non-bridging oxygen content in the matrix.

The occurrence of the Ag_N^0 center and the increment of its concentration is nearly proportional to the silver content in the sample as shown by these authors, who proposed that the Ag_N^0 center results from the association of Ag^0 with a metal atom to form a binary compound.

Since the Ag_2^+ centers are absent in the samples with relatively high concentration of alkali oxide and silver, it is to be also expected the absence of Ag_2^0 , because in both cases collisions must occur between silver atoms. This would be possible only in favorable conditions for the migration of silver atoms or ions in these materials. So we conclude that in these samples the migration of silver atoms, if any, is very reduced.

The reduced influence of Al_2O_3 concentration on the spin Hamiltonian parameters is due probably to the little ionic radius of aluminium.

The observed Ag^{++} centers gave parameters in good agreement with the values found in literature, related to different matrices.

The drastic variation of hfs constant of boron electron center showed that the glass structure was affected severely by the presence of 5% mole of silver, possibly by the cracking of the boron-oxygen rings in the matrix chain, opening greater places in similar fashion as the effect of the addition of alkali oxide modifier.

The authors are grateful to Prof. A. Bishay for introducing them to the study of glass during his permanence in the Instituto de Física of the University of São Paulo. We acknowledge also helpful discussions with Prof. C. Quadros and M.L. de Siqueira.

REFERENCES

1. D.L. Griscom, *J. Chem. Phys.* **55**, 1113 (1971).
2. D.L. Griscom, P.C. Taylor, D.A. Ware, and P.J. Bray, *J. Chem. Phys.* **48**, 5158 (1968).
3. A. Bishay, C. Quadros and A. Piccini, Tenth International Congress on Glass **5**, 38 (1974), Kyoto, Japan.
4. N.I. Mel'nikov, D.P. Peregood, and R.A. Zhitnikov, *J. Non-Crystalline Solids* **16**, 195 (1974).
5. L. Shields, *J. Chem. Phys.* **44**, 1685 (1966).
6. G. Breit, I.I. Rabi, *Phys. Rev.* **38**, 2082 (1931).
7. N.F. Ramsey, *Molecular beams - Oxford at the Clarendon Press* (1956).
8. F. Asabghy, S. Arafa, E. Boulos, A. Bishay and N.J. Kreidl Tenth International Congress on Glass **5**, 30 (1974), Kyoto, Japan.
9. R. Yokota and H. Imagawa, *J. Phys. Soc. Japan* **23**, 1038 (1966).

ANEXO III

PROC. 15TH INT. CONF. PHYSICS OF SEMICONDUCTORS, KYOTO, 1980
J. PHYS. SOC. JAPAN 49 (1980) SUPPL. A p. 1155-1158

NUCLEAR QUADRUPOLE RESONANCE PROBES OF STRUCTURAL AND PHOTOSTRUCTURAL PROPERTIES OF GLASSY As_2Se_3 , As_2S_3 AND As_2O_3

P.C. Taylor, U. Strom and W.M. Pontuschka*
Naval Research Laboratory, Washington, D.C. 20375 USA

D.J. Treacy
Physics Department, U.S. Naval Academy
Annapolis, MD 21402 USA

NQR lineshape studies indicate that the photoinduced structural changes in bulk, vitreous As_2Se_3 are not gross bonding changes such as occur in fast evaporated films but rather consist of more subtle rearrangements primarily involving non-bonding electrons. The As sites in bulk, vitreous As_2O_3 are similar to those in the layered crystalline mineral claudetite I and bear little resemblance to those in the more common crystalline form (arsenolite).

I. Introduction

The thermally reversible photodarkening process, which is a metastable shift of the optical band edge toward the red after illumination with near-band-gap light, is a well known feature of semiconducting chalcogenide glasses [1]. Because this feature is not observed in materials without non-bonding (lone pair) electrons such as amorphous arsenic [2], the photodarkening process has been attributed to some change in the non-bonding electron density. The precise nature of this change is currently a matter of some debate [3-7]. Although it has been established [6] that gross bonding or coordination changes are not associated with the photodarkening process, subtle changes in the X-ray scattering which reflect differences in local order beyond $\sim 5\text{\AA}$ do appear to accompany the photodarkening process [7]. These subtle photostructural effects (optically induced structural changes) are not to be confused with the more dramatic, irreversible photoinduced bonding changes which occur in fast evaporated chalcogenide films [8-10]. In fast evaporated films of As_2S_3 or As_2Se_3 , irradiation with band gap light initiates a photopolymerization process which converts the more molecular-like initial film configuration to a more polymeric configuration similar to that found in well-annealed, bulk samples [6].

II. Experimental Background

The pulsed NQR experiments were performed using a Matec gated pulsed amplifier and receiver in conjunction with a suitably designed matching network. Variable temperatures (4-300K) were obtained with a gas (nitrogen or helium) flow system. Typical 90° - 180° pulse widths employed were approximately 10-20 μsec . Samples of As_2Se_3 for the photodarkening experiments were powdered and sealed in evacuated quartz ampoules designed to fit into the NQR apparatus. Particle sizes were commensurate with the penetration depth of the laser light. The ampoules were tumbled in liquid nitrogen during irradiation and the samples were subsequently maintained at or below 80K during the remaining measurements. Samples were irradiated for periods of up to 24 hours. Samples of As_2O_3 were

prepared from arsenolite powder which was sealed in an evacuated quartz ampoule, heated to $\sim 500^\circ\text{C}$ for several hours and then quenched in air. The As_2O_3 glass samples were subsequently stored at 77K.

III. Photodarkening in As_2Se_3

Figure 1 shows the ^{75}As NQR lineshape observed in bulk, glassy As_2Se_3 (triangles). The positions of the two inequivalent As sites in crystalline As_2Se_3 (at ~ 56 and 60 MHz) are indicated by the solid lines at the top of the figure. The dashed lines denote the four inequivalent As sites in crystalline As_4Se_4 . The glass spectrum is reasonably well fit by the Lorentzian line⁴ (solid and dashed curve) drawn through the data. It is well known that the NQR lineshapes are very sensitive to small changes in local structural order and that the substantial width (~ 9 MHz at half height) of the NQR line in glassy As_2Se_3 is caused by small deviations in local bonding within the ensemble of pyramidal arsenic sites [12,13]. Thus the NQR lineshape is an extremely sensitive probe of distortions in local structural order. Gross changes in local order, such as between crystalline As_2Se_3 and As_4Se_4 , result in dramatic changes in the NQR frequencies (see Fig. 4(1)) even though the arsenic atoms are three-fold coordinated in both compounds.

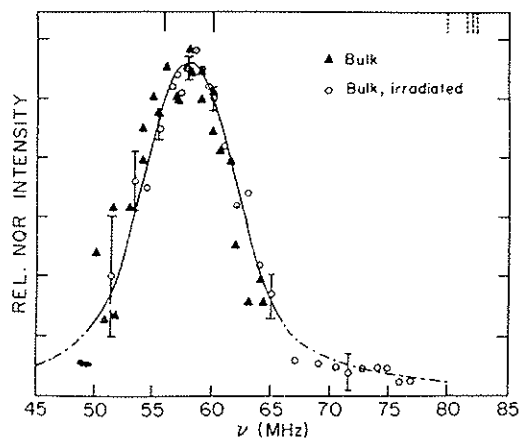


Figure 1 Relative ^{75}As NQR echo intensity as a function of frequency at 77K in bulk, glassy As_2Se_3 : Solid triangles represent data taken before irradiation and open circles represent data taken after irradiation at 77K with 6764\AA . Solid lines and dashed lines at top of the figure represent NQR frequencies of crystalline As_2Se_3 and crystalline As_4Se_4 , respectively

After irradiation for ~ 20 hrs at 77K with 6764\AA light ($\alpha = 350\text{cm}^{-1}$), the NQR lineshape is essentially unchanged (circles in Fig. (1)). This irradiation is known to produce substantial photodarkening in As_2Se_3 [6], but Fig. (1) clearly demonstrates that there is essentially no change in the local bonding of the arsenic atoms as a result of the photodarkening process. We therefore attribute the photodarkening to changes in the non-bonding electronic states which has also been suggested by a number of previous experiments [1,2,10].

The irradiation does produce subtle changes in the charge states of existing defects in As_2Se_3 which lead to the usual optically induced paramagnetism first observed by electron spin resonance (ESR) techniques [14,15]. The NQR experiments are sensitive to these defects via the ^{75}As nuclear spin-lattice relaxation rate (T_1^{-1}) at low temperatures. From the magnitude of T_1 at 4.2K following irradiation with 6764\AA light at 77K, one can estimate using a standard NMR procedure the number of paramagnetic impurities which contribute to the relaxation rate. This number ($\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$) is consistent with that deduced from earlier ESR measurements [14]. Furthermore, as

shown in Fig. (2) the temperature dependence of this paramagnetism as deduced from the ^{75}As T_1 measurements is identical with that obtained by ESR.

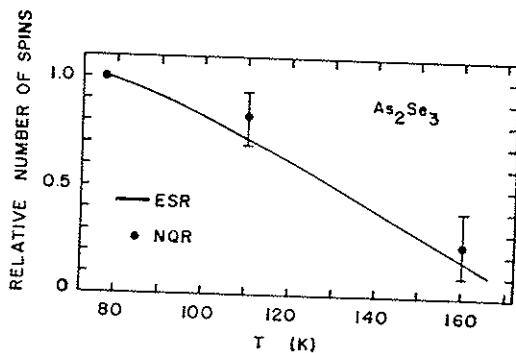


Figure 2 Relative number of paramagnetic spins measured at 4.2K as a function of annealing temperature: Circles represent data extracted from the ^{75}As spin-lattice relaxation data at 4.2K after annealing at temperatures of 77, 110 and 160K. The solid line represents the data obtained from previous [15] ESR intensity measurements. The ESR and NQR results have been normalized at 77K for comparison

The NQR results depicted in Figs. (1) and (2) clearly indicate that there are no gross bonding changes which accompany the photo-darkening process in bulk, glassy As_2Se_3 , although there is evidence for the creation of a density of approximately 10^{17}cm^{-3} of metastable paramagnetic defects.

IV. Structural Studies of As_2O_3

The NQR lineshape observed in glassy As_2O_3 at 77K consists of a broad (~ 5 MHz at half height), reasonably symmetric curve as shown in Fig. (3). Because glassy As_2O_3 is known to devitrify in time, especially in the presence of water, the samples were maintained at 77K and measurements were made on several different samples at varying storage times. Three representative measurements are indicated in Fig. (3). Although there may be some differences from sample to sample, all three measurements yield essentially the same results.

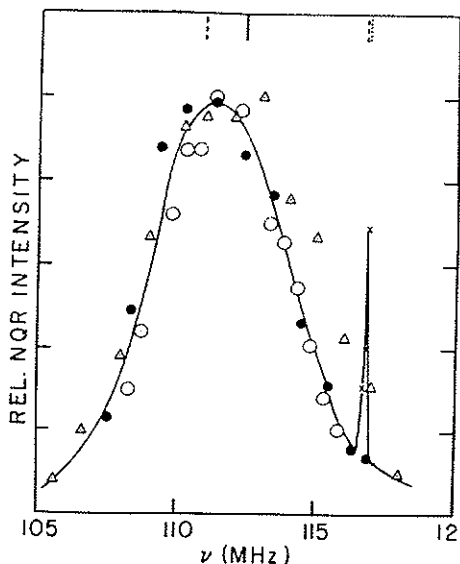


Figure 3 Relative ^{75}As NQR echo intensity as a function of frequency at 77K in bulk, glassy As_2O_3 . Solid and open circles represent data taken on a freshly prepared sample stored for 2 days and 3 months at 77K, respectively. Open triangles represent data taken on a second sample after three months storage at 77K. The peak near 117 MHz represents $\sim 1\%$ of crystalline arsenolite in the glassy As_2O_3 sample. The crosses are data taken so as to give an undistorted representation of the intensity in the crystalline line. The solid line, dotted line and dashed lines at the top of the figure represent NQR frequencies of crystalline claudetite I, arsenolite, and claudetite II, respectively

The sharp peak near 117 MHz is due to a small fraction (~1%) of crystalline As_2O_3 (arsenolite) in the bulk glass. The crystalline peak is easily separable from the glass by both the lineshape and the spin-lattice or spin-spin relaxation times, T_1 or T_2 , respectively.

The As_2O_3 glass lineshape of Fig. (3) suggests that the local structural order in this solid is closer to the arrangement in claudetite I than to either of the other two crystals. A similar conclusion has been inferred from X-ray [16] and Raman scattering [17] experiments, but neither of these previous studies could distinguish between the two forms of claudetite.

Acknowledgements

One of the authors (WMP) wishes to thank the FAPESP for partial financial support. The authors thank S. McKnight for his interest and advice during the early stages of this work.

*Permanent address: Instituto de Fisica da U.S.P., Sao Paulo-C.P. 20516, Brasil.

References

- 1) J.P. DeNeufville: in Optical Properties of Solids-New Developments, ed. B.O. Seraphin, North Holland, Amsterdam (1976) 437.
- 2) E. Mytilineau, P.C. Taylor and E.A. Davis: Solid State Commun. (1980) in press.
- 3) N.F. Mott, E.A. Davis and R.A. Street: Philos. Mag. 32 (1975) 961.
- 4) M. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche: Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1504.
- 5) D. Emin: in Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. W.E. Spear, Univ. of Edinburgh, Edinburgh (1977) 276.
- 6) D.J. Treacy, P.C. Taylor and P.B. Klein: Solid State Commun. 32 (1979) 423.
- 7) K. Tanaka and M. Kikuchi: Solid State Commun. 11 (1972) 1311; K. Tanaka in Structure and Excitations of Amorphous Solids, ed. G. Lucovsky and F.L. Galeener, AIP Conf. Proc. #31, AIP, N.Y. (1976) 148.
- 8) U. Strom and T.P. Martin: Solid State Commun. 29 (1979) 527.
- 9) S.A. Solin and G.N. Papatheodorou: Phys. Rev. B 15 (1977) 2084.
- 10) D.J. Treacy, U. Strom, P.B. Klein, P.C. Taylor and T.P. Martin: J. Non-Cryst. Solids 35&36 (1980) 1035.
- 11) R.J. Nemanich, G.A.N. Connell, T.M. Hayes and R.A. Street: Phys. Rev. 18 (1978) 6900.
- 12) M. Rubinstein and P.C. Taylor: Phys. Rev. B 9 (1974) 4258.
- 13) G.E. Jellison, Jr., G.L. Petersen and P.C. Taylor: Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1413.
- 14) S.G. Bishop, U. Strom and P.C. Taylor: Phys. Rev. B 15 (1977) 2278.
- 15) P.C. Taylor, U. Strom and S.G. Bishop: Philos. Mag. 37 (1978) 241.
- 16) K.A. Becker, K. Plieth and I.N. Stranski: Prog. Inorg. Chem. 4 (1962) 1.
- 17) G.N. Papatheodorou and S.A. Solin: Phys. Rev. B 13 (1976) 1741.

ANEXO IV

ESR in X-Irradiated As_2O_3 Glass

W. M. Pontuschka* and P.C. Taylor
Naval Research Laboratory, Washington, D.C. 20375

(Received 17 February 1981 by J. Tauc)

X-irradiation of glassy As_2O_3 at 77K or 300K produces an unusually large density ($\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) of paramagnetic centers which are stable at 300K. The average spin-Hamiltonian parameters ($g_{\parallel} = 1.998$, $g_{\perp} = 1.984$, $A_{\parallel} = 243 \text{ G}$, $A_{\perp} = 114 \text{ G}$) indicate that these centers are analogous to those previously observed in As_2Se_3 and As_2S_3 glasses and that they consist of unpaired electrons localized on a non-bonding 4p orbital of an As atom. Unlike the results obtained for As_2Se_3 and As_2S_3 , the concomitant holes in As_2O_3 are trapped on Fe^{2+} impurity sites which become Fe^{3+} and not on non-bonding oxygen p orbitals. The radiation induced ESR is also accompanied by a stable optical absorption tail which lies within the band gap and increases exponentially with energy. This absorption can be partially bleached with the application of sub-band-gap light.

In recent years As_2O_3 glass has been studied by several techniques including X-ray and ultraviolet photoemission, Raman scattering, infrared absorption, and nuclear quadrupole resonance. From these and other measurements a general picture of the structure of glassy As_2O_3 has emerged. In this picture, the local order in glassy As_2O_3 is thought to be closer to that which exists in the layered crystalline modification (claudetite I) than to that which exists in the crystalline form (arsenolite). In this paper we describe a paramagnetic center and an optical absorption induced by X-irradiation of As_2O_3 glass at 77K.

Samples of As_2O_3 glass were obtained by melting arsenolite powder in an evacuated quartz ampoule. The quartz ampoule was sealed inside a second quartz tube containing argon as a precautionary measure. The melt was maintained at 600°C for 2 hours and quenched in air to room temperature.

Small pieces of As_2O_3 glass were placed in standard X-band ESR quartz sample tubes and sealed in vacuum. During x-irradiation, the tube was immersed in liquid nitrogen. Care was taken in order to avoid warming the sample as it was being transferred to the spectrometer. The quartz sample tube was inverted after x-irradiation to insure that only the unirradiated portion was inserted into the microwave cavity. The x-irradiation was performed using a copper target with a beam current of 100 mA at 40 kV. The ESR measurements were carried out using an x-band Varian E-9 spectrometer.

Optical samples were cut and polished from the melt-quenched material using methods described previously. Care was taken to avoid exposing the As_2O_3 glass samples to water vapor during the sample preparation. Visible and UV Spectra of the samples were taken in a nitrogen atmosphere immediately after polishing. Irradiation with x-rays was performed at 300K in a desiccated

nitrogen atmosphere. No evidence for crystallization or for degradation of the optically-polished surfaces was encountered during the course of these measurements.

The ESR derivative spectrum observed in x-irradiated As_2O_3 glass at 77K is shown in Fig. 1a. The characteristic width of the spectrum as well as the four resolved features near 2900, 3150, 3350, and 3600 G suggest that the center is associated with an arsenic atom. As will be seen the width is caused by a strong hyperfine interaction with an ^{75}As nucleus (100% abundant $I = 3/2$) and the four resolved features are due to the four allowed transitions for a spin interacting with a nucleus of spin $I=3/2$. The appropriate spin-Hamiltonian for this situation can be written as $H = \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$ where H is the magnetic field, \vec{S} and \vec{I} are the electronic and nuclear spins, respectively, and \vec{g} and \vec{A} are the electronic gyromagnetic and hyperfine tensors, respectively.

For the present case we assume axial symmetry and treat the hyperfine (second) term as a perturbation on the electronic Zeeman (first) term. The perturbation expansion is carried out to second order. An average over all equally probable orientations of the applied field with respect to the principal axes of \vec{g} and \vec{A} yields the powder pattern expected for a polycrystalline or glassy sample. A computer fit to the experimental spectrum of Fig. 1a (at 110K) is shown in Fig. 1c where $A_{\parallel} = 243 \text{ G}$, $A_{\perp} = 114 \text{ G}$, $g_{\parallel} = 1.998$, $g_{\perp} = 1.984$. The powder pattern has been convoluted with an isotropic (angularly independent) Gaussian broadening of 40G. The spin-Hamiltonian parameters are independent of temperature from 4 to at least 100K. At 300K there are small changes in the parameters, but the only parameter whose change is great enough to be determined unambiguously is A_{\parallel} which becomes 223 G at 300K. Because of the strong hyperfine interaction the spectrum remains unsaturated even at high microwave powers ($\sim 200 \text{ mW}$) at 300K. The density of paramagnetic centers is estimated to saturate at $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ when the x-irradiation times exceed

*Supported in part by a grant from FAPESP; permanent address, Instituto de Física da U.S.P., Sao Paulo, C.P. 20516, Brasil.

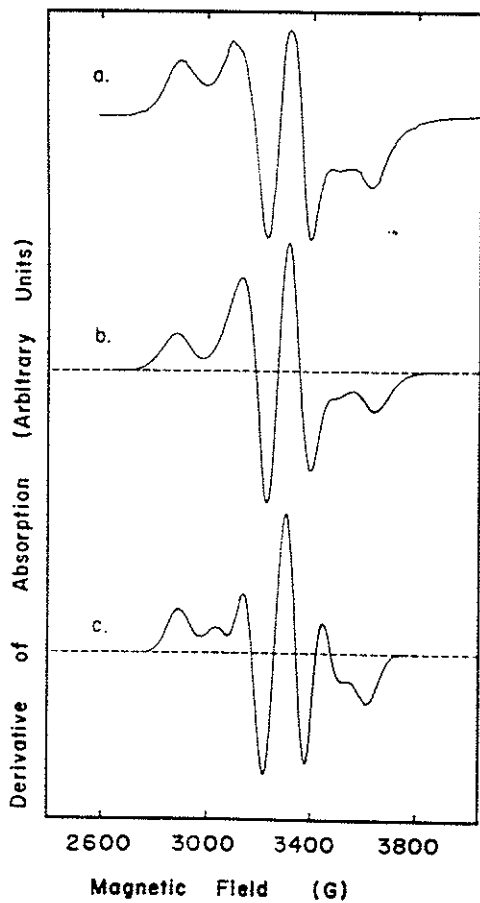


Fig. 1. Derivative of ESR absorption as a function of magnetic field in x-irradiated As_2O_3 at 110K. (a) experimental trace; (b) computer simulated spectrum for a Gaussian distribution of bonding hybridizations as explained in the text, and (c) computer simulation for a single site (with no s-p hybridization) as described in the text.

several hours at 77K, and most of the induced paramagnetic centers are stable at 300K. One sample was γ -irradiated at 300K in a ^{60}Co source for ~24 hours ($\sim 10^8$ rads) and no appreciable increase in the spin density was observed.

This center is similar to one which has previously been observed in optically excited and x-irradiated As_2Se_3 and As_2S_3 . In these chalcogenide glasses the ESR center has been identified as an unpaired spin localized predominantly on an As 4p orbital.¹² We therefore assume for simplicity a normalized wave function of the form $\psi = C_s |s\rangle + C_p |p\rangle$ where $|s\rangle$ and $|p\rangle$ are the arsenic 4s and 4p atomic wave functions, respectively. With this wave function the principal hyperfine components can be written as $A_{\parallel} = a C_s^2 + 2b C_p^2$ and $A_{\perp} = a C_s^2 - b C_p^2$ where a and b are the atomic arsenic hyperfine coupling constants for 4s and 4p electrons, respectively. Several values for a and b have been determined which differ from one another by ~20%. If we take¹⁴ $a = 4500$ G and $b = 119$ G, then the values

for A_{\parallel} and A_{\perp} determined above yield $C_s^2 \approx 0.2\%$, $C_p^2 \approx 99.8\%$. Although the exact values of C_s^2 and C_p^2 will vary depending upon what results are used for a and b, one may safely conclude that the ESR response in As_2O_3 is due to an electron predominantly (~99%) in a nonbonding As 4p orbital.

Earlier measurements^{12,15} revealed a similar conclusion concerning the As-related center in As_2Se_3 and a-As although the interpretation was complicated by the presence of an additional ESR response due to a hole on a chalcogen atom in the case of As_2Se_3 and by the presence of a thermally generated ESR spectrum and a large unresolved broadening in the case of a-As. The optically-induced ESR measurements^{11,12} in As_2S_3 did not provide a spectrum whose signal-to-noise ratio was sufficient to determine accurately the position of the shoulders of the As center. Subsequent results¹³ on x-irradiated samples of As_2S_3 have resolved these features but there is a hole center superimposed on the central portion of the spectrum. In the region of the shoulders (2900 and 300 G in Fig. 1a) the As-related spectrum observed in As_2S_3 is very similar to the spectrum observed in As_2O_3 except that $A_{\parallel} \approx 210$ G. In the present situation we have both a single ESR response and a well-resolved structure from which one may determine A_{\parallel} and A_{\perp} (and hence C_s^2) reasonably accurately. In As_2Se_3 and a-As the s-p hybridization is greater (~3-5% s character) than in As_2O_3 , but the hybridization for the As center in x-irradiated As_2S_3 is very similar.¹³ The g values can also be determined with some accuracy for the As center in As_2O_3 . Although there is probably a distribution of principal g-values, the average values are $g_{\parallel} = 1.998$ and $g_{\perp} = 1.984$. In the earlier measurements¹¹ on As_2Se_3 and As_2S_3 , the g tensor could not be determined with any accuracy, but the increased resolution in As_2O_3 , as evidenced by the two resolved lines near 3150 and 3350 Gauss and the weak structure near 3500 G, allows for a determination of the anisotropy in the g-tensor. One would anticipate the observation of a similar anisotropy in the spectra observed in As_2Se_3 , in As_2S_3 , and perhaps in a-As, if the resolution were better. It is possible that in As_2O_3 the g-tensor is not axially symmetric, but the present results do not require a symmetry which is lower than axial.

Within the spirit of the simple axially symmetric model, we have calculated the effect of allowing for a distribution of bonding hybridizations. Because the average s density required for Fig. 1c is extremely small, we start with the assumption that the unpaired spin is entirely in a p-orbital and consider an exponential distribution of s admixture (C_s^2) of half width $\Delta C_s^2 \approx 1\%$. As shown in Fig. 1b, the resulting spectrum is seen to be a considerably better fit to the experimental trace (Fig. 1a). A Gaussian distribution of similar half width produced essentially identical results. We conclude that the subtle differences between the experimental spectrum (Fig. 1a) and the simplest single-site fit (Fig. 1c) can be easily accounted for by a small distribution of bond hybridization which is centered about an unhybridized arsenic 4p wave function.

In the chalcogenide glasses the production of metastable paramagnetic centers is accompanied

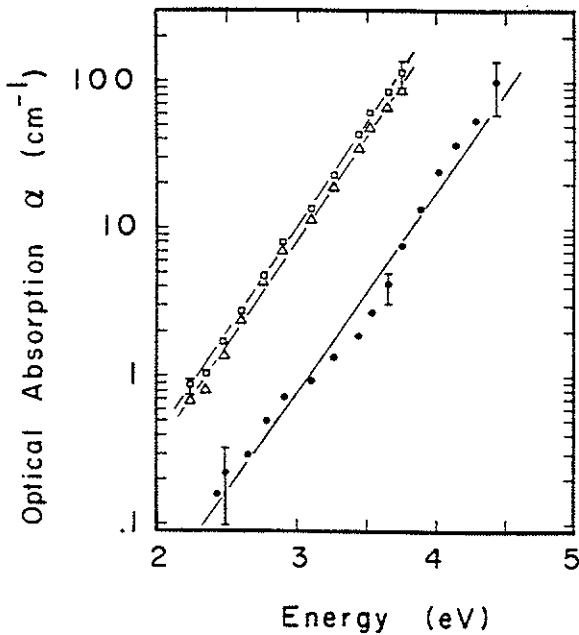


Fig. 2. Optical absorption for a polished plate (~ 1 mm thick) of As_2O_3 at 300K. Circles are data for the unirradiated sample, triangles after 45 min of x-irradiation and squares after 90 min of x-irradiation.

by a metastable induced absorption which rises at energies near mid-gap and is relatively flat up to the band edge. In As_2O_3 we also observe a metastable absorption which gives the irradiated material a yellow color. The spectral dependence of this absorption as well as that in the unirradiated (clear) glass is shown in Fig. 2. The band gap of glassy As_2O_3 has not been measured accurately, but it is probably in the region of 5 eV.¹⁵ An extrapolation of our results for the absorption coefficient α in unirradiated As_2O_3 (circles in Fig. 2) to a value of 10^4 cm^{-1} yields a value of ~ 6 eV for the energy gap at 300K. This value may easily be an overestimate because the slope of the edge may increase above $\alpha \approx 100$ cm^{-1} . The triangles and squares of Fig. 2 represent data taken after x-irradiation at 300K for 45 and 90 minutes, respectively. After bleaching for ~ 30 minutes at 2.71 eV (4579Å) with a power density of ~ 1 W/ cm^2 , there is a parallel shift of the absorption to higher energies of ~ 0.2 eV from the saturated values (squares). The bleached curve is not shown in Fig. 2.

Because the spectral dependence of the metastable optically induced absorption in As_2O_3 is similar to that exhibited by several diverse processes in other amorphous semiconductors, neither an unambiguous identification of this absorption with the radiation-induced ESR nor a unique interpretation of the absorption mechanism is currently possible. The metastable optically induced absorption in As_2Se_3 , As_2S_3 , a-As and other amorphous semiconductors, which has been linked to the optically induced ESR, occurs only below ~ 100 K and is essentially independent of energy from near mid-gap to the band edge. At higher temperatures ($T > 200$ K) the spectral dependence of the absorption at moderately long decay times ($\tau \approx 1$ msec) in As_2Se_3 is similar¹⁷ to

that shown in Fig. 2 for As_2O_3 , except that the values of α are considerably smaller in the selenide.

The spectral dependence of the metastable optically induced absorption in As_2O_3 is also similar to that exhibited by the below-gap absorption which is thermally generated in a-As. This thermally generated absorption has been linked to an ESR signal in a-As which, although similar to the optically induced ESR, has been attributed to thermal excitation of strained bonds at As "vacancies" which are characterized by small (negative) effective electronic correlation energies (U).¹⁵ These localized electronic states are to be contrasted with those which give rise to the metastable optically-induced absorption in As_2Se_3 , As_2S_3 and a-As and which have been linked to the optically-induced ESR in these solids.

Finally, there is a similarity between the optically-induced absorption in As_2O_3 and the increased absorption tails observed in As_2S_3 after doping with iron,¹⁸ but once again the parallel is not complete. For example, the iron-associated absorption in As_2S_3 has been attributed¹⁸ to a charge transfer process whereby an electron is excited from an Fe^{2+} while the absorption in As_2O_3 is correlated with an increase in Fe^{3+} .

One would also expect the presence of a hole center associated with the oxygen in As_2O_3 if the analogy with As_2S_3 and As_2Se_3 is reasonable. The reason for the absence of the oxygen hole center is the presence of significant ($> 10^{19}$ cm^{-3}) iron impurities in the samples. In the crystalline arsenolite starting material the ESR measurements indicate that this iron is present as some iron-rich antiferromagnetic or ferromagnetic complex. When the glass is formed by melting the crystalline phase in vacuum, the iron is oxidized and probably forms paramagnetic Fe^{2+} in a manner analogous to that established in previous measurements¹⁸ of magnetic susceptibility in crystalline and glassy As_2S_3 and Fe-doped As_2S_3 . Because the starting crystalline phase is stoichiometric, the resulting glass must be slightly arsenic rich. This type of departure from stoichiometry is known to enhance the ratio of the electron center (As center) to the hole center (oxygen center) in both oxide¹⁹ and chalcogenide²⁰ glasses. In addition, after x-irradiation there is a significant increase in the Fe^{3+} signal observed in glassy As_2O_3 ($> 10^{19}$ cm^{-3}) which implies that iron is a better hole scavenger than oxygen in this amorphous solid. A similar situation is also observed in Fe-doped As_2S_3 where the intensity of the sulfur hole center is greatly suppressed²¹ (by at least a factor of five) upon the addition of 120 ppm Fe. (See Fig. 5 of ref. 21.)

The hole center on the oxygen atom in As_2O_3 , if it were present in any significant amount, would still be about a factor of three narrower than the analogous center in As_2S_3 because the spin orbit coupling constants for oxygen and sulfur differ by about a factor of three. It is possible that there may be a remnant of this center near 3250G in Fig. 1a where a slight inflection occurs; however, the intensity of this line must be several orders of magnitude less than that of the dominant As center.

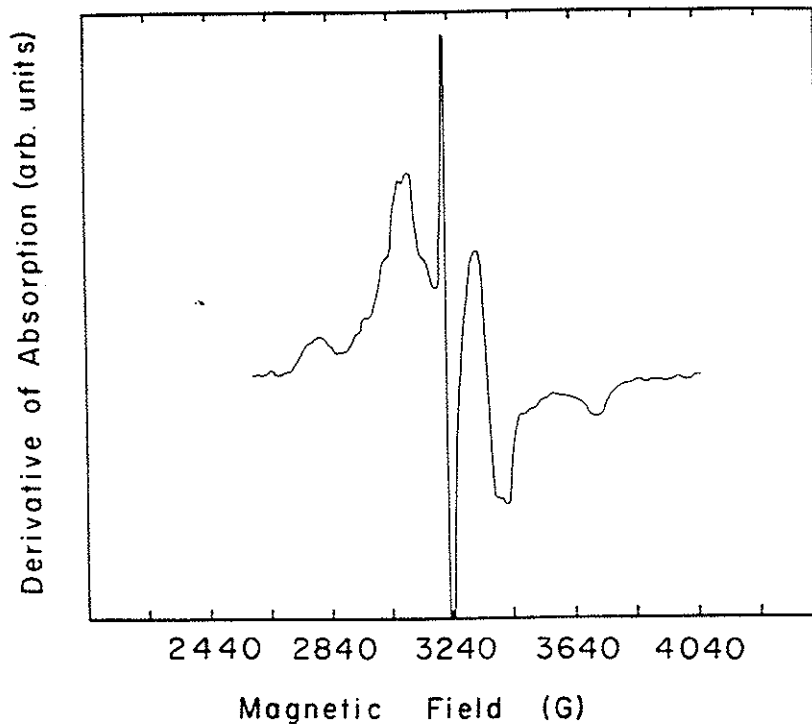


Fig. 3. Derivative of ESR absorption as a function of magnetic field in x-irradiated claudetite I at 110K. A strong signal due to iron impurities has been subtracted from this response.

An attempt was made to observe a similar paramagnetic signal in the two most common crystalline forms of As_2O_3 , arsenolite and claudetite I. No analog to the As center was observed in arsenolite upon x-irradiation at 77K, although a weak signal ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), perhaps associated with an impurity species was found. In claudetite I, however, a very weak signal similar to the one observed in glassy As_2O_3 was obtained after x-irradiation at 77K. In order to increase the density of defects, a sample of claudetite was γ -irradiated ($1.6 \times 10^6 \text{ R}$) at 300K and subsequently x-irradiated at 77K. The resulting weak ESR spectrum shown in Fig. 3 ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) is very similar to the As-associated center observed in glassy As_2O_3 except for some additional structure which we attribute to better resolution of the powder spectrum in the crystal, to a resolved superhyperfine interaction with neighboring As atoms or to a multiplicity of slightly different As sites in the crystal. In Fig. 3 it can be seen that there exists a sharp line near 3240 G in claudetite I. This signal is overmodulated in the spectrum presented in Fig. 3, but an appropriately measured spectrum indicates that this feature may in fact be due to the expected oxygen-associated hole center which is ubiquitous in oxide glasses.²² The intensity of the hole center is considerably

less than that of the As-related center, and in a manner analogous to that described above for glassy As_2O_3 , most of the holes are trapped on Fe impurity atoms with a concomitant increase in the Fe³⁺ ESR response after irradiation.

Although we succeeded in producing a paramagnetic center in claudetite I analogous to the one observed in glassy As_2O_3 , the intensity is many orders of magnitude less than that which can be easily induced in the glass. In fact the saturated spin density in As_2O_3 is about an order of magnitude greater than that which can be induced by x-irradiation in As_2S_3 and As_2Se_3 . The reasons for the enhanced sensitivity to ionizing radiation in As_2O_3 are not entirely clear. Defect models^{23,24} which have been designed to account for the optically-induced paramagnetism in the chalcogenide glasses suggest that the number of defects which can be rendered paramagnetic after irradiation increases with the glass transition temperature T_g , but this trend is not followed by such materials as SiO_2 and B_2O_3 which have even higher values of T_g .²

Acknowledgements

M. Gingrich is gratefully acknowledged for his assistance with the γ irradiation. We also thank S. McKnight and D.J. Treacy for many helpful discussions.

References

1. A. Kosakov, H. Neumann and G. Leonhardt, *Phys. Lett.* **62A**, 95 (1977).
2. G.N. Papatheodorou and S.A. Solin, *Solid State Comm.* **16**, 5 (1975).
3. G.N. Papatheodorou and S.A. Solin, *Phys. Rev.* **13B**, 1741 (1976).
4. A. Bertoluzza, M.A.M. Bertoluzza, C. Fagnano, and G.B. Bonino, *Lincei-Rend. Sc. Fis. Mat. e Nat.*, Vol. L11, 923 (1972).
5. F.L. Galeener, G. Lucovsky and R.H. Geils, *Phys. Rev. B* **19**, 4251 (1979).
6. P.C. Taylor, U. Strom, W.M. Pontuschka and D.J. Treacy, *J. Phys. Soc. Japan* **49**, Suppl. A, 1155 (1980).
7. D. Beeman, R. Lynds and M.R. Anderson, *J. Non-Cryst. Solids* (1980).
8. A.J. Frueh, Jr., *Am. Mineralogist* **36**, 833 (1951); K.A. Becker, K. Plieth and I.N. Stranski, *Z. Anorg. allg. Chem.* **266**, 293 (1951); F. Pertlik, *Monatshefte für Chem.* **109**, 277 (1978).
9. K.E. Almin and A. Westgren, *Ark. Kem. Mineral. Geol. B* **15**, 1 (1942).
10. B. Bleaney, *Phil. Mag.* **42**, 441 (1951).
11. P.C. Taylor and P.J. Bray, *J. Mag. Res.* **2**, 305 (1970).
12. S.G. Bishop, U. Strom and P.C. Taylor, *Phys. Rev. B* **15**, 2278 (1977); S.G. Bishop, U. Strom and P.C. Taylor, *Solid State Commun.* **18**, 573 (1976).
13. P.C. Taylor, *Bull. Am. Phys. Soc.* **24**, 352 (1979); P.C. Taylor, S.G. Bishop and E.J. Friebele, unpublished.
14. C.M. Hurd and P. Coodin, *Phys. Chem. Solids* **20**, 523 (1966).
15. P.C. Taylor, E.J. Friebele and S.G. Bishop, *Solid State Commun.* **28**, 247 (1978).
16. W.P. Doyle, *Brit. J. Appl. Phys.* **12**, 574 (1961); S.P. Tandon and J.P. Gupta, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **7**, 829 (1969).
17. J. Orenstein and M. Kastner, unpublished.
18. F.J. DiSalvo, A. Menth, J.V. Waszczak and J. Tauc, *Phys. Rev. B* **6**, 4574 (1972); J. Tauc, F.J. DiSalvo, G.E. Peterson and D.L. Wood, in *Amorphous Magnetism*, ed. H.O. Hooper and A.M. de Graaf (New York, Plenum, 1973), p. 119.
19. M. Stapelbroek, D.L. Griscom, E.J. Friebele and G.H. Sigel, Jr., *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 313 (1979).
20. K. Arai and H. Namikawa, *Solid State Commun.* **13**, 1167 (1973); I. Watanabe, M. Ishikawa and T. Shimizu, *J. Phys. Soc. Japan* **45**, 1603 (1978).
21. P.C. Taylor, E.J. Friebele and S.G. Bishop in *Physics of Semiconductors*, 1978, ed. B.L.H. Wilson (Institute of Physics, London, Conf. Ser. No. 43, 1979), p. 1305; S.G. Bishop, U. Strom, E.J. Friebele and P.C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 359 (1979).
22. E.J. Friebele and D.L. Griscom in *Glass II*, ed. M. Tomozawa and R.H. Doremus (Academic Press, N.Y., 1979), p.257.
23. R.A. Street and N.F. Mott, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1293 (1975); N.F. Mott, E.A. Davis and R.A. Street, *Phil. Mag.* **32**, 961 (1975).
24. M. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1504 (1976).

Radiation-induced paramagnetism in a -Si:HW. M. Pontuschka, W. W. Carlos, and P. C. Taylor
Naval Research Laboratory, Washington, D.C. 20375

R. W. Griffith

Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973

(Received 30 October 1981; revised manuscript received 7 January 1982)

Several paramagnetic centers have been observed in doped and undoped a -Si:H after x irradiation at 77 K. The paramagnetic responses in nominally undoped a -Si:H include (1) an increase in the Si "dangling-bond" line, and (2) trapped NO_2 molecules. In O- and N-doped hydrogenated a -Si [a -Si:(H,O,N)] at least four responses are observed: (1) an increase in the Si "dangling-bond" line, (2) an oxygen-associated hole center which is probably a singly coordinated oxygen bonded either to a silicon or to another oxygen, (3) an sp^3 -hybridized dangling bond on a silicon which is bonded to three oxygens (E' center), and (4) neutral, atomic hydrogen trapped in the a -Si:(H,O,N) matrix.

I. INTRODUCTION

The successful doping of hydrogenated amorphous silicon (a -Si:H) with controlled amounts of impurities^{1,2} has led to the use of these materials in photovoltaic devices. Although the incorporation of intentional dopants in layers at ohmic contacts and at junctions is beneficial to device performance, the presence of inadvertent impurities in the active bulk material can often be deleterious. Two of the most pervasive of the unwanted impurities are oxygen and nitrogen. Most device quality films³ contain on the order of 0.1 and 0.01 at. % of O and N, respectively.

Previous studies have shown that the device performance of solar cells made from a -Si:H is degraded when impurities such as O_2 and N_2 are present in the silane discharge.^{4,5} At low concentrations, the presence of both O_2 and N_2 together produces synergistic effects.^{5,6} In films prepared on high-temperature substrates ($T_s \sim 300^\circ\text{C}$) the incorporation of both O and N (e.g., from 3000 ppm air in the silane plasma) results in n -type doping,⁵ but the donor species has not been conclusively identified.

It has long been established that in unhydrogenated amorphous silicon (a -Si) there exists a large density ($N_s \sim 10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) of unpaired electronic spins.⁷ This ESR response is commonly attributed to Si "dangling bonds." Recently several authors⁸⁻¹⁰ have demonstrated that in O-

doped a -Si there is no appreciable change in either the ESR spin densities or line shapes from the corresponding undoped samples. A similar insensitivity of both the dark and the optically-induced ESR to the presence of oxygen has been observed¹¹⁻¹³ in hydrogenated amorphous silicon which has been intentionally doped with oxygen, provided that the oxygen concentration is ≤ 1 at. %. Although different defect densities are obtained for different preparation conditions, there is no significant correlation with oxygen impurity content.¹⁰ There is also no appreciable shift in the band edge^{12,14} for oxygen concentrations below about 1 at. %.

Although general agreement exists concerning the effect of oxygen on the ESR, there remains some disagreement as to the role of oxygen in the photoluminescence (PL) processes. Some authors¹¹ have suggested that the PL is associated with defects while others^{12,13} have invoked the presence of self-trapped excitons which are bound to localized states in the band tails.

Infrared absorption measurements indicate^{11,12} that the bulk of the oxygen goes into the films doubly coordinated to silicon atoms (bridging oxygen) and that very few, if any, O-H bonds are formed. Recent LCAO model calculations¹⁵ support these observations and suggest that interactions between defect centers may become important in heavily oxygen-doped samples.

The purpose of this study is to investigate the

impurity-associated defects which can be rendered paramagnetic through x irradiation both in nominally undoped films of α -Si:H and in films doped by the addition of oxygen and nitrogen to the silane discharge [α -Si:(H,O,N)]. A comparison of the present ESR results with evidence gained from a previous examination of solar-cell performance in undoped and air-doped cells⁵ suggests that several O- and/or N-related defects may be responsible for the observed n -type doping and associated degradation in performance.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The samples of α -Si:H employed in this study were obtained from several sources (see Table I), but we shall concentrate on a pair of films made at Brookhaven National Laboratories which differed only in their respective oxygen and nitrogen contents. All films investigated contained between 5 and 15 at. % H and were deposited at relatively slow rates (≤ 350 Å/min) on high-temperature substrates ($T_s \geq 230^\circ\text{C}$) at relatively low powers (≤ 1 W/cm²). The two Brookhaven samples were annealed in vacuum ($P \leq 10^{-6}$ Torr) at 150°C for 30 min.

Samples were removed from the substrates and placed in evacuated quartz tubes. Several methods of removing the films from the substrates were employed, but the resulting ESR responses exhibited no apparent dependence upon the method of substrate removal which was employed. Some films were removed by flaking off the substrate or by scraping with a knife. For other samples the substrates were removed by etching in hydrochloric or hydrofluoric acid. Samples were placed in standard ESR quartz tubes which were flushed with dry nitrogen, evacuated, and sealed. The sample sizes ranged from ~ 10 to ~ 50 mg.

Samples were x irradiated at 77 K (copper target with 100 mA at 40 kV). Irradiation times varied from 10 to 100 min, but the intensities of most ESR responses appeared to saturate at times ≤ 50 min. Care was taken to eliminate any possible ESR response which might be induced in the quartz sample tube by the x irradiation. The x irradiation was performed with the α -Si:H sample at one end of the tube, and the ESR spectrum was taken with the sample in the unirradiated end of the tube. In addition, after x irradiation the unirradiated end of the tube was annealed with a hydrogen-oxygen torch, while the sample was maintained at 77 K.

ESR spectra were taken on a standard X-band Varian E-9 spectrometer with an optical-access cavity. Variable temperatures (4–500 K) were obtained using either helium or nitrogen continuous flow systems. Signal averaging and background subtraction capabilities were provided by a Nicolet 1080 system. Intensity measurements were made by comparison to a standard sample of pitch supplied by Varian.

III. RESULTS

The samples employed in this study were characterized using several different techniques. Infrared (ir) absorption measurements, which were routinely performed on all samples, showed mainly those vibrational features attributed to the monohydride species^{16–18} ($\bar{\nu} = 2000$ cm⁻¹) and in some cases ($\bar{\nu} = 2100$ cm⁻¹). Photoluminescence (PL) spectra were also routinely obtained for all samples at 77 K. The PL measurements, which provide a rough comparative characterization of the densities of defect states lying within the optical band gap, were performed both on the films before removal from the substrate and on the large, powdered ESR

TABLE I. Growth parameters of α -Si:H films used in ESR measurements.

Supplier	Thickness (μm)	Substrate temp. ($^\circ\text{C}$)	Growth rate (Å/min)	Pressure (Torr)	Power W/cm ²	System type	Gas mixture (% silane)	Approximate substrate area (cm ²)
NRL	0.4–10	250	~ 350	0.1–1.0	≤ 1	inductive*	1.5	46
RCA	~ 1	330	~ 300	0.5	0.1	dc proxim.	100	81
University of Chicago	~ 10	~ 230	~ 150	0.2	~ 0.4	capacitive	100	~ 25
BNL	~ 6	225	~ 100	0.25	0.1	capacitive	100	500

*Coupling is nominally inductive but because of large diameter there are substantial capacitive effects.

samples in evacuated quartz ampoules. Equivalent results were obtained from both types of samples and both the line shapes and peak energies (~ 1.25 eV) of the spectra compare well with published results for good, low-defect-density materials.^{19,20}

In addition to the ir absorption and PL measurements, small angle x-ray scattering (SAXS) experiments were performed²¹ on most samples. The SAXS measurements indicated the presence of observable (10–20 Å) voids in some samples but not in others. However, the appearance of voids in the SAXS experiments does not correlate with any changes in the PL, ir absorption, ¹H NMR measurements, or the ESR measurements to be described below. Similar conclusions have been drawn from recent small-angle neutron scattering experiments.²²

Because the sample sizes employed in this study were larger than those commonly employed for measurements of *a*-Si:H films on substrates, the usual silicon "dangling-bond" ESR response could be observed down to densities below 10^{15} cm⁻³ at low temperatures. The ESR responses of all samples were characterized before x irradiation, and the results are listed in Table II. The unirradiated spin densities were on the order of 10^{16} cm⁻³ for all samples. Because of differing sample masses and packing factors, the relative errors between samples in Table II are approximately factors of 2. The absolute values of the spin densities N_s in Table II are correct to within a factor of about 3. The ESR signal of the *a*-Si:(H,O,N) sample of Table II (BNL:O,N) was easily saturated at low microwave power due to an increase in the spin-lattice relaxation time T_1 upon oxygen doping. A similar effect has been reported by Kubler *et al.*⁹

After x irradiation at 77 or 300 K both in the nominally undoped samples and in the *a*-Si:(H,O,N) sample, the intensities of the Si dangling-bond line increased by factors of between 2 and 10.

TABLE II. Spin densities, N_s , for unirradiated samples of *a*-Si:H as described in the text.

Sample	Linewidth ΔH (G)	g	N_s (spins/cm ³)
NRL	6.7	2.0057	7×10^{15}
RCA	6.7	2.0054	5×10^{15}
BNL	6.7	2.0056	8×10^{15}
BNL: O,N	8.0	2.0057	2×10^{16}
University of Chicago	6.7	2.0056	4×10^{16}

This increase, which was stable at 300 K, varied from sample to sample in no predictable way. No discernible changes were observed in either the g values or the linewidths of the ESR responses before and after x irradiation. These results are similar to those reported earlier by Dersch, Stuke, and Beichfer²³ who employed intense optical excitation for several hours; however, the increases by Dersch *et al.*²³ were limited to a factor of 2.

Optically induced ESR has been studied in *a*-Si:H by several authors,^{23–28} and we have observed similar effects in the samples listed in Table II. After x irradiation, the intensity of the optically induced ESR is increased over the unirradiated value. Both this increase and the increase in the dark ESR signal, which is observed after x irradiation, can be annealed by heating to temperatures of ~ 200 – 250 °C. Annealing at higher temperatures yields an increase in the dark ESR line (with the same g value and linewidth as listed in Table II) and a decrease in the optically induced ESR in general agreement with the results of several other studies.^{29–31}

A. x irradiation of nominally undoped *a*-Si:H

After x irradiation at 77 K, some samples of *a*-Si:H display an ESR spectrum at 77 K as shown in Fig. 1(a). This spectrum is a superposition of the Si dangling-bond response near 3245 G, which is greatly over modulated, and a three-component resonance which, as we will demonstrate, is attributable to paramagnetic NO₂ molecules trapped in the *a*-Si:H matrix. The spin density N_s corresponding to the NO₂ ESR response is estimated to

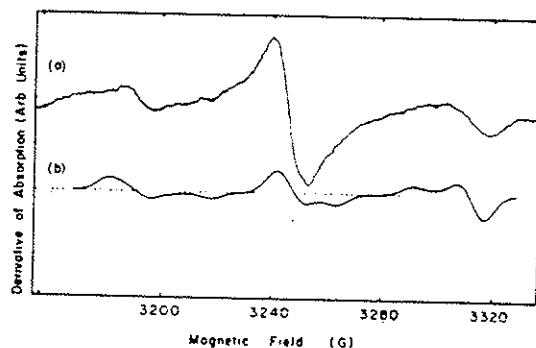


FIG. 1. (a) Experimental and (b) computer-simulated ESR derivative traces of NO₂ radicals in *a*-Si:H after x irradiation at 77 K. The additional feature near 3240 G in the experimental trace is due to the usual "dangling-bond" signal as explained in the text.

be $\leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

The spin Hamiltonian which describes this spectrum contains both electronic Zeeman and hyperfine terms:

$$\mathcal{H} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}, \quad (1)$$

where \vec{g} is the gyromagnetic tensor for the electronic spin, \vec{A} is the hyperfine tensor, \vec{H} is the applied magnetic field, and \vec{S} and \vec{I} are, respectively, the electronic and nuclear spin vectors. The eigenvalues can be calculated by considering the hyperfine term as a perturbation. If it is assumed that $S = \frac{1}{2}$ and that the principal axes of \vec{g} and \vec{A} are coincident, then to first order the resonant condition is given by³²

$$h\nu = g\beta H + Am, \quad (2)$$

where

$$g^2 = g_a^2 \sin^2 \theta + g_3^2 \cos^2 \theta,$$

$$g_a^2 = g_1^2 \sin^2 \phi + g_2^2 \cos^2 \phi,$$

$$g^2 A^2 = g_a^2 B^2 \sin^2 \theta + g_3^2 A_3^2 \cos^2 \theta,$$

$$g_a^2 B^2 = g_1^2 A_1^2 \sin^2 \phi + g_2^2 A_2^2 \cos^2 \phi.$$

In Eq. (2), the angles θ and ϕ are Euler angles of rotation, A_i and g_i are the principal components of \vec{A} and \vec{g} , respectively, and m is the nuclear magnetic quantum number.

In a polycrystalline or glassy sample one must average over all equally probable orientations of the principal axes of \vec{A} (and \vec{g}) with respect to the applied magnetic field \vec{H} . This average, which is called a powder pattern,³² has been evaluated numerically³³ for the parameters of molecular NO_2 as found³⁴ in NaNO_2 after x irradiation at 77 K, and the derivative of the resulting spectrum is plotted in Fig. 1(b). An isotropic (angularly independent) Gaussian broadening of 4 G has been used in the computer simulation of Fig. 1(b) to account for unresolved interactions with nuclear spins in the *a*-Si:H network surrounding the NO_2 molecule. The magnitude of this broadening is consistent with the occurrence of ~ 10 at. % hydrogen in the amorphous silicon.

The spin-Hamiltonian parameters used for NO_2 in Fig. 1(b) are³⁴ $g_1 = 2.0057$, $g_2 = 2.0015$, $g_3 = 1.9910$, $A_1 = 47$ G, $A_2 = 49$ G, $A_3 = 68$ G. As mentioned above, the discrepancies between the experimental and computer-simulated traces of Fig. 1 near 3245 G are caused by the presence of the Si dangling-bond signal which has been greatly saturated in order to display the less saturable NO_2

signal as clearly as possible. Although the agreement between traces (a) and (b) of Fig. 1 is not perfect, it is apparent that the characteristic signature of the paramagnetic NO_2 molecular in an amorphous or polycrystalline matrix has been observed in this sample of *a*-Si:H.

Because the NO_2 signal in *a*-Si:H is weak, it is not possible to evaluate the spin-Hamiltonian parameters precisely or even to determine whether there is more than one preferred site for the NO_2 molecules in the *a*-Si:H matrix. The anisotropy in the g and A tensors does, however, indicate that these molecules are stationary (i.e., not rotating or nutating) at 77 K. In crystalline hosts the g and A tensors of NO_2 become axially symmetric when the molecules are free to rotate.³⁵ The x-ray-induced ESR signal in *a*-Si:H decays upon heating above 77 K and can be completely annealed by cycling to 300 K. In addition, the signal can be optically bleached at 77 K with a tungsten lamp although the spectral dependence of the bleaching process has not been investigated.

We attempted to enhance the NO_2 signal by deliberately introducing 1000 ppm O_2 and 1000 ppm N_2 into the silane gas stream during deposition of the material. Unfortunately, as we will demonstrate below, the incorporation of $\sim 2-4$ % oxygen and 500 ppm nitrogen in the resulting *a*-Si:(H,O,N) films produces strong ESR responses due to oxygen (see Fig. 2) that mask any possible increases in the NO_2 spectrum. By comparison, measurements of secondary-ion mass spectroscopy (SIMS) show that the nominally undoped material contains 0.2 at. % O and 20 ppm N when produced under otherwise identical plasma processing conditions (BNL samples, Table I).

B. X irradiation of *a*-Si:(H,O,N)

Because the introduction of oxygen^{5,6,9-13} and/or nitrogen^{5,6,36} impurities into the vacuum chamber during deposition produces O- and N-doped *a*-Si:H whose properties are considerably modified from those of the nominally undoped material, we x irradiated the aforementioned *a*-Si:(H,O,H) samples at 77 K. The general features of a representative ESR spectrum at 110 K are shown in Fig. 2. We will show that the doublet (lines near 3000 and 3500 G) is due to neutral atomic hydrogen trapped in the *a*-Si:(H,O,N) matrix and that the structured response near 3200 G is the superposition of at least three resonances due

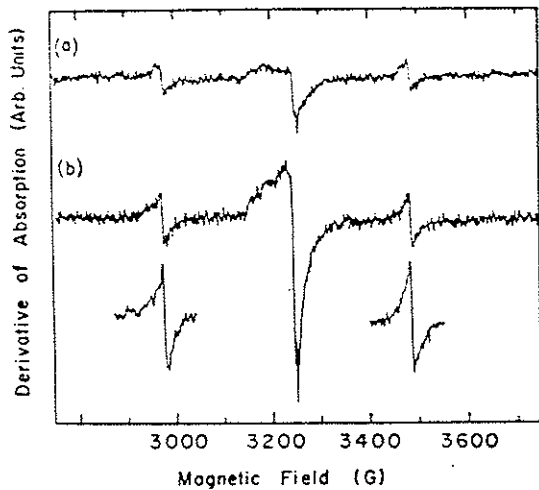


FIG. 2. (a), (b) ESR derivative spectra for two different samples of O-doped a -Si:H (BNL:O,N). The bottom traces are due to atomic hydrogen and are run under conditions to minimize the distortion in these line shapes due to excess microwave power and magnetic field modulation. The features near 3200 G are due to overlapping signals from the oxygen-related hole centers, the usual "dangling-bond" signal and silicon E' centers, but the line shapes are distorted.

to (1) a Si dangling bond in the a -Si network, (2) an oxygen-associated hole center which is probably a singly coordinated oxygen bonded either to a silicon or to another oxygen, and (3) an sp^3 -hybridized dangling bond on a silicon which is bonded to three oxygens (E' center).

We consider first the center attributed to atomic hydrogen in a -Si(H,O,N). Because the signal attributed to atomic hydrogen was not observed in several samples of nominally undoped a -Si:H which were x irradiated under identical conditions, we conclude that the oxygen is needed to stabilize these centers in a -Si:H. Atomic hydrogen is a well known paramagnetic species in many crystalline and amorphous solids including both crystalline³⁷ and glassy³⁸ SiO_2 as well as other glasses.³⁹ In order to evaluate the doublet portion of the spectrum of Fig. 2, one needs to add to the spin Hamiltonian of Eq. (1) the nuclear Zeeman term, which is of the form $-\gamma \vec{I} \cdot \vec{H}$ where γ is the nuclear gyromagnetic ratio. Because the hyperfine term for atomic hydrogen is large, one usually employs the Breit-Rabi approach,⁴⁰ but the spin Hamiltonian may also be evaluated by exact matrix diagonalization of all three terms.⁴¹ Because the two lines attributed to atomic hydrogen are symmetric in a -Si:H, we have assumed that both \bar{g} and \bar{A} are isotropic. Using an iterative method⁴² we calculate

$g = 2.003 \pm 0.001$ and $A = 504 \pm 1$ G independent of temperature from 4.2 to 300 K. These values compare favorably with those obtained for atomic hydrogen in glassy SiO_2 where the g and A values are 2.0025 and 503 G, respectively.^{37,38} There is an anisotropy in both \bar{g} and \bar{A} for atomic hydrogen in crystalline quartz, but the magnitudes of these anisotropies are less than 0.1 of the errors quoted above for a -Si:H. For atomic hydrogen in free space⁴³ the isotropic hyperfine coupling constant is 506.8 G.

The magnitude of the ESR response due to atomic hydrogen in a -Si:H yields as estimate of $\sim 10^{15}$ spins cm^{-3} which is independent of the temperature from 4.2 to ~ 100 K. This estimate is complicated by the fact that at these temperatures it is not possible to observe an unsaturated signal without overmodulating the sample. Above ~ 100 K there is a gradual decay in the ESR signal. The stability of the atomic hydrogen defects is indicated in the isochronal annealing curve of Fig. 3. In these experiments the sample was x irradiated at 77 K for one hour after which an ESR measurement was taken at a base temperature (either 110 or 300 K). The sample was then annealed for 15 min at progressively higher temperatures inbetween each of which the signal was remeasured at the base temperature. The triangles represent data taken at 110 K and the circles represent data taken at 300 K after excursions to the indicated temperatures. It is apparent from this figure that most of the atomic hydrogen, once created by x irradiation, is stable at temperatures up to about 300 K. This behavior contrasts with that generally observed in oxide glasses and crystals where atomic hydrogen anneals³⁷ near 200 K. The slow decays below 300 K and the more rapid decay above this temperature indicate that there are at least two decay rates

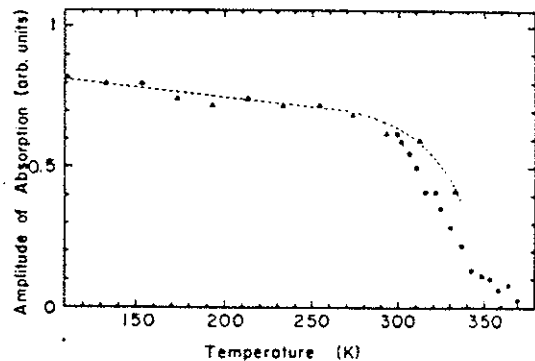


FIG. 3. Isochronal decay of atomic hydrogen ESR signal after 10-min excursions to the temperature indicated by the data points. Triangles were measured at 110 K and circles at 300 K.

for the atomic hydrogen sites.

A series of ESR measurements was performed to study the isothermal decay rates of the atomic hydrogen defects. The sample was x irradiated at room temperature for one hour after which the decay of the atomic hydrogen ESR signal was monitored as a function of time at a given temperature. The sample was then annealed at 363 K for 10 min after which it was again x irradiated and the procedure repeated at a different temperature. The results at five different temperatures are shown in Fig. 4 normalized by a decay time $\tau(T)$. It is apparent from Fig. 4 that all of the decay curves are essentially the same shape after normalization.

The most likely decay mechanism for these particular paramagnetic defects is for two hydrogen atoms to combine and diffuse out of the sample as H_2 . This mechanism is a bimolecular decay process of the form

$$\frac{dI}{dt} = -f(T)I^2, \quad (3)$$

where I is the ESR intensity and the rate $f(T)$ is given by

$$f(T) = f_0 \exp(-E_a/kT). \quad (4)$$

In Eq. (4), f_0 is the preexponential factor and E_a is a thermal activation energy for release of the hydrogen atom. Equation (3) predicts that a plot of I^{-1} as a function of time should yield a straight line of slope $f(T)$. Such a plot is shown in Fig. 5 for five different temperatures. In these experiments the sample was x irradiated at 300 K for one hour and the decay of the ESR signal at an elevated temperature was immediately monitored. The sample was annealed at 363 K for 10 min before the cycle was repeated. One can see that ex-

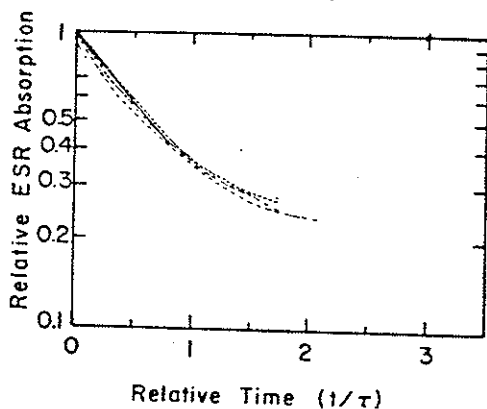


FIG. 4. Normalized isothermal decay of atomic hydrogen ESR signal as a function of time. Curves represent data taken at 310, 319, 323, 332, and 343 K.

cept at high temperatures and long times the data are well fitted by bimolecular kinetics. The temperature dependence of the slopes yields the activation energy for the process ($E_a \cong 0.5$ eV) as shown in Fig. 6. Because of the slow decay rates below 300 K similar data could not be obtained in this regime.

A closer examination of the hydrogen doublet reveals the presence of two different sites with different linewidths which saturate at very different microwave power levels. Figure 7 indicates the "apparent" changes in line shape which appear as a function of temperature under constant operating conditions. A narrow line appears unsaturated at 60°C but at -140°C a broad line is enhanced because the narrow line is saturated. At 4.2 K (not shown in Fig. 7) only the broad component is observable because the narrow component has been completely saturated. The saturation behavior of the narrow line is indicated explicitly in Fig. 8 at two characteristic temperatures. Similar measurements for the broad line could not be made reliably both because this line saturates at much higher microwave powers and because the signal-to-noise ratios were not great enough. As the isochronal measurements of Fig. 3 would indicate, the (unsaturated) intensities of the broad and narrow lines do not change appreciably up to about 0°C.

Figure 9 presents two more detailed traces from which the separation of the two components can be effected. The weaker signal shows the narrow line with appropriate values of microwave power and magnetic field modulation, H_1 . The stronger curve was run with greater H_1 so that the narrow line is broadened (overmodulated), but the presence of an underlying broad line in the wings is apparent. The dashed curve is an estimate of the broad line with the remnants of the narrow line removed.

The linewidths of these two atomic hydrogen sites are determined mostly by dipolar interactions with neighboring bonded hydrogen. In glassy SiO_2 where there is little dipolar broadening from neighboring nuclei, the linewidth of the atomic hydrogen doublet³⁷ is 0.5–1.0 G. The ESR measurements in α -Si:(H,O,N) yield linewidths for the two sites of 3.4 and ~ 10 G, respectively. These linewidths are independent of temperature from 4.2 to ~ 360 K. The line shape of the narrow component is essentially Lorentzian. It is difficult to establish a line shape for the broad line because of the poor signal-to-noise ratio and the interference of the narrow line, but the wings appear to be more Gaussian than Lorentzian.

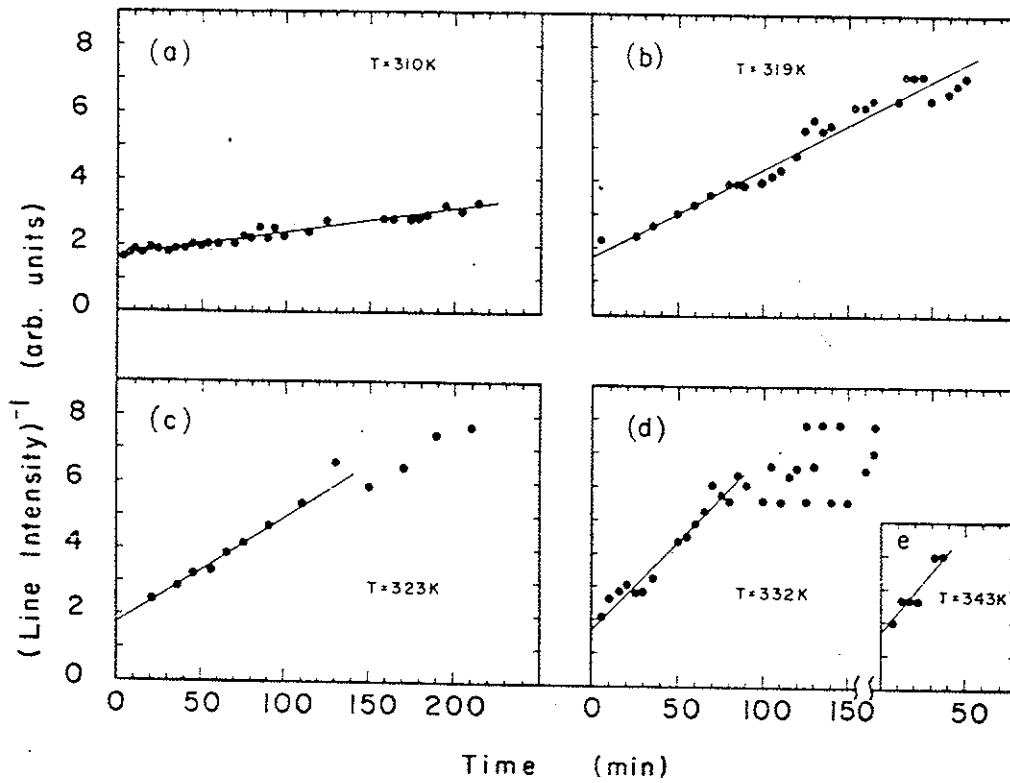


FIG. 5. Bimolecular (second-order kinetics) decay of atomic hydrogen ESR signal as a function of time at several temperatures.

We next consider the oxygen-related defects which are rendered paramagnetic by x irradiation at 77 K in α -Si(H,O,N). The ESR spectrum near $g=2.0$ is shown in Fig. 10. The spectrum consists of three distinct components which can be separat-

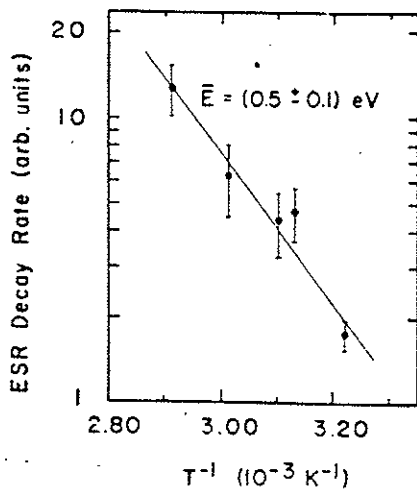


FIG. 6. Activation energy for (bimolecular) decay of atomic hydrogen centers in α -Si(H,O,N). The straight line represents a weighted least squares fit to the data.

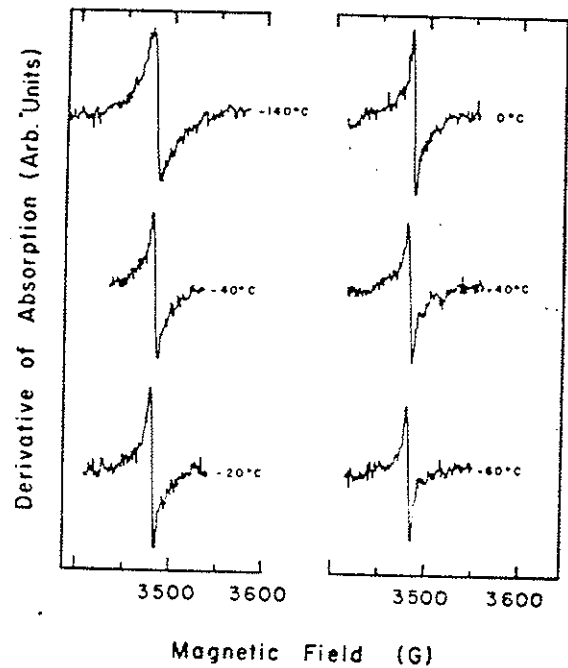


FIG. 7. Temperature dependence of one component of the atomic hydrogen hyperfine doublet. All traces were run at the same microwave power, and the narrow feature is saturated at the lower temperatures.

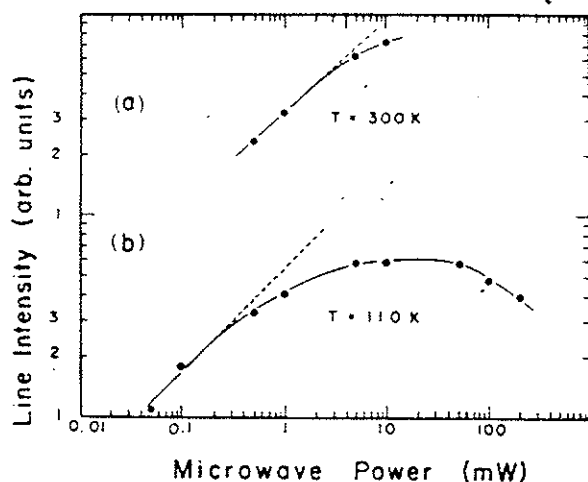


FIG. 8. Microwave power saturation of the narrow component of the atomic hydrogen centers at two representative temperatures. The dashed line represents the unsaturated response.

ed unambiguously through the use of microwave saturation and thermal annealing studies. The strong sharp central feature is due to the Si dangling-bond resonance which occurs also in undoped samples and was described above.

The broad underlying features labeled *A* and *B* on the low-field and high-field portions, respectively, are due to an oxygen-associated hole center (OHC). The inset at the top of Fig. 10 shows the spectrum run at high microwave power (100 mW). At this power level the Si dangling-bond line is nearly completely saturated and the remaining line shape is essentially due to the oxygen-related center

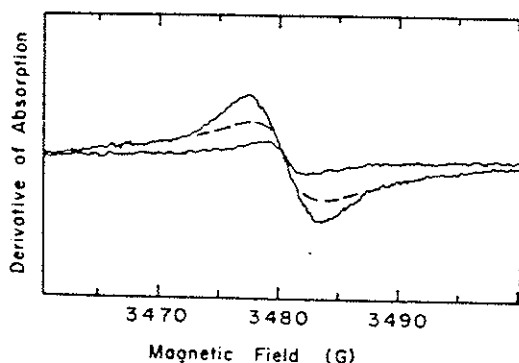


FIG. 9. Detailed ESR derivative trace of one component of the atomic hydrogen doublet. In the more intense trace the central portion has been overmodulated to emphasize a second broad component in the wings which is attributed to a second environment for atomic hydrogen in these samples. The dashed curve represents an estimate of the broad component.

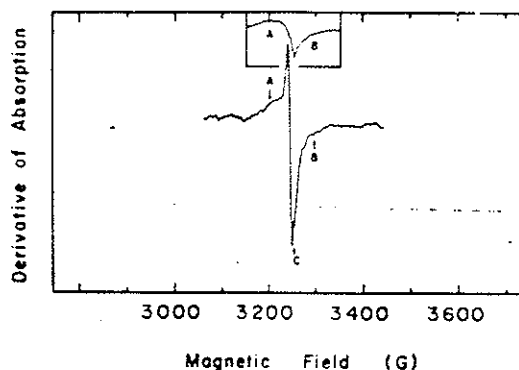


FIG. 10. Central portion of the ESR response in O-doped α -Si:H after x irradiation at 77 K. The strong central line is the Si dangling-bond signal; the features labeled *A* and *B* correspond to an oxygen-related defect (hole center); the feature labeled *C* corresponds to a silicon *E'* center. The inset shows the same spectrum run at much higher microwave power (100 mW) such that nearly all of the response is due to the signal from the oxygen-associated hole center. See text for details.

which saturates less easily. The lack of influence of the Si dangling-bond lines was checked by observing that the optically induced enhancement of this line, which also saturates easily, was essentially unobservable at these high power levels even though the optically induced contribution dominates the spectrum at low power levels. The spectral feature attributed to an oxygen-associated hole center is too weak to be observed in nominally undoped α -Si:H, and the presence of oxygen (or perhaps nitrogen) is necessary for its production. In addition, the line shape is consistent with a variety of OHC's which have been observed in oxide glasses.^{44,45} For example, in glassy SiO₂ two hole centers appear. One center, which appears more readily in SiO₂ containing OH impurities, is associated with a hole trapped on a singly coordinated oxygen atom which is bonded to a silicon atom⁴⁶ ($g_1=2.0010$, $g_2=2.0095$, average $g_3=\langle g_3 \rangle=2.068$). This center, which is frequently stabilized on surfaces of metal oxide catalysts,⁴⁷ is often called an O⁻ ion. A second center, which occurs in "OH-free" SiO₂, is associated with a hole trapped on a singly coordinated oxygen atom which is bonded to another oxygen atom⁴⁸ (peroxy radical where $g_1=2.0014$, $g_2=2.0174$, $\langle g_3 \rangle=2.068$). This center, which is also frequently stabilized on surfaces of metal oxide catalysts,⁴⁹ is usually referred to as an O₂⁻ or a superoxide ion. The spectrum of Fig. 10 does not warrant a detailed line-shape calculation, but the asymmetry indicates that $g_1 \sim 2.00$ and $g_2 \sim 2.02$. The feature

associated with g_3 is washed out and no estimate for this parameter can be made.

The hole centers in SiO_2 both exhibit ESR spectra which are much more structured than the broad line in Fig. 10, but unstructured responses are observed for hole centers in the oxide glasses wherever nuclei with nonzero magnetic moments are present. For example in alkali silicate glasses,⁵⁰ two hole centers, HC_1 ($g_1 = 2.0026$, $g_2 = 2.0090$, and $g_3 = 2.0210$) and HC_2 ($g \sim 2.01$) are present for various alkali concentrations. The specific model for HC_2 has not been established, but there is little doubt that HC_1 is the analog of the hole center which appears in SiO_2 containing OH impurities. Furthermore, in sodium rubidium and cesium silicate glasses the spectrum attributed to HC_1 is very similar to the broad peak in Fig. 10 which displays a positive derivative peak near 3230 G and a negative derivative peak near 3250 G. Because of the presence of hydrogen in the $\alpha\text{-Si:H}$ one would expect the unresolved dipolar interactions to produce a structureless line similar to those encountered in some of the alkali silicate glasses.

Although a good case can be made for the attribution of the broad line seen in Fig. 10 to a hole center partially localized on a singly coordinated oxygen, it is not possible to determine whether the oxygen is bonded to a silicon or another oxygen because the g tensors are relatively insensitive to the details of the oxygen bonding.^{44,45} These oxygen centers, which we estimate to be $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, anneal at temperatures above $\sim 200^\circ\text{C}$ although no detailed measurements have been performed. Preliminary experiments at room temperature also indicate that these centers can be induced optically by light with energies near the band gap.⁵¹

The narrow feature labeled C in Fig. 10 is attributed to an unpaired electron on a silicon atom which is bonded to three oxygen atoms (E' center). A more detailed trace of this response is shown in Fig. 11 where the broad line is the Si dangling-bond signal and the sharp feature between 3245 and 3250 G is the E' center.

The Si E' center has been extensively studied in glassy SiO_2 and related oxide glasses.⁵² Comparisons with E' centers in crystalline $\alpha\text{-quartz}$ ⁵³ and the use of samples of glassy SiO_2 which were enriched⁵⁴ in ^{29}Si have provided a definitive identification of the E' center in the oxide glasses ($g_3 = 2.0017$, $g_2 = 2.0006$, $g_1 = 2.003$). The hybridization of the wave function of the unpaired spin is essentially sp^3 for the E' center⁵⁴ in glassy SiO_2 . Although the resolution of the line in Fig. 11 is

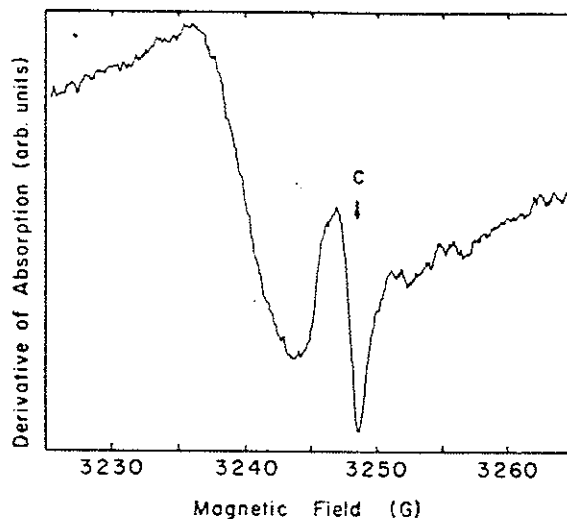


FIG. 11. Detailed ESR derivative trace of the central region of the spectrum. The broad line is due to the Si dangling-bond line which can be increased by the application of light. The narrow line near 3247 G (labeled C) is due to a silicon E' center which is similar to those which occur in oxide glasses.

not as good as that which is commonly observed in glassy SiO_2 , the linewidth, the asymmetry, and the microwave saturation properties are such that one can clearly identify this feature as due to E' centers in the $\alpha\text{-Si:(H,O,N)}$ material. We estimate the number of these centers to be $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

IV. DISCUSSION

Since the original observation by Staebler and Wronski⁵⁵ of a metastable decrease in both the dark conductivity and the photoconductivity in undoped $\alpha\text{-Si:H}$ after prolonged exposure to light at 300 K, there is additional evidence which ties these optically-induced metastabilities (Staebler-Wronski effect) to the influence of electronic states which lie deep in the gap.^{23,56,57} Although some authors have suggested that surface effects may be responsible for the Staebler-Wronski effect,⁵⁸ we believe the early work of Staebler and Wronski^{55,56} has demonstrated that the observed conductivity changes represent a bulk effect. This effect can be annealed in the dark above $\sim 150^\circ\text{C}$ with an annealing activation energy of 1.5 eV. Pankove and Berkeyheiser⁵⁷ discovered that exposure to light enhances the photoluminescence (PL) near 0.8 eV and slightly decreases the photoluminescent response near 1.2 eV. These changes in the PL

were observed to anneal near 220°C. Recently, Dersch *et al.*²³ have shown that long exposure to light produces an increase in the Si dangling-bond ESR signal. As described in Sec. III we have observed similar increases in both the dark and optically-induced Si ESR after x irradiation. The changes observed upon x irradiation also anneal between 200 and 250°C.

Both Pankove and Berkeyheiser⁵⁷ and Dersch *et al.*²³ attribute the Staebler-Wronski effect to the production of additional Si dangling bonds after prolonged exposure to light. The present results on x-irradiated samples certainly do not contradict these earlier conclusions, but the measurements on *a*-Si:(H,O,N) do suggest that there may be some ambiguity in the previous results. For example, an extrapolation of the results on O₂-doped films suggests that in nominally undoped *a*-Si:H, where the oxygen impurities are usually on the level of ~0.1 at. %, one would expect the number of oxygen-related hole centers to be on the order of 10¹⁵ cm⁻³. (One would anticipate the density of *E'* centers to be considerably smaller because these centers require a silicon bonded to three oxygen atoms.) Although cluster calculations by Ching¹⁵ and Laughlin *et al.*⁵⁹ indicate that an isolated, *diamagnetic*, singly coordinated oxygen in the amorphous silicon network or on an *a*-Si internal surface does not create a state in the gap, the present ESR results show that the *paramagnetic* oxygen-associated hole center is a very stable gap state. It is therefore probable that these oxygen-associated centers occur on greatly relaxed surfaces or in oxygen-rich regions in *a*-Si:H because the heterogeneous nature of *a*-Si:H has been well documented. For example, extensive NMR investigations^{60,61} always reveal two distinct and spatially separated hydrogen environments.

Whether the oxygen-associated hole center occurs on an internal surface, in an SiO_x-rich region or on an isolated Si-O bond in the *a*-Si network, it is certainly possible that this deep hole trap is responsible for the light-induced conductivity changes observed by Staebler and Wronski. There are also indications from deep-level transient spectroscopy (DLTS) experiments⁶² that traps associated with impurities such as oxygen may be linked with the metastable optical properties in *a*-Si:H films.

Another paramagnetic defect which can potentially affect both the optical and the transport properties of *a*-Si:H is the trapped NO₂ molecule described in Sec. III. By analogy with the situa-

tion in crystalline hosts, the NO₂ molecule probably originates^{35,63} from NO₂⁻ radicals trapped in the amorphous Si matrix or in SiO_x-rich regions. Because the paramagnetic NO₂ molecule is not moving or rotating (the *g* tensor is anisotropic), it is unlikely to be trapped on internal surfaces.^{34,35} The optical and thermal annealing experiments of NO₂ in *a*-Si:H suggest that NO₂⁻ may be a shallow hole trap and as such could inhibit minority carrier diffusion in some devices.

The present ESR results suggest what is perhaps an important caution. There are a number of defects, which are not due to Si or H atoms bonded in the *a*-Si:H network but which may be important in controlling the optical and transport properties. Ultimately, the traps which limit minority carrier diffusion lengths in solar-cell devices made from *a*-Si:H may not be Si dangling bonds but rather impurity species. The oxygen hole centers and the trapped NO₂ molecules just discussed are merely two of many possibilities.

Parallel optical and transport experiments have been performed on identical *a*-Si:(H,O,N) films, as well as on similar films alternatively doped by the addition to the plasma of air or nitric oxide (NO).^{6,64} Device performance of solar cells fabricated from such materials has also been evaluated.⁵ These parallel measurements have shown that the presence of O₂ and N₂ in the plasma during film growth results in *n*-type doping (as a strong function of substrate temperature) and severely degrades the $\mu\tau$ product for holes. (Here μ is the hole mobility and τ is the hole recombination lifetime.) As mentioned in Sec. III, the PL spectrum and efficiency, as well as the Si dangling-bond dark ESR and optically induced ESR, do not change appreciably with O and N doping. For these and other reasons, the degradation in solar-cell performance was attributed to doping associated (i.e., N or O associated) defects whose energies were located at ~0.8 eV below the conduction band in the bulk.⁵ These deep-lying donorlike states could be the oxygen-associated hole centers seen in x-irradiated ESR, but this explanation does not naturally explain the synergistic effects of O₂ and N₂ that reduce the short-circuit current density in *a*-Si:H solar cells. The defects could also be traps related to nitrogen-oxygen complexes such as NO₂⁻ and NO⁻, or NO₃⁻ (or perhaps NO⁺ or NO₃⁺) which can be rendered paramagnetic by hole trapping (or in the cases of NO⁺ or NO₃⁺ also by electron trapping). In addition, one can envision a diamagnetic defect involving nitrogen

bonded to the silicon network, such as $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{O}$, which can be transformed into a paramagnetic species by electron or hole trapping. These nitrogen-associated centers are masked in the $\alpha\text{-Si}:(\text{H},\text{O},\text{N})$ samples by the oxygen-associated ESR response. We estimate that the density of such nitrogen-associated centers must be less than $\sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (within a factor of 3) in order for the response to be unobservable in the doped films. This bound is reasonably consistent with a density of hole traps that could account for the observed collapse of the space charge width at solar-cell junctions.⁵

The preceding discussion has centered on defects directly associated with impurities such as oxygen and nitrogen; however, even in the case of atomic hydrogen which is a defect involving a major constituent atom, an impurity, namely oxygen, plays an important role in stabilization. Because the line shapes do not change with temperature, the hydrogen atoms are trapped in the lattice, but because the g and A values are so close to the free atomic hydrogen values, the bonding to the lattice must be weak. Two possibilities exist to explain this weak trapping of atomic hydrogen in $\alpha\text{-Si}:\text{H}$. Firstly, the atomic hydrogen might be bonded to a cage via weak van der Waals forces.^{37,42} Alternatively, the hydrogen might be held electrostatically⁶⁵ near surface oxygen atoms due to the large electric fields near oxygenated internal surfaces. Atomic hydrogen is not found in nominally undoped $\alpha\text{-Si}:\text{H}$. For reasons which we shall now discuss we consider the electrostatic interpretation as the most plausible, although the larger atomic radius of oxygen, as compared to silicon, is consistent with the van der Waals explanation.

As noted in Sec. III, the hyperfine coupling constant for the atomic hydrogen centers in $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ is less than that for free hydrogen. This decrease is a result of a reduction in the s character of the wave function which is expected for either the van der Waals⁶⁶ or the electrostatic^{65,67,68} mechanism. Using methods similar to those discussed by Papp and Lee,⁶⁹ we can estimate the electric field strength necessary to produce the observed reduction in the isotropic coupling constant $A = 504 \text{ G}$ from the free hydrogen value $A_s = 506.8 \text{ G}$. Using a perturbation approach^{69,70} one obtains

$$A = (1 - \gamma^2)A_s, \quad (5)$$

where

$$\gamma = \frac{eE \langle 1s | z | 2p \rangle}{\Delta E}$$

In Eq. 5, $\Delta E = 10.2 \text{ eV}$ is the energy separation between the ground s state and the first excited p state of the hydrogen atom and the matrix element $\langle 1s | z | 2p \rangle = 1.245 \times 10^{-8} \text{ cm}$ for atomic hydrogen.⁷¹ From the ESR results $\gamma^2 \sim 5 \times 10^{-3}$, and one obtains $E \sim 6 \times 10^7 \text{ V/cm}$. This field strength is consistent with that observed⁶⁵ on porous glass surfaces. We are thus led to the suggestion that the atomic hydrogen is trapped electrostatically on internal oxygenated surfaces of $\alpha\text{-Si}:(\text{H},\text{O},\text{N})$.

Although the electrostatic mechanism seems most reasonable the possibility of trapping via van der Waals forces cannot be excluded. In crystalline quartz the atomic hydrogen sites³⁷ are thought to be interstitially located in the c -axis channels between silicon atoms. The nearest neighbors in these sites are four oxygen atoms in a nearly tetrahedral configuration. In this case the oxygen cage is so small that the hyperfine constant actually increases⁷² over the free atom value, but for glassy SiO_2 the A value is reduced. It is commonly presumed³⁷ that the increased cage diameters in the less dense vitreous phase allow the van der Waals interaction to decrease the s density on the hydrogen atom. One cannot exclude this possibility as an explanation for the trapping of atomic hydrogen in SiO_x regions of $\alpha\text{-Si}:\text{H}$.

Because there is considerable oxygen contamination even in nominally undoped films, the concentration of atomic hydrogen generated by x irradiation at 77 K could be on the order of 10^{14} cm^{-3} even in these films. Unfortunately, this density is below our level of detection with current experimental techniques.

Although we can infer from the bimolecular decay of the ESR signal that the atomic hydrogen forms molecular hydrogen on thermal annealing, the ESR results provide no information concerning the parentage of atomic hydrogen in $\alpha\text{-Si}:(\text{H},\text{O},\text{N})$. We speculate that the relatively small number of atomic hydrogen centers ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) results from a radiation-induced breaking of weak Si-H bonds. This bond breaking should increase the dangling-bond ESR signal and may be responsible for some of the increased dangling-bond ESR signal seen after x irradiation. Because most of the increase in the dangling-bond ESR response can be annealed by heating to $\sim 200\text{--}250^\circ\text{C}$, the production of atomic hydrogen by breaking Si-H bonds cannot account for most of the increase in the Si dangling-bond line after x irradiation. The majority of this line probably results from breaking weak Si-Si bonds which can reform on annealing.

Because there are two distinct environments for both the atomic hydrogen ESR sites and the ^1H NMR sites,^{60,61} we examine whether there is any correspondence between the two measurements. As described in Sec. III the broadening of the ESR lines, which results from the same dipolar mechanism responsible for the linewidths in the NMR experiments,^{60,61} yields two distinct ESR sites whose linewidths are 3.4 G (Lorentzian) and ~ 50 G (Gaussian). In comparison, the NMR linewidths are ~ 1 G (Lorentzian) and ~ 5 G (Gaussian) for the two distinct hydrogen clustered environments which are always observed.^{60,61} In addition, the intensity ratios of broad-to-narrow components obtained from NMR and ESR are $\sim 2:1$ and $\sim 10:1$, respectively. It is not possible to calculate precisely the dipolar contributions to the linewidth in either the NMR or ESR situations, but they must both be on the order of

$$\Delta\omega \sim \gamma_i H_{\text{loc}}, \quad (6)$$

where

$$H_{\text{loc}} \sim \frac{\gamma_n h}{r^3}.$$

In Eq. (6) γ_i is the gyromagnetic ratio of the resonant spin (nuclear or electronic; γ_n or γ_e , respectively), r is a measure of the average nearest-neighbor hydrogen separation. Thus, H_{loc} is an estimate of the local field generated at the resonant site by the surrounding hydrogen atoms.

Since the ESR and NMR linewidths are within a factor of 10 of one another in spite of the fact that $\gamma_e \sim 10^3 \gamma_n$, the atomic hydrogen exists in an environment which is very different from that of the majority of bonded hydrogen atoms in *a*-Si:H. This fact is not surprising because the atomic hydrogen requires oxygen for stability. If the atomic hydrogen is trapped in an oxygen cage, then this defect will be considerably more isolated from bonded hydrogen atoms than these atoms are from one another.

Thus, we should not expect correspondence between the NMR environments and the environments of the atomic hydrogen defects created by x irradiation. However, the appearance of two distinct sites for the atomic hydrogen defects with parameters similar to those occurring for all of the bonded hydrogen atoms indicates that these defects may be trapped with roughly similar efficiencies in either environment.

It is clear from the preceding discussion that both of the atomic hydrogen sites in *a*-Si:H yield

inhomogeneously broadened ESR lines. In the absence of spin diffusion,⁷³ the saturation curve of Fig. 8 at high microwave powers should become independent of power,^{74,75} and the falloff at high power in this figure could be indicative of the breakdown of the Lorentzian spin packet approach^{76,77} of Portis⁷⁴ and Hyde.⁷⁵ If we ignore this possible complexity, the saturation curve at 110 K yields an order of magnitude estimate for T_1 of 10^{-5} sec for the narrow component of the atomic hydrogen centers. Although not measured, the T_1 for the broad component at this temperature is at least an order of magnitude faster.

V. SUMMARY

Samples of nominally undoped and O- and N-doped *a*-Si:H have been x irradiated at 77 K, and several metastable, paramagnetic responses have been observed. In all samples after x irradiation, the intensities of the Si dangling-bond line increased by factors of between 2 and 10, and no discernible differences were observed in either the g values or the linewidths. Some undoped samples of *a*-Si:H display an ESR spectrum attributable to NO_2 molecules trapped in the *a*-Si:H matrix ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Attempts to enhance the NO_2 response by doping films with O_2 and N_2 [*a*-Si:(H,O,N)] did not succeed because of the occurrence of an oxygen-associated hole center (OHC) which masked any possible increase in the NO_2 signal.

Four ESR responses have been positively identified in x -irradiated *a*-Si:(H,O,N). These include (1) neutral atomic hydrogen trapped in the *a*-Si:(H,O,N) matrix ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), (2) a Si dangling bond in the *a*-Si network, (3) an oxygen-associated hole center which is probably a singly coordinated oxygen bonded either to a silicon or to another oxygen ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), and (3) an sp^3 -hybridized dangling bond on a silicon which is bonded to three oxygen atoms (E' center; $\sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$).

Oxygen is required to stabilize the atomic hydrogen centers in *a*-Si:H, and we have suggested that the atomic hydrogen is held electrostatically near surface oxygen atoms. These centers decay thermally above about 300 K, and the decay mechanism probably involves two hydrogen atoms combining to form H_2 which diffuses out of the sample. There are at least two distinct sites for the metastable atomic hydrogen in *a*-Si:H.

The g tensor provides firm evidence that the oxygen-associated hole center is partially localized

on a singly-coordinated oxygen atom, but it is not possible to determine whether the oxygen is bonded to a silicon or to another oxygen because the g tensors are relatively insensitive to the details of the oxygen bonding. These centers anneal above $\sim 200^\circ\text{C}$.

The metastable decrease in both the dark conductivity and the photoconductivity in undoped a -Si:H after prolonged exposure to light (Staebler-Wronski effect) has previously been attributed to an increase in the number of Si dangling bonds. Although this explanation may still be viable, it is also possible that the light-induced conductivity changes of Staebler and Wronski may be due to the presence of deep hole traps associated with oxygen atoms. In general, the present results have uncovered a number of defects, which are not due to Si or H atoms bonded in the a -Si:H network, but which may be important in controlling both the optical and the electronic properties. For example, the traps which limit minority carrier diffusion

lengths in a -Si:H devices may be impurity species rather than Si dangling bonds.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank D. E. Carlson, J. Dresner, H. Fritzsche, P. Isaacson, P. Reid, and C. C. Tsai for kindly providing well-characterized samples of a -Si:H prepared by the glow-discharge technique. E. J. Friebele and D. L. Griscom are gratefully acknowledged for allowing the use of their ESR facilities and for several illuminating discussions. One of us (R.W.G.) thanks his colleagues at BNL, particularly A. E. Delahoy and M. D. Hirsch for related discussions. One of the authors (W.M.P.) thanks the FAPESP for partial financial support. This research was supported in part by DOE Contract Nos. DE-AI02-80C583116 and DE-AC02-76CH00016 under the auspices of the Solar Energy Research Institute.

- ¹D. E. Carlson and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 671 (1976).
- ²W. E. Spear and P. G. LeComber, *Solid State Commun.* **17**, 1193 (1975); *Philos. Mag.* **33**, 935 (1976).
- ³See, for example, W. Paul and D. A. Anderson, *Adv. Phys.* (in press).
- ⁴D. E. Carlson and C. R. Wronski, in *Amorphous Semiconductors*, Vol. 36 of *Topics in Applied Physics*, edited by M. H. Brodsky (Springer, Berlin, 1979), p. 310.
- ⁵A. E. Delahoy and R. W. Griffith, *J. Appl. Phys.* (in press); *Proceedings of the 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1981), p. 704.
- ⁶R. W. Griffith, F. J. Kampas, P. E. Vanier, and M. D. Hirsch, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 391 (1980); R. W. Griffith, in *Solar Materials Science*, edited by L. E. Murr (Academic, New York, 1980), p. 665.
- ⁷See, for example, R. S. Title, M. H. Brodsky, and J. J. Cuomo, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, edited by W. E. Spear (University of Edinburgh, Edinburgh, 1977), p. 424; M. H. Brodsky and R. S. Title, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 581 (1969); M. H. Brodsky, K. Weiser, G. D. Petit, and R. S. Title, *Phys. Rev. B* **1**, 2632 (1970).
- ⁸P. G. LeComber, R. J. Loveland, W. E. Spear, and R. A. Vaughan, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, edited by J. Stuke and W. Brenig (Taylor and Francis, London, 1974), p. 245.
- ⁹L. Kubler, A. Jaegle, and J. J. Koulmann, *Phys. Status Solidi B* **25**, 307 (1979).
- ¹⁰T. Shimizu, M. Kumeda, I. Watanabe, and K. Kamono, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 303 (1980).
- ¹¹M. A. Paesler, D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel, and W. Paul, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1492 (1978).
- ¹²J. C. Knights, R. A. Street, and G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 279 (1980).
- ¹³R. A. Street, J. C. Knights, and D. K. Biegelsen, *Phys. Rev. B* **18**, 1880 (1978).
- ¹⁴E. Holzenkampfer, F. W. Richter, J. Stuke, and U. Voget-Grote, *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 327 (1979).
- ¹⁵W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **22**, 2816 (1980).
- ¹⁶M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).
- ¹⁷J. C. Knights, G. Lucovsky, and R. J. Nemanich, *Philos. Mag.* **B37**, 467 (1978).
- ¹⁸E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev. B* **18**, 4288 (1978).
- ¹⁹R. A. Street, J. C. Knights, and D. K. Biegelsen, *Phys. Rev. B* **18**, 1880 (1978).
- ²⁰I. G. Austin, K. Richards, and T. M. Searle, *Proceedings of the 14th International Conference on Physics of Semiconductors*, edited by B. H. L. Wilson (Institute of Physics, London, 1978), p. 1155.
- ²¹P. D'Antonio and J. H. Konnert, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1161 (1979); P. D'Antonio and J. H. Konnert, in *Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, edited by R. A. Street, D. K. Biegelsen, and J. C. Knights (AIP, New York, 1981), p. 117; A. J. Leadbetter, A. A. M. Rashid, R. M. Richardson, A. F. Wright, and J. C. Knights, *Solid State Commun.* **33**, 973 (1980).
- ²²A. J. Leadbetter, A. A. M. Rashid, N. Colenutt, A. F.

- Wright, and J. C. Knights, *Solid State Commun.* **38**, 957 (1981).
- ²³H. Dersch, J. Stuke, and J. Beichler, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 456 (1981).
- ²⁴J. C. Knights, D. K. Biegelsen, and I. Solomon, *Solid State Commun.* **22**, 133 (1977).
- ²⁵J. R. Pawlik and W. Paul, in *Amorphous and Liquid Semiconductors*, edited by W. E. Spear (University of Edinburgh, Edinburgh, 1977), p. 437.
- ²⁶D. K. Biegelsen and J. C. Knights, in *Amorphous and Liquid Semiconductors*, edited by W. E. Spear (University of Edinburgh, Edinburgh, 1977), p. 429.
- ²⁷A. Friederich and D. Kaplan, *J. Electron. Mater.* **7**, 253 (1978).
- ²⁸R. A. Street and D. K. Biegelsen, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 651 (1980).
- ²⁹U. Voget-Grote, W. Kümmerle, R. Fischer, and J. Stuke, *Philos. Mag.* **B41**, 127 (1980).
- ³⁰D. K. Biegelsen, R. A. Street, C. C. Tsai, and J. C. Knights, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 285 (1980).
- ³¹W. E. Carlos and P. A. Taylor, in *Proceedings of the 9th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors* [*J. Phys. (Paris)* **42**, C4-725 (1981)].
- ³²P. C. Taylor, H. M. Kriz, and J. F. Baugher, *Chem. Rev.* **75**, 203 (1975).
- ³³P. C. Taylor and P. J. Bray, *J. Magn. Reson.* **2**, 305 (1970).
- ³⁴H. Zeldes and R. Livingston, *J. Chem. Phys.* **35**, 563 (1961).
- ³⁵P. M. Golding and M. Henchman, *J. Chem. Phys.* **40**, 1554 (1964); K. Zdansky and Z. Sroubek, *Czech. J. Phys.* **14**, 121 (1964).
S. M. Pietruszko, K. L. Narasimhan, and S. Guha, *Philos. Mag.* **B43**, 357 (1981).
- ³⁷R. A. Weeks and M. Abraham, *J. Chem. Phys.* **42**, 68 (1965); H. Rinneberg and J. A. Weil, *ibid.* **56**, 2019 (1971); B. D. Perlson and J. A. Weil, *J. Magn. Reson.* **15**, 594 (1974).
- ³⁸J. S. Van Wieringen and A. Kats, *Arch. Sci. (Geneva)* **12**, 203 (1959); V. Kazansky, G. Pariisky, and V. Voevodsky, *Discuss. Faraday Soc.* **31**, 203 (1961).
- ³⁹R. Livingston, H. Zeldes, and E. Taylor, *Discuss. Faraday Soc.* **19**, 166 (1955).
- ⁴⁰G. Breit and I. I. Rabi, *Phys. Rev.* **38**, 2082 (1931).
- ⁴¹B. D. Perlson and J. A. Weil, *J. Magn. Reson.* **15**, 594 (1974).
- ⁴²W. M. Pontuschka, S. Isotani, A. Piccini, and N. V. Yugman (unpublished).
- ⁴³B. N. Taylor, W. H. Parker, and D. N. Langenberg, *Rev. Mod. Phys.* **41**, 375 (1969).
- ⁴⁴P. C. Taylor, in *Treatise on Materials Science and Technology*, edited by M. Tomozawa and R. H. Doremus (Academic, New York, 1977), Vol. 12, p. 223.
- ⁴⁵E. J. Friebele and D. L. Griscom, in *Treatise on Material Science and Technology*, edited by M. Tomozawa and R. H. Doremus (Academic, New York, 1979), Vol. 17, p. 257.
- ⁴⁶M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele, and G. H. Sigel, Jr., *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 313 (1979).
- ⁴⁷See, for example, S. Abdo, R. H. Howe, and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **82**, 969 (1978); M. J. Blandamer, L. Shields, and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. (London)* **1964**, 4352.
- ⁴⁸E. J. Friebele, D. L. Griscom, and M. Stapelbroek, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1346 (1979).
- ⁴⁹See, for example, A. Kazusaka, L. K. Yong, and R. F. Howe, *Chem. Phys. Lett.* **57**, 592 (1978).
- ⁵⁰J. W. H. Schreurs, *J. Chem. Phys.* **47**, 818 (1967).
- ⁵¹P. C. Taylor and W. E. Carlos (unpublished).
- ⁵²R. A. Weeks and C. M. Nelson, *J. Appl. Phys.* **31**, 1555 (1960); R. A. Weeks and E. Sonder, in *Paramagnetic Resonance*, edited by W. Low (Academic, New York, 1963), Vol. 2, p. 869.
- ⁵³D. L. Griscom, *Phys. Rev. B* **20**, 1823 (1979); **22**, 4192 (1980).
- ⁵⁴D. L. Griscom, E. J. Friebele, and G. H. Sigel, *Solid State Commun.* **15**, 479 (1974).
- ⁵⁵D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- ⁵⁶D. L. Staebler and C. R. Wronski, *J. Appl. Phys.* **51**, 3262 (1980).
- ⁵⁷J. I. Pankove and J. E. Berkeyheiser, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 705 (1980).
- ⁵⁸I. Solomon, T. Dietl, and D. Kaplan, *J. Phys. (Paris)* **39**, 1241 (1978).
- ⁵⁹R. B. Laughlin, J. D. Joannopoulos, and D. J. Chadi, in *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces*, edited by S. T. Pantelides (Pergamon, New York, 1978), p. 321.
- ⁶⁰W. E. Carlos and P. C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 358 (1980).
- ⁶¹J. A. Reimer, R. W. Vaughan, and J. C. Knights, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 193 (1980).
- ⁶²R. S. Crandall, private communication.
- ⁶³H. Zeldes and R. Livingston, *J. Chem. Phys.* **37**, 3017 (1962).
- ⁶⁴P. E. Vanier, A. E. Delahoy, and R. W. Griffith, in *Tetrahedrally Coordinated Amorphous Semiconductors*, edited by R. A. Street, D. K. Biegelsen, and J. C. Knights (AIP, New York, 1981), p. 227; and *J. Appl. Phys.* **52**, 5235 (1981).
- ⁶⁵C. L. Gardner, E. J. Casey, and C. W. M. Grant, *J. Phys. Chem.* **74**, 3273 (1970).
- ⁶⁶F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **32**, 972 (1960).
- ⁶⁷C. Schwartz, *Ann. Phys. (N.Y.)* **6**, 156 (1959).
- ⁶⁸P. G. H. Sandars, *Proc. Phys. Soc. London* **92**, 857 (1967).
- ⁶⁹N. Papp and K. P. Lee, *J. Magn. Reson.* **19**, 245 (1975).
- ⁷⁰C. L. Gardner and E. J. Casey, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **9**, 1 (1974).
- ⁷¹H. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer, Germany, 1957), p. 252.

- ⁷²D. Suryanarayana and J. A. Weil, *J. Chem. Phys.* 64, 510 (1976).
- ⁷³H. Yoshida, D. F. Feng, and L. Kevan, *J. Chem. Phys.* 58, 3411 (1973).
- ⁷⁴A. M. Portis, *Phys. Rev.* 91, 1071 (1953).
- ⁷⁵J. S. Hyde, *Phys. Rev.* 119, 1492 (1960).
- ⁷⁶G. Castner, *Phys. Rev.* 115, 1506 (1959).
- ⁷⁷G. A. Noble and J. J. Markham, *J. Chem. Phys.* 36, 1340 (1962); J. Zimbrick and L. Kevan, *ibid.* 47, 2364 (1967).

ANEXO VI

SEMICONDUCTORS
AND SEMIMETALS

VOLUME 21

Hydrogenated Amorphous Silicon

Part C

Electronic and Transport Properties

Volume Editor

JACQUES I. PANKOVE

RCA DAVID SARNOFF RESEARCH CENTER
PRINCETON, NEW JERSEY

1984



ACADEMIC PRESS, INC.
Harcourt Brace Jovanovich, Publishers.
Orlando San Diego New York London
Toronto Montreal Sydney Tokyo

22.750
V.21 p. C

which limits the relaxation rates near the maximum (especially at lower frequencies). There is, in addition, evidence for a contribution to T_1 at low and high temperatures that is probably due to paramagnetic impurities.

The larger fraction of the deuterium (~ 21 at. %) exhibits a broad doublet line shape (Section 1b), and the values of T_1 for this line are considerably larger as shown at the top of Fig. 15. Leopold *et al.* (1982) speculate that the long T_1 occurs because the quadrupolar splitting greatly reduces the deuterium spin diffusion rate, thus effectively eliminating the paradeuterium molecules as relaxation centers.

III. Electron Spin Resonance

Electron spin resonance (ESR) has been studied in amorphous silicon for many years, long before the deliberate (or not so) introduction of hydrogen to reduce the spin signal. Since the pioneering studies of Brodsky and Title (1969), numerous measurements on ESR in a-Si have been reported. Typically, a-Si exhibits ESR spin densities of $\approx 10^{18}$ cm $^{-3}$, which have usually been attributed to Si dangling bonds. Excellent reviews of these early measurements on a-Si are available (Stuke, 1976, 1977; Solomon, 1979; Bourgoin, 1981).

When hydrogen is added to the films the spin densities go down dramatically to the point that currently "good quality" films of a-Si:H contain spin densities of $\leq 10^{15}$ cm $^{-3}$. The ESR measurements in these films have been reviewed by several authors (Voget-Grote and Stuke, 1979; Solomon, 1979; Biegelsen, 1980, 1981; Paul and Anderson, 1981; Bourgoin, 1981; Yonezawa, 1982).

Although the ESR signal is greatly suppressed in a-Si:H, there appear several strong (10^{16} – 10^{17} cm $^{-3}$) ESR responses that are excited by the application of band-gap light (Knights *et al.*, 1977; Pawlik and Paul, 1977). The properties of these so-called transient light-induced ESR signals have been reviewed by Knights (1977) and Solomon (1979). From studies of these transient light-induced effects, particularly in doped films, one can learn a great deal about the electronically active traps in a-Si:H films. For a review see Street (1981).

Metastable, light-induced ESR responses have been observed (Street *et al.*, 1981; Dersch *et al.*, 1981a–c; Pontuschka *et al.*, 1982) in a-Si:H after irradiation with band-gap light at greater intensities (≥ 100 mW cm $^{-2}$). Some of these resonances are due to unpaired spins associated with the silicon atoms and some are associated with impurities.

There have also been several novel combinations of ESR with other experimental techniques. Such studies as spin-dependent photoluminescence, spin-dependent photoconductivity, and spin-dependent transient transport provide important information concerning the influence of spin statistics on

in the density of silicon dangling bonds by optically breaking weak bonds near the valence-band edge (Dersch *et al.* 1981c; Street, 1983). A second model suggests that a change in the hybridization, but not in the total number, of existing dangling bonds accounts for the changes in the PL (Wautelet *et al.* 1981a,b), although it is difficult to see how such a model can explain the ESR. A third approach suggests that the metastable changes result from an optical rearrangement of electrons and holes in existing diamagnetic defects (Adler and Frye, 1981; Adler and Shapiro, 1983; Adler, 1982). It remains to be seen which of these models will ultimately prove to be correct.

9. ESR OF IMPURITY SPECIES

Although most films of a-Si:H are known to contain substantial amounts of impurities such as oxygen, nitrogen, and carbon, there is remarkably little direct evidence from ESR measurements for the presence of impurity species. Miller and Haneman (1978) have investigated the effect on a-Si of the diffusion of O₂ gas through the film. They find that paramagnetic O₂ readily diffuses into the films and dramatically reduces the spin-lattice relaxation times for the ESR at $g = 2.0055$. These results indicate that the spins are located primarily on internal surfaces that are accessible to oxygen diffusion.

In films that are hydrogenated the situation is slightly different. Street and Knights (1981) find that in a-Si:H films prolonged exposure to air causes an actual increase in the dangling-bond ESR intensity. This increase is roughly proportional to the initial spin density before exposure. For example, films that initially exhibit $N_s \sim 8 \times 10^{16}$ spins cm⁻³ show a factor of five increase in N_s after two months in air, whereas films with $N_s \sim 3 \times 10^{15}$ spins cm⁻³ exhibit only a factor of 2.5 increase in N_s after eight months. Although these results differ qualitatively from those in the unhydrogenated films, the general conclusions are the same. Oxygen can diffuse into internal surfaces in the films (or adhere to external surfaces) and change the local bonding arrangements. These changes produce an increase in the Si dangling bonds on the internal surfaces of voids in the films.

In the studies discussed so far no new ESR centers have been observed, but Pontuschka *et al.* (1982) have discovered several impurity related ESR centers in films purposely doped with oxygen to ~2 at. %. After x irradiation at 77°K these authors observe atomic hydrogen that is trapped in oxygen-rich cages. This atomic hydrogen does not occur in films without significant amounts of oxygen, and the ESR signal decays above ~300°K. In addition to atomic hydrogen these films also exhibit ESR signals that are attributed to Si-O hole centers (holes trapped on singly coordinated oxygen atoms) and silicon E' centers (electrons trapped on sp³-hybridized silicon dangling-bond orbitals at sites where the silicon atoms are bonded to three oxygen atoms). The oxygen-related hole center is also observed after optical excitation,

albeit at smaller intensity. Elementary considerations that involve the energies of isolated Si-O configurations and the statistically expected probability of SiO₃ structural units in a-Si:H suggest that oxygen is clustered in these films, probably on the walls of internal surfaces. This conclusion is consistent with that deduced from the oxygen diffusion studies previously mentioned (Miller and Haneman, 1978; Street and Knights, 1981).

Pontuschka *et al.* (1982) have also observed ESR from trapped NO₂ molecules after x irradiation at 77°K in some undoped a-Si:H films, but there appears to be no predictability as to which films will exhibit this response. The NO₂ molecules are presumably trapped as NO₂⁻ radicals in the films. The ESR signal from NO₂ decays rapidly above ~90°K.

In films intentionally doped with transition metals Shimizu *et al.* (1980c, 1981c) have observed ESR responses from Mn, Ni, and Fe. In all cases only a small fraction of the transition elements incorporated into the films contribute to the observed ESR, and details concerning the bonding of these elements in the films are presently very sketchy.

10. SPIN-LATTICE RELAXATION

Spin-lattice relaxation in electron spin resonance is the process by which the ensemble of paramagnetic spins transfers energy to the lattice after microwave excitation in a magnetic field. The relaxation process is often exponential and hence can be characterized by a rate T_1^{-1} , where T_1 is the spin-lattice or longitudinal relaxation time. Measurements of T_1 as a function of temperature, magnetic field, and spin density often provide important insights into the mechanisms that govern the coupling of paramagnetic spins to the amorphous network.

In a-Si films that contain no hydrogen the spin densities are almost always rather high ($N_S \approx 10^{18}$ spins cm⁻³). For most of these films the spin-lattice relaxation of paramagnetic electrons, like the electrical conductivity, is governed by hopping processes at temperatures $\geq 150^\circ\text{K}$ (Thomas and Flachet, 1981; Gourdon *et al.*, 1981; Movaghar *et al.*, 1977). Good correlations exist between the magnitude and temperature dependences of T_1 and the hopping conductivity in these films.

At lower temperatures ($T < 100^\circ\text{K}$) the relaxation rates are proportional to the temperature ($T_1^{-1} \propto T$) (Thomas and Flachet, 1981; Gourdon *et al.*, 1981). This temperature dependence is the signature of a relaxation process that involves the excitation of a low frequency phonon (~9 GHz) and the deexcitation of the paramagnetic spin (direct relaxation process). Similar processes are observed in many crystalline solids at low temperatures.

Some films of a-Si, for which the ESR line shapes are completely determined by motional or exchange narrowing, exhibit spin-lattice relaxation rates above ~100°K that are roughly proportional to the square of the

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL WORKSHOP ON
**AMORPHOUS
SEMICONDUCTORS**

held in Beijing, China from 13 — 18 October, 1986

Editors
Hellmut Fritzsche
Daxing Han
Chuang Chuang Tsai



World Scientific

The true picture will emerge from a set of experiments specifically designed to differentiate between competing models.

14. REFERENCES

- Adler, D., 1981, J. Phys. (Paris) Colloq. 42, C4-3.
- Chenevas-Paule, A., Bellissent, R., Roth, M. and Pankove, J. I.J. Non-Cryst. Solids 77 & 78, 373 (1985).
- Crandall, R., 1981, Phys. Rev. B 24, 7457 and Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors, D. Adler and H. Fritzsche ed., Plenum, (1985) p. 315.
- Delahoy, A., 1986, private communication.
- Dersch, H., Stuke, J., and Beichler, J., 1980, Appl. Phys. Lett. 38, 456.
- Guha, S., 1984, Appl. Phys. Lett. 45, 569.
- Guha, S., den Boer, W., Agarwal, S. C., and Hack, M., 1985, Appl. Phys. Lett. 47, 941.
- Hack, M., Guha, S., and den Boer, W., 1986, Phys. Rev. B33, 2512.
- Han, D., and Fritzsche, H., 1983, J. Non-Cryst. Solids 59/60, 397.
- Jackson, W. B., and Amer, N. M., 1982, Phys. Rev. B25, 5559.
- Kurtz, S. R., Tsuo, S. and Tsu, R., 1986, Appl. Phys. Lett. to be published.
- Lee, C., Ohlsen, W. D., Taylor, P. C., Ullal, H.S., and Caesar, G. P., 1984, AIP Conf. Proc. #120, 205.
- Morigaki, K., Sano, Y., and Hirabayashi, I., 1982, Phys. Soc. Japan 51, 147.
- Nakamura, N., Tsuda, S., Takahama, T., Nishikuni, M., Watanabe, K., Ohnishi, M., and Kuwano, Y., 1984, AIP Conf. Proc. #120, 303.
- Ohsawa, M., Hama, T., Akasaka, T., Ishimura, T., Sakai, H., Ishida, S., and Uchida, Y., 1985, Jap. J. Appl. Phys. 24, L838.
- Pankove, J. I., and Berkeyheiser, J. E., 1980, Appl. Phys. Lett. 37, 705.
- Pontuschka, W. M., Carlos, W. E., Taylor, P. C., and Griffith, R.W., 1982, Phys. Rev. B25, 4362.
- Redfield, D., 1986a, Appl. Phys. Lett. 48, 846.



6. Kastner, M., Adler, D. and Fritzsche, H., Phys. Rev. Lett. 37, 1504 (1976).
7. Biegelsen, D.K. and Street, R.A., Phys. Rev. Lett. 44, 803 (1980).
8. Benoit á la Guillaume, C., Mallot, F. and Cernogora, J., in Amorphous and Liquid Semiconductors, Spear, W.E., ed. (University of Edinburgh, Edinburgh, 1977), p. 612.
9. de Neufville, J.P., in Optical Properties of Solids, New Developments, Seraphin, B.O., ed. (North Holland, Amsterdam, 1976, p. 437).
10. Tanaka, K. and Kikuchi, M., Solid State Commun. 11, 1311 (1972).
11. Tanaka, Ke., Solid State Commun. 34, 201 (1980).
12. Gaczi, P.J. and Fritzsche, H., Solid State Commun. 38, 23 (1981).
13. Likhosit, I.L., Lyubin, V.M., Masterov, V.F. and Fedorov, V.A., Sov. Phys. Solid State 26, 101 (1984).
14. Hautala, J., unpublished research.
15. Taylor, P.C., Strom, U. and Bishop, S.G., Philos. Mag. 37B, 241 (1978).
- 16. Pontuschka, W.M. and Taylor, P.C., Solid State Commun. 38, 573 (1981).
17. Gaczi, P.J., Philos. Mag. 45B, 241 (1982).
18. Bishop, S.G., Strom, U., and Taylor, P.C., Solid State Commun. 18, 573 (1976).
19. Taylor, P.C., Friebele, E.J., and Bishop, S.G., Solid State Commun. 28, 247 (1978).
20. Shanabrook, B.V. and Taylor, P.C., Phys. Rev. B28, 1239 (1983).
21. Title, R.S., Brodsky, M.H. and Crowder, B.L., in Proceedings of the 10th International Conference on the Physics of Semiconductors, Keller, S.P., ed. (National Technical Information Service, Springfield, VA, 1970), p. 794.
22. Caplan, P.J., Poindexter, E.H., Deal, B.E. and Razouk, R.R., J. Appl. Phys. 50, 5847 (1979).
23. Biegelsen, D.K. in Proceedings Electron Resonance Society Symposium 3, 85 (1981).
24. Biegelsen, D.K. and Stutzmann, M., Phys. Rev. B33, 3006 (1986).

Pulsed nuclear-quadrupole resonance in nonuniformly disordered systems

Said R. Rabbani, N. Caticha, and João G. dos Santos

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 20516, 01498-970, São Paulo, São Paulo, Brazil

Daniel J. Pusiol

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende y Haya de la Torre, 5000 Córdoba, Argentina

(Received 31 October 1994)

Pulsed nuclear-quadrupole resonance (NQR) measurements at room temperature and 77 K have been performed on distinct specimen of arsenolite in (a) a polycrystalline sample and (b) a specimen with a varying degree of disorder, ranging from amorphous to crystalline order. The NQR absorption line in these specimen, obtained by the fast-Fourier-transform (FFT) method, has different intensity and line shape. A theoretical model is proposed that explains the experimental results very well. The model is based on the assumption that the electric field gradient (EFG) due to the intermolecular interaction changes randomly from site to site characterized by a distribution. In sample (b) this distribution is approximately constant in regions of mesoscopic dimensions (i.e., large enough to be a few hundred interatomic distances but small enough compared to the bulk dimensions of the sample) but changes throughout the sample. The scanning electron micrographs of these samples are presented, which support our assumption.

-
- ¹M. Rubinstein and P.C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 119 (1972).
²M. Rubinstein and P.C. Taylor, *Phys. Rev. B* **9**, 4258 (1974).
³G.E. Jellison, Jr., G.L. Petersen, and P.C. Taylor, *Phys. Rev. B* **22**, 3903 (1980).
⁴R.F. Pettifer and P.W. McMillan, *Philos. Mag.* **35**, 871 (1977).
⁵S.J. Gurman and R.F. Pettifer, *Philos. Mag.* **40**, 345 (1979).
⁶G. Lucovsky and F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 53 (1980).
⁷M. Imaoka and X. Hasegawa, *Phys. Chem. Glasses* **21**, 67 (1979).
⁸W.M. Pontuschka and P.C. Taylor, *Solid State Commun.* **38**, 573 (1981).
⁹D.J. Treacy and P.C. Taylor, *Solid State Commun.* **40**, 135 (1981).
¹⁰P.C. Taylor, U. Strom, W.M. Pontuschka, and D.J. Treacy, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **49**, 1155 (1980).
¹¹R.G. Barnes and P.J. Bray, *J. Chem. Phys.* **23**, 1177 (1955).
¹²P.J. Bray, R.G. Barnes, and J.G. O'Keefe, *J. Chem. Phys.* **25**, 792 (1956).
¹³A.E. Wolfenson, A.H. Brunetti, D.J. Pusiol, and W.M. Pontuschka, *Phys. Rev. B* **41**, 6257 (1990).
¹⁴R.R. Hewitt and B. Mazelsky, *J. Appl. Phys.* **43**, 3386 (1972).
¹⁵R.C. Zamar and A.H. Brunetti, *Phys. Stat. Solidi B* **150**, 245 (1988).
¹⁶R. Kimmich, E. Rommel, P. Nickel, and D. Pusiol, *Z. Naturforsch. A* **47**, 361 (1992).
¹⁷E. Rommel, R. Kimmich, H. Robert, and D. Pusiol, *Meas. Sci. Technol.* **3**, 446 (1992).
¹⁸G.S. Harbison, A. Slokenbergs, and T.M. Barbara, *J. Chem. Phys.* **90**, 5292 (1989).
¹⁹E. Rommel, D. Pusiol, P. Nickel, and R. Kimmich, *Meas. Sci. Technol.* **2**, 866 (1991).
²⁰P. Nickel, E. Rommel, R. Kimmich, and D. Pusiol, *Chem. Phys. Lett.* **183**, 183 (1991).

Electron-nuclear double-resonance experiments in hydrogenated amorphous silicon

M. Stutzmann* and D. K. Biegelsen

Xerox Palo Alto Research Center, Palo Alto, California 94304

(Received 13 January 1986)

Electron-nuclear double-resonance (ENDOR) measurements are performed in undoped, doped, and compensated a -Si:H. Matrix ENDOR and distant ENDOR are identified as the effective ENDOR mechanisms by an investigation of the transient ENDOR response, and conditions for the experimental parameters to optimize the response are given. ENDOR spectra due to ^1H and ^{31}P nuclei are found to be subject to a microwave coherence splitting, which allows a calibration of the microwave field in the ESR cavity. Several well-resolved lines of unknown origin are observed in compensated a -Si:H by light-induced ENDOR. It is shown that transient ENDOR experiments can be used to measure electronic and nuclear spin-lattice relaxation times at low temperatures and an application of this capability to study reversible light-induced changes in a -Si:H is presented. The discussion of the experimental results addresses the question of what kind of information about the structure of a -Si:H can be obtained by ENDOR experiments.

*Present address: Max-Planck Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, D-7000 Stuttgart 80, Federal Republic of Germany.

¹M. H. Brodsky and R. S. Title, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 581 (1969).
²L. Kubler, G. Gewinner, J. J. Koulmann, and A. Jaéglé, *Phys. Status Solidi B* **78**, 149 (1976).
³J. Stuke, *Proceedings of the 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edinburgh, 1977, edited by W. E. Spear, p. 406 (unpublished).
⁴S. G. Bishop, U. Strom, and P. C. Taylor, *Phys. Rev. B* **15**, 2278 (1977).
⁵P. C. Taylor, U. Strom, and S. G. Bishop, *Phys. Rev. B* **18**, 511 (1978).
⁶R. A. Street, D. K. Biegelsen, and J. Stuke, *Philos. Mag.* **B 40**, 11 (1979).
⁷D. K. Biegelsen, *Solar Cells* **2**, 421 (1980).
⁸H. Dersch, J. Stuke, and J. Beichler, *Phys. Status Solidi B* **105**, 775 (1981).

⁹S. Hasegawa, T. Kasajima, and T. Shimizu, *Philos. Mag.* **B 43**, 149 (1981).
¹⁰W. M. Pontuschka, W. E. Carlos, P. C. Taylor, and R. W. Griffith, *Phys. Rev. B* **25**, 4362 (1982).
¹¹M. Stutzmann, J. Stuke, and H. Dersch, *Phys. Status Solidi B* **115**, 141 (1983).
¹²M. Stutzmann and R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1836 (1985).
¹³J. A. Reimer, R. W. Vaughan, and J. C. Knights, *Phys. Rev. B* **24**, 3360 (1981).
¹⁴W. E. Carlos and P. C. Taylor, *Phys. Rev. B* **26**, 3605 (1982).
¹⁵S. G. Greenbaum, W. E. Carlos, and P. C. Taylor, *J. Appl. Phys.* **56**, 1874 (1984).
¹⁶J. B. Boyce and M. Stutzmann, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 562 (1985).
¹⁷J. C. Knights, D. K. Biegelsen, and I. Solomon, *Solid State Commun.* **22**, 133 (1977).
¹⁸R. A. Street and D. K. Biegelsen, *J. Non-Cryst. Solids* **35/36**,

ANEXO VII

CAPÍTULO II

ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRÔMETRO

II.1. Generalidades

Um momento de dipolo magnético, quando submetido a um campo magnético externo H , precessiona em torno da direção desse campo com frequência de Larmor ω_0 , dada por

$$\hbar\omega_0 = g\beta H \quad (4)$$

onde

g = fator espectroscópico

β = magneton de Bohr.

O ângulo entre as direções de precessão e a de H assume valores discretos, dados pelas regras de quantização, em correspondência com os níveis de energia que o dipolo pode ocupar.

O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) consiste em provocar transições entre estes níveis, aplicando a um sistema contendo momentos magnéticos, um campo magnético oscilante H_1 de microondas, circularmente polarizado, que gira com a mesma frequência e mesmo sentido que a precessão dos dipolos. Nessas condições, o campo de microondas aplicado exerce um torque sobre os momentos magnéticos no sentido de mudar o ângulo da precessão para um valor correspondente a um nível de energia aumentado de $\hbar\omega_0$.

Enquanto a frequência de microondas ω for diferente de ω_0 , não haverá possibilidade de absorção de energia pelos dipolos, por não satisfazer a condição de ressonância, expressa pela relação (4).

Por outro lado, se fixarmos a frequência de microondas em ω_0 , existe somente um valor particular de H que satisfaz à condição. Considerando que na prática é muito mais fácil variar H, todos os espectrômetros de EPR operam com frequência fixa. Em consequência, a energia da transição é sempre constante, dependendo da frequência de microondas utilizada, ocorrendo a ressonância quando a degenerescência dos níveis de energia estudados for removida pelo campo magnético H através do efeito Zeeman e a separação entre os mesmos for igual à energia de microondas $\hbar\omega_0$, isto é, $\Delta W = \hbar\omega_0$.

Os espectrômetros de EPR possuem, como componentes essenciais, uma fonte de radiação eletromagnética (microondas), cavidade de ressonância, detetor e um eletroímã com sistema de varredura do campo aplicado H.

As qualidades que distinguem um bom espectrômetro são: o nível de potência da radiação, a estabilidade, o baixo ruído e a sensibilidade. Os espectrômetros são classificados⁽¹¹⁾ quanto ao tipo da cavidade de ressonância, sistema de detecção, sistema usado para amarrar a frequência e a banda de microondas em que operam.

As frequências de microondas mais frequentemente utilizadas estão localizadas nas bandas X (~9 Gc/s), K (~24 Gc/s) e Q (~35 Gc/s).

As cavidades de ressonância são classificadas segundo os modos de vibração e quanto à forma cilíndrica ou retangular.

II.2. Algumas características do espectrômetro utilizado neste trabalho

O espectrômetro por nós utilizado já foi descrito em

detalhes por C. E. Hennies⁽¹²⁾, sendo que vamos apenas complementar com algumas considerações sobre a potência do klystron, sensibilidade do espectrômetro e dispositivo para efetuar medidas até a temperatura de -185° .

Segundo a classificação de Alger, o nosso espectrômetro é do tipo RH1-X, isto é, de reflexão, homodino, com a frequência do klystron amarrada na cavidade ressonante porta-amostras e que opera na banda X, com frequência próxima de 9 Gc/s. Os componentes essenciais que o compõem (vide fig. 6) consistem no klystron da Varian V-153C, fonte de tensão do klystron, isoladores, atenuadores, "T" mágico, cavidade de ressonância retangular que opera no modo H_{102} . A detecção é realizada por modulação em amplitude do campo magnético H e compreende o modulador de 100 Kc/seg E-201A, diodo detetor 19P2 e registrador X-Y da Varian, mod. F-100. O campo externo H é fornecido por um eletroímã de 12" da Varian, com "gap" de 2 polegadas. A varredura de campo magnético é controlada por um "Fieldial" Mark I da Varian.

Na execução das medidas a temperaturas mais baixas foi utilizado o Controle Automático de Temperatura da Varian V-4540, que assegura uma precisão de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ desde a temperatura ambiente até -180°C .

II.2.1. Medida da potência do klystron

O equipamento utilizado para esta finalidade resume-se no medidor de potência de microondas HP-430C, termistor HP X-487B de 100Ω , coeficiente negativo e atenuador HP X382A pertencente ao próprio sistema do espectrômetro. O atenuador foi empregado com a finalidade de proteger o termistor. A or-

dem com que foram ligados os componentes está esquematizada na fig. 7. O resultado da medida deu 60 mW de potência de saída do klystron. Efetuamos adicionalmente uma medida à saída do "T" mágico onde a potência observada foi 20 mW.

II.2.2. Medida da frequência de microondas do klystron

Foi efetuada com o conversor de frequência de microondas HP-2590B que possui um oscilador local cuja frequência cobre a faixa de 240 Mc/s a 390 Mc/s por meio de controle manual. Quando a diferença entre um harmônico de ordem N da frequência do oscilador local e a frequência de microondas do klystron F_{IN} é igual a 30 Mc/s, o sinal de frequência intermediária consegue passar pelo circuito sintonizado e produzir uma indicação visível no painel do conversor.

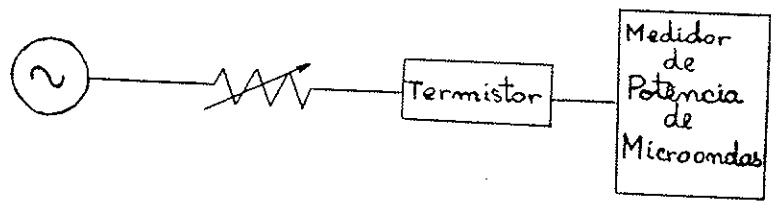
Nessas condições, a frequência do oscilador local satisfaz a uma das relações

$$\begin{aligned} (f >).N &= F_{IN} + 30 \text{ Mc/s} = F > \\ \text{ou} & \\ (f <).N &= F_{IN} - 30 \text{ Mc/s} = F < \end{aligned} \quad (5)$$

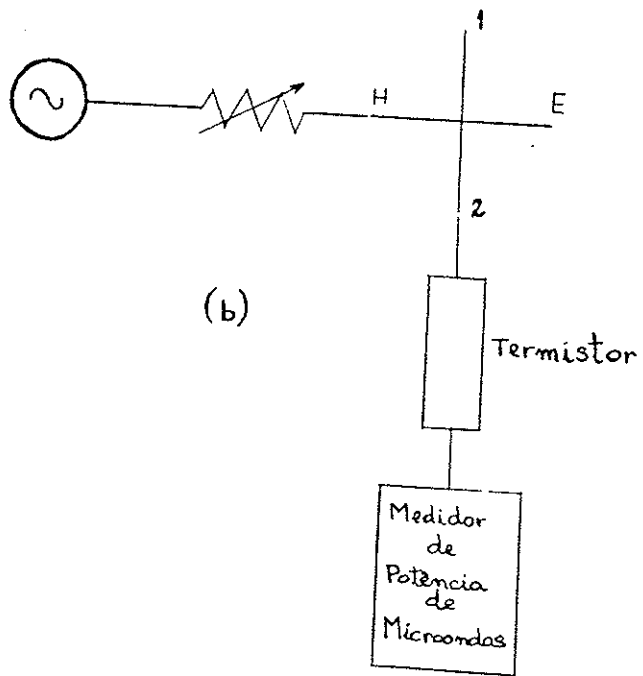
A determinação de $f >$ ou $f <$ é feita diretamente com o conversor de frequência HP-5253B atuando em conjunto com o contador eletrônico digital HP-5245L, com boa precisão.

O valor de N é facilmente obtido a partir das duas expressões acima. Subtraindo membro a membro, vem

$$\begin{aligned} ((f >) - (f <)).N &= \Delta f.N = 60 \text{ Mc/s} \\ \text{ou} & \\ N &= \frac{60 \text{ Mc/s}}{\Delta f} \end{aligned} \quad (6)$$



(a)



(b)

fig.7

No próprio painel do conversor já existe uma tabela que relaciona os Δf com os números da ordem N do harmônico correspondente.

Não é difícil identificar $f >$ e $f <$ para cada N , pois estas frequências aparecem aos pares, um bem distanciado do outro. Todavia, se quisermos comprovar o valor de N por outro método, uma vez já conhecido aproximadamente o valor da frequência a ser medida, basta dividir o valor avaliado de $F >$ por $f >$ (ou $F <$ por $f <$) e considerar o inteiro mais próximo.

Como medida de precaução é prática recomendável determinar tanto $F >$ como também $F <$ para verificar que a diferença entre ambos é de 60 Mc/s, o que dará absoluta certeza de não termos considerado qualquer sinal estranho que eventualmente pudesse interferir.

II.2.3. Medida do Q da cavidade de ressonância

Um dos parâmetros importantes que determinam a sensibilidade dum espectrômetro é o coeficiente de qualidade Q da cavidade de medida.

É prática usual avaliar-se o Q através da expressão

$$Q = \frac{f_0}{f_2 - f_1} \quad (7)$$

onde f_1 e f_2 são respectivamente frequências acima e abaixo da ressonância, tomadas nos pontos de meia amplitude da curva de absorção de potência⁽¹¹⁾. Outros autores preferem adotar os pontos a $1/\sqrt{2}$ da amplitude para definir a largura de banda⁽¹³⁾.

A medida do Q da cavidade de ressonância compreende, pois, a determinação das frequências nos pontos A, B e C da

curva de absorção superposta ao lóbulo de maior potência do klystron (vide fig. 8).

As medidas das frequências envolvidas foram executadas com o uso do ondâmetro de cavidade ressonante PP4300X da Philips, já incluído no nosso espectrômetro, e o conjunto de medida da frequência de microondas já mencionado anteriormente.

A cavidade de ressonância do ondâmetro superpõe ao lóbulo da fig. 8 uma curva de absorção muito estreita, pois o seu Q é muitas vezes maior do que o da cavidade em teste. O efeito produzido é o de imprimir sobre o lóbulo um traço de referência cuja posição é ajustada à medida que se muda a frequência de ressonância do ondâmetro.

Durante a execução das medidas, o traço de referência foi respectivamente acertado nas posições A, B e C (vide fig. 9). Em cada desses pontos procedeu-se a fixação da frequência de oscilação do klystron no fundo da curva de absorção do ondâmetro, o que permitiu a medida da frequência em qualquer ponto desejado do lóbulo.

Após a medida das frequências nos pontos A, B e C foram obtidos os resultados

$$\begin{aligned} \bullet f_A &= 9\,082,488 \text{ Mc/s} \\ f_B &= 9\,084,936 \text{ Mc/s} \\ f_C &= 9\,087,288 \text{ Mc/s} \end{aligned}$$

e o coeficiente de qualidade da cavidade de ressonância é

$$Q = \frac{f_o}{f_2 - f_1} = \frac{f_o}{f_C - f_A} = \frac{9\,084,936}{9\,087,288 - 9\,082,488} \approx 2 \cdot 10^3 .$$

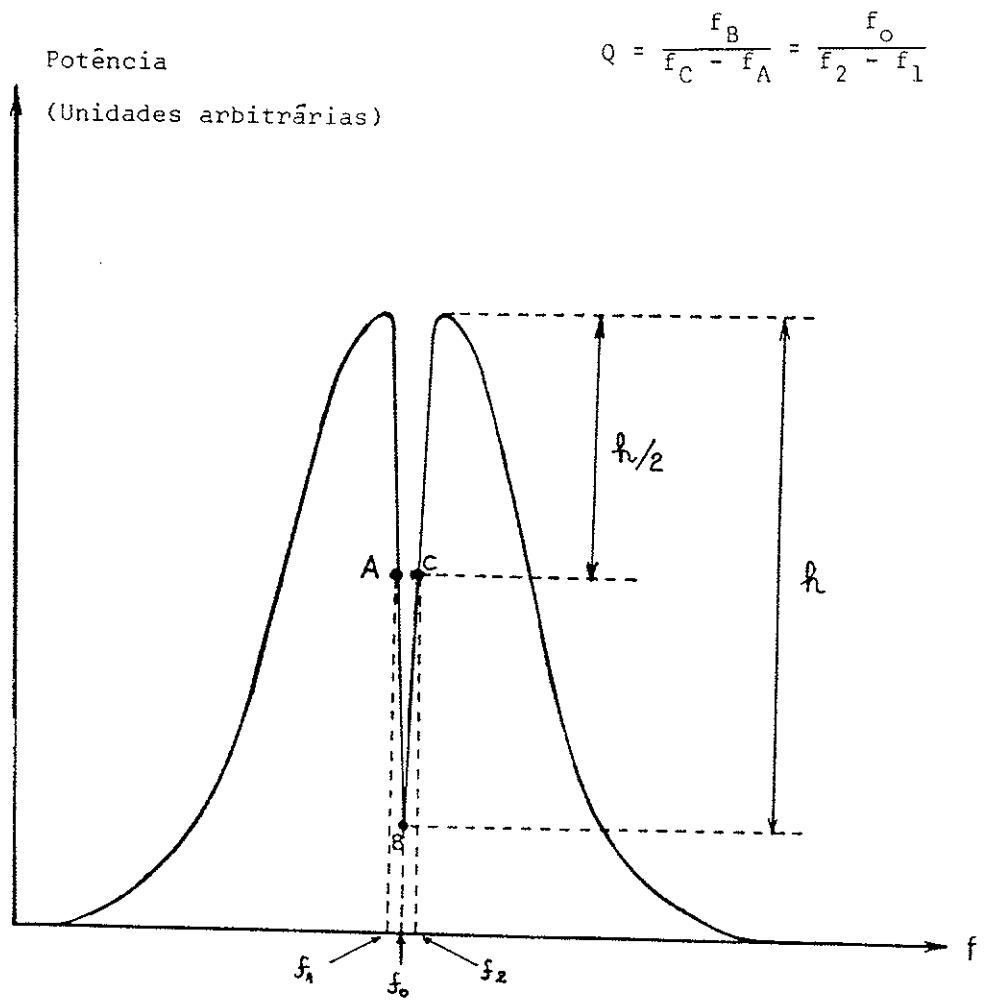


fig.8

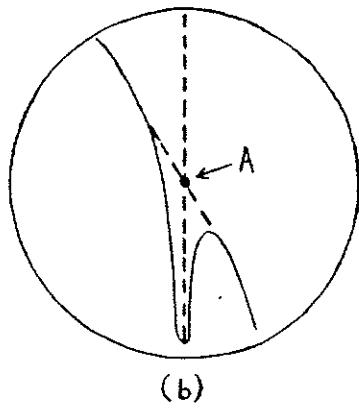
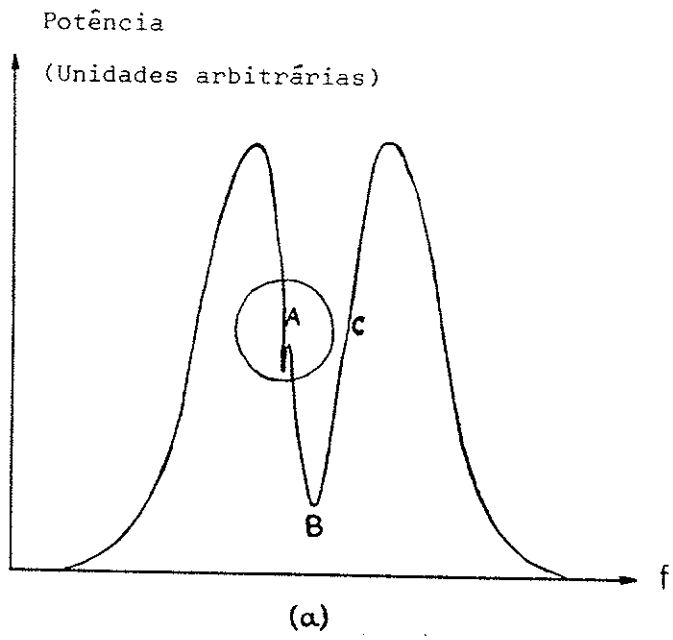


fig.9

II.2.4. Considerações sobre a sensibilidade do espectrômetro

De acordo com a convenção usual, a sensibilidade de um espectrômetro de EPR é caracterizada pelo número mínimo de spins detectáveis N_m e que corresponde à situação em que a razão sinal-ruído é igual a um, isto é, $S/N = 1$. O valor absoluto de N_m é dado por⁽¹⁴⁾

$$N_m = (N_k + \frac{t + F_{amp}^{-1}}{G})^{1/2} \frac{V_c}{\pi f Q} \left(\frac{kT \Delta \nu}{2P} \right)^{1/2} \frac{\Delta H}{H}$$

à entrada do detetor
 figura de ruído do cristal ("noise figure")
 largura da linha de ressonância (8)
 posição da linha de ressonância
 N_k t.q. a saída do ruído P_k mas duas bandas laterais $\frac{1}{2}$ e $P_k = 2 N_k (kT \Delta \nu)$

Entre os diversos métodos possíveis de medir a sensibilidade de espectrômetros de ressonância paramagnética vêm tendo maior aceitação os de realização mais direta e fácil. É comum o uso de uma substância padrão que possui uma linha de ressonância intensa e estreita para medidas de sensibilidade como também para avaliar a concentração de spins de uma amostra de substância desconhecida. Um dos padrões mais frequentemente utilizados é o α, α -difenil-picril-hidrazil (DPPH), sobre o qual recaiu a nossa escolha. As amostras, preparadas com número conhecido de spins efetivos, foram estudadas nas condições ordinárias de operação e à temperatura ambiente.

Cada molécula de DPPH possui uma valência livre no átomo de nitrogênio associado ao radical picril. Assumindo que cada molécula de DPPH possui um spin de elétron desacoplado, podemos avaliar o número de spins contidos em quantidades conhecidas da substância. Por exemplo, um mol de DPPH, pesando 394g, deve conter aproximadamente $6,023 \cdot 10^{23}$ spins.

Utilizando cálculo estequiométrico direto, foi preparada uma coleção de amostras contendo respectivamente 10^{17} , 10^{16} , ..., 10^{12} spins. A técnica adotada passamos a descrever.

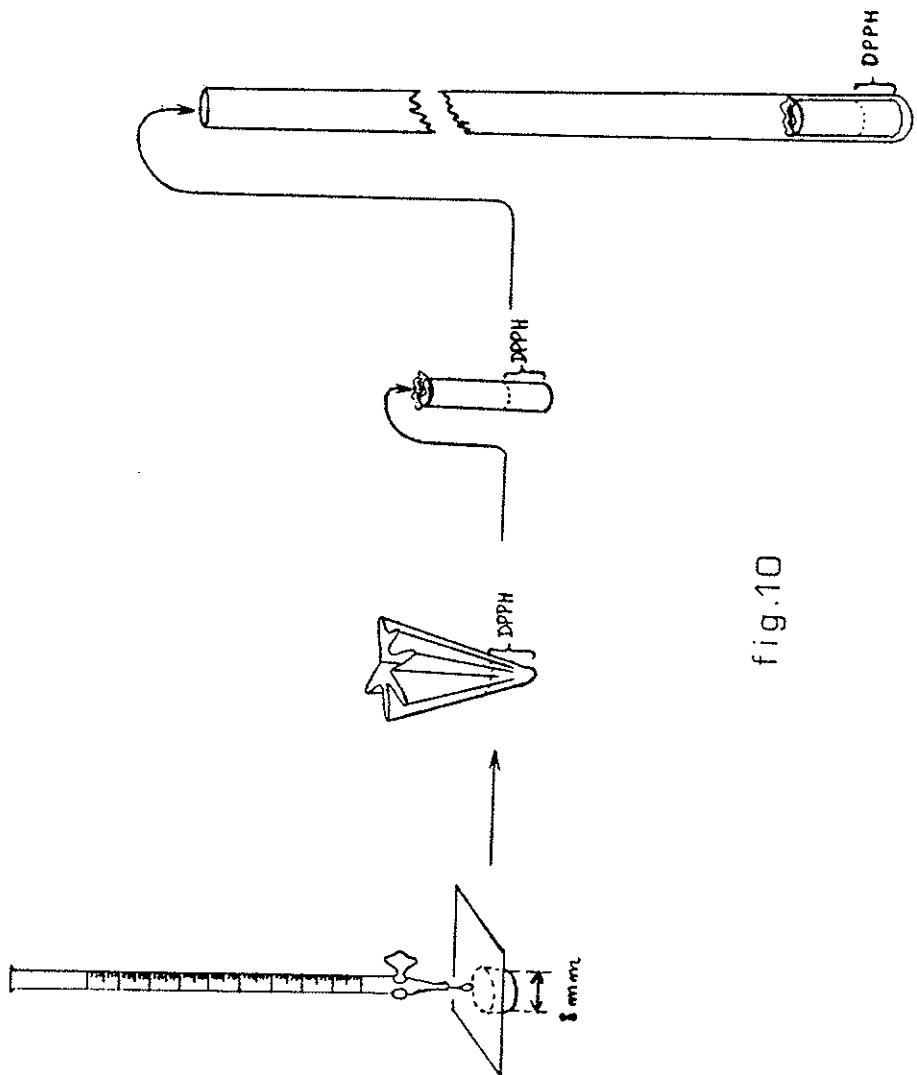
No interior de um balão volumétrico de 10 ml pesou-se 6,540 mg de DPPH, sendo a menor divisão da balança igual a 0,01 mg e o erro atribuído à pesagem, igual a 0,005 mg ou $7,6 \cdot 10^{15}$ spins. Esta quantidade foi dissolvida em benzeno P.A. e avolumada para 10 ml, sendo obtida uma solução de $(1 \pm 0,0008) \cdot 10^{18}$ spins/ml, da qual recolheu-se um volume de 0,1 ml, contendo 1/10 dos 10^{18} spins. Levando em conta o erro cometido nesta operação, o número de spins contidos na primeira amostra foi $(1 \pm 0,05) \cdot 10^{17}$.

A fração de solução contendo $(1 \pm 0,05) \cdot 10^{17}$ spins foi aplicada gota a gota sobre uma folha de polietileno, de 0,038 mm de espessura, na qual se imprimiu previamente uma depressão suficiente para abrigar 0,1 ml em uma área de 8 mm de diâmetro. Após a evaporação do solvente, restou uma nova porção cristalizada de DPPH como resíduo, contendo 1/10 dos 10^{17} spins. As amostras seguintes foram obtidas de modo análogo por diluições sucessivas.

A folha de polietileno contendo a amostra foi dobrada convenientemente e introduzida em um tubo de lucite de 2,9 mm de diâmetro e 14 mm de comprimento (vide fig.10). A cápsula assim preparada foi introduzida no tubo porta-amostras em quartzo.

Na tabela I estão relacionadas as concentrações das soluções preparadas e das amostras correspondentes, em termos do número de spins, vindo expressos os erros avaliados para cada caso.

Quanto à estabilidade do composto, Feher⁽¹⁵⁾ verificou que as amostras contendo número de spins $\leq 10^{15}$ deterioravam-se com o tempo. Após 4 semanas, uma amostra contendo 10^{15} spins decaiu para $4 \cdot 10^{14}$ spins e outra com 10^{14} decaiu para 10^{13} .



Buckmaster e Dering⁽¹⁶⁾ recomendaram o uso das amostras num prazo máximo de 10 dias. Assim, para cumprir o objetivo deste trabalho, foi suficiente efetuar as medidas no espectrômetro imediatamente após o preparo das amostras.

T A B E L A I

Solução (spins/ml)	Amostra (spins)
$(1 \pm 0,0008) \cdot 10^{18}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{17}$
$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{17}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{16}$
$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{15}$
$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{15}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{14}$
$(1 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$
$(1 \pm 0,25) \cdot 10^{13}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$

As amostras de DPPH foram sucessivamente submetidas ao espectrômetro em ordem decrescente de concentração de spins, observando-se os resultados:

Nº de spins	Intensidade da linha (unid. arb.)	Intensidade de campo magnético (Kgauss)	Frequência
$>10^{17}$	saturação	3,27	9,085 Gc/s
10^{17}	saturação	3,24	"
10^{16}	13,5	3,23	"
10^{15}	1,6	3,23	"
10^{14}	sem sinal	----	"

A amostra de 10^{14} spins não apresentou sinal distin -

guível do ruído de fundo, mesmo com menor atenuação da potência de microondas e com exagero da amplificação do sinal no registrador X-Y.

Em conclusão, o número mínimo de spins detectáveis pelo espectrômetro é um número situado entre 10^{14} e 10^{15} spins.

C A P Í T U L O III

PREPARO DAS AMOSTRAS E EXECUÇÃO DAS MEDIDAS

III.1. Crescimento dos cristais de α -NiSO₄.6H₂O

A temperatura de transição entre o sulfato hexa e o heptahidratado está situada, segundo vários autores mencionados no "Nouveau Traité de Chimie Minérale"⁽¹⁷⁾, entre 29,3 e 31,8°C.

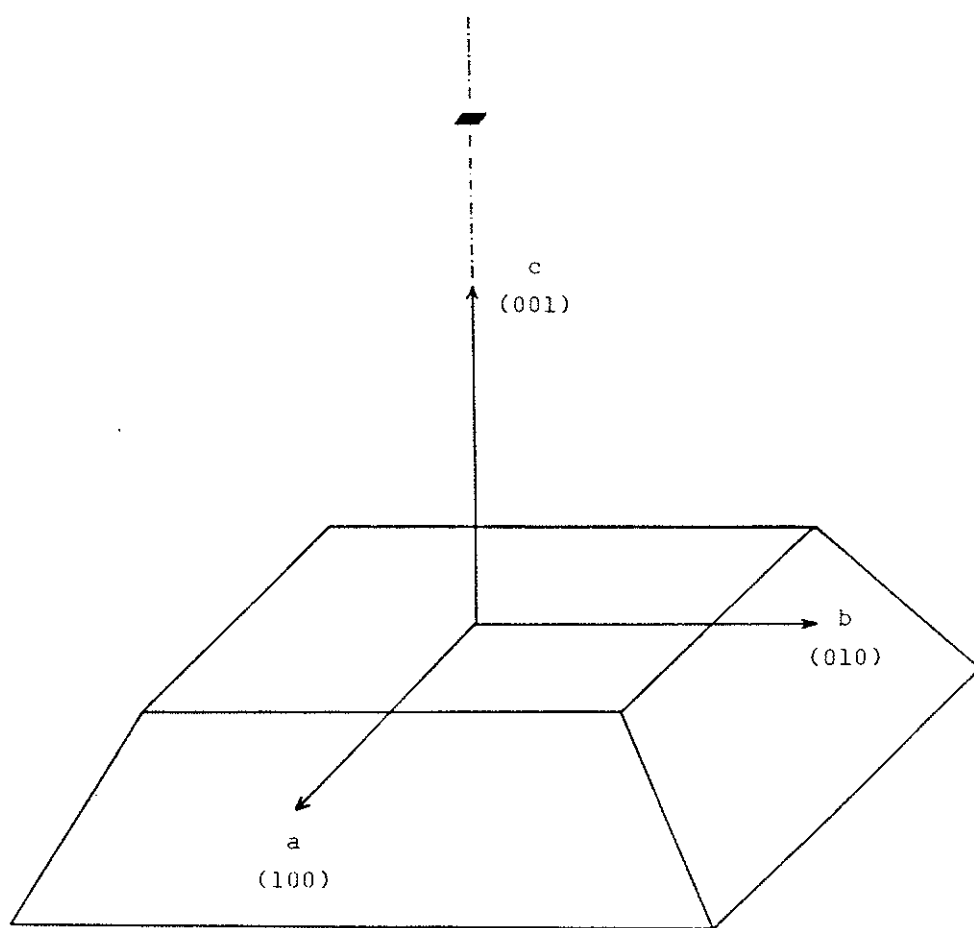
Existem duas formas enantiomorfas do NiSO₄.6H₂O, a α e a β . Na mesma obra citada indica-se que os cristais do tipo α podem ser obtidos a partir de uma solução ácida à temperatura ambiente ou de uma solução neutra de 31 a 53°C.

Os nossos cristais foram obtidos por evaporação de uma solução neutra saturada a 35°C.

III.2. Orientação das amostras

Em relação aos planos de clivagem, podemos facilmente identificar visualmente a direção do eixo cristalográfico na direção c ou (001) por ser perpendicular à face cuja forma é a de um quadrado. As direções dos eixos cristalográficos a e b são paralelas às arestas desse quadrado (vide fig.11).

As direções das coordenadas x, y e z do campo cristalino do α -NiSO₄.6H₂O fornecidas pela literatura resultam dos trabalhos sobre medidas de anisotropia magnética, susceptibilidade magnética e calor específico. Estes resultados apresentam divergências, como vemos na tabela II, onde estão representados os cossenos diretores de x₁, y₁ e z₁ do primeiro íon Ni⁺⁺ da célula unitária, no sistema de coordenadas a, b e c.



Coordenadas cristalográficas do $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ relacionadas com o plano de clivagem de simetria tetragonal.

fig.11

Cada eixo submetido ao estudo de EPR foi alinhado paralelamente com o eixo do tubo porta-amostras, com aplicação do campo H no plano perpendicular. Os detalhes do procedimento aparecem esquematizados na fig.12 como exemplo da orientação do eixo z.

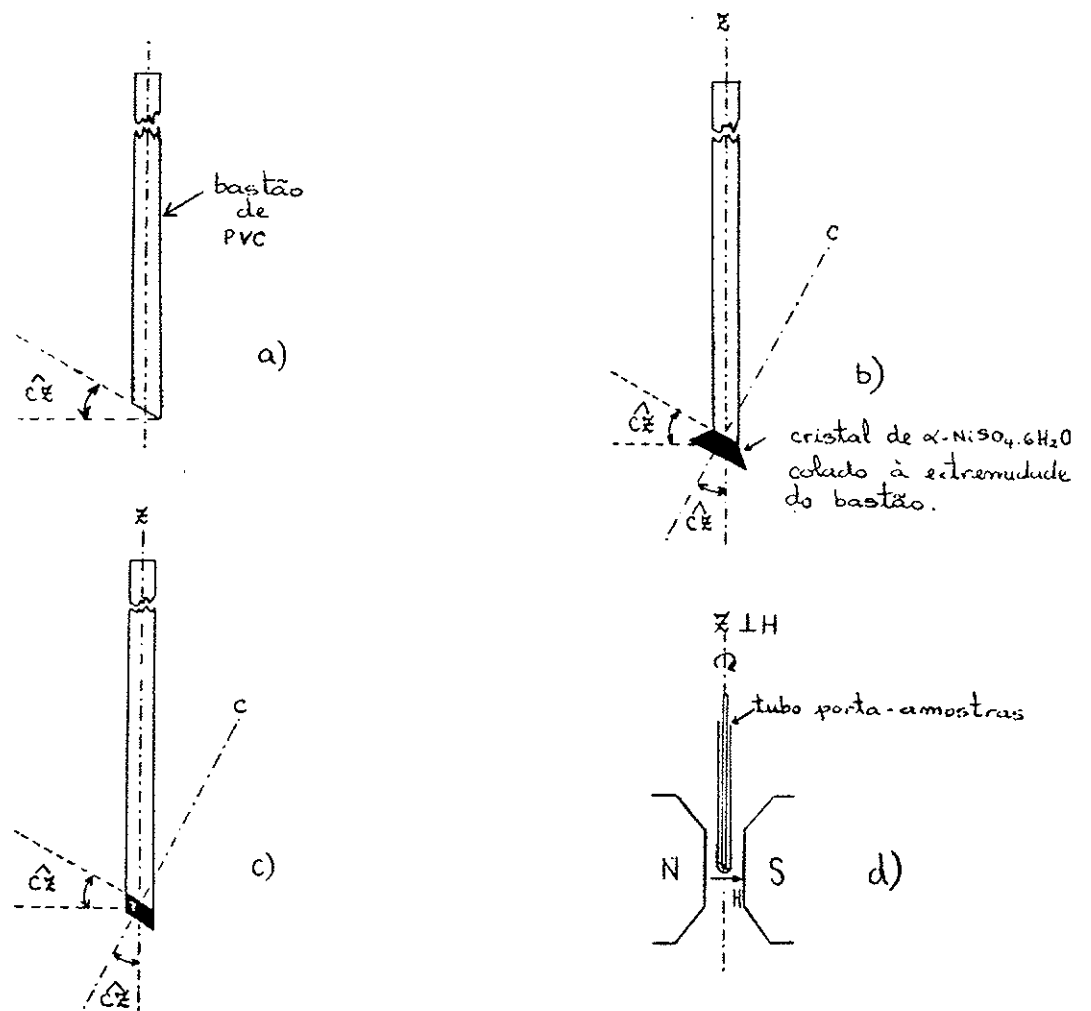
A escolha do material que serviu de suporte do cristal recaiu sobre o PVC pelo motivo do mesmo ser acessível comercialmente já nas dimensões convenientes eliminando problemas de ordem mecânica. Por outro lado, testes preliminares revelaram a presença de uma linha fraca na região dos 3 Kgauss que todavia não chega a interferir nos resultados, uma vez que as medidas efetuadas no sal em estudo apresentaram linhas acima de 9 Kgauss.

Estimamos o erro do procedimento da orientação das amostras em ± 2 graus.

III.3. Testes preliminares com o α -NiSO₄.6H₂O

Foram realizadas medidas à temperatura ambiente e a -180°C durante as quais efetuou-se a rotação do cristal, obtendo-se o traçado do espectro no registrador X-Y para cada posição do cristal.

Considerando que o cobalto apresenta propriedades químicas similares às do níquel, achamos conveniente testar a possibilidade de que as linhas de ressonância obtidas serem oriundas de eventual impureza de cobalto. Ao invés de procurarmos uma amostra com baixíssimo teor de cobalto, preparamos cristais de α -NiSO₄.6H₂O dopados com cobalto respectivamente nas proporções 1/1000 e 1/100, dos quais obtivemos espectros de EPR girando o cristal em torno do eixo z do campo cristali-



a) Corte de um bastão cilíndrico de PVC cujo diâmetro se ajusta perfeitamente com o diâmetro interno do tubo porta-amostras.

b) Fixação do cristal à extremidade do bastão de PVC. O plano (110) coincide com o plano da figura.

c) Remoção do excesso de material do cristal a fim de possibilitar sua introdução no tubo porta-amostras.

d) Posição do conjunto em relação aos polos do eletroímã.

fig.12

no, assumindo $\hat{c}z = 43^\circ$ e z paralelo ao plano (110).

Como podemos ver na fig.13 , os resultados obtidos com as amostras dopadas em nada diferem dos obtidos com os do sal P.A. , o que vem a confirmar a autenticidade das linhas do $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

T A B E L A II

Autor	$\theta_1 = \hat{c}z_1$	Coordenadas do campo cristalino
T. Watanabe ⁽⁴⁾	33°	$x_1 \equiv (0,65; 0,65; -0,39)$
		$y_1 \equiv (-0,65; 0,65; -0,39)$
		$z_1 \equiv (0,39; 0,39; 0,84)$
E. W. Hornung ⁽³⁾	39°	$x_1 \equiv (\sqrt{2}/2; -\sqrt{2}/2; 0)$
		$y_1 \equiv (0,549; 0,549; -0,629)$
		$z_1 \equiv (0,445; 0,445; 0,777)$
J. W. Stout e W. B. Hadley ⁽²⁾	40,2°	$x_1 \equiv (\sqrt{2}/2; -\sqrt{2}/2; 0)$
		$y_1 \equiv (0,540; 0,540; -0,645)$
		$z_1 \equiv (0,456; 0,456; 0,764)$
Caso 1 (*)	40,2°	$x_1 \equiv (0,562; 0,562; -0,605)$
		$y_1 \equiv (-\sqrt{2}/2; \sqrt{2}/2; 0)$
		$z_1 \equiv (0,428; 0,428; 0,795)$
Caso 2	37,3°	$x_1 \equiv (\sqrt{2}/2; -\sqrt{2}/2; 0)$
		$y_1 \equiv (0,531; 0,531; -0,660)$
		$z_1 \equiv (0,467; 0,467; 0,751)$
Caso 3	41,3°	$x_1 \equiv (0,555; 0,555; -0,619)$
		$y_1 \equiv (-\sqrt{2}/2; \sqrt{2}/2; 0)$
		$z_1 \equiv (0,438; 0,438; 0,785)$
Caso 4	38,3°	$x_1 \equiv (0,555; 0,555; -0,619)$
		$y_1 \equiv (-\sqrt{2}/2; \sqrt{2}/2; 0)$
		$z_1 \equiv (0,438; 0,438; 0,785)$

(*) Caso 1 :(sem correção ferromagnética); x (110)

Caso 2 :(" " "); y (110)

Caso 3 :(com " " "); x (110)

Caso 4 :(" " "); y (110)

ANEXO VIII

1. Introdução

A principal finalidade da visita do Prof. Mao Sen, do Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, ao IFUSP foi o repasse de conhecimentos tecnológicos visando a preparação de vidros especiais, destacando-se entre eles os vidros de laser.

Durante o seu período de permanência no IFUSP, procuramos agregar aos nossos estudos os conhecimentos específicos sobre as técnicas e métodos de produção de diversos tipos de vidros, cuja composição química é crítica para cumprir finalidades específicas em aplicações práticas. A caracterização detalhada das diversas propriedades físicas continuará a ser feita pelo nosso grupo à medida que formos instalando os diversos dispositivos necessários em nosso laboratório. A presença do Prof. Mao Sen abriu um campo de investigação bastante amplo, introduzindo a temática de vidros especiais, aumentando a objetividade dos nossos estudos de modo que os resultados possam ser mais prontamente assimilados pela nossa tecnologia.

A preparação dos vidros foi efetuada com a colaboração do Prof. Dr. Colin Graham Rouse, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, sendo utilizadas as facilidades do seu laboratório para a preparação de alguns vidros utilizados neste estudo. Outras amostras foram preparadas previamente pelo Prof. Mao Sen no SIOFM, uma vez que era necessária a utilização de técnicas ainda não disponíveis nos nossos laboratórios, cuja descrição detalhada será dada no texto a seguir.

As informações sobre os métodos de preparação de vidros e desenvolvimento de tópicos especiais sobre vidros de laser, preparo, caracterização e aplicações, foram oferecidas através de seminários e de um curso de pós-graduação em nosso Instituto e através de contatos pessoais.

2. Mini-curso de pós-graduação "Técnicas de Preparação de Vidros Especiais"

Através de aulas teóricas e práticas, ofereceu-se aos alunos:

- Introdução às técnicas e métodos de preparação e caracterização de vidros, em geral.
- Propriedades estruturais, físicas e químicas de vidros.
- Preparação e aplicações de vidros especiais.
- Propriedades ópticas dos vidros de laser.

Nas aulas práticas, cada aluno preparou a mistura da matéria prima e procedeu à fusão de um vidro particular. Posteriormente, efetuou o corte e polimento da sua amostra para então caracterizá-la através de medidas com uma técnica específica de sua escolha (absorção óptica, transmitância no infravermelho e termoluminescência).

2.1. Conteúdo

Título: "TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE VIDROS ESPECIAIS"
INTRODUÇÃO

- I. PROPRIEDADES GERAIS DOS VIDROS
 - II. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS ORDINÁRIOS
 - III. VIDROS ESPECIAIS
 - IV. PROPRIEDADES DOS VIDROS DE LASER
- I. Estrutura dos vidros; temperatura de transição vítrea; viscosidade; ponto de amolecimento; ponto de recozimento; cálculo da densidade; propriedades elásticas; efeitos da tensão mecânica; bi-refringência; durabilidade química; propriedades foto-crômicas.
 - II. Recozimento de vidros ópticos; manufatura de vidros; corte e polimento; homogeneização.
 - III. Preparação de vidros especiais; vidros silicatos e borossilicatos; vidros fosfatos dopados com neodímio; vidros oxinitretos: síntese, propriedades e aplicações; concentradores solares luminescentes (LSC); vidros calcogenos; vidros fluoretos com metais pesados; vidros halogenos.
 - IV. Descrição dos níveis de energia, espectros de emissão e de absorção; parâmetros específicos requeridos para os vidros de laser; eficiência quântica, absorção óptica; comparação entre os diversos tipos de vidros de laser.

2.2. Bibliografia

- (1) M. Eyal et al., "Laser Properties of Holmium and Erbium in Thorium, Zinc, and Yttrium based Fluoride Glass", Chem. Phys. Lett. 139(5)395-400(1987).
- (2) R.E. Loehman, "Oxynitride Glasses", Treatise on Materials Science and Technology. Glass IV. Vol. 26. Ed. by M. Tomozawa and R.H. Doremus. Academic Press, Inc., (1985), pp. 119-149.
- (3) B.C. Bunker et al., "Structure of Phosphorus Oxinitride Glasses", J. Am. Ceram. Soc. 70(9)675-681(1987).
- (4) M.G. Dextrage, "Heavy-metal Fluoride Glasses", Treatise on Materials Science and Technology. Glass IV. Vol. 26, Ed. by M. Tomozawa and R.H. Doremus, Academic Press, Inc. (1985), pp. 151-243.
- (5) N. Neuroth and R. Haspel, "Glasses for Luminescent Solar Concentrators", Sol. Energy Mater. 16(1-3)235-242(1987).
- (6) Mao Sen, Mao Hanfen, and Li Wenqing, "Study of Multiband Laser Safety Eye-protection Glasses", Chin. J. Lasers 15(7)519-522 (1988).
- (7) E. Snitzer, "Glass Lasers", Appl. Opt. 5(10)1487-1499(1966).
- (8) C.G. Young, "Glass Lasers", Proc. IEEE 57(7)1267-1289(1969).
- (9) J.M. Aitken and E.A. Irene, "Silicon Dioxide Films in Semiconductor Devices", Treatise on Materials Science and Technology. Glass IV. Vol. 26. Ed by Tomozawa and R.H. Doremus, Academic Press, Inc. (1985), pp. 1-56.
- (10) F.M. Durville, E.G. Behrens, and R.C. Powell, "Relationship between Laser-induced Gratings and Vibrational Properties of Eu doped Glasses", Phys. Rev. B35(8)4109-4112(1987).
- (11) Apostila "Preparation Techniques of Special Glasses", Mao Sen, especialmente escrita para o presente curso (V. Anexo II).

ANEXO I: ALGUNS DADOS INFORMATIVOS SOBRE O SHANGHAI INSTITUTE OF OPTICS AND FINE MECHANICS (SIOFM)

O Prof. Mao Sen exerce o cargo de chefe do Grupo de Vidros de Laser no Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics (SIOFM), onde trabalham cerca de 1600 pessoas, possuindo 14 Departamentos, 20 Professores Pesquisadores e 100 Professores Associados (Senior Engineer). O Prof. Mao Sen é detentor de uma patente e dois prêmios nacionais por haver se distinguido na investigação de vidros silicatos e vidros fosfatos para uso em produção de lasers de alta potência, destinados à aplicação em dispositivos de experimentos de fusão nuclear em plasma de deutério-trítio.

A maior parte das investigações em vidros de laser na China é realizada no SIOFM com importantes resultados que vêm sendo obtidos desde a década de 60. As investigações incluíram o desenvolvimento de composições químicas, tecnologia de manufatura, sistemas de medidas e de inspeção e pesquisa fundamental.

Especial atenção foi dedicada ao desenvolvimento de processos de fusão no preparo de vidros de laser de neodímio e a elaboração de um sistema de fusão com atmosfera protetora. Vários métodos de medidas de um número de propriedades físicas foram investigados e os correspondentes aparelhos instalados. Enfatizou-se a inspeção de qualidade óptica de produtos de vidro de grandes dimensões, com o desenvolvimento de um interferômetro holográfico de laser para controlar a homogeneidade óptica.

O laboratório SIOFM desenvolveu o laser de alta potência (2KJ/1ns) SHENGUAN, com o comprimento de onda $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$, possuindo 2 feixes, utilizado para comprimir (ablação de 30 Mbar) e aquecer (KT-10KeV) o combustível de deutério-trítio para a obtenção da energia de fusão confinada inercialmente (IFE). Essa tecnologia foi dominada por poucos países, com a inclusão da China: Estados Unidos, Japão, França, Inglaterra e ex-União Soviética.

etapas do presente trabalho. Esperamos, em breve, poder desenvolver diversas das sugestões deixadas pelo nosso visitante que são bem factíveis.

No Anexo III constam os trabalhos que ora estão sendo preparados para publicação:

- Mao Sen, W.M. Pontuschka, S.R. Rabbani and C.G. Rouse, "Technique of OH-group and water removal from Nd³⁺ phosphate glasses".
- Mao Sen, W.M. Pontuschka, S.R. Rabbani and C.G. Rouse, "Preparation technique of laser glasses".
- Mao Sen, W.M. Pontuschka, S.R. Rabbani and C.G. Rouse, "Physical properties of Tb³⁺ magneto-optical glasses".
- Mao Sen, W.M. Pontuschka, S.R. Rabbani and C.G. Rouse, "UV - transmitting glasses".

Bibliografia

- (1) M. Eyal et al., "Laser properties of holmium and erbium in thorium, zinc, and yttrium based fluoride glass", Chem. Phys. Lett. 139 (5), 395-400 (1987).
- (2) R. E. Loehman, "Oxynitride glasses", Treatise on Materials Science and Technology. Glass IV. Vol. 26, Ed. by M. Tomozawa and R.H. Doremus. Academic Press, Inc. (1985), pp. 119-149.
- (3) B.C. Bunker et al., "Structure of phosphorus oxynitride glasses", J. Am. Ceram. Soc. 70 (9), 675-681(1987).
- (4) M.G. Dexeade, "Heavy-metal fluoride glasses", Treatise on Materials Science and Technology. Glass IV. Vol. 26, Ed. by M. Tomozawa and R.H. Doremus, Academic Press, Inc. (1985) pp. 151-243.
- (5) N. Neuroth and R. Haspel, "Glasses for luminescent solar concentrators", Sol. Energy Mater. 16 (1-3), 235-242(1987).
- (6) J. M. Aitken and E. A. Irene, "Silicon dioxide films in semiconductor devices", Treatise on Materials Science and Technology. Glass IV. Vol. 26, Ed. by M. Tomozawa and R.H. Doremus, Academic Press, Inc.(1985) pp. 1-56.
- (7) Mao Sen, Mao Hanten, and Li Wenqing, "Study of multiband laser safety eye protection glasses". Chin. J. Lasers 15 (7), 519-522(1988).
- (8) E. Snitzer, "Glass Lasers", Appl. Opt. 5 (10), 1487-1499(1966).
- (9) C.G. Young, "Glass Lasers", Proc. IEEE 57 (7), 1267-1289(1969).
- (10) F.M. Durville, E.G. Behrens, and R.C. Powell, "Relationship between laser-induced gratings and vibrational properties of Eu doped glasses", Phys. Rev. B35 (8), 4109-4112(1987).
- (11) F.M. Durville, E.G. Behrens, and R.C. Powell, "Laser-induced refractive index gratings in Eu doped glasses", Phys. Rev. B34, (6), 4213-4220(1986).

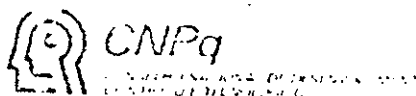
- (12) I.G. Kuchma, Yu.K. Fedorov, and V.A. Fronzel, "Sensitization of ytterbium-erbium glasses by chromium ions in the amplification mode", *Optics Spectrosc*, 61 (1), 63-67(1986).
- (13) S.V.J. Lakshman and Y.C. Ratnakaram, "Optical studies of erbium (III) in certain sulphate glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 94 (2), 222-228(1987).

Publicações e preprints do Grupo Centros de Cor do IFUSP na área de vidros e materiais amorfos:

- W.M. Pontuschka and A. Piccini, "Atomic center interactions in $BaO;Al_2O_3;B_2O_3$ Glasses containing silver", *Rev.Bras. de Física* 9 (1), 93-107(1979).
- P.C. Taylor, U. Strom, W.M. Pontuschka, and D.J. Treacy, "Nuclear quadrupole resonance probes of structural and photostructural properties of glassy As_2Se_3 , As_2S_3 and As_2O_3 ", *J. Phys. Soc. Japan* 49, Suppl.A, 1155-1158(1980).
- W.M. Pontuschka and P.C. Taylor, "ESR of X-irradiated As_2O_3 glass", *Solid State Commun.* 38, 573-577(1981).
- W.M. Pontuschka, W.W. Carlos, P.C. Taylor, and R.W. Griffith, "Radiation induced paramagnetism in a-Si:H", *Phys. Rev.* B25, 4362-4376(1982).
- W.M. Pontuschka, S. Isotani, A. Piccini, and N.V. Vugman, "EPR and kinetic studies of hydrogen centers in aluminoborate glasses", *J. Am. Ceramic Society* 65 (10), 519-523(1982).
- W.M. Pontuschka, S. Isotani, and A. Piccini, "Optical and thermal bleaching of x-irradiated barium aluminoborate glasses", *J. Am. Ceramic Society* 70 (1), 59-64(1987).
- W.M. Pontuschka, "Ressonância paramagnética eletrônica de centros de hidrogênio em vidros aluminoboratos de bário", Tese de doutoramento - IFUSP(1979).
- M. Droichi-Puech, "Propriedades ópticas e eletrônicas do semicondutor amorfo sulfeto de antimônio", Tese de doutoramento - IFUSP(1988).

- J.C. Chaves, "Cinética de centros E' em vidros boratos", Dissertação de mestrado - IFUSP(1987).
- J.T. dos Santos, "Cinética de centros Ag⁰ em vidros aluminoboratos de bário", Dissertação de mestrado - IFUSP(1988).
- N.G. Leite, "Termoluminescência de centros E' em vidros aluminoboratos de bário", Dissertação de mestrado - IFUSP(1988).
- W.W. Furtado, S. Isotani, R. Antonini, A.R. Blak, and W.M. Pontuschka, "Numerical integration method applied to the study of atomic hydrogen in a-Si:(H,O,N) and natural beryl. decay kinetics", Publicações IFUSP/P-704, março de 1988.
- S. Isotani, W.W. Furtado, R. Antonini, A.R. Blak, W.M. Pontuschka, T.T. M. de Castro, and S.R. Rabbani, "Decay kinetics study of atomic hydrogen in a-Si:(H,O,N) and natural beryl", Publicações IFUSP/P-779, abril de 1989.
- W.M. Pontuschka, S. Isotani, W.W. Furtado, A. Piccini, and S.R. Rabbani, "A model for the stabilization of atomic hydrogen centers in borate glasses", Publicações IFUSP/P 780, abril de 1989.
- W.W. Furtado, T.T.M. de Castro, S. Isotani, R. Antonini, A.R. Blak, W.M. Pontuschka, and S.R. Rabbani, "Numerical integration method applied to the study of atomic hydrogen in aluminoborate glass", Publicações IFUSP/P-781, abril de 1989.
- A.E. Wolfenson, A.H. Brunetti, D.J. Pusiol, and W.M. Pontuschka, "NQR of ³⁵Cl nuclei in glassy solution of chlorobenzene in pyridine", Publicações IFUSP/P-785, junho de 1989.

São Paulo, 8 de abril de 1992.
Walter Luiz Pontuschka



ANEXO IX

Proc. 91.0900/87

3-FA

COOPERAÇÃO INTERNACIONAL - FORMULÁRIO ATUALIZADO

Título		Estudo de Materiais Amorfos por Ressonância de Quadrupolo Nuclear	
Área do Conhecimento		Física	Subárea de Conhecimento Física de Matéria Condensada
Modalidade		Física dos Materiais Amorfos	País/Convênio Argentina
Duração Prevista		Início 19/09/88	Término 31/08/91
Resumo do Projeto/Atividade			
<p>Realizar um estudo conjunto de propriedades estruturais e dinâmicas em vidros (isolantes e semicondutores) utilizando a técnica de Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN).</p> <p>Completar e otimizar a infraestrutura experimental atualmente disponível, contando com a experiência do Grupo da FaMAF de Córdoba na técnica de RQN.</p> <p>Capacitar os pesquisadores da FaMAF no tema de materiais amorfos, contando com a experiência anterior do Grupo de Centros de Cor do IFUSP.</p> <p>Efetuar medidas experimentais, realizar cursos específicos e interpretar os resultados através de visitas recíprocas e atividades desenvolvidas em ambos os países.</p>			

Instituição Executora Nacional			
Nome Instituto de Física da USP			
Endereço Completo Rua do Matão, Travessa R, 187 - Cidade Universitária - Caixa Postal 20516			
Cidade	São Paulo	Estado	SP
CEP	01498	Telefones	(011) 815-1199 / 80923 IFSPBR
Unidade Responsável: Grupo de Centros de Cor			
Coordenador		Walter Maignon Pontuschka	
Cargo		Prof. Assistente Doutor	
Carteira de Identidade		2. 583.643	
CPF		097 098 198 87	

Instituição Executora Estrangeira			
Nome Facultad de Matemática, Astronomía y Física - UNC			
Endereço Completo Laprida 854			
Cidade	Córdoba	Estado	Cba
CEP	5000	Telefones	00-54-51-40669 / 51822 BUCOR AR
Unidade Responsável: Grupo de Ressonância Magnética Nuclear			
Coordenador		Aldo Hector Brunetti	
Cargo		Professor Titular	
Nº do Passaporte		6 846 200	
País		Argentina	

Custo Estimado (Somente para Projeto Conjunto) (apenas para o Ano II):

	Em CR\$ BTN Outubro	Em US\$
Cooperação Solicitada	5 012	4 000
Contrapartida da Instituição Executora	5900	3500
Contrapartida da Instituição Estrangeira	5 012 5900	4 000 3500
Custo Total Estimado	10 024 11800	8 000 7000
Taxa de Câmbio: US\$ 1,00 = NCz\$ 5,050 (Oficial em 27/10/1989)		

BTN de outubro de 1989 : NCz\$ 3,6647

BTN de janeiro de 1991 : CR\$ 105,5337

Nome da Instituição _____

Nome _____

Natureza da Participação _____

Nome _____

Natureza da Participação _____

Nome _____

Natureza da Participação _____

Nome _____

Natureza da Participação _____

Nome _____

Natureza da Participação _____

Nome _____

Natureza da Participação _____

Nome _____

Natureza da Participação _____

Nome _____

Natureza da Participação _____

Nome da Instituição _____

Nome _____

Cargo _____

Instituição _____

A presente instituição concorda com a modalidade de cooperação proposta e assume as responsabilidades decorrentes do mesmo.

10/11/1989
Data

PROF. DR. SILVIO R. A. SALINAS
Chefe do Departamento
Física Experimental - IFUFRJ
Assinatura da Autoridade Competente

Declaração

Declaro que as informações prestadas neste formulário e nos demais em anexo são completas e verdadeiras e que comunicarei qualquer alteração posterior.

10/11/1989
Data

Assinatura do Coordenador do Projeto



CNPq

OBJETIVOS

1.B.1. Metas

i) Completar a infraestrutura experimental atualmente disponível, aproveitando a experiência do Grupo de RNM da FEMAF de Córdoba na construção e otimização do espectrômetro de RQN e a experiência já obtida pelo Grupo de Centros de Cor junto ao NRL.

ii) Capacitar os pesquisadores da FEMAF no tema de materiais amorfos.

iii) Efetuar medições de frequência de RQN, forma de linha de absorção de rf e os tempos de relaxação de spin-rede e spin-spin em função da temperatura em vários vidros :

- vidros aluminoboratos de bário contendo impurezas diversas a diferentes concentrações;
- óxido de arsênio vítreo;
- vidros calcogenetos semicondutores.

iv) Interpretar os resultados com base nas teorias existentes, obtendo informações de propriedades estruturais e dinâmicas nesses vidros.

1.B.2. Cronograma

Meta	1º ano	2º ano	3º ano
i	—————		
ii	—————		
iii		—————	—————
iv			—————

1.B.3. Plano específico

Meta i : Equipamento

i.1. Construção da malha de acoplamento entre o sistema de modulação e amplificação de pulsos de radio-frequência e o receptor de faixa larga para o espectrômetro de RQN de 50 a 100

OBJETIVOS

MHz. As primeiras observações de ressonância serão efetuadas para núcleos de ^{75}As no As_2O_3 cristalino (arsenolita).

i.2. Ajuste e otimização do espectrômetro e incorporação do "signal averaging" para observar o sinal de ^{75}As no As_2O_3 ví-
tro. (Já foi efetuada a compra do osciloscópio digital 150 MHz
da Tektronix e dispomos de microcomputadores Apple e PC-XT).
Mod. 2430A

i.3. Construção de criostato com base na experiência prévia do Grupo de RNM da FaMAF.

i.4. Desenvolvimento de um sistema de software de transformada de Fourier e de programação de pulsos. Para realizar este objetivo, contar-se-á com a colaboração dos pesquisadores do Grupo de RNM da FaMAF de Córdoba, sendo necessário prover a estadia do Prof. Dr. Aldo H. Brunetti por dois meses no IFUSP.

i.5. Conclusão da montagem do laboratório de preparo de amostras no IFUSP, após o 1º ano.

i.6. Está sendo providenciada a importação, pelo IFUSP, do sintetizador de radiofrequência Mod. 8656B da HP, com verba FINEP.

i.7. Contando com o espectrômetro de RQN construído no IFUSP e com os existentes na FaMAF, pretende-se efetuar medidas de ressonâncias em diversos núcleos constituintes de impurezas introduzidas nos diversos sistemas de materiais amorfos a serem estudados. A utilização dos espectrômetros disponíveis se procederá de acordo com a seguinte distribuição :

- Um espectrômetro de RQN para N (1-10 MHz) (FaMAF)
- " " " " " Cl (20-50 MHz) (FaMAF)
- " " " " " As (20-120 MHz) (IFUSP)
- " " " " " I, Br (200-300 MHz) (FaMAF)
- " " " RNM (FaMAF)

(A preparação de amostras será efetuada no IFUSP).

Meta ii : Preparação de recursos humanos

Será dado o seguinte curso na FaMAF pelo Prof. Dr. Walter M. Pontuschka :

OBJETIVOS

" Introdução à física dos sistemas amorfos "

Duração : 1 mês

Objetivos:

- Identificar e relacionar propriedades estruturais e características dinâmicas peculiares aos materiais vítreos.
- Descrever métodos e procedimentos e as principais teorias aplicadas à interpretação de resultados nas diversas técnicas experimentais usualmente aplicadas.
- Comunicar ao Grupo de RMN da FaMAF a experiência acumulada pelo Grupo de Centros de Cor do IFUSP através de estudos de RPE em vidros aluminoboratos de bário, óxido de arsênio vítreo e a-Si:H.

Tópicos:

- A natureza do estado amorfo.
- Estudo da estrutura dos materiais amorfos pelo ponto de vista topológico.
- Aspectos termodinâmicos relacionados com a formação de vidros.
- Estudos de RPE em vidros boratos, óxido de arsênio vítreo e a-Si:(O,N,H).
- Ordem local e modos de tunelamento.
- RMN e RQN de materiais amorfos.
- Estrutura eletrônica de materiais desordenados.
- Propriedades ópticas e eletrônicas de semicondutores amorfos.

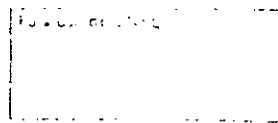
Bibliografia selecionada.

- N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic Processes in Non - Crystalline Materials", 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1979).
- P.C. Taylor, "Resonance Effects in Glasses", pp. 223-281 in Treatise on Materials Science and Technology, Vol.12:



CNPq

CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO



OBJETIVOS

- Glass I. Edited by M. Tomozawa and R.H. Doremus. Academic Press, New York, 1977.
- E.J. Friebelle and D.L. Griscom, "Radiation Effects in Glass", pp. 257-281 in Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 17: Glass II. Edited by M. Tomozawa and R. H. Doremus. Academic Press, New York, 1979.
 - D.L. Griscom, "Borate Glass Structure", Ed. L.D. Pye, V.D. Frechette, and N.J. Kreidl. Plenum Publishing Corp., New York; 1978.
 - J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors". Plenum Press, London and New York, 1974.
 - P.A. Fleury and B. Golding, "Coherence and Energy Transfer in Glasses". Plenum Press, London and New York, 1984.
 - P.C. Taylor, J.F. Baugher, and H.M. Kriz, "Magnetic Resonance Spectra in Polycrystalline Solids", Chem. Rev. 75, 203 - 240 (1975).

Para a realização deste curso será necessário prover a estadia do Prof. Dr. Walter M. Pontuschka por dois meses na FAPAF.

Metas iii e iv

Serão realizadas medidas em conjunto e individualmente - em ambos os laboratórios, devendo-se prover viagens e estadias - (2 a 3 meses) para realizar estas metas em quantidade de 2 a 4 por ano.

1.A. Finalidades específicas

Nos últimos anos tem-se observado um acentuado incremento no interesse pelo estudo de materiais amorfos, tanto por suas aplicações tecnológicas, como também pelo ponto de vista básico (1). O interesse prende-se tanto à investigação de propriedades estruturais como dinâmicas.

A Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN) é uma técnica muito sensível para o estudo do campo eletromagnético que gera a distribuição de carga na vizinhança do núcleo observado (2).

O Grupo de Centros de Cor do IFUSP tem uma experiência anterior no estudo de materiais amorfos, especialmente pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (3-10), tendo realizado também experiências de RQN e RPE nesses materiais um de seus integrantes (WMP) no Naval Research Laboratory, Washington, USA em 1980 (11-14). Por seu turno, o Grupo de Ressonância Nuclear Magnética da FAMAF de Córdoba tem experiência prévia no desenvolvimento da técnica de RQN aplicada ao estudo de cristais moleculares, bem como no desenvolvimento da instrumentação necessária (15-33). Com estes antecedentes é que se tomou a resolução de realizar atividades em colaboração no estudo de materiais amorfos por RQN.

2. Trabalho prévio realizado referente a este projeto

Durante o seu estágio de Pós-Doutoramento no Naval Research Laboratory, Washington, D.C., U.S.A., W.M.P. realizou um estudo de RQN e RPE em compostos amorfos de arsênio (11-13) e de RPE em a-Si:H (14). Nessa ocasião, aplicou-se a técnica de RQN para estudar a ressonância do ^{75}As em diversos compostos amorfos com a finalidade de esclarecer processos de mudanças foto-estruturais em calcogenetos semi-condutores. Para efeito de comparação, também foi estudado o composto isolante As_2O_3 vítreo.

Estudos de RPE em amorfos já vêm sendo realizados no IFUSP desde 1973, quando o Prof. Dr. Adli Bishay, da American University of Cairo, Egito, nos iniciou nessa linha de pesquisa ao visitar São Paulo. Desde então, de nossas investigações de RPE em vidros aluminoboratos de bário resultaram diversas publicações e teses de doutorado e mestrado (3-10).

Por seu turno, o Grupo de RNM da FAMAF de Córdoba acumulou considerável experiência com a utilização da técnica de RQN desde 1970, efetuando estudos de frequência de RQN e de relaxação spin-

rede em cristais orgânicos, obtendo informações sobre movimentos moleculares e transições de fase em diversas substâncias (15-33). Atualmente estão em curso investigações sobre a contribuição intermolecular ao gradiente de campo elétrico. Outro efeito anômalo que está sendo estudado é a observação de que os tempos de relaxação, em função da temperatura, dependem do tamanho do cristal, provavelmente porque a dinâmica molecular se modifica quando o livre caminho médio dos fônons é da ordem de grandeza das dimensões do cristal.

A interpretação dos dados obtidos em experimentos envolvendo as técnicas usuais de difração de raios X, espalhamento de elétrons ou de nêutrons, torna-se muito mais difícil quando se pretende estudar materiais amorfos, nos quais inexiste ordem de longo alcance. As diversas técnicas de ressonância magnética provarão ser bastante e eficientes na obtenção de informações sobre dados estruturais locais, propriedades estáticas e dinâmicas desses materiais.

A primeira aplicação da técnica de ressonância de quadrupolo nuclear (RQN) ao estudo dos materiais amorfos é ainda bem recente. Rubinstein e Taylor (35) efetuaram em 1972 (42) um estudo comparativo do As_2S_3 amorfo e cristalino utilizando técnicas de RQN pulsado.

A importância da técnica de RQN reside no fato de que núcleos atômicos possuindo momento de quadrupolo nuclear são utilizados como pontos de prova localizados em regiões internas contendo gradiente de campo elétrico criado pelas vizinhanças. Nos casos alternativos onde se verifica a predominância do efeito dos momentos magnéticos nucleares sobre os níveis de energia nucleares através da interação de Zeeman, prefere-se aplicar a técnica de ressonância nuclear magnética (RNM).

As propriedades estáticas dos materiais amorfos investigados por essas técnicas incluem a ordem estrutural local e detalhes das configurações das ligações locais. Por outro lado, entre as propriedades dinâmicas dos sólidos amorfos em estudo, podemos citar detalhes de densidade de estados vibracionais, movimento de difusão de íons e processos de relaxação spin-spin e spin-rede.

A dificuldade de se obter sinais de RQN por espectroscopia de onda contínua (CW) no estudo dos materiais amorfos torna necessária a utilização das técnicas pulsadas. No caso específico do eco de spin, por exemplo, aplicam-se sequências de pulsos duplos, após os quais aparece um sinal de eco igual à transformada de Fourier do sinal de RQN. Como as larguras das linhas de ressonância são grandes para os materiais amorfos, os respectivos sinais de eco são consideravelmente estreitos. A programação adequada dos pulsos de r.f. satisfazendo à condição de ressonância permite desenvolver técnicas refinadas de alta resolução e efeitos variados.

O estudo das propriedades dinâmicas dos materiais por meio de RQN envolve a determinação do valor principal do gradiente de campo elétrico $e q_{zz}$ ou a constante de acoplamento de quadrupolo nuclear $e^2 Q q_{zz} / h$, o parâmetro de assimetria η ; a largura da linha de ressonância e o tempo de relaxação spin-rede T_1 . Essas quantidades são

analisadas em função da temperatura em termos de movimentos moleculares ou de íons. A variação da frequência de ressonância em função da temperatura foi primeiro estudada por Bayer (43) e aperfeiçoada por Brown (44) com excelentes resultados. As baixas temperaturas, a dependência de T_1 com a temperatura permite distinguir se o processo de relaxação é por via de fônons acústicos ou óticos.

O nosso objetivo é o desenvolvimento da instrumentação de RQN pulsada e estudar inicialmente materiais amorfos com os quais já temos uma familiaridade acumulada por estudos nos anos anteriores : (IFUSP) - RPE de vidros aluminoboratos de bário, que serão produzidos encerrando impurezas contendo núcleos possuindo momento de quadrupolo elétrico; (NRL) - RPE e RQN de vidros de As_2O_3 e calcogenetos correspondentes, comparando com resultados obtidos em cristais de mesma composição estequiométrica (os vidros calcogenetos pertencem à categoria de semicondutores amorfos, enquanto os vidros óxidos são isolantes) e (FAMAF) - RQN de cristais orgânicos e desenvolvimento da correspondente instrumentação.

Em muitos casos as propriedades dos vidros contendo impurezas apresentam diferenças acentuadas, o que torna necessária a produção programada de amostras. Para se concretizar este objetivo está sendo construído no IFUSP um laboratório de produção de amostras capaz de satisfazer a esta finalidade.

PRINCIPAL BIBLIOGRAFIA

Referências bibliográficas

1. "Anais do Simpósio Latino-Americano de Física dos Sistemas Amorfos" Vol. I e II. Ed. Henrique V. Anda - Publicação do Centro Latino-Americano de Física - Rio de Janeiro - Brasil (1985)
2. E. Fukushima and S.B.W. Roeder, "Experimental Pulse NMR", Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts (1981).
3. W.M.Pontuschka and A.Piccini, "Atomic Center Interactions in BaO; Al₂O₃; B₂O₃ Glasses Containing Silver", Revista Brasileira de Física 9, (1), 93-107 (1979).
4. W.M.Pontuschka, "Ressonância Paramagnética Eletrônica de Centros de Hidrogênio em Vidros Alumino-Boratos de Bário", Tese de Doutorado, Instituto de Física da USP (1979).
5. W.M.Pontuschka, S.Isotani, A.Piccini, and N.V. Vugman, "EPR and Kinetic Studies of Hydrogen Centers in Aluminoborate Glasses", J.Am.Ceramic Society 65 (10), 519-523 (1982).
6. W.M.Pontuschka, S.Isotani, and A.Piccini, "Optical and Thermal Bleaching of X-Irradiated Barium Aluminoborate Glasses", J.Am. Ceramic Society 70 (1), 59-64 (1987).
7. W.M.Pontuschka, S.Isotani, and A.Piccini, "Photoproduction of Atomic Hydrogen Centers in X-Irradiated Aluminoborate Glasses", IXth Congress of International Society of Magnetic Resonance, Rio de Janeiro (1986).
8. S.Isotani, W.W.Furtado, and W.M.Pontuschka, "Analysis of the Kinetics of Paramagnetic Centers in X-Ray and UV-Irradiated Aluminoborate Glasses", IXth Congress of International Society of Magnetic Resonance, Rio de Janeiro (1986).

PRINCIPAL BIBLIOGRAFIA

9. W.W.Furtado, "Análise da Cinética de Hidrogênio Atômico Intersticial em a-Si:(H,O,N) e em Berilo", Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1986).
10. J.C.Chaves, "Cinética do Centro E' em Vidros Aluminoboratos de Bário", Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1987).
11. P.C.Taylor, U.Strom, W.M.Pontuschka, and D.J.Treacy, "Nuclear Quadrupole Resonance Probes of Structural and Photostructural Properties of Glassy As_2Se_3 and As_2O_3 ", J. Phys. Soc. Japan 49, Suppl.A, 1155-1158 (1980).
12. W.M.Pontuschka and P.C.Taylor, "ESR in X-Irradiated As_2O_3 Glass", Solid State Commun. 38, 573-577 (1981).
13. W.M.Pontuschka and P.C.Taylor, "X-ray Induced ESR and Optical Absorption in As_2O_3 Glass", Bull.Am.Phys.Soc. 26, 250 (1981).
14. W.M.Pontuschka, W.W.Carlos, P.C.Taylor, and R.W.Griffith, "Radiation-Induced Paramagnetism in a-Si:H", Phys. Rev. B25, 4362-4376 (1982).
15. D.J.Pusiol and M.Ramia, "Estudio de la frecuencia de Resonancia Cuadrupolar Nuclear y el tiempo de relajacion espin red en funcion de la temperatura en el Paradiclorobenceno", Licenciante in Physics Thesis, FaMAF (1976).
16. D.J.Pusiol, "Movimientos moleculares semi-externos y su influencia en la Resonancia Cuadrupolar Nuclear: el caso de los X- $C_6H_4-SO_2Cl$ ", Doctor in Physics Thesis (1982).
17. D.J.Pusiol and A.H.Brunetti, " ^{35}Cl Nuclear Quadrupole Resonance of the Benzene Sulphonyl Chloride", J.Mol. Structure 81, 131-137 (1982).
18. A.H.Brunetti and D.J.Pusiol, " ^{35}Cl NQR of the Benzene Sul-

PRINCIPAL BIBLIOGRAFIA

- phenyl Chlorides II: Influence of Semi-external Modes in the Resonance Frequencies in P-Chlorobenzene Sulphonyl Chloride", J.Mol. Structure 96, 293-300 (1983).
19. D.J.Pusiol, C.H.Caceres, and A.H.Brunetti, "Detection of Acoustic Emission and Simultaneous Observation of NQR in the Alpha-Beta Transition of Paradichlorobenzene", J.Phys. Chem. Solids 44, 647-650 (1983).
 20. R.C.Zamar, D.J.Pusiol, and A.H.Brunetti, "An NQR Study of the Effects of the Torsional Oscillations of a Molecular Crystal due to Uniaxial Pressures", J.Mol. Structure 111, 171 (1983).
 21. D.J.Pusiol and A.H.Brunetti, "Temperature Dependence of the Spin-Lattice Relaxation of ^{35}Cl Nuclei in Solid P-Chlorobenzenesulphonyl Chloride", J.Phys. C17, 4487-4491 (1984).
 22. C.E.Gonzales, D.J.Pusiol, and A.H.Brunetti, "Temperature Dependence of NQR Spin-Lattice Relaxation Time in 4-Chlorobenzylchloride and Semi-External Molecular Movements", J.Mol. Structure 116, 221-225 (1984).
 23. A.H.Brunetti and D.J.Pusiol, "Influences of Semi-External Molecular Motions on ^{35}Cl NQR Frequencies and Relaxation in Solid Benzenesulphonyl Chloride", J.Phys. C: Solid State 18, 413-420 (1985).
 24. D.J.Pusiol and A.H.Brunetti, "Temperature Behaviour of ^{35}Cl NQR Frequencies and Spin-Lattice Relaxation in Solid p-Bromobenzenesulphonyl Chloride", J.Phys. C: Solid State Phys. 18, 3819-3827 (1985).
 25. J.Corbero, D.J.Pusiol, A.E.Wolfenson, and A.H.Brunetti, "Possible Incommensurate Structure in 4,4'-Dichlorobiphenyl Sulphone as Studied by the ^{35}Cl Nuclei NQR", Physica Status Solidi (a) 91, 2 (1985).

PRINCIPAL BIBLIOGRAFIA

26. C.E.Gonzales, D.J.Pusiol, and A.H.Brunetti, "Sobre la Aparición de Modos Semi-Externos en Cristales Moleculares", CNEA-NT (1985).
27. R.Zamar, D.J.Pusiol, and A.H.Brunetti, "Efectos Sobre la Aplicación de Presiones Axiales en el Paradiclorobenceno", CNEA-NT (1985).
28. D.J.Pusiol, "Fundamentos de la Resonancia Cuadrupolar Nuclear", CNEA-NT (1985).
29. S.C.Perez, D.J.Pusiol, and A.H.Brunetti, "Possible Molecular Structure Influences on the NQR Temperature Dependence of ^{35}Cl Nuclei Spin-Lattice Relaxation Time in P-Toluene-sulphonyl Chloride", J.Mol. Structure 140, 123-129 (1986).
30. J.M.Corbero, A.E.Wolfenson, C.E.Gonzales, D.J.Pusiol, and A.H.Brunetti, "Possible Commensurate-Incommensurate Structure in 4, 4'-Dichlorobiphenyl Sulphone", Proceedings of the Latin American School of Physics.
31. J.Corbero, A.E.Wolfenson, D.J.Pusiol, and A.H. Brunetti, " ^{35}Cl Nuclear Quadrupole Resonance Study of 4,4'-Dichlorobiphenyl Sulphone", Phys. Letters 114, 105-106 (1986).
32. D.J.Pusiol, A.E.Wolfenson, and A.H.Brunetti, " ^{35}Cl Nuclear Quadrupole Resonance Study in 4,4'-Dichlorobiphenyl Sulphone: A Possible Incommensurate System", to be published in the Phys. Rev.B.
33. G.Rigotti, P.M.Alzari, A.Navaza, A.E.Wolfenson, D.J.Pusiol, and A.H.Brunetti, "Molecular Structure and Semi-External Molecular Motions in 2,4,5-Trichlorobenzenesulphonyl Chloride", to be published in the J.Cryst. and Spectroscopic Research.
34. P.C.Taylor, E.J.Friebele, and M.Rubinstein, "Local- Order and Low Frequency Modes in Amorphous Solids", in Physics



CNPq

CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO
CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

Data Usada do CNPq

PRINCIPAL BIBLIOGRAFIA

- of Structurally Disordered Solids", Ed. by S.S.Mitra, Plenum Publishing Co., pp. 665-701 (1976).
35. M.Rubinstein and P.C.Taylor, "Nuclear Quadrupole Resonance in Amorphous and Crystalline As_2S_3 ", Phys. Rev. B9, 4258-4276 (1974).
 36. G.Pfister, K.S.Liang, M.Morgan, P.C.Taylor, E.J.Friebele, and S.G.Bishop, "Hole Transport, Photoluminescence, and Photoinduced Spin Resonance in Thallium-Doped Amorphous " As_2Se_3 ", Phys. Rev. Letters 41, 1318-1321 (1978).
 37. G.L.Petersen, G.E.Jellison, Jr., and P.C.Taylor, "Pulsed NQR in Amorphous, Orthorhombic and Rhombohedral Arsenic", J.Mol. Structure 58, 263-271 (1980).
 38. G.E.Jellison, Jr., G.L.Petersen, and P.C.Taylor, "Nuclear Quadrupole Resonance Studies of Amorphous, Orthorhombic, and Rhombohedral Arsenic", Phys. Rev. B22, 3903-3916 (1980).
 39. D.J.Treacy, U.Strom, P.B.Klein, and P.C.Taylor, "Photo-structural Effects in Glassy As_2Se_3 and As_2S_3 ", J. Non-Crystalline Solids 35&36, 1035-1039 (1980).
 40. K.L.Ngai, "Transient Luminescence, Transport and Photo-conductivity in Chalcogenide Glasses", in Polarons and Excitons in Polar Semiconductors and Ionic Crystals, Ed. by J.T.Devreese and F.Peeters, Plenum Publishing Corp., Series B; Physics, Vol. 108, pp. 383-418 (1982).
 41. D.L.Griscom, "Borate Glass Structure", Ed. by L.D.Pye, V. D.Frechette, and N.J.Kreidl, Plenum Publishing Corp., New York, pp. 11-149 (1978) and references cited therein.
 42. M.Rubinstein and P.C.Taylor, "Determination of Local Structural Order in Vitreous As_2S_3 by Nuclear Quadrupole Resonance",



CNPq

CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO
CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

Para Uso do C. F. C.

PRINCIPAL BIBLIOGRAFIA

- Phys. Rev. Letters 29, 119-121 (1972).
43. H. Bayer, "Zur Theorie der Spin-Gitterrelaxation in Molekülkristallen", Z. Phys. 130, 227-238 (1951).
44. R.J. Brown, "Temperature Dependence of Quadrupole Resonance Frequencies under Constant Pressure", J. Chem. Phys. 32, 116-118 (1960).



CNPq
CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO
CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

Para Uso do CNPq

CRONOGRAMA DE TRABALHO

Discriminação das Atividades	Duração Prevista		Local	Instituição Responsável
	Início	Término		
(*) Completar a construção e otimização do espectrômetro de RPN-do IFUSP	09/88	08/89	São Paulo	IFUSP
(*) Construção de criostato	09/88	08/89	São Paulo	IFUSP
(*) Desenvolvimento de um sistema de software de transformada de Fourier	09/88	08/89	São Paulo	FAMAF
(*) Capacitar os pesquisadores da FAMAF no tema de materiais amorfos	09/88	08/89	Córdoba	IFUSP
Conclusão da montagem do laboratório de preparo de amostras no IFUSP	09/89	08/90	São Paulo	IFUSP
Realização de medidas de frequência de RPN, forma de linha de absorção de rf e os tempos de relaxação de spin-rede e spin-spin em função da temperatura de vários vidros	03/89	02/91	São Paulo e Córdoba	IFUSP e FAMAF
Interpretação dos resultados com base nas teorias existentes, obtendo informações de propriedades estruturais e dinâmicas em vidros.	03/90	08/91	São Paulo e Córdoba	IFUSP e FAMAF

(*) Atividades já realizadas.

Cronograma de Desembolso

BTN Outu

Discriminação do Elemento de Despesa	Data	
- Viagem do Prof. S.R. Rabbani a Córdoba	12/89	854 (passagem)
- Viagem do Prof. D.J. Pusiol a São Paulo	08/90	4 134 (estadia)
- Aquisição de compostos químicos para o preparo de amostras	08/90	24

Viagens futuras (3º ano):		
- Viagem do Prof. A.E. Wolfenson a São Paulo	03/91	4 134 (estadia)
- Viagem do Prof. S. Isotani a Córdoba	08/91	854 (passagem)
- Aquisição de compostos químicos para o preparo de amostras	06/91	24

OBS.: Favor incluir Memória de Cálculo.

(em BTN de outubro de 1989)

Recursos do CNPq

Item de Despesa	Para Uso do CNPq	Ano I		Ano II		Ano III		Total
		1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.	
Custeio								
Diárias de Estrangeiro				4134	4134			8268
Material de Consumo Nacional				24		24		48
Material de Consumo Estrangeiro								
Ramuneração de Serv. Pessoais								
Passagens Nacionais								
Passagens Internacionais				854		854		1708
Outros Serviços de Terceiros								
Congressos e Reuniões								
Outros Encargos Diversos								
Capital								
Equipamento Nacional								
Material Permanente Nacional								
Material Permanente Estrangeiro								
Total				854	4158	4134	878	10024

(em BTN de outubro de 1989)

Recursos do Órgão Convenente Estrangeiro

Item de Despesa	Ano I		Ano II		Ano III		Total
	1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.	
Custeio							
Diárias de Brasileiro			4134			4134	8268
Passagens Nacionais							
Passagens Internacionais				854	854		1708
Outros Serviços de Terceiros							
Congressos e Reuniões							
Material de Consumo			24			24	48
Total			4158	854	854	4158	10024

Observações

Durante o Ano I foram realizadas as seguintes viagens:

- Visita do Prof. Walter Maigon Pontuschka a Córdoba durante o período de 18/11/1988 a 17/12/1988 (1 mês).
- Visita do Prof. Aldo Hector Brunetti a São Paulo durante o período de 02/05/1989 a 16/05/1989 (15 dias).

- 1) Atendendo à recomendação da assessoria do CNPq, reduzimos o período de permanência de cada visitante (originalmente estipulado para 2 meses) para apenas 1 mês.

2) As metas (i) e (ii) foram integralmente cumpridas.
As metas (iii) e (iv) foram parcialmente cumpridas.

PLANO DETALHADO PARA O PERÍODO 01/09/1989 a 31/08/1990

- I. Resumo das atividades já concluídas na fase anterior
- II. Atividades previstas para o 1º semestre (01/09/1989 a 28/02/1990)
- III. Atividades previstas para o 2º semestre (01/03/1990 a 31/08/1990)
- IV. Perspectivas futuras

I. Resumo das atividades já concluídas na fase anterior.

Todas as metas que propusimos inicialmente foram rigorosamente cumpridas nos prazos previstos (até a presente data) em nosso plano inicialmente pré-estabelecido para 3 anos de atividades.

Meta i: Equipamento

Foram cumpridas todas as etapas da construção e otimização do espectrômetro de RDN do Grupo de Centros de Cor do IFUSP. Para que o seu funcionamento seja plenamente satisfatório, finalmente estamos aguardando para estes dias a chegada do pré-amplificador Mod. 254 (50Hz a 200MHz) da Matec, processo de importação CNPq iniciado em 10/07/1986 (CNPq), sem o qual a sensibilidade do sistema ainda não é suficiente para estudar materiais amorfos. Igualmente, está para chegar o sintetizador de

radiofrequência Mod. 8658B da HP, adquirido com verba FINEP, indispensável para que as medidas tenham um mínimo de precisão e estabilidade. Foi adquirido e instalado o sistema de software com operação de interface GPIB associado ao osciloscópio digital de 150MHz da Tektronix e microcomputador PC-AT. Já temos condições de efetuar transformadas de Fourier dos sinais obtidos, com a rapidez de poucos segundos.

Meta ii: Preparação de recursos humanos

Em sua visita à FaMAF-UNC, durante o período de 18/11/1988 a 17/12/1988, o Prof. Walter Maigon Pontuschka ministrou o curso "Introdução à física dos sistemas amorfos" de 8 aulas com duração de 2 horas cada.

O Prof. Aldo Hector Brunetti, em sua visita ao IFUSP, durante o período de 02/05/1989 a 16/05/1989 apresentou os seminários "A utilização da técnica de FFT para a obtenção do sinal de RQN" e "As vantagens da técnica de FFT" e manteve contatos com outros grupos do IFUSP no sentido de ampliar a colaboração com a FaMAF.

Meta iii: Medidas de RQN

- a) Foram efetuadas medidas de RQN pulsado do PDL em solução vítrea de 43,5 mol % de clorobenzeno em piridina, obtida por esfriamento rápido ("quenching") em nitrogênio líquido.

b) Medidas de RQN pulsado do ^{75}As do As_2O_3 policristalino (arsenolita) utilizando a técnica de eco de spin foram efetuadas no IFUP com a finalidade de testar e otimizar o espectrômetro e o sistema "software" de coleta e processamento de dados.

Meta iv: Interpretação dos resultados

Os dados de RQN do $^{75}\text{AsCl}$ em solução vítrea de 43,5 mol % de clorobenzeno em piridina foram interpretados com base nas teorias existentes e proposta de um modelo teórico de nossa autoria, resultando no artigo "NQR of $^{75}\text{AsCl}$ nuclei in glassy solution of chlorobenzene in pyridine", submetido para publicação em Physical Review B. Já obtivemos uma resposta favorável do árbitro quanto à aprovação do artigo, após a inclusão de um pequeno comentário adicional.

II. Atividades previstas para o 1º semestre (01/09/1989 a 28/02/1990)

O objetivo central desta fase de atividades é realizar medidas de frequência de RQN, forma de linha de absorção de ^{75}As e os tempos de relaxação spin-lattice e spin-spin em função da temperatura em diversos vidros orgânicos e vidros contendo $^{75}\text{AsCl}$.

Para a concretização dessa meta, serão realizadas tentativas com o espectrômetro do IFUSP e a complementação de uma ser efetuada na FaMAF, por ocasião da visita que o Prof. Saïd R. Rabbani deverá realizar a Córdoba no período tentativamente estabelecido para o mês de dezembro de 1989.

Durante a sua visita a Córdoba, o Prof. Rabbani deverá proferir vários seminários sobre:

- a) modificações efetuadas no espectrômetro de RQN do IFUSP e a sua automatização;
- b) a técnica de Dupla Ressonância de Quadrupolo Nuclear, seus diferentes métodos e aplicações.

Discutirá com o Grupo de Ressonância Magnética Nuclear da FAMAF as possíveis modificações no espectrômetro em Córdoba, visando a sua semi-automatização.

O Grupo de RMN da FAMAF tem desenvolvido vários acessórios para o espectrômetro (pré-amplificadores, criostato de fluxo e controle de temperatura) os quais temos interesse de assimilar e posteriormente reproduzi-los no IFUSP.

Estamos planejando o desenvolvimento de técnicas de preparo de amostras de vidro em nosso laboratório no IFUSP. Trata-se de um processo envolvendo certa complexidade e considerável dispêndio de verba FINEP com a aquisição de fornos mais sofisticados.

III. Atividades previstas para o 2º semestre (01/03/1990 a 31/08/1990)

Dando continuidade à reciprocidade de participação das partes envolvidas, deveremos receber a visita do Prof. Daniel Pusiol com a duração de 30 dias, prevista para o mês de maio de 1990. Esta oportunidade será utilizada para aperfeiçoar o nosso sistema de instrumentação e efetuar medidas de RMN do ^{13}C em vidros e compostos cristalinos com a mesma estequiometria, para efeito de comparação.

Os seminários a serem proferidos pelo Prof. Pusiol deverão versar sobre temas específicos sobre a metodologia de RMN e aspectos teóricos sobre a estrutura e dinâmica de compostos orgânicos aromáticos halogenados, tanto cristalinos como amorfos.

São Paulo, 10 de novembro de 1959
Walter A. J. Pusiol

(em BTN de outubro de 1989)

Recursos do CNPq

Item de Despesa	Para Uso do CNPq	Ano I		Ano II		Ano III		Total
		1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.	
Custeio								
Diárias de Estrangeiro				4134		4134		8268
Material de Consumo Nacional				24			24	48
Material de Consumo Estrangeiro								
Remuneração de Serv. Pessoais								
Passagens Nacionais								
Passagens Internacionais				854			854	1708
Outros Serviços de Terceiros								
Congressos e Reuniões								
Outros Encargos Diversos								
Capital								
Equipamento Nacional								
Material Permanente Nacional								
Material Permanente Estrangeiro								
Total				854	4158	4134	878	10024

(em BTN de outubro de 1989)

Recursos do Órgão Convenente Estrangeiro

Item de Despesa	Ano I		Ano II		Ano III		Total
	1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.	
Custeio							
Diárias de Brasileiro			4134			4134	8268
Passagens Nacionais							
Passagens Internacionais				854	854		1708
Outros Serviços de Terceiros							
Congressos e Reuniões							
Material de Consumo			24			24	48
Total			4158	854	854	4158	10024

Observações

Durante o Ano I foram realizadas as seguintes viagens:

- Visita do Prof. Walter Maigon Pontuschka a Córdoba durante o período de 18/11/1988 a 17/12/1988 (1 mês).
- Visita do Prof. Aldo Hector Brunetti a São Paulo durante o período de 02/05/1989 a 16/05/1989 (15 dias).

RELATÓRIO DE ATIVIDADES REFERENTES À VISITA
DO PROF. DR. DANIEL PUSIOL AO INSTITUTO DE
FÍSICA - USP

Ref. Proc. Nº 121/87 (CCINT-USP)

O período de atividades, inicialmente previsto para o período de 20 a 30 de abril de 1987, teve que ser reduzido em face à necessidade do Prof. Pusiol de efetuar preparativos urgentes de sua viagem para a Alemanha, aprovada pela Fundação Humboldt. Mesmo com a compressão das atividades para um período de 5 dias, (20 a 24 de abril de 1987) consideramos que os objetivos de sua estadia foram plenamente alcançados.

Durante a sua permanência foram discutidos tópicos sobre instrumentação de ressonância de quadrupolo nuclear (RQN), contendo informações de importância para o Grupo Centros de Cor do Departamento de Física Experimental, onde está sendo construído um espectrômetro de RQN. Elaboramos, em conjunto, um plano de trabalho que será encaminhado simultaneamente aos órgãos financiadores de ambos os países: CNPq (Brasil) e CONICET (Argentina). O plano para o convênio prevê as seguintes metas:

- a) completar a infraestrutura experimental que atualmente se dispõe, aproveitando a experiência do grupo de Córdoba no desenvolvimento do espectrômetro de RQN e a do grupo de Centros de Cor - IFUSP, que conta com um elemento (WMP) com experiência adquirida em estágio de pós-graduação no Naval Research Laboratory de Washington - DC, nos Estados Unidos;

- b) conferir ao pessoal de Córdoba a experiência do grupo Centros de Cor no Estudo de materiais amorfos;
- c) realizar medidas de frequência de RQN, a formaada linha de absorção e os tempos de relaxação spin-rede e spin-spin em função da temperatura em vários vidros contendo núcleos sensíveis à técnica de RQN;
- d) interpretar os resultados em face às teorias vigentes para obter informações de propriedades estruturais e dinâmicas nos vidros.

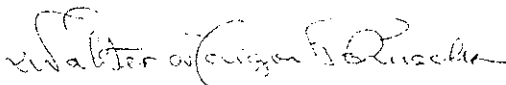
Durante o período de sua visita, o Prof. Pusiol proferiu dois seminários no IFUSP:

22/04/1987: "Progresso em espectroscopia de ressonância de quadrupolo nuclear";

23/04/1987: "Aplicações de espectroscopia de RQN ao estudo de vibrações moleculares".

O conteúdo do 3º seminário, que havia sido planejado para 29/04/1987 "Estudo de transições de fase por RQN" foi incorporado no 2º, proferido em 23/04/1987.

São Paulo, 19 de maio de 1987.


Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschke

W.M. PONTUSCHKA

RELATÓRIO DO 1º ANO DE ATIVIDADES

ESTUDO DE MATERIAIS AMORFOS POR RESSONÂNCIA DE QUADRUPOLO NUCLEAR

Convênio CNPq/CONICET Brasil - Argentina
Processo CNPq Nº 91.0400/87 3-FA

Grupos participantes:

Grupo de Magneto-Óptica e Centros de Cor
Departamento de Física Experimental
Instituto de Física da USP
São Paulo - SP - Brasil

Grupo de Ressonância Magnética Nuclear
Faculdade de Matemática, Astronomia e Física
Universidade Nacional de Córdoba
Córdoba - Argentina

Período a que se refere o relatório: setembro de 1988 a
agosto de 1989.

Observações:

1. Já foram enviados e aprovados os relatórios referentes ao período de setembro de 1988 a fevereiro de 1989 e o da visita do Prof. Aldo Hector Brunetti a São Paulo.
2. Os trabalhos de mútua cooperação sofreram um hiato de 1 ano por motivo de interrupção de apoio financeiro.

1. Introdução

Por ocasião do início das atividades conjuntas de ambos os grupos, cada uma das partes havia acumulado experiência em técnicas e áreas específicas, verificando-se de imediato a conveniência de se realizar trabalhos em mútua cooperação.

Por um lado, o Grupo Centros de Cor do IFUSP havia acumulado trabalhos na área de materiais amorfos estudando vidros e alguns tipos de filmes finos semicondutores, bem como vários compostos cristalinos, utilizando principalmente a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). A técnica de ressonância de quadrupolo nuclear (RQN) acabara de ser implantada, com a observação do eco de spin da ressonância do núcleo de ^{75}As em As_2O_3 cristalino na forma alotrópica denominada arsenolita. Muitos problemas, entretanto, estavam para serem resolvidos até que se pudesse tornar o espectrômetro suficientemente sensível e operacional para a aplicação em estudos de distintos materiais, não apenas cristalinos, mas incluindo também os amorfos.

Por outro lado, o Grupo de Ressonância Magnética Nuclear da FaMAF da UNC acumulou cerca de duas décadas de experiência com as técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e RQN aplicadas ao estudo de cristais orgânicos.

Ficou claro, desde o início, que através de um programa de mútua cooperação a resolução dos problemas específicos da técnica de RQN, enfrentados pelo grupo de São Paulo, seria uma tarefa consideravelmente mais fácil, além da busca de progresso conjunto visando o domínio das mais recentes conquistas da área. Por sua vez, o grupo de Córdoba, interessado em estender o seu interesse ao estudo de materiais amorfos, iria poupar tempo e esforço através deste apoio mútuo.

Foi com este espírito que formulamos as metas, a serem atingidas integralmente em um período de 3 (três) anos:

- i) Completar a infraestrutura experimental já existente no IFUSP na complementação da construção e na otimização do espectrômetro de RQN.
- ii) Transferir ao grupo da FaMAF experiência e temas relacionados com o estudo de materiais amorfos.
- iii) Efetuar medidas de frequência de RQN, forma de linha de absorção de rf e os tempos de relaxação das inte-

rações de spin-rede e spin-spin em função da temperatura em vários vidros:

- vidros aluminoboratos de bário contendo impurezas diversas a diferentes concentrações;
- óxido de arsênio vítreo;
- vidros calcogenetos semicondutores.

iv) Interpretar os resultados com base nas teorias vigentes, para a obtenção de informações e melhor compreensão de propriedades estruturais e dinâmicas nesses vidros.

O cronograma que foi inicialmente estabelecido para o cumprimento das metas no período que se estende por três anos é o que se segue:

Meta	1º ano	2º ano	3º ano
i	[Progresso]		
ii	[Progresso]		
iii	[Progresso]	[Progresso]	
iv		[Progresso]	[Progresso]

O presente relatório tem por finalidade descrever as atividades e os resultados obtidos no 1º ano do cronograma acima. Uma vez que houve um hiato na programação, decorrente da falta de recursos das fontes de apoio (CNPq-CONICET), apresentamos também, apenas a título de informação, um apêndice com os progressos obtidos pelo Grupo de Magneto-Óptica e Centros de Cor do IFUSP durante o tempo decorrido posteriormente. (Essas atividades abrangem um espectro mais amplo de interesses do que os envolvidos no presente projeto).

Finalmente, apresentamos um plano de trabalho atualizado especificando a nossa perspectiva para o 2º ano do cronograma de referência.

II. Equipamento

Com o objetivo de completar a infraestrutura experimental do grupo Centros de Cor do IFUSP, aproveitando a experiência do grupo de RMN da FaMAF-UNC, foi construída a malha de acoplamento entre o sistema de modulação e amplificação de pulsos de radio frequência e o receptor de faixa larga do espectrômetro de RQN pulsado de 20 a 120 MHz. Foi obtido o sinal de eco de spin do núcleo ^{75}As do As_2O_3 cristalino (arsenolita), que foi processado pelo sistema de "signal average" contido no osciloscópio digital Mod. 2430A da Tektronix, recentemente adquirido. A representação esquemática do espectrômetro de RQN, no estágio em que se achava em março de 1989, está esboçada na Fig. 1.

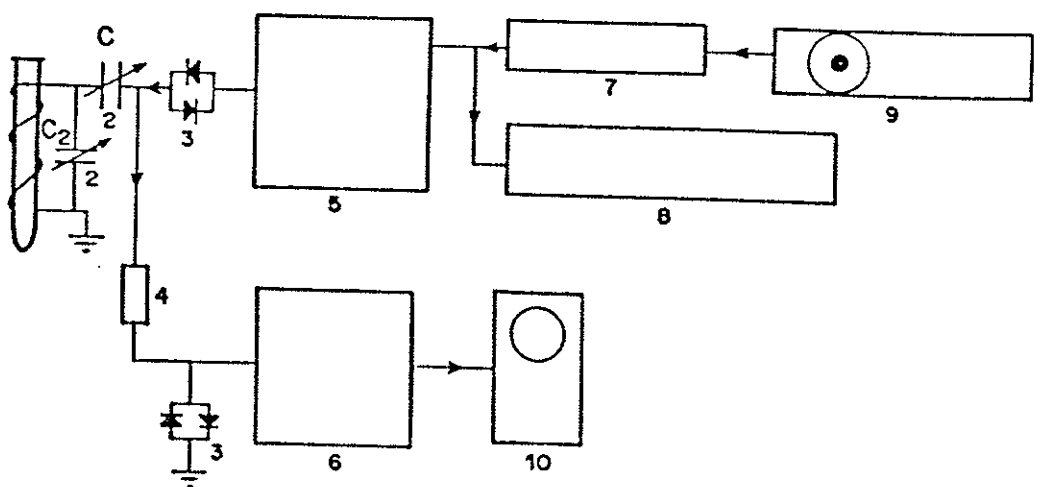


Fig. 1. Diagrama de blocos do espectrômetro de RQN pulsado do IFUSP em março de 1989.

- (1) Bobina de rf.
- (2) Capacitores de acoplamento.
- (3) Diodos cruzados
- (4) Resistor de carga - 40 ohms, 4w
- (5) Gerador de pulsos Mod. 5100 e "plug-in" amplificador (50-120 MHz) Mod. 525 da Matec
- (6) Receptor de faixa larga Mod. 625 da Matec
- (7) Pré-amplificador Mod. 460AR da Hewlet Packard
- (8) Frequencímetro "BK Precision"
- (9) Gerador de rf "Fordham"
- (10) Osciloscópio digital Mod. 2430A da Tektronix

Até então, apesar das limitações impostas pela falta de um sintetizador de frequências, já foram elaborados 2 (dois) trabalhos de mestrado:

- "Ressonância de quadrupolo nuclear da arsenolita", Reinaldo Madarazo, dissertação defendida no IFUSP em 09/03/1988.
Orientador: Prof. Walter Maigon Pontuschka.
- "Estudo de tempos de relaxação pelo método de duplo pulso", Osni Silva, dissertação defendida no IFUSP em março de 1989.
Orientador: Prof. Sadao Isotani.

As primeiras medidas no intervalo de temperaturas de 77 a 300 K foram efetuadas pelo estudante Osni Silva, após a construção de um criostato (V. Fig. 2).

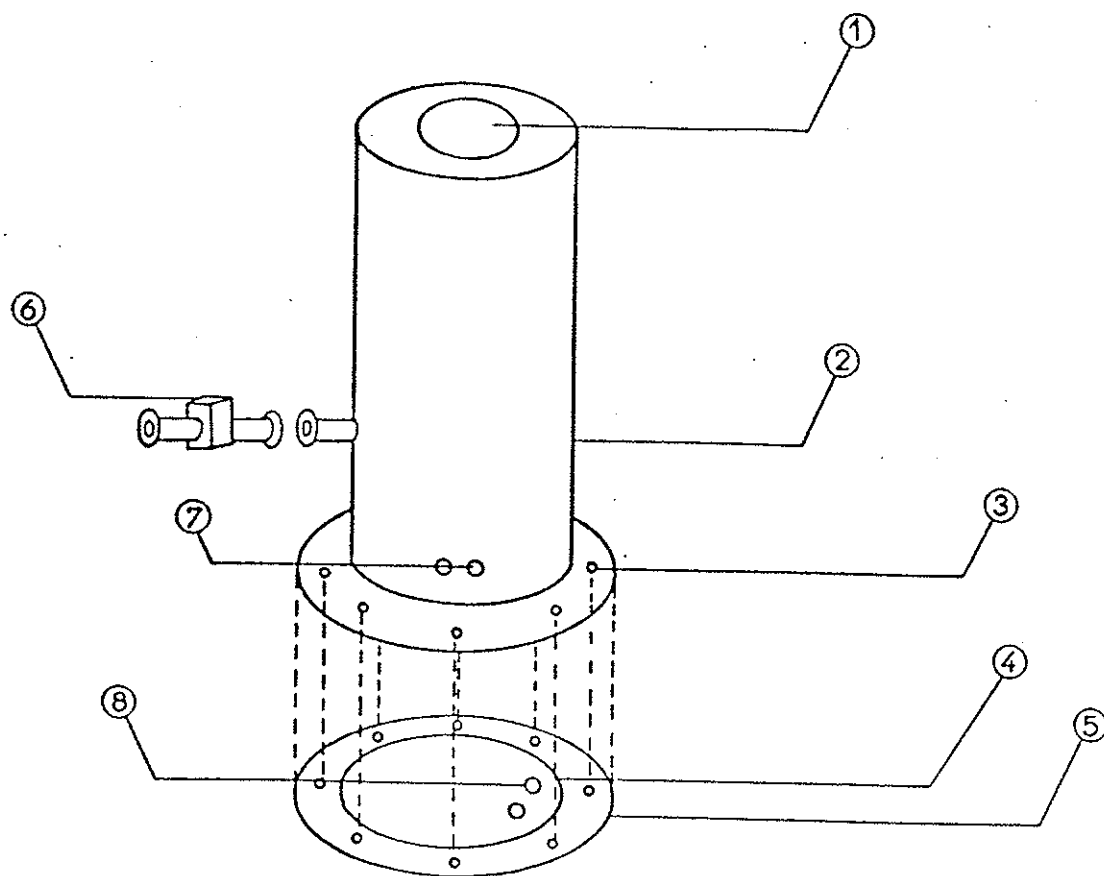


Fig. 2. Criostato construído pelo aluno Osni Silva para efetuar medidas de RQR pulsado na faixa de temperaturas de 77 a 300 K.

- (1) Recipinete de 460 ml de N₂ líquido
- (2) Cilindro de latão, com camisa de vácuo
- (3) 8 parafusos para fixação da base
- (4) Anel "O"-Ring
- (5) Base de latão
- (6) Válvula Edwards mod. 5V10K
- (7) e (8) Saída para os fios do termopar

No período seguinte (março a maio de 1989), o Grupo Centros de Cor do IFUSP adquiriu os equipamentos necessários para a automatização do processamento da saída do espectrômetro de RQN:

- Microcomputador ND 4000AT Novadata (verba USP);
- Oscilador de varredura HP Mod. 8620C (empréstimo CBPF);
- "Plug-in" de r.f. HP Mod. 86220A, 10 a 1300 MHz (empréstimo CBPF);
- "Plug-in" de r.f. HP Mod. 86230A, 1,8 a 4,2 GHz (empréstimo CBPF).

O espectrômetro de RQN pulsado, tal como se apresentava por ocasião da visita do Prof. Aldo Hector Brunetti a São Paulo, possuía o mesmo equipamento essencial indicado na Fig. 1, acrescido do microcomputador conectado ao osciloscópio digital via interface GPIB. O sinal de saída do receptor Mod. 625 da Matec, digitalizado pelo osciloscópio Mod. 2430A da Tektronix e transferido ao microcomputador, passou a ser processado e armazenado em disquete. Uma série de programas foi elaborada para a transferência e processamento de dados, permitindo o controle remoto do osciloscópio, assim como a obtenção da transformada de Fourier do sinal. O sistema de "signal average" do osciloscópio permite efetuar médias até 256 varreduras.

A visita do Prof. Brunetti ajudou-nos a implementar boa parte deste procedimento.

Posteriormente, outros aperfeiçoamentos foram introduzidos no programa do computador e foram adquiridas novas unidades que foram incorporadas ao espectrômetro:

- Pre-amplificador de faixa larga (10 a 200 MHz) Mod. 254 da Matec;
- Registrador analógico-digital Mod. 7090A da HP.

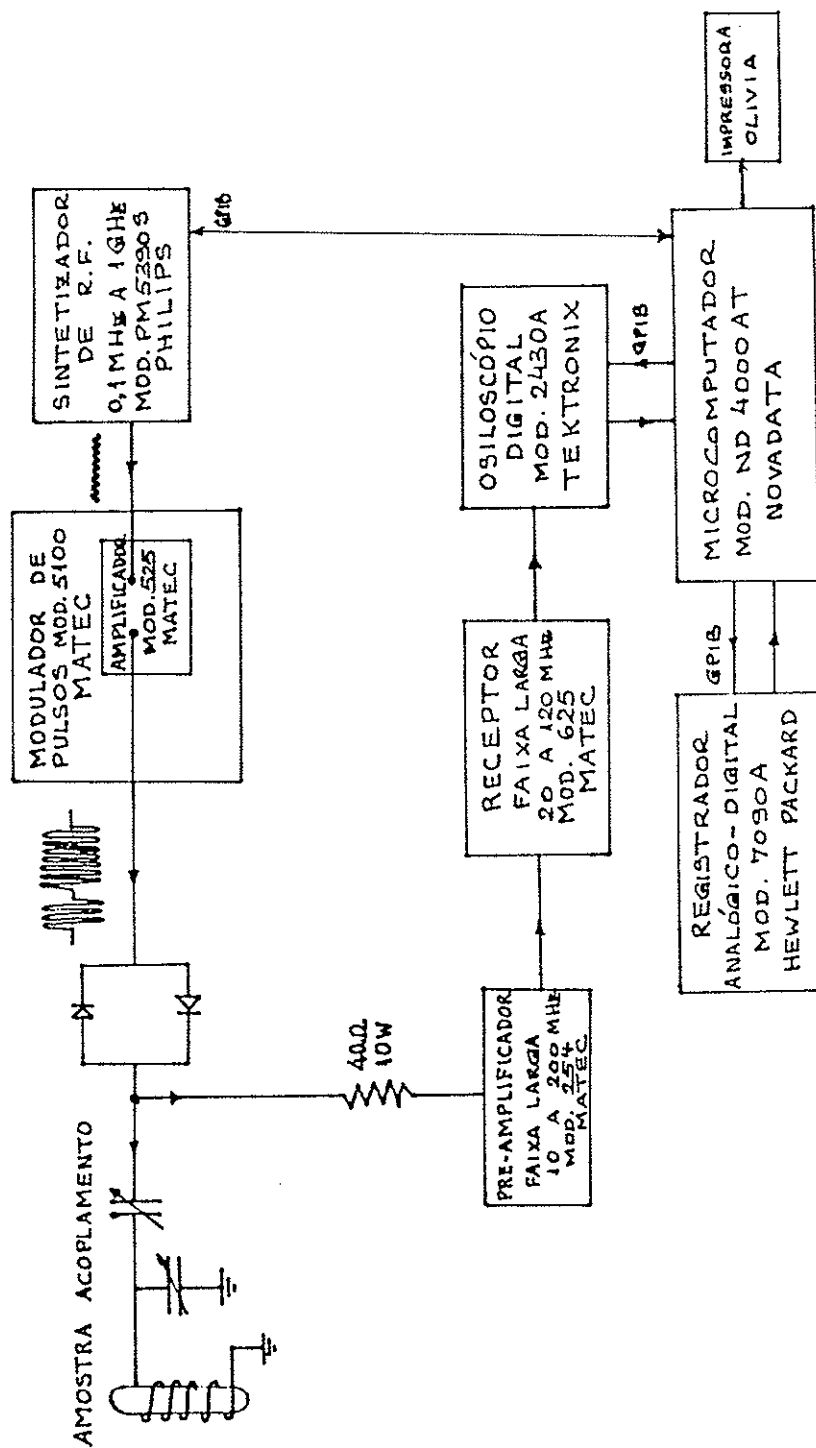


Fig. 3. Diagrama de blocos do espectrômetro de RQN pulsado do IFUSP em janeiro de 1991.

A representação esquemática do espectrômetro de RQN do IFUSP, no estágio em que se encontra atualmente, está esboçada na Fig. 3.

III. Preparação de recursos humanos

Durante a visita à FaMAF-UNC, entre 18/11/1988 a 17/12/1988, o Prof. Walter Maigon Pontuschka ministrou o curso "Introdução à física dos sistemas amorfos" que teve por objetivos:

- Identificar e relacionar propriedades estruturais e características dinâmicas peculiares dos materiais vítreos.
- Descrever métodos, procedimentos e as principais teorias aplicadas à interpretação de resultados nas diversas técnicas experimentais usualmente aplicadas.
- Comunicar ao Grupo de RMN da FaMAF a experiência até hoje acumulada pelo Grupo Centros de Cor do IFUSP na área de estudos dos materiais amorfos.

Os tópicos deste curso foram apresentados segundo o cronograma abaixo, sendo que cada aula teve a duração aproximada de 2 (duas) horas:

- A natureza do estado amorfo - 22/11/1988.
- Estudo da estrutura dos materiais amorfos segundo o ponto de vista topológico - 24/12/1988.
- Aspectos termodinâmicos relacionados com a formação de vidros - 29/11/1988.
- Estudos de RPE em vidros boratos, óxido de arsênio vítreo e a-Si:(O,N,H) - 01/12/1988.
- Ordem local e modos de tunelamento - 06/12/1988.
- RMN e RQN de materiais amorfos - 08/12/1988.
- Estrutura eletrônica de materiais desordenados - 13/12/1988.
- Propriedades ópticas e eletrônicas de semicondutores amorfos - 15/12/1988.

Bibliografia:

- N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials," 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1979).
- P.C. Taylor, "Resonance Effects in Glasses," pp. 223-281 in Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 12: GlassI. Edited by M. Tomozawa and R.H. Doremus Academic Press, New York, 1977.
- E.J. Friebele and D.L. Griscom, "Radiation Effects in Glass," pp. 257-281 in Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 17: GlassII. Edited by M. Tomozawa and R.H. Doremus, Academic Press, New York, 1979.
- D.L. Griscom, "Borate Glass Structure," Edited by L.D. Pye, V.D. Frechette, and N.J. Kreidl, Plenum Publishing Corp., New York, 1978.
- J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors," Plenum Press, London and New York, 1974.
- P.A. Fleury and B. Golding, "Coherence and Energy Transfer in Glasses," Plenum Press, London and New York, 1984.
- P.C. Taylor, J.F. Baugher, and H.M. Kriz, "Magnetic Resonance Spectra in Polycrystalline Solids," Chem. Rev. 75, 203-240 (1975).
- M. Droichi-Puech, "Propriedades Ópticas e eletrônicas do Semicondutor Amorfo Sulfeto de Antimônio," Tese de Doutorado - IFUSP. Orientador: W.M. Pontuschka.

Ainda no mesmo período, o Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka proferiu na FaMAF-UNC, em 30/11/1988, o seminário intitulado "Física dos Materiais Amorfos".

Durante a visita ao IFUSP, entre 02/05/1989 e 16/05/1989 (período reduzido a 15 dias, devido à escassez de verba), o Prof. Dr. Aldo Hector Brunetti apresentou ao Grupo Centros de Cor os seminários:

- "A Utilização da Técnica de FFT (Fast Fourier Transform) para a Obtenção do Sinal de RQN" e
- "As Vantagens da Técnica de FFT".

Discorreu, também, sobre os tópicos de instrumentação de RQN e RMN:

1. - Introdução

Detecção de RMN e de RQN
Método de onda contínua - equações de Bloch
Método de pulsos - sistema de coordenadas giratórias

2. - Espectrômetro pulsado elementar

Diagrama de blocos
Gerador de pulsos
Transmissor - malha de acoplamento-receptor
Detetor - detecção em vídeo e sensível à fase
Filtros analógicos e médias

3. - Diversas sequências de pulsos de interesse

Tratamento matricial da evolução nuclear
Resposta a um pulso - FID
Resposta a dois pulsos - eco nuclear
Medida de T_1 pelo método de dois pulsos e por pulsos contínuos

4. - A FFT (Fast Fourier Transform) em RMN e RQN

Princípios básicos de FFT em RMN
Modificações da FFT em RMN (2DFFT, T_2 e forma da linha)

Bibliografia:

- A. Abragam, "The Principles of Magnetic Resonance," Oxford, Clarendon Press, 1971.
- T.C. Farrar and E.D. Becker, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, New York, 1971.
- E. Fukushima and S.B.W. Roeder, "Experimental Pulse NMR," Addison Wesley, London, 1981.
- R. Geick, "Fourier Transform NMR," in Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- D.I. Hoult, "The NMR Receiver: a Description and Analysis of Design," Progress in NMR Spectroscopy 12,41(1978).

IV. Investigação de RQN em materiais amorfos

No período de 18/11/1988 a 17/12/1988 que compreendeu a visita do Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka à FaMAF-UNC, foram efetuadas medidas de RQN pulsado do ^{35}Cl em solução vítrea de 43,5 mol% de clorobenzeno em piridina. Esse material foi escolhido como o primeiro da série de compostos amorfos a serem estudados, pela razão da a temperatura de transição vítrea $T_g = 131$ K encontrar-se em uma região facilmente acessível no espectrômetro. Não obstante, o Grupo de RMN da FaMAF tem acumulado cerca de duas décadas de experiência no estudo de RQN do ^{35}Cl em cristais orgânicos aromáticos. As propriedades dielétricas desse composta a temperaturas próximas de T_g foram estudadas por G.P. Johari e M. Goldstein (J. Chem. Phys. 53,2372(1970)) , quando ficou claro que a rápida mudança das propriedades físicas observadas à T_g é decorrente de processos de relaxação molecular, o que também foi confirmado pelas nossas medidas de RQN.

O material foi obtido na forma vítrea com o esfriamento rápido (quenching) da solução de 43,5 mol% de clorobenzeno em piridina em nitrogênio líquido, obtendo-se um sólido transparente (vidro). A forma da linha de ressonância, obtida pela transformada de Fourier do sinal transiente de livre indução (FID) , apresentou dois picos, respectivamente, em 35,5 e 36,2 MHz. Após o armazenamento à temperatura inferior a T_g por ≈ 24 h, observou-se considerável estreitamento dessas linhas.

Efetuando-se um esfriamento lento a partir da fase líquida, foram obtidos espectros, também com linhas $\nu \approx 34,9$ MHz, possuindo estrutura de 2 picos, porém, muito mais estreitas , compatíveis com os espectros de materiais cristalinos.

Para explicar os resultados, propusemos um modelo matemático descrito no artigo que publicamos mais tarde e os resultados forneceram o melhor ajuste até então obtido para uma forma de linha experimental de RQN de um material amorfo. Para maiores detalhes, consultar o artigo anexo, A.E. Wolfenson, A.H. Brunetti, D.J. Pusiol, and W.M. Pontuschka, "Nuclear quadrupole resonance of ^{35}Cl nuclei in glassy solution of chlorobenzene in pyrene," Phys. Rev. B41,6257-6261(1990).

Por ocasião da visita do Prof. Dr. Aldo Hector Brunetti ao IFUSP, foram realizados testes de processamento com o sinal de eco de spin da ressonância quadrupolar do ^{75}As na fase no tri-óxido de arsênio:

- foi obtido espectro de RQN do ^{75}As na fase cristalina do As_2O_3 (arsenolita);
- não foi possível observar sinal deste material na fase vítrea, após fusão da arsenolita e manutenção a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas;
- tornou-se, então, necessário projetar um pré-amplificador (posteriormente, adquirimos o pré-amplificador de faixa larga (10 a 200 MHz) Mod. 254 da Matec);
- foram discutidas possíveis modificações nos programas para a viabilização da obtenção do sinal do vidro. Estas modificações foram implantadas e desenvolvidas posteriormente.

A visita do Prof. Brunetti foi uma contribuição importante para a otimização do sistema de automatização de aquisição de dados do nosso espectrômetro de RQN.

V. Participação em Congresso

No período de 09/05/1989 a 13/05/1989 os Profs. A.H. Brunetti e W.M. Pontuschka participaram das atividades do XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada em Caxambu, MG, com a apresentação do trabalho "Ressonância de Quadrupolo Nuclear do ^{35}Cl em Solução Vítrea de Clorobenzeno em Piridina," Alberto Enrique Wolfenson, Aldo Hector Brunetti, Daniel José Pusiol e Walter Maigon Pontuschka:

"Medidas de ressonância de quadrupolo nuclear (RQN) pulsada de núcleos de ^{35}Cl foram efetuadas em solução de 43,5 mol% de clorobenzeno em piridina a) no estado vítreo ($T_g = 131\text{ K}$) após esfriamento rápido em nitrogênio líquido e b) em precipitado cristalino sob esfriamento lento a partir da fase líquida. Em ambos os casos, a forma da linha de RQN (obtida pelo método de FFT) consistiu de uma estrutura de dois picos, interpretados como contribuições de dois sítios não equivalentes dos núcleos ^{35}Cl . Um modelo teórico foi proposto para a análise da forma de linha e os melhores parâmetros de ajuste propiciaram excelente concordância com os espectros experimentais. Sugerimos que os sítios não equivalentes

consistem de alinhamentos respectivamente paralelos e antiparalelos de moléculas de clorobenzeno e de piridina e que os mecanismos de alargamento da linha são devidos à distribuição aleatória de deslocamentos angulares em torno dessas posições. Os nossos resultados estão em concordância com os estudos de Goldstein sobre processos de relaxação molecular relacionados com mudanças observadas nas propriedades físicas de materiais amorfos à T_g .

VI. Publicações

Dos trabalhos realizados em mútua colaboração entre ambos os grupos, resultou o artigo:

- A.E. Wolfenson, A.H. Brunetti, D.J. Pusiol, and W.M. Pontuschka, "Nuclear quadrupole resonance of ^{35}Cl nuclei in glassy solution of chlorobenzene in pyridine," Phys. Rev. B41, 6257-6261 (1990).

Durante este período e o que se seguiu, os grupos, obviamente, não limitaram as suas atividades ao presente projeto. Assim, apresentamos em Apêndice a lista de publicações recentes do Grupo Centros de Cor para que se tenha uma idéia global das demais atividades realizadas concomitantemente.

VII. Próximas atividades

Antes de passarmos propriamente à descrição das atividades a serem realizadas em continuação, convém fazer um balanço do que já foi cumprido em relação ao cronograma inicialmente proposto.

Atendendo à recomendação da assessoria do CNPq, reduzimos o período de permanência de cada visitante (originalmente estipulado para 2 meses) para apenas 1 mês.

As metas (i), (ii) e (iv) foram integralmente cumpridas, conforme o previsto. A meta (iii) inclui as atividades a serem efetivadas nas fases seguintes. Convém recordar que encerramos o 1º ano de atividades e estamos para iniciar o 2º, de modo que o cronograma tem sido cumprido, descontando-se o hiato de 1 ano, o qual não foi causado por qualquer dos grupos envolvidos.

Durante o ano de interrupção deste projeto, cada grupo seguiu progredindo em separado, dando continuidade na execução de outros projetos. Apresentamos em Apêndice alguns dados e a lista de publicações do Grupo Centros de Cor do IFUSP, para que se tenha uma visão de conjunto dos interesses abrangidos por este grupo.

Ainda nos restam para resolver algumas dificuldades relacionadas com o espectrômetro de RQN do IFUSP no que se refere à sua sensibilidade.

Em Córdoba, encontra-se em fase de acabamento um espectrômetro de RMN para operar com a técnica de "field cycling", o qual pretendemos utilizar na próxima fase de nossas atividades conjuntas.

Os diversos problemas atuais somente poderão ser discutidos entre os grupos, com maior eficácia, se for efetivamente restaurada a programação de visitas recíprocas.

O nosso aluno de doutoramento João Gil dos Santos está se preparando para fazer um estágio de 3 meses no laboratório de RMN da FAMA-UNC, a partir de março de 1991, a partir de março de 1991, para o que está solicitando uma bolsa CNPq. Esperamos poder contar, no futuro, com o convênio CNPq-CONICET para facilitar e tornar mais frequentes estágios de alunos de pós-graduação em ambos os grupos, em caráter de reciprocidade.

Apresentamos, a seguir, um cronograma de viagens e estadias, bem como uma previsão de despesas para o 2º e 3º ano de atividades:

<u>2º ano:</u>	Data	BTNjan91
- Viagem do Prof. D.J. Pusiol a São Paulo	03/91	5400 (estadia)
- Viagem do Prof. S.R. Rabbani a Córdoba	08/91	785 (passagem)
- Material de consumo	05/91	1015
<u>3º ano:</u>		
- Viagem do Prof. A.E. Wolfenson a São Paulo	03/92	5400 (estadia)
- Viagem do Prof. S. Isotani a Córdoba	08/92	785 (passagem)
- Material de consumo	05/92	1015

Uma previsão para a alocação de recursos (em BTNjan91) de ambos os órgãos convenientes é representada na tabela abaixo:

a) Recursos do CNPq: (em BTN de janeiro de 1991)

Item de despesa	Ano II		Ano III	
	1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.
Custeio	5400	----	5400	-----
Passagens internacionais	----	785	----	785
Material de consumo	508	508	508	508
Total	5908	1293	5908	1293

b) Recursos do CONICET: (em BTN de janeiro de 1991)

Item de despesa	Ano II		Ano III	
	1º Sem.	2º Sem.	1º Sem.	2º Sem.
Custeio	----	5400	----	5400
Passagens internacionais	695	----	695	----
Material de consumo	508	508	508	508
Total	2303	5908	1203	5908

c) Custo estimado (apenas para o Ano II):

	BTNjan91	US\$
Contrapartida do CNPq	7201	4000
Contrapartida do CONICET	7111	3950
Custo total estimado	14312	7950

Taxa de Câmbio: US\$ 1.00 = Cr\$ 190,00

BTN de janeiro de 1991 = Cr\$ 105,5337

Observação: A despesa de viagem de São Paulo - Córdoba - São Paulo pela Varig inclui um custo adicional motivado por despesas de taxi e alimentação em decorrência da escala e mudança de aeroporto em Buenos Aires. Pelas Aerolíneas Argentinas o voo é direto.

Durante o ano de 1991 serão preparadas amostras de vidros de aluminoborato de bário contendo impureza de cloro e serão efetuadas medidas de RQN do ^{35}Cl utilizando o espectrômetro do IFUSP. As amostras serão caracterizadas com a utilização de técnicas complementares, como RPE, absorção óptica, luminescência e transmitância no infravermelho. Será dada continuidade à linha de investigação já iniciada em vidros orgânicos, como a solução congelada de clorobenzeno em piridina, muito bem aceita para a publicação no Physical Review em nossa primeira fase de experiências com esta categoria de materials.

VII. Composição da equipe executora

a) IFUSP			
Nome	Área	Formação	Regime
PONTUSCHKA, Walter M.	Física	Doutor	Integral
ISOTANI, Sadao	"	"	"
RABBANI, Said R.	"	"	"
SANTOS, João Gil dos	"	Mestre	"
b) FaMAF - UNC			
Nome	Área	Formação	Regime
BRUNETTI, Aldo H.	Física	Doutor	Integral
PUSIOL, Daniel J.	"	"	"
WOLFENSON, Alberto	"	"	"
SCHURRER, Clemar	"	"	"

São Paulo, 07 de janeiro de 1991.

Walter M. Pontuschka
Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Responsável pelo projeto

- ¹K. Kakeyawa, J. Mohri, K. Takahashi, and S. Shirasaki, "A Compositional Fluctuation and Properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$," *Solid State Commun.*, **24** [11] 769-72 (1977).
- ²E. Sawaruchi, "Piezoelectricity Versus Antiferroelectricity in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **8** [5] 615-29 (1953).
- ³G. Shirane and K. Suzuki, "Crystal Structure of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7** [3] 333-35 (1952).
- ⁴R. L. Moon, "High Temperature Phase Equilibria in the Lead Titanate-Zirconate System," Tech. Rept., UCRL-17545; 85 pp., May 1967.
- ⁵H. P. Klug and L. Alexander, p. 500 in *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley & Sons, New York 1954.
- ⁶B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series Lead Titanate-Zirconate-Lead Oxide-Tin Oxide and Lead Titanate-Lead Hafnate," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **55** [5] 239-54 (1955).
- ⁷S. T. Liu, J. D. Heaps, and O. N. Tuite, "The Piezoelectric Properties of the Lanthanum-Doped Ferroelectric PLZT Ceramics," *Ferroelectrics*, **3** [2-4] 281-85 (1972).
- ⁸A. H. Webster, T. B. Weston, and R. R. Craig, "Some Ceramic and Electrical Properties of Bodies Fabricated from Coprecipitated Lead-Zirconium-Titanium Hydroxide," *J. Can. Ceram. Soc.*, **34**, 121-29 (1965).

- ⁹A. R. Stokes, Ch. 17, p. 413 in *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, Chapman & Hall Ltd., London, 1964.
- ¹⁰K. Kakeyawa, K. Watanabe, J. Mohri, H. Yamamura, and S. Shirasaki, "Fluctuation of Composition of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$," *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975** [3] 413-16.
- ¹¹N. Kasai, Y. Nishihara, T. Kinoshita, and Y. Yamaguchi, "Analysis of X-ray Powder Diffraction Profile," *Bull. Electrotech. Lab.*, **44**, 41-49 (1980).
- ¹²H. P. Klug and L. Alexander; p. 297 in *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley & Sons, New York, 1954.
- ¹³T. Nakamura, "The Origin of Excellent Piezoelectric Properties in PZT—Especially at Morphotropic Phase Boundary," *Seramikusu*, **14** [10] 894-900 (1979).
- ¹⁴N. Uchida and T. Ikeda, "Aging Characteristics in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7** [10] 1219-26 (1968).
- ¹⁵F. Kofner, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three- or Five-Valent Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** [7] 343-49 (1959).
- ¹⁶B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe; pp. 53-114 in *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, 1971.
- ¹⁷W. Känzig, "Space Charge Layer Near Surface of Ferroelectric BaTiO_3 ," *Phys. Rev.*, **98** [2] 549-50 (1955).

ANEXO X

EPR and Kinetic Studies of Hydrogen Centers in Aluminoborate Glasses

W. M. PONTUSCHKA, S. ISOTANI, and A. PICCINI

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, C. Postal 20516, São Paulo, S. P. CEP-05508, Brasil

N. V. VUGMAN

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Bloco A, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, CEP-21941, Brasil

Barium aluminoborate glasses containing hydrogen as an impurity, irradiated at 77 K with X rays, show the characteristic doublet of atomic hydrogen in the EPR spectra when measured at $T < 200$ K. The $h\nu$ constant of the H_i^0 center is smaller than that of free atomic hydrogen, indicating that the attractive van der Waals interaction is more important than the repulsive Pauli exclusion forces in that glassy matrix. It is suggested on the basis of isochronal and isothermal annealing experiments that there are at least three different sites for hydrogen, each one contributing with 1st-order decay kinetics. The activation energies found in 30 mol% BaO , 60 B_2O_3 , 10 Al_2O_3 glass are, respectively, equal to $E_1 = (0.5 \pm 0.1)$, $E_2 = (0.24 \pm 0.03)$, and $E_3 = (0.16 \pm 0.03) \times 10^{-19}$ J.

I. Introduction

SEVERAL experimental techniques have been used in the past two decades to obtain a better understanding about local structural characteristics of glasses. Progress has been remarkable, particularly on borate glasses, where a great deal of knowledge was achieved from EPR studies of boron-oxygen hole centers (BOHC)^{1,2} and boron electron centers (BEC).³

In this work we report the EPR study of atomic hydrogen in barium aluminoborate glasses. This paramagnetic atom appears after X or uv irradiation of the glass at liquid nitrogen temperature. At temperatures higher than 220 K the atomic hydrogen disappears completely.

The H_i^0 center is also known in the literature⁴ as the U_2 center which corresponds to a hydrogen atom occupying interstitial positions in a crystalline network. The X or uv irradiation at liquid nitrogen temperature induces the formation of atomic hydrogen in the glass containing hydrogen. This atom diffuses through the empty spaces of the glass structure to the point of being trapped in

some site where it can be stabilized if the temperature is low enough. The present knowledge about these trapping sites of hydrogen atoms in glasses is not yet well understood, in spite of the extensive experimental work already done and theoretical models proposed (see, for example, Ref. 5). In most cases the EPR spectra of H_i^0 centers in glasses show the presence of almost free hydrogen atoms, but it is difficult to collect a significant amount of information merely by analyzing a single EPR spectrum. However, important additional information may be added by carrying out careful measurements of thermal annealing.

Hydrogen is present in most glasses as an impurity with concentrations of ≈ 1 mol%, introduced in the glass from raw materials containing hydrogen, such as acids or hydroxides. The hydrogen is eliminated from the melt as water vapor, but a small amount is always retained in the glass, forming hydroxides or hydrogen bonds⁶ in the glassy network.

Due to its simplicity, hydrogen is likely to be a good probe in the study of glass properties. It is expected that atomic hydrogen, formed after X or uv irradiating the glass at low temperature, does not introduce either additional stress or local deformation in the site where it is trapped.

II. Structural Considerations

In alkaline-earth borate glasses, each metallic divalent ion acts as a charge compensator for two nonbridging oxygens. According to Beekenkamp,⁷ the charge compensation of a pair of BO_4 tetrahedra with the M^{2+} metallic ion located between them is energetically unfavorable if compared with a pair of tetrahedra directly bonded together. So, in alkaline-earth borate glasses, each BO_4 tetrahedron is directly bonded to another, forming diborate groups, while the nonbridging oxygen occurs only in BO_3 planar units. A 2-dimensional scheme for a possible structure of alkaline-earth borate glasses is shown in Fig. 1. In addition to the structural units, a , a' , b , and c , the BO_3 units form polygonal structures with bridging oxygen atoms at the corners.

Received December 16, 1981; revised copy received March 24, 1982; approved March 30, 1982.

Supported in part by FAPESP, CNPq, and FINEP (Brasil).

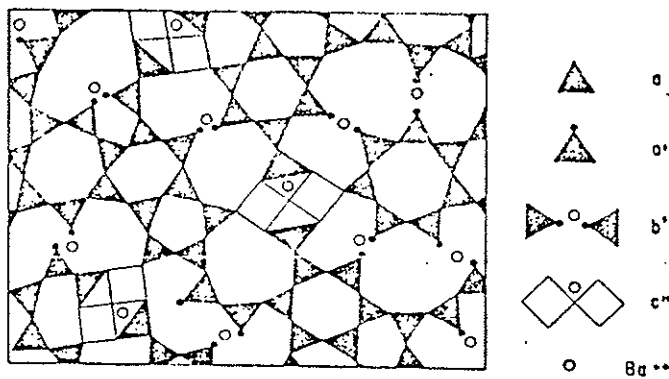


Fig. 1. Two-dimensional representation of possible structure for alkaline-earth borate glasses: a represents BO_3 triangle with boron atom located at center; a' , nonbridging oxygen associated with 3-coordinated boron; b' , nonbridging oxygen pair charge-compensated by alkaline-earth ion; and c' , B_2O_6 charge-compensated double tetrahedron.

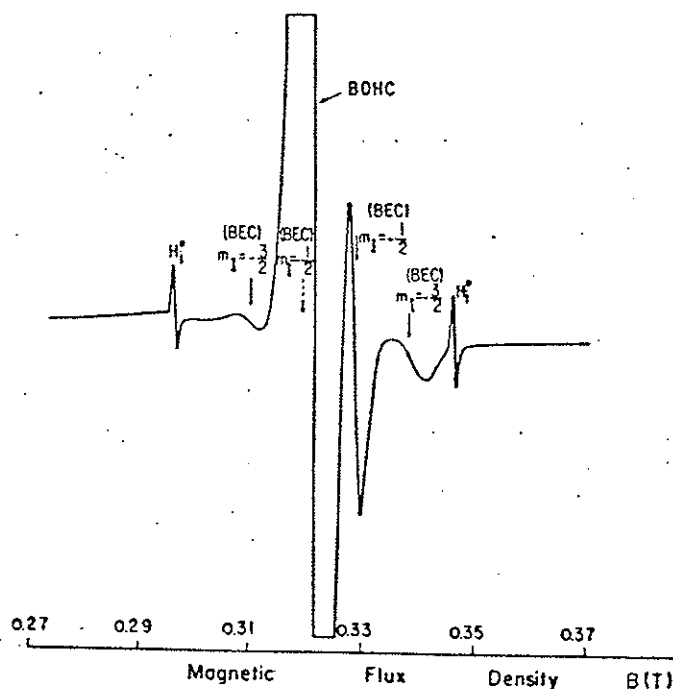


Fig. 2. Typical EPR spectrum of 30 mol% BaO-60 mol% B_2O_3 -10 mol% Al_2O_3 glass X-irradiated at 77 K, measured at 113 K. BEC, BOHC, and H_1^0 lines are shown. Subscript i indicates that the hydrogen atom is presumed to occupy an interstitial position in the glass.

III. Experimental Procedure

The barium aluminoborate glass* samples were obtained by melting a mixture of chemically pure barium carbonate, boric acid, and aluminum hydroxide in alumina crucibles at 1340°C for 2½ h. The excess of carbon and hydrogen was eliminated from the batch in the form of carbon oxides, water vapor, and molecular hydrogen. Bars (10 by 20 by 100 mm) were obtained and samples (3 by 4 by 10 mm) were cut for EPR study. For this work we chose a single sample of 30 mol% BaO, 60 B_2O_3 , 10 Al_2O_3 glass.

The EPR measurements were done using an X-band homodyne, reflection-type spectrometer assembled in our laboratory. The temperature was controlled with a commercial† unit and

*Furnished by A. Bishay; made in the American University, Cairo, Egypt.

†Using units made by Varian Associates, Palo Alto, CA, and Micro-Now Instrument Co., Inc., Chicago, IL.

‡Model V-4540, Varian Associates.

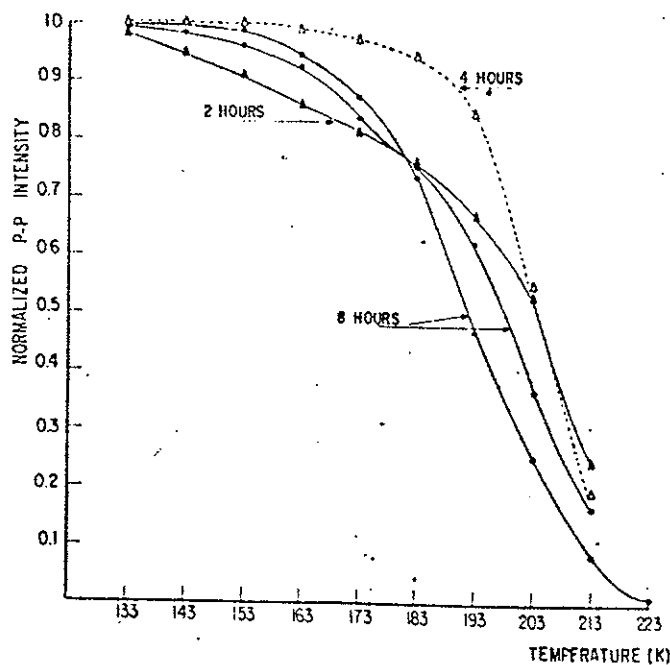


Fig. 3. Isochronal annealing of H_1^0 center in a 30% BaO-60% B_2O_3 -10% Al_2O_3 glass X-irradiated (40 kV, 20 mA) at 77 K for 2, 4, and 8 h. The slight difference observed between the two decay curves for 8 h is attributed to differences in the conditions of preliminary thermal annealing (see text).

measured with a Chromel[†]-constantan thermocouple located at ≈ 1 mm above the sample. The samples were X irradiated at 77 K (40 kV, 20 A).

After each series of measurements, the sample was annealed at 400°C for 8 to 10 h to ensure that all paramagnetic centers were eliminated before a new X irradiation. Before studying the kinetics of H_1^0 , preliminary measurements showed that H_1^0 yield is reproducible in the limits of experimental error if a given sample is submitted to repeated cycles of thermal annealing, X irradiation, and EPR measurement under identical conditions.

IV. The Hydrogen Center

A typical EPR spectrum of 30% BaO, 50 B_2O_3 , 20 Al_2O_3 glass, which contains hydrogen as impurity, X irradiated at 77 K and measured at 113 K, is shown in Fig. 2. The characteristic EPR lines of BOHC, BEC, and H_1^0 are easily identified.

The H_1^0 absorption lines occur at $H_1 = 0.2957 T$ and $H_2 = 0.3459 T$ with microwave frequency of 9.068 GHz. That spectrum can be interpreted with the spin Hamiltonian:

$$\mathcal{H}(S) = g\beta H \cdot S + A S \cdot I - g_n \beta_n H \cdot I \quad (1)$$

where the first term and the last one are, respectively, the isotropic electronic and nuclear Zeeman interactions with the applied magnetic field H , and the second term is the isotropic hyperfine interaction between the unpaired electron and the proton magnetic moments.

After diagonalizing this spin Hamiltonian in the four-dimensional $S = 1/2, I = 1/2$ vector space, the two $\Delta M_s = \pm 1, \Delta M_I = 0$ transition energies arise as follows:

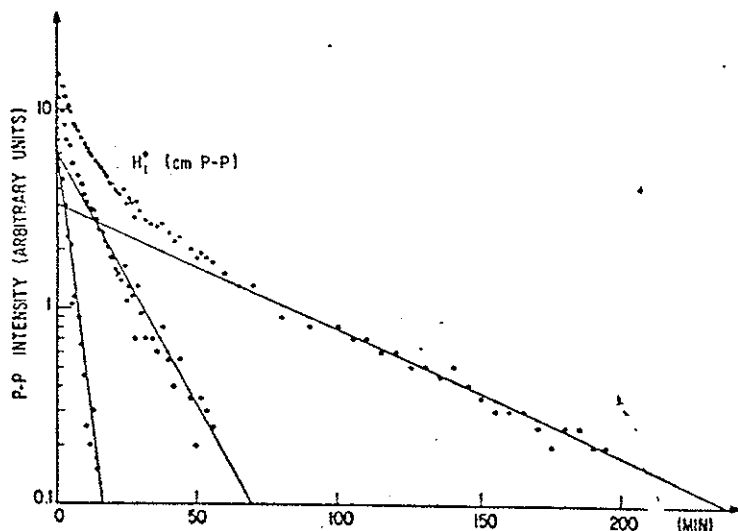
$$h\nu = \frac{A}{2} + \frac{1}{2}(g\beta - g_n\beta_n)H_1 + \frac{1}{2}[(g\beta + g_n\beta_n)^2 H_1^2 + A^2]^{1/2} \quad (2a)$$

and

$$h\nu = -\frac{A}{2} + \frac{1}{2}(g\beta - g_n\beta_n)H_2 + \frac{1}{2}[(g\beta + g_n\beta_n)^2 H_2^2 + A^2]^{1/2} \quad (2b)$$

†Hoskins Mfg. Co., Detroit, MI.

Fig. 4. Isothermal decay of H_i^0 center at 198 K and its graphical separation into three exponential functions.



As $g_n \beta_n \ll g\beta$, after some algebraic manipulations the relations for the spectroscopic splitting g factor and the hyperfine constant A are the following:

$$A = \frac{h\nu - g\beta H_1}{1 - (g\beta H_1/2h\nu)} \quad (3a)$$

$$g = \frac{h\nu + A}{\beta H_2 + (\beta H_2 A/2h\nu)} \quad (3b)$$

From our experience, the best way to solve this system of interdependent equations is to use an iterative method. This can be done with the aid of a small computer or even manually since good convergence is obtained after a few iterations.

Applying this method for the above experimental data gives $g=2.007$ and $A=0.0468 \text{ cm}^{-1}$ for 30% BaO, 60 B₂O₃, 10 Al₂O₃ glass. To test the validity of that method, a numerical diagonalization of the spin Hamiltonian matrix, using these g and A values, was done with the aid of the MAGNSPEC⁸ computer program, resulting in an excellent agreement.

V. Kinetics of H_i^0 Centers

The relative concentration of interstitial hydrogen centers was evaluated from the p - p (peak to peak) amplitude of the EPR first-derivative curves. As the line width did not change in the temperature range of the measurements, the number of spins was assumed to be proportional to the p - p amplitude.

(1) Isochronal Annealing of H_i^0 Centers

To perform isochronal or temperature pulse annealing experiments, the following procedure was applied: the sample of 30% BaO, 60 B₂O₃, 10 Al₂O₃ glass was X irradiated at 77 K for a given time and was transferred to the EPR spectrometer, taking care to maintain a constant low temperature. The sample was heated to temperature T_1 , held for 10 min, lowered to 90 K for EPR measurements, raised to a second temperature $T_2 > T_1$, held for 10 min, returned to 90 K for EPR measurement, etc.

Figure 3 shows the isochronal annealing curves obtained for different X-ray doses for 2, 4, and 8 h of exposure, respectively. Two curves corresponding to 8 h of exposure were included to show that the kinetics of H_i^0 centers is affected by the thermal treatment of the sample prior to X irradiation, giving two different isochronal decay curves. This difference can be attributed to (a) temperature control during the annealing, (b) insufficient time of annealing, and/or (c) procedure of cooling.

The detailed explanation of these factors is a subject of additional experimental work and beyond the scope of the present paper. It is interesting to note that the H_i^0 centers created at the lowest dose are unstable even at lower temperatures (near 130 K). However, in all these cases the maximum decay rate occurs between 185 and 205 K.

From the isochronal annealing experiments we can enumerate the following observations:

- There is a kind of trapping site for the hydrogen atom, characterized by the maximum decay rate between 185 and 205 K.
- There are additional less-stable trapping sites responsible for the slower decay observed at lower temperatures approaching 130 K.
- The distribution of the hydrogen atoms among the trapping sites in the glass is affected by the history of previous thermal treatments of the glass.
- At different doses of X irradiation some differences in the isochronal decay were observed.

(2) Isothermal Annealing of H_i^0 Centers

A series of measurements was carried out to obtain the isothermal annealing of the H_i^0 centers in aluminoborate glasses using the following procedure: the same sample of 30% BaO, 60 B₂O₃, 10 Al₂O₃ glass was X irradiated at 77 K for 8 h and transferred to the EPR spectrometer, taking the usual precautions against warming. The temperature was raised to a given value T_1 and maintained constant within ± 0.2 K. The series of EPR measurements started immediately after reaching the chosen temperature T_1 . After the series of measurements at T_1 was completed, the sample was annealed at 400°C for 8 to 10 h and X irradiated again. The process was repeated at a second temperature T_2 , and so on.

In this sample the intensity of the EPR signal of the H_i^0 centers is reduced to one-half after about 10 min at 198 K. This fast decay is followed by a slower one.

Experimental values for the isothermal decay at 198 K of H_i^0 centers in the 30% BaO, 60 B₂O₃, 10 Al₂O₃ glass are shown in Fig. 4 in a semilogarithmic scale. The experimental curve shown in Fig. 4 can be decomposed graphically in three exponential functions according to the equation:

$$I_{H_i^0} = \sum_{j=1}^3 a_j \exp[-b_j t] \quad (4)$$

where $I_{H_i^0}$ and a_j are amplitudes expressed in cm, t is the annealing time in minutes,

$$b_j = b_{0j} \exp[-E_j/kT] \quad (5)$$

T the annealing temperature in K, b_{0j} the frequency factor in min^{-1} , E_j the activation energy of the H_i^0 center in the j th site, and k the Boltzmann constant.

Values of a_j and b_j obtained from experimental data and Eq. (4) are shown in Table I, from experiments performed at different temperatures.

Figure 5 shows the curve as b_j vs $1/T$ in semilogarithmic scale. The activation energies obtained from these curves are $E_1 = (0.5 \pm 0.1)$, $E_2 = (0.24 \pm 0.03)$, and $E_3 = (0.16 \pm 0.03) \times 10^{-19}$ J.

3.1 eV 1.5 eV 0.10 eV

Table I. Constants of Exponential Components of Isothermal Decay of H_1^0 Centers

a_1	a_j (cm)		b_1	b_j (10^{-3} min^{-1})			Annealing temp. (K)
	a_2	a_3		b_2	b_3	b_4	
11.7	4.6	2.2	2.99	29.7	143	183	
6.2	6.9	4.45	4.34	30.7	130	188	
4.95	6.65	4.7	6.88	38.1	206	193	
3.35	6.05	7.0	14.73	58.7	274	198	
*	5.15	11.4	*	47.3	310	203	

*Rapid decay at this temperature precludes measurement.

VI. Discussion and Conclusions

The electron spin density at the nuclei of the H_1^0 centers in aluminoborate glasses is slightly smaller than in the free hydrogen atom, since we have $\delta A/A_{\text{free}} = -1.5\%$. Assuming that Adrian's⁹ calculations of the matrix effects on the EPR spectra of hydrogen atoms stabilized in nonpolar matrices are also valid for the aluminoborate glasses, it must be concluded that the van der Waals attractive interaction is stronger than the repulsive Pauli exclusion forces. It is well known that these interactions contribute to the hyperfine constant with opposite sign. On the other hand, the measured shift of the g factor with respect to the free electron value $\Delta g = +0.005$ indicates the presence of a spin-orbit interaction of the unpaired electron in the field of the hydrogen nearest neighbors, which are very likely to be oxygen atoms.

The nature of the traps, which stabilize the atomic hydrogen produced in the glass by radiation damage, can be one of the two possible alternatives:

(a) Hydrogen atoms are enclosed in cages, where the decay is mediated by reactions with electrons or by recombinations with nonbridging oxygens.

(b) When the attractive van der Waals interaction is stronger than the repulsive Pauli exclusion forces at the sites of H_1^0 , there is a potential well of low energy which could stabilize the atomic hydrogen at low enough temperatures.

The former possibility does not allow the atomic hydrogen the chance to diffuse throughout the material. Before irradiation, the hydrogen could appear in this case as a charged ion (proton or H^+), hydroxyl, or hydrogen bonding between two oxygens. Possibility (b) has never before been suggested as a trapping mechanism for a neutral atom; the site should not necessarily be a three-dimensional cage, if this assumption is true. Looking at Fig. 1, we find that the only possible sites for the hydrogen which can satisfy these conditions are the centers of the polygonal structures with bridging oxygen atoms occupying the vortices. We are presently developing a theoretical calculation based on this model.

Although the preceding assumptions are not mutually exclusive, there is a detail in our measurements of isochronal decay of H_1^0 centers which suggests that the second alternative is at least active in the system. It is observed in Fig. 3 that the isochronal decay of H_1^0 centers produced at a low dose of X irradiation has a more pronounced decreasing slope at lower temperature, before reaching the faster decay rate near 190 K.

The dependence of the isochronal annealing on the radiation dose can be explained qualitatively in terms of the cross sections of the sites where the hydrogen atoms are trapped after diffusing through the empty spaces of the glass. The isochronal decay at low dose of X rays shows that the sites where the hydrogen atoms are trapped first (more likely to have greater cross sections) are unstable even at lower temperatures. As the average distance between the hydrogen and its nearest neighbors is presumed to be greater at these sites, the attractive van der Waals interaction will, consequently, be weaker. At correspondingly higher X irradiation doses the sites with smaller cross sections will be filled at higher proportions. This behavior cannot be explained if we assume that the hydrogen atoms are enclosed permanently in cages.

The isothermal annealing experiments could not be fitted to a single first order or to some $n \neq 1$ integer order kinetics, but it could be treated as a sum of three exponential functions, as presented above. In all our measurements of isothermal annealing, the decay

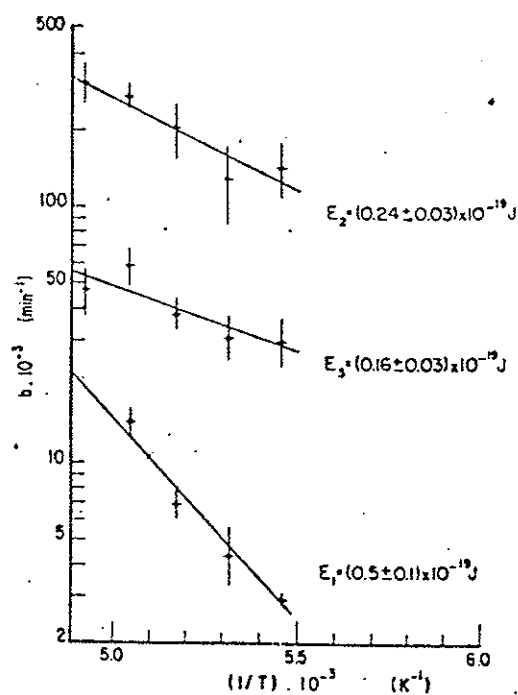


Fig. 5. Plot of $\log. b_j$ coefficients as a function of inverse absolute temperature. Straight line fit was obtained by a least-squares method.

in the interval of time between 100 and 200 min could be described as a single exponential. This is the more stable site for H_1^0 centers with the activation energy equal to 0.5×10^{-19} J.

In this work we assumed tentatively that the observed decay is a superposition of three first-order processes due to hydrogen atoms trapped in three sites in the glass network. Perhaps there are one or more additional deeper sites in the material which we are neglecting since they are less populated because of their smaller cross section. For different radiation doses, different distributions of atomic hydrogen are expected between the available traps in the glass, giving different preexponential factors a_j .

With reference to the preliminary thermal treatments, it has been shown¹⁰ that annealing before X irradiation has a slight effect on the glass microstructure, with corresponding changes in the trap conformation directly affecting the a_j coefficients. If we assume tentatively the model of H_1^0 center, consisting of a hydrogen atom stabilized at the center of a polygon of bridging oxygen atoms, this change of glass microstructure can be interpreted as breaking and recombination of the boron-oxygen chain, producing changes in the polygonal structures affecting the relative number of sites for H_1^0 throughout the glass.

As the experiments were carried out below 200 K, we can neglect structural relaxation effects.¹¹ At these temperatures the structural relaxation time is too long to be taken into account.

Other experimental and theoretical studies are in progress in order to investigate the nature of the trapping of atomic hydrogen in barium aluminoborate glasses.

References

- P. C. Taylor and P. J. Bray, "Structural Properties of Glasses Inferred from Computer Simulations of Magnetic Resonance Spectra," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51** (3) 234-39 (1973).
- D. L. Griscom, P. C. Taylor, D. A. Ware, and P. J. Bray, "ESR Studies of Lithium Borate Glasses and Compounds γ -Irradiated at 77 K: Evidence for New Interpretation of Trapped-Hole Centers Associated with Boron," *J. Chem. Phys.*, **48** (11) 5158-73 (1968).
- D. L. Griscom, "ESR Studies of an Intrinsic Trapped-Electron Center in X-Irradiated Alkali Borate Glasses," *J. Chem. Phys.*, **55** (3) 1113-22 (1971).
- See, for example, R. K. Watts, *Point Defects in Crystals*, Wiley-Interscience, New York, 1977; p. 292.

⁸⁰D. Suryanarayana and J. A. Weil, "On the Hyperfine Splitting of the Hydrogen Atom in a Spherical Box," *J. Chem. Phys.*, **64** [2] 510-13 (1976).

⁸¹C. L. Galdner, F. J. Casey, and C. W. M. Grant, "Surface Electrostatic Field from Electron Spin Resonance of Atomic Silver Adsorbed on Porous Glass and Silica Gel Surfaces," *J. Phys. Chem.*, **74** [17] 3273-76 (1970) (Actually, in this reference is described a model for Ag⁺, which could be extended to atomic H⁺ as well.)

⁸²R. G. Bessent, W. Hayes, J. W. Holby, P. H. S. Smith, J. H. Beaman, and H. F. MacDonald, "Effects of X-Rays on Undoped and on Hydrogen-Doped Alkaline Earth Fluorides," *Proc. R. Soc. (London, Ser. A)*, **309** [1496] 69-90 (1969).

⁸³J. L. Hall and R. T. Schumacher, "Electron Spin Resonance (EPR) of Hydrogen Atoms in Calcium Fluoride," *Phys. Rev.*, **127** [6] 1892-1912 (1962).

⁸⁴H. E. Millberg and E. Meller, "Structure of Vitreous B₂O₃·3H₂O," *J. Chem. Phys.*, **31** [1] 126-29 (1959).

⁸⁵P. Beekenkamp, "Color Centers in Borate, Phosphate, and Borophosphate Glasses," *Philips Res. Rep., Suppl.*, No. 4, 117 pp. (1966).

⁸⁶J. H. Mackey, M. Koop, E. C. Tynan, and Teh Fu Yen, *ESR of Metal Complexes*, Edited by Teh Fu Yen, Plenum, New York, 1969; p. 33.

⁸⁷F. J. Adrian, "Matrix Effects on the Electron Spin Resonance Spectra of Trapped Hydrogen Atoms," *J. Chem. Phys.*, **32** [4] 972-81 (1960).

⁸⁸K. Suzuki, "X-Ray Studies on Precipitation of Metastable Centers in Mixed Crystals NaCl-CdCl₂," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16** [1] 67-78 (1961).

⁸⁹C. T. Moynihan, P. B. Macedo, C. J. Montrose, P. K. Gupta, M. A. DeBolt, J. F. Dill, B. E. Dom, P. W. Drake, A. J. Eastaig, P. B. Eberman, R. P. Moeller, H. Sasabe, and J. A. Wilder, "Structural Relaxation in Vitreous Materials," *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **279**, 15-35 (1975).

Reaction Products in the System MgCl₂-NaOH-H₂O

CARMEN MAŽURANIĆ

Faculty of Technology, University of Zagreb, 41000 Zagreb, Yugoslavia

HALKA BILINSKI and BORIS MATKOVIĆ*

Rudjer Bošković Institute, 41001 Zagreb, Yugoslavia

The precipitation process of solid phases Mg₃(OH)₄Cl·4H₂O (phase 5), Mg₂(OH)₂Cl·4H₂O (phase 3), and Mg(OH)₂ was followed by the addition of NaOH water solution in MgCl₂ water solutions of different concentrations (0.001 to 4.8 mol dm⁻³) and characterized by chemical, potentiometric, coulometric, and X-ray diffraction analyses. The concentration range in which the precipitation of solid phases occurs was determined. The phase distributions relative to the pH of solution and concentrations of magnesium and chloride were defined by the equilibrium diagram. The approximate solubility products of stable solid phases formed at different ionic strengths and at 293 K were determined.

I. Introduction

THE principal components in the system MgCl₂-MgO-H₂O at room temperature are: Mg₂(OH)₂Cl·4H₂O (phase 3), Mg₃(OH)₄Cl·4H₂O (phase 5), and Mg(OH)₂. When this system is used in practice, mostly as flooring material, the formation of phase 3 is not desirable. Therefore the molar ratio of reactants is usually near the theoretical value for phase 5 (with some excess MgO and water) and the reaction products are predominantly phase 5 and some Mg(OH)₂. The heterogeneous system MgO-MgCl₂-H₂O is very complex, because dissolution of MgO depends on the concentration of MgCl₂ and the preparation conditions of MgO.¹⁻³ Therefore it was not possible to determine with certainty the region of stability for phases 3 and 5. In this work MgO was completely avoided as a reactant. Phases 3 and 5 and Mg(OH)₂ were precipitated from the homogeneous system MgCl₂-NaOH-H₂O. Stability regions and corresponding solubilities of precipitated phases are presented and discussed. The present investigation provides additional knowledge on the conditions under which the major phases of hardened magnesium oxychloride cement are stable.

II. Experimental Procedure

(1) Chemicals

Solutions were prepared by dissolving the following reagent-grade chemicals in bidistilled water: MgCl₂·6H₂O,* NaOH,* HNO₃,* HClO₄,* HCl,* Na₂CO₃,* Malachitgrün*, 1,5 Diphencilcarbazolum,[†] EDTA,[‡] NH₄,[‡] (NH₄)₂HPO₄,[‡] Zn metal powder,[‡] Eriochromoschwartz T,[‡] AgNO₃,[‡] NaCl,[‡] K₂CrO₄,[‡] Hg(NO₃)₂,[‡] Alizarin S.[‡] Stock solutions were standardized.

(2) Preparation of Specimens

Precipitation experiments were performed in the system MgCl₂-NaOH-H₂O. The concentration of NaOH was varied up to

10 mol dm⁻³ for various constant concentrations of MgCl₂ (0.001 to 4.8 mol dm⁻³). The starting volume of the MgCl₂ solution was 25 or 50 cm³ and NaOH solution was added by microburet, using constant stirring. Simultaneously, nitrogen gas was bubbled through the solution to prevent the influence of CO₂. The samples were then sealed and kept at 293 ± 1 K. In some experiments the pH value was increased coulometrically to avoid the addition of sodium ions and the change of volume.

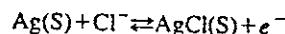
(3) Measurements

Precipitates were analyzed using an X-ray diffractometer and a proportional counter[§] at various time intervals: after 30 min, 1 and 7 days, 1 month, 2 to 4 months, and some even longer. An example of such phase determination is presented in Fig. 1. The concentrations of soluble magnesium and chloride were determined in solutions which approached equilibrium. Magnesium was determined by precipitation with (NH₄)₂HPO₄[¶] and complexometrically using EDTA.[‡] Chloride was determined by a fractional precipitation method[¶] and by mercurymetric titration.[‡] The concentration of H⁺ was determined using a pH meter[‡] with a composite glass and calomel electrode GK 2322C in some experiments and Bi and calomel electrode in the others. The Bi electrode was prepared and standardized as described by Krstulović *et al.*[¶] A bismuth electrode in combination with a saturated calomel electrode was found by the same authors to be more suitable than the glass electrode for pH determinations in cement pastes. Standard radiometer buffers of pH=7.38 and pH=9.18 were used for calibration.

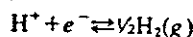
Coulometric experiments** were performed using the system of electrodes:

-Pt | equilibrium solution | NaCl (0.5 mol dm⁻³) | Ag+

with anodic reaction



and cathodic reaction



Received November 17, 1981; revised copy received March 29, 1982; approved April 6, 1982.

Supported by the U. S. Department of Transportation and Self-Managing Community of Interest for Scientific Research, the Socialist Republic of Croatia, through funds made available to the U. S.-Yugoslav Joint Board on Scientific and Technological Cooperation.

*Member, the American Ceramic Society.

†E. Merck AG, Darmstadt, Federal Republic of Germany.

‡Carlo Erba, Milan, Italy.

‡Kemika, Zagreb, Yugoslavia.

‡Philips Gloeilampenfabrieken NV, Eindhoven, The Netherlands.

‡26 pH meter, Radiometer, Inc., Copenhagen, Denmark.

**No. 7960 coulometric analyzer, Leeds & Northrup, North Wales, PA.

Optical and Thermal Bleaching of X-Irradiated Barium Aluminoborate Glasses

WALTER MAIGON PONTUSCHKA, SADA O ISOTANI, and ANGELO PICCINI

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

Photoproduction of interstitial atomic hydrogen centers (H_i^0), apparently at the expense of boron electron centers (BEC) in barium aluminoborate glasses X-irradiated at 77 K, is reported. Electron paramagnetic resonance studies of isothermal and isochronal annealing of BEC and correlated decay of BEC with corresponding growth of H_i^0 under exposure of light were carried out. Some possible interactions between chemical states induced by irradiation are discussed.

I. Introduction

MOST X-irradiated alkali borate glasses exhibit EPR spectra of the well-known intrinsic defect centers, the boron-oxygen hole center (BOHC), the boron electron center (BEC), and impurity-associated centers such as atomic hydrogen (H_i^0) and Fe^{3+} . The EPR work already done on borate glasses gave results which could be consistently interpreted in terms of the structural models proposed by Krogh-Moe from his thermodynamic¹ and infrared² studies, in addition to the structural determinations of numerous crystalline borate compounds. A detailed discussion of these issues was elaborated by Griscom.³

The familiar EPR spectrum of the BOHC was extensively studied for about two decades.⁴⁻⁶ Glasses and crystalline compounds containing alkali and boron oxides⁴ in the proportions 1:4 and 1:3 give rise to a five-line-plus-a-shoulder spectrum, while the 1:1 glass gives a four-line spectrum and the crystalline 1:1 compound gives a structureless spectrum. The original model⁴ for the five-line-plus-a-shoulder spectrum has been recently changed with regard to the delocalization of the hole orbital.⁸ It is accepted, therefore, that the BOHC is a hole trapped on an oxygen bridging between a three-coordinated boron and a four-coordinated boron of the glass network, where only the latter boron contributes to the observed hyperfine structure.

The BEC was first studied by Griscom⁹ in potassium borate glasses. As the ¹¹B nuclide is 80.2% abundant in nature, four transitions are expected, due to hyperfine interaction between the trapped electron and the nuclear spin $I = 3/2$; three of these transitions are observed and easily recognized. It was proposed,⁹ among other possible interpretations, that BEC is a center originating from the trapping of an electron at a vacant site of a nonbridging oxygen of a tetrahedral BO_4 unit, forming an sp^3 dangling bond.

Kinetic studies¹⁰ of the EPR absorption lines of the H_i^0 in barium aluminoborate glasses X-irradiated at 77 K have supported the assumption that the atomic hydrogen could be trapped in B_2O_3 ring structures. Growth curves¹¹ of optical absorption in barium aluminoborate glasses doped with Ce and γ -irradiated with ⁶⁰Co could be fitted with saturation exponentials. Similarly, the isothermal decay kinetics agreed fairly well with a sum of decreasing exponentials. This is only applicable, in principle, to systems where all processes are thought to be of first order. In general, this is not the case and more kinetics studies are needed to elucidate the complex and multiple interactions which are involved in the processes of formation and recombination of centers such as BEC and BOHC.

Another impurity ever present in glasses is Fe^{3+} ,¹²⁻¹⁶ which probably interacts with chemical states induced by irradiation and therefore can interfere with the kinetics of interactions that we are interested in studying.

In this work a new interaction is described resulting in the photoproduction of H_i^0 apparently at the expense of BEC in barium aluminoborate glasses X-irradiated at 77 K. Some possible reactions between intrinsic and impurity centers induced by irradiation are also discussed.

II. Experimental Procedures

Samples of barium aluminoborate glasses were prepared and kindly furnished by Prof. A. Bishay of the Cairo American University. All the optical and thermal bleaching experiments were carried out using a sample of $30BaO \cdot 60B_2O_3 \cdot 10Al_2O_3$ (at.%) glass. The details of the sample preparation, EPR measurements, and temperature control conditions are explained elsewhere.¹⁰ The X irradiations were done using an apparatus* operating at 40 kV and 20 mA. The samples were cooled by a cold finger within a cryostat at 1 mPa (10^{-5} torr). The quartz window of the cryostat was positioned in front of the X-ray tungsten target tube. Care was taken to avoid sample heating above 110 K during the transfer from the cold finger to the EPR spectrometer. The UV irradiation was done with a 400-W mercury lamp (unfiltered) and the exposure to visible light with a monochromator⁷ operating with a tungsten lamp light source. The light was focused in situ over the sample, through the window of the light access EPR cavity.

III. Results

Barium aluminoborate glasses, X-irradiated at 77 K, exhibit the characteristic EPR spectrum shown in Fig. 1. In the spectrum we see three of the four lines of BEC, a strong line of BOHC at the center of the spectrum, and two additional H_i^0 lines originating from hydrogen impurity in the sample. A broad bump superposed on the spectrum is probably the $g = 2.0$ resonance attributed to iron clusters of paramagnetic ions containing two or more ions.^{14,15} The BOHC lines of our sample consist of a superposition of a structure of five lines ascribed to a hole trapped at a bridging oxygen and a narrower structureless component attributed to a hole trapped at a nonbridging oxygen. On heating, the five-line structure is bleached before the structureless, showing that the BOHC at bridging oxygen is less stable than the OHC at nonbridging oxygen.

In Fig. 2 are shown the growth curves of BEC and H_i^0 , averaged (peak-to-peak amplitudes) over four samples containing different concentrations of Al_2O_3 : E-1 (20 at.%), E-4 (10%), E-6 (5%), and E-8 (0%). Corrections due to small differences in weight also were done. The concentrations of BEC and H_i^0 , as a function of X-ray time of exposure, could not be correlated with Al_2O_3 content of each sample. The smallness of the error bars shows therefore that the BEC and H_i^0 concentrations are not very sensitive to the Al_2O_3 content in the experimental limits of error.

As shown in Fig. 1, one of the four lines of BEC was obscured by the BOHC spectrum. This line can be observed by suppression of the BOHC line by introducing an impurity ion which is a good hole scavenger, such as Ag^+ or Ce^{3+} . Both capture holes forming Ag^{2+} and Ce^{4+} ions, respectively. The $m_1 = +1/2$ line of BEC can be seen in Fig. 3, at 0.3138 T, in the spectrum of an X-irradiated

Received January 30, 1985; revised copy received April 30, 1986; approved August 26, 1986.

Supported in part by FAPESP, CNPq, and FINEP (Brazil).

*Philips Electronic Instruments, Mahwah, NJ.

⁷Jurrell-Ash, Waltham, MA.

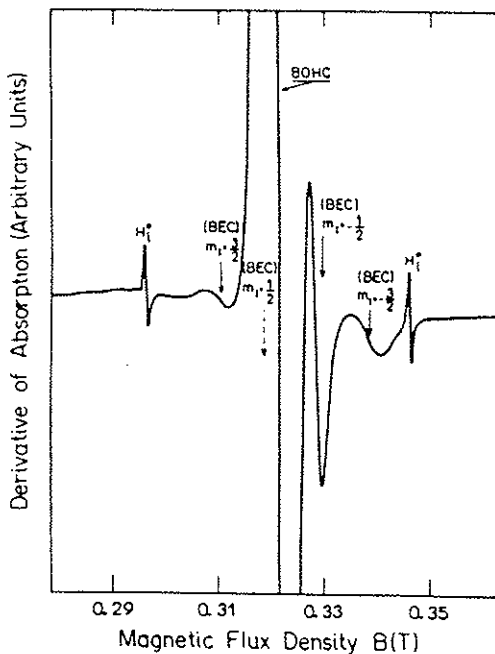


Fig. 1. EPR spectrum of $30\text{BaO}\cdot 60\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (at.%) glass X-irradiated at 77 K, showing the characteristic BEC, BOHC, and H_1^0 centers.

barium aluminoborate glass containing 3.5 at.% of cerium impurity. The bump at 0.29 T is an unidentified resonance probably related to the cerium impurity. With the gradual increase of temperature of annealing the spectra of the Ce-doped glass (see Fig. 4) show clearly the decrease of the BEC spectrum, leaving a more stable, narrow, and rather symmetrical component. Bishay *et al.*¹⁴ attributed this resonance ($g = 1.997 \pm 0.005$) to an electron trap center, which disappears after thermal bleaching between 150°

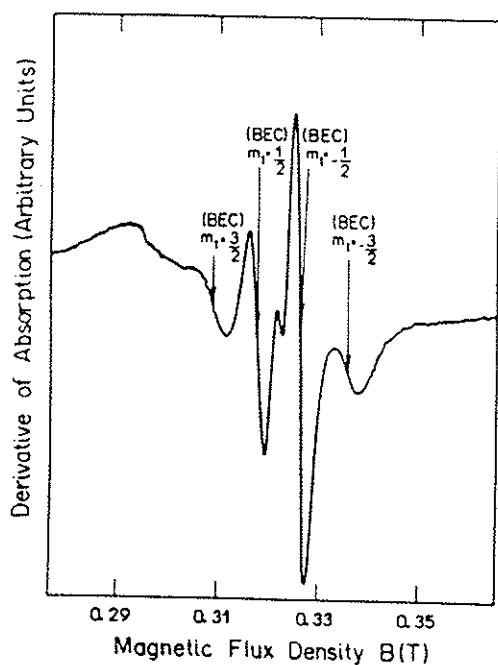


Fig. 3. EPR spectrum of $30\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ (at.%) glass containing 3.5 at.% cerium, X-irradiated at 77 K for 8 h (40 kV, 20 mA, tungsten target). The BOHC line is sufficiently weak to allow observation of the $m_1 = +\frac{1}{2}$ BEC line, usually obscured in undoped aluminoborate glasses.

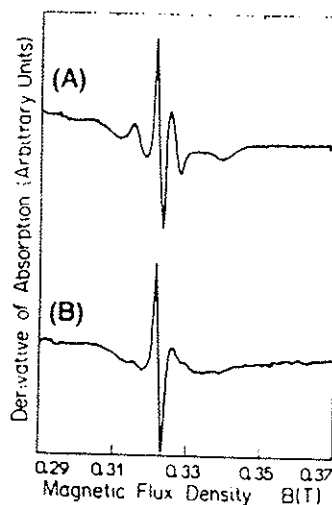


Fig. 4. EPR spectra of $30\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ (at.%) glass containing 3.5 at.% cerium, X-irradiated at 77 K for 8 h (A) after annealing at 253 K for 3 h and (B) after further annealing at 295 K for 3 h.

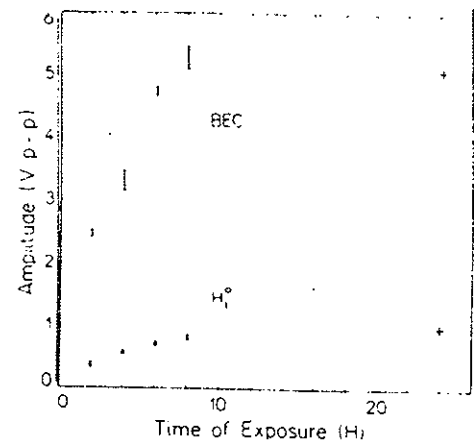


Fig. 2. Growth of H_1^0 and BEC EPR peak-to-peak amplitudes of the derivative microwave absorption curve ($I_{H_1^0}$ and I_{BEC} , respectively) as a function of X-ray dose (40 kV, 20 mA, tungsten target). Each error bar represents the distribution of measurements done with four samples. Corrections due to differences in weight were performed. The exposure of 24 h (+) was taken with only one sample.

and 200°C. Whether this trap is associated with Ce^{3+} ions is not confirmed.

The samples X-irradiated at 77 K, when heated in air, exhibited a blue luminescence. The EPR measurements showed that the BEC and H_1^0 were bleached, leaving only the BOHC spectrum. Further heating bleached the BOHC exhibiting orange thermoluminescence.

The thermal bleaching behavior of BEC and H_1^0 is represented by the isochronal decay curves of Fig. 5. The BEC decay extends over a wide temperature range (110 to 315 K), in contrast with the H_1^0 decay, which occurs at temperatures ranging from 160 to 210 K. Apparently there was no mutual effect of the thermal bleaching rate between both centers.

The most interesting behavior observed was the increase of $[\text{H}_1^0]$ during the optical bleaching of the sample previously X-irradiated at 77 K and kept at 113 K. In Figs. 6(A) and (B) is shown the decay of the BEC ($m_1 = -\frac{1}{2}$) line and the corresponding growth of H_1^0 at 113 K by exposure to a mercury lamp. The nearly linear growth

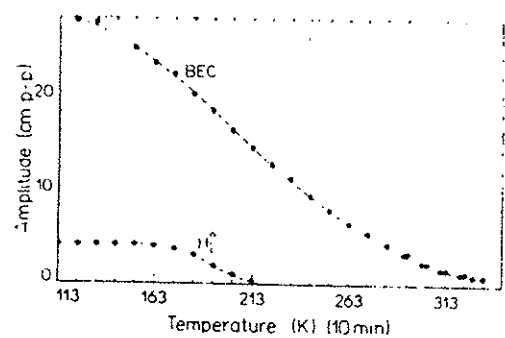


Fig. 5. Isochronal annealing of BEC and H_1^0 centers in $30\text{BaO}\cdot 60\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (at.%) glass, X-irradiated at 77 K for 8 h. The EPR signal amplitudes were obtained by measuring the height (cm peak-to-peak) of the derivative of absorption of BEC $m_1 = -\frac{1}{2}$ and H_1^0 (high-field component). The dashed lines were drawn in order to aid the reader's eye.

Fig. 6. Effect of optical bleaching of 30BaO·60B₂O₃·10Al₂O₃ (at.%) glass, X-irradiated at 77 K, on the BEC ($m_s = -\frac{1}{2}$ line) and H⁰ (high-field component) EPR amplitudes as a function of the time of exposure to the light source at 113 K. The measurements were taken using (A) 250-W and (B) 400-W mercury lamps. The growth of H⁰ at the bottom (■) was obtained from the UV component of the 400-W mercury lamp, shed on the same sample when it was nonirradiated. The solid lines were drawn to aid the reader's eye. In this experiment an optical-access cavity was employed.

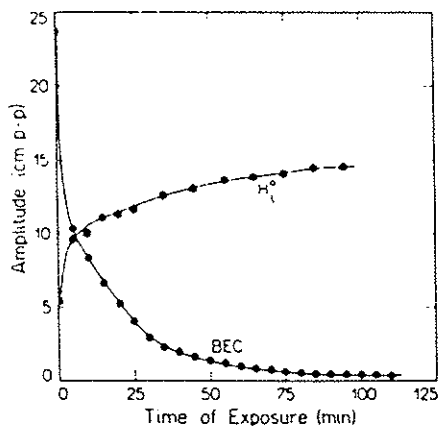
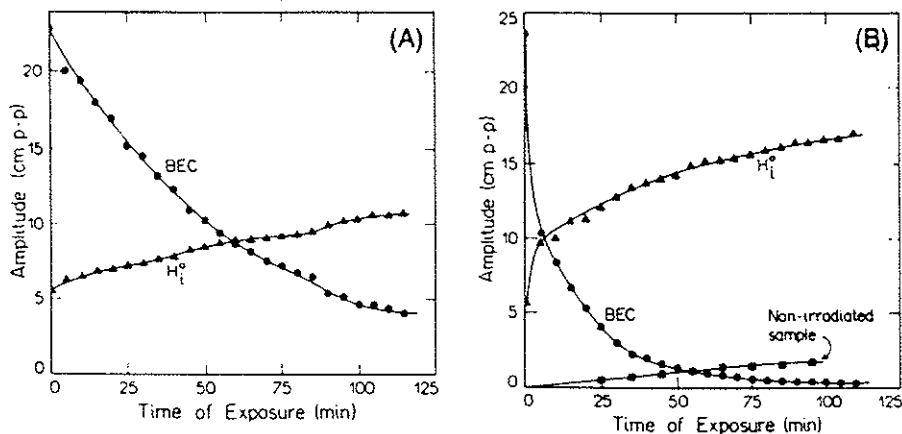


Fig. 7. Growth curve of H⁰ center after subtracting the growth of H⁰ produced by the UV component of the 400-W mercury lamps (see Fig. 6(B)) compared with the decay curve of BEC. After 75 min of exposure, the H⁰ curve (*) is nearly saturated whereas the BEC (●) is almost completely bleached.

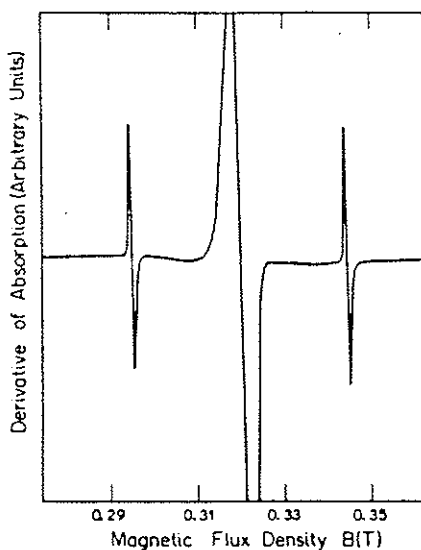


Fig. 8. EPR spectrum of 30BaO·60B₂O₃·10Al₂O₃ (at.%) glass X-irradiated at 77 K for 8 h and bleached with the light of a 400-W mercury lamp for 1 h at 113 K. The amplitude of H⁰ lines has almost tripled whereas the BEC spectrum was completely bleached. The central strong line is the familiar resonance of BOHC center.

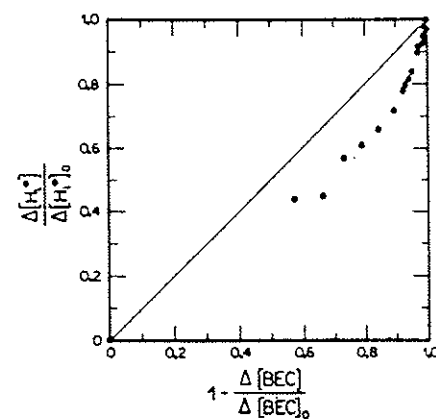


Fig. 9. Comparison of $\Delta[H^0]/\Delta[H^0]_0$ vs $1 - \Delta[BEC]/\Delta[BEC]_0$ for the data plotted in Fig. 6(B). The [BEC] decay is initially faster than the [H⁰] growth.

of H⁰ (see Fig. 6(B)) above 60 min of exposure is nearly equivalent to the growth curve of H⁰ under the effect of the UV component of this light illuminating a nonirradiated sample at 113 K. Subtracting the production of H⁰ by UV light from the total H⁰ increase shown in Fig. 6(B) we obtained the curve of Fig. 7, shown for comparison with the corresponding BEC decay. The EPR spectrum of this glass X-irradiated at 77 K and exposed to a 400-W mercury lamp for 1 h at 113 K is shown in Fig. 8.

Additional experiments were performed by shining monochromatic red light through the window of the EPR cavity on the X-irradiated sample. We observed a slow decrease of BEC line intensity concomitant with a measurable increase of H⁰. On the other hand, only the UV component is able to produce H⁰ in nonirradiated samples. As the BEC is the only paramagnetic species which is unstable under exposure to red light, we are led to the assumption that the additional growth of H⁰, after X irradiation, induced by the optical bleaching is very likely to be at the expense of BEC.

The comparison of $\Delta[H^0]/\Delta[H^0]_0$ vs $1 - \Delta[BEC]/\Delta[BEC]_0$ shown in Fig. 9 indicates that the decay rate of BEC is initially faster than the corresponding rate of H⁰ increase. It is apparent that only a fraction of electrons, released on the BEC decay, take part in the reaction which produces additional H⁰. The remaining elec-

trons are absorbed in reactions such as electron-hole recombination or reduction of Fe³⁺ ionic impurities to Fe²⁺, for example.

The isothermal decay of BEC is plotted in Fig. 10. The points are experimental data and the full lines are the least-squares fits of these values, which could be expressed by the empirical formula

$$I(t) = I_0(t/\tau)^{-b}$$

The values of I_0 and b are shown in Table I, together with the coefficient of determination $r^2 \leq 1$ with t the annealing time in minutes and $\tau = 1$ min is an arbitrary constant. It is interesting to note that the Arrhenius-like plot b vs $1/T$ is nearly a straight line, as seen in Fig. 11. As the standard kinetics could not explain this behavior, more elaborate theoretical analysis is now in progress.

The BOHC line does not show any alteration at room temperature. This line is completely bleached after heating at 400°C for 8 h. During the bleaching an emission of orange luminescence was observed.

IV. Discussion and Conclusions

The samples of barium aluminoborate glasses, when X-irradiated at 77 K, showed the formation of the same kind of paramagnetic centers as those observed in other borate glasses.

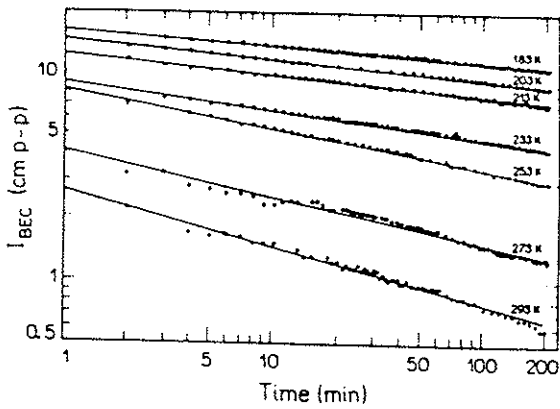


Fig. 10. Isothermal annealing of BEC in 30BaO·60B₂O₃·10Al₂O₃ (at.%) glass X-irradiated at 77 K. The solid lines represent the least-squares best fits to the empirical formula $I(t) = I_0(t/\tau)^{-b}$, with $\tau = 1$ min (arbitrary constant).

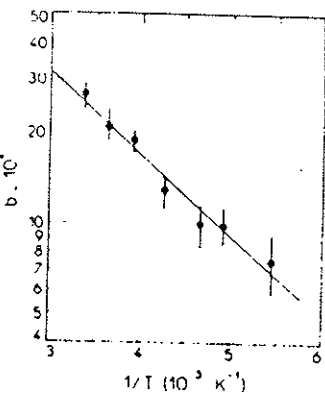


Fig. 11. Arrhenius-like plot b vs $1/T$ of the angular coefficients obtained from Fig. 10.

Table I. Constants of the Expression $I_{BEC} = I_{0,BEC}(t/\tau)^{-b}$ Calculated from Experimental Values*

T (K)	$I_{0,BEC}$ (cm p-p)	b	r^2
183	16.39	0.077	0.99
203	14.61	0.098	0.99
213	12.29	0.10	0.99
233	8.86	0.13	0.99
253	8.14	0.19	0.996
273	4.06	0.21	0.97
293	2.65	0.27	0.98

* $\tau = 1$ min (arbitrary constant)

i.e., BEC, BOHC, H_i⁰, and the reduction of Fe³⁺ with irradiation dose.

The BEC EPR spectrum observed is essentially the same as that described by Griscorn⁹ in potassium borate glasses. It consists of a hyperfine structure of four lines due to the interaction between a single electron trapped in an sp^3 dangling orbital of boron at the ¹¹B nucleus (80.2%) which has a nuclear spin of $I = 3/2$. The BEC is stable at temperatures below 110 K.

The heating of the irradiated samples above this temperature produces strong blue luminescence, which might be associated with the decay of the BEC.

The BOHC spectra observed in our samples have two components: (I) a structureless component due to a hole trapped at a nonbridging oxygen;⁴ (II) a five-line structure due to a hole trapped at a bridging oxygen.^{4,*} Heating the sample to $\approx 400^\circ\text{C}$ is required to destroy the BOHC and produces an orange luminescence.

In Fig. 12 we show a schematic of the formation mechanisms of paramagnetic centers by X irradiation at liquid-nitrogen temperature in barium aluminoborate glass. The X-ray absorption induces the formation of electron-hole pairs. Analysis of the short-time behavior and the microscopic structure of these pairs is beyond the scope of the present work. We propose that the electrons and holes only can migrate throughout the sample if the electrons are excited to the conduction band and the holes injected in the valence band; otherwise they are always localized. This condition, obviously, is only satisfied when the sample is exposed to an irradiating source having photon energy at least equal to the band gap. The migration of holes is supported experimentally by the scavenging of holes by Ag⁺ and Ce³⁺ impurities.

The confirmed sites for the holes in the samples are the following: (a) nonbridging oxygen bonded to a boron atom;⁴ (b) bridging

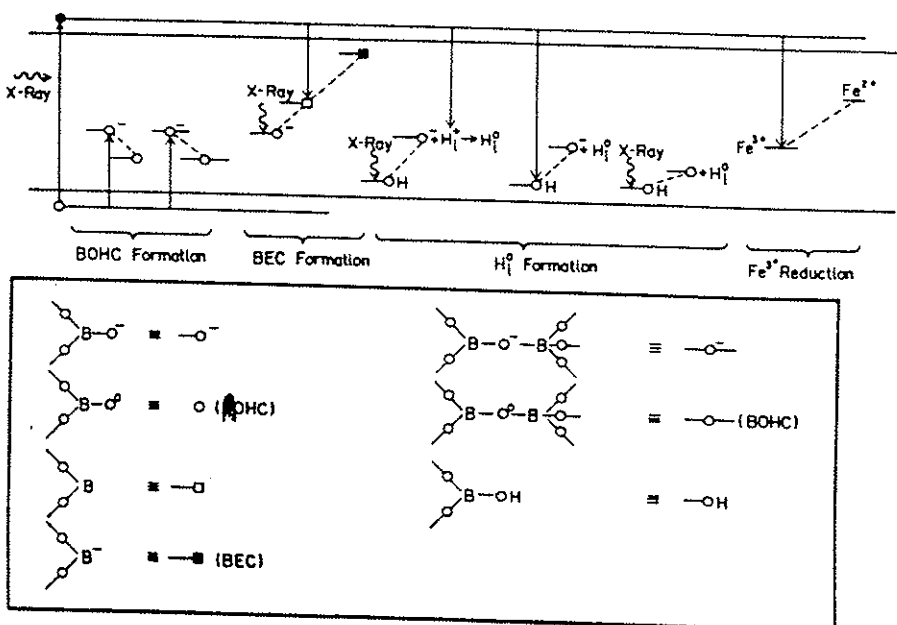


Fig. 12. Formation mechanisms of paramagnetic centers in aluminoborate glasses X-irradiated at 77 K. The positions of the energy levels in the gap are purely schematic, i.e., for the most part not quantitative. The symbols defined at the bottom are the key for all the subsequent band diagram figures.

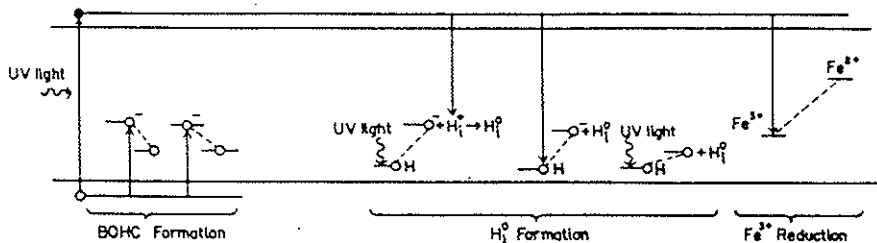


Fig. 13. UV-irradiation effects in barium aluminoborate glasses at liquid-nitrogen temperature.

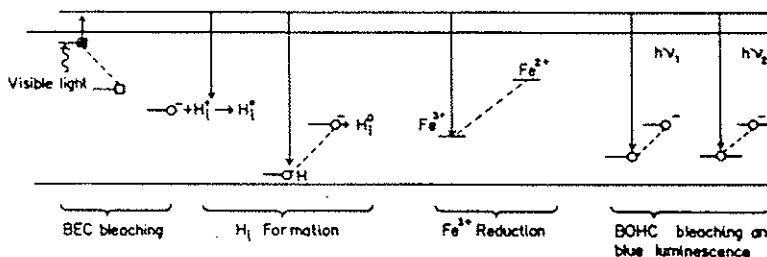


Fig. 14. Visible light exposition effect on X-irradiated barium aluminoborate glasses at liquid-nitrogen temperature.

oxygen between a planar BO_3 and a tetrahedral BO_4 structural unit.¹¹

The BEC is probably an sp^3 dangling orbital having a non-paired electron trapped at an oxygen vacancy⁹ of tetracoordinated boron atom.

The mechanisms of formation of H_i^0 in the light of the present experimental data can be as follows: (a) the photodissociation of hydroxyls bonded to boron atoms forming BO_3 and H_i^+ , followed by the capture of an electron; (b) the capture of a photoelectron by hydroxyls bonded to boron atoms forming BO_3^- and H_i^0 ; (c) the photodissociation of hydroxyls forming BO_3 (BOHC) and H_i^0 .

After 8 h of X irradiation at 77 K, we observed that the well-known $g = 4.1$ EPR line¹² due to Fe^{3+} has decreased monotonically to 27%. This means that the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} by trapping of photoelectrons is more likely to occur than the capture of holes by the Fe^{2+} ions in these glasses.

Figure 13 shows a schematic representation of paramagnetic center formation under UV irradiation at 77 K. The positions of the energy levels in the gap of this and subsequent energy band diagrams are purely schematic, i.e., for the most part not quantitative. The mechanism of type (a) for H_i^0 production by means of X irradiation is suggested also for the UV irradiation, since it has sufficient energy to break down the O-H bond. The conduction electrons produced by UV light make possible the occurrence of mechanism (b) and the high energy of UV light is enough to activate mechanism (c). The reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} is also possible although not observed, following the same mechanism suggested for the reduction by X irradiation.

Figure 14 shows schematically the effect of visible light on a previously X-irradiated sample at liquid-nitrogen temperature. The

BEC is bleached even with red light, showing that the BEC energy levels are shallow. We assume that a fraction of the conduction electrons released by the BEC are responsible for the additional observed increase of H_i^0 concentration. Since the visible light has insufficient energy to dissociate the hydroxyl groups, it is necessary to imagine a mechanism such as the capture of a conduction electron (furnished by the BEC) by a H_i^+ center. The blue luminescence is tentatively assigned to electron-hole recombination at the BOHC site.

The effects of heating the previously X-irradiated sample to room temperature are schematically represented in Fig. 15. We propose that the BEC bleaching released electrons which partially recombine with holes of the BOHC producing the emission of blue light. The Fe^{3+} impurity tends to diminish this luminescence since it is an electron scavenger. Although H_i^+ centers could be present at 77 K, we suggest that they recombine quickly at slightly higher temperatures. The thermal production of H_i^0 is therefore unexpected, in agreement with the observed behavior of the isochronal decay of BEC and H_i^0 (see Fig. 5).

Shown in Fig. 16 is a sketch of the effects of further heating to 400°C of the X-irradiated sample. The bleaching of BOHC releases holes which are trapped by Fe^{2+} ions or some unknown C^{n+} center with the emission of a photon (orange luminescence), which are oxidized to Fe^{3+} or C^{n+1} .

From the above discussions we conclude that Fe and OH impurities take part in the mechanisms of luminescence and irradiation effects in barium aluminoborate glasses. The BEC provide a storage of electrons in the glass, which are easily released by exposure to light or heating, producing several interesting phenomena, worthy of being studied in detail. Further experimental and

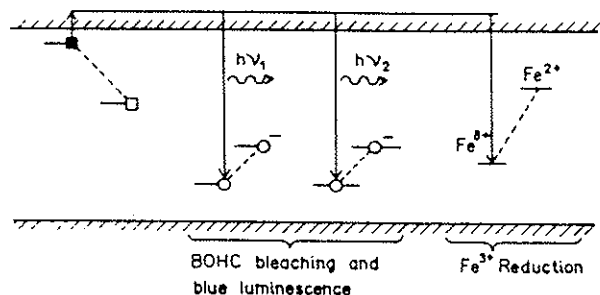


Fig. 15. Effects of heating the X-irradiated aluminoborate glasses to room temperature.

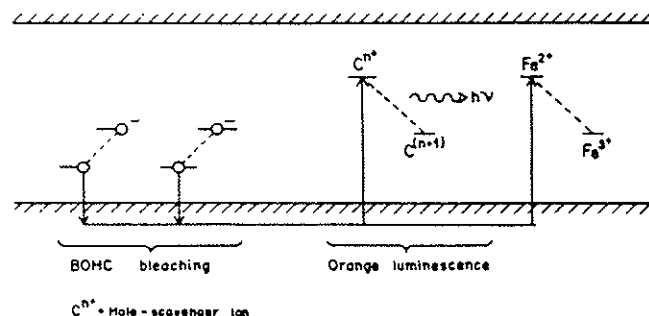


Fig. 16. Effects of heating X-irradiated aluminoborate glasses from room temperature to 400°C.

theoretical studies concerning the kinetics of BEC and related mechanisms are in progress.

References

- ¹J. Krogh-Moe, "Interpretation of Melting Point Depression in the Sodium Borate System," *Phys. Chem. Glasses*, **3** [4] 101-10 (1962).
- ²J. Krogh-Moe, "Interpretation of the Infra-red Spectra of Boron Oxide and Alkali Borate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **6** [2] 46-54 (1965).
- ³D. L. Griscom; pp. 11-149 in *Borate Glass Structure*, and references cited therein. Edited by L. D. Pye, V. D. Frechette, and N. J. Kreidl. Plenum Publishing Corp., New York, NY, 1978.
- ⁴D. L. Griscom, P. C. Taylor, D. A. Ware, and P. J. Bray, "ESR Studies of Lithium Borate Glasses and Compounds γ -Irradiated at 77 K: Evidence for a New Interpretation of the Trapped-Hole Centers Associated with Boron," *J. Chem. Phys.*, **48** [11] 5158-73 (1968) and references cited therein.
- ⁵M. C. R. Symmons, "Comments—Structure of Trapped-Hole Centers in γ -Irradiated Borate Glasses," *J. Chem. Phys.*, **53** [1] 468-69 (1970); D. L. Griscom, P. C. Taylor, and P. J. Bray, "Reply to 'Structure of Trapped-Hole Centers in γ -Irradiated Borate Glasses,'" *J. Chem. Phys.*, **53** [1] 469-71 (1970).
- ⁶P. C. Taylor and D. L. Griscom, "Toward a Unified Interpretation of ESR Trapped-Hole Centers in Irradiated Borate Compounds and Glasses," *J. Chem. Phys.*, **55** [7] 3610-11 (1971).
- ⁷P. C. Taylor, "Resonance Effects in Glasses"; pp. 223-81 in *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 12, Glass I. Edited by M. Tomozawa and R. H. Doremus. Academic Press, New York, 1977.
- ⁸E. J. Friebele and D. L. Griscom, "Radiation Effects in Glass"; pp. 257-351 in *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 17, Glass II. Edited by M. Tomozawa and R. H. Doremus. Academic Press, New York, 1979.
- ⁹D. L. Griscom, "ESR Studies of Intrinsic Trapped-Electron Center in X-Irradiated Alkali Borate Glasses," *J. Chem. Phys.*, **55** [3] 1113-22 (1971).
- ¹⁰W. M. Pontuschka, S. Isotani, A. Piccini, and N. V. Vugman, "EPR and Kinetic Studies of Hydrogen Centers in Aluminoborate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [10] 519-23 (1982).
- ¹¹P. W. Levy, P. L. Matern, K. Lengweiler, and A. M. Bishay, "Studies on Nonmetals During Irradiation: V. Growth and Decay of Color Centers in Barium Aluminoborate Glasses Containing Cerium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** [4] 176-81 (1974).
- ¹²T. Castner, Jr., G. S. Newell, W. C. Holton, and C. P. Slichter, "Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass," *J. Chem. Phys.*, **32** [3] 668-73 (1960).
- ¹³H. H. Wickman, M. P. Klein, and D. A. Shirly, "Paramagnetic Resonance of Fe^{3+} in Polycrystalline Ferrichrome A," *J. Chem. Phys.*, **42** [6] 2113-17 (1965).
- ¹⁴E. J. Friebele, L. K. Wilson, A. W. Dozier, and D. L. Kinser, "Antiferromagnetism in an Oxide Semiconducting Glass," *Phys. Status Solidi B*, **45**, 323 (1971).
- ¹⁵H. O. Hooper, G. B. Berud, R. M. Catchings, R. R. Bukrey, M. Forrest, P. F. Kenealy, R. W. Kline, T. J. Moran, Jr., J. G. O'Keefe, R. L. Thomas, and R. A. Verhelst, "Magnetic Order in Alkaliborate and Aluminosilicate Glasses Containing Large Concentrations of Iron-Group Ions"; pp. 47-63. Edited by H. O. Hooper and A. M. de Graaf. Plenum, New York, 1972.
- ¹⁶D. W. Moon, J. M. Aitken, R. K. MacCrone, and G. S. Cieloszyk, "Magnetic Properties and Structure of $xFe_2O_3 \cdot (1-x)[BaO \cdot 4B_2O_3]$ Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **16** [5] 91-102 (1975).
- ¹⁷C. L. Marquardt and D. L. Griscom, "On the Spectral Reflectance and Maturation Darkening of Lunar Soils," *Moon*, **15**, 15-30 (1976).
- ¹⁸R. C. Nicklin, H. A. Farach, and C. P. Poole, Jr., "EPR of Mn^{2+} , Fe^{3+} , and Cu^{2+} in Glasses of the Systems $BaO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ and $CaO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$," *J. Chem. Phys.*, **65** [8] 2998-3005 (1976).
- ¹⁹A. Bishay, C. Quadros, and A. Piccini, "Some Low Temperature Studies on Glass. Part III: ESR of Ce^{2+} in Irradiated Barium Aluminoborate Glasses"; unpublished work.

Nuclear quadrupole resonance of ^{35}Cl nuclei in glassy solution of chlorobenzene in pyridine

ANEXO XII

A. E. Wolfenson, A. H. Brunetti, and D. J. Pusiol

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Laprida 854, 5000 Córdoba, Argentina

W. M. Pontuschka

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 20516, 01498 São Paulo, São Paulo, Brazil

(Received 12 June 1989)

Pulsed nuclear quadrupole resonance (NQR) measurements of ^{35}Cl nuclei were performed on 43.5 mol % chlorobenzene solution in pyridine (a) in glassy state ($T_g = 131$ K) after quenching in liquid nitrogen and (b) in crystalline precipitate under slow cooling starting from liquid phase. In both cases the NQR line shape, obtained by the fast Fourier transform (FFT) method, consisted of a structure of two peaks, interpreted as contributions of two nonequivalent ^{35}Cl -nucleus sites. A theoretical model is proposed for the line-shape analysis and the best-fit parameters yield excellent agreement with experimental spectra. It is suggested that the nonequivalent sites consist of nearly parallel and antiparallel alignment of chlorobenzene and pyridine molecules and that the line-broadening mechanism is due to a random distribution of angular displacements from these positions. Our data are in agreement with Goldstein studies of molecular-relaxation processes related to the changes observed on physical properties of amorphous materials at T_g .

I. INTRODUCTION

Since the early experiments of pulsed nuclear quadrupole resonance (NQR) in amorphous solids first carried out by Rubinstein and Taylor,^{1,2} subsequent work in this area has received the effort of relatively few workers.³⁻¹¹ Although the NQR linewidth of the spectra obtained from amorphous materials is too broad to be readily analyzed by the current techniques of Fourier transforms, the pulsed methods and spin-echo experiments have been extremely useful to describe the structural and dynamical properties of several amorphous semiconductors.

The local order could be evaluated in many opportunities with the aid of comparative studies of crystalline solids with similar chemical compositions. In addition, some universal properties of amorphous materials, such as the elementary excitations at low temperatures,^{12,13} have been successfully studied using NQR.

The purpose of this work is to study the pulsed Fourier-transform NQR (FT-NQR) of glasses having glass transition temperature T_g in the range easily accessible at the spectrometer in order to obtain complementary informations of the study of dielectric properties of chlorobenzene-pyridine solution by Johari and Goldstein.¹⁴

Goldstein and co-workers¹⁴⁻²⁰ developed thermodynamic and dielectric studies on several glassy solutions in the range near T_g and arrived at the conclusion that the changes observed in specific heat and thermal-expansion coefficient are better explained by molecular dynamics than by thermodynamic transitions. As NQR is very sensitive to molecular vibrations,²¹ it is expected to obtain local and sensitive description of the behavior of the glass when the temperature is scanned throughout the glass transition-temperature range.

Another observation concerning NQR of amorphous materials is the lack of detailed models and theories explaining the $\rho(\nu)$ shape, although some important characteristics such as the dihedral angle distribution in three-coordinate amorphous arsenic⁷ could be satisfactorily explained. It is our purpose to present a model based on the theory of Blinc²² about the incommensurate systems.

As in the crystals, several amorphous systems have a finite number of topologically nonequivalent nuclear sites. The difference resides in the random distribution of local deformations always present in the amorphous matrix. As the nuclear quadrupole frequencies are directly sensitive to the distribution of electric field gradients produced by the nearest neighbors, it is expected, for each allowed transition, the observance of a spectral line for each site, broadened by the effect of local deformations. The line shape will be governed by the statistical distribution law of the local "deformations" (e.g., bonding distances and angles), which can be either symmetric or asymmetric.

II. MODEL OF THE LINE SHAPE

The NQR spectrum, arising from distributed electric field gradients, reflects the distribution law of distortions at the sites of the observed nuclei, as a consequence of the proportionality between the resonance frequency and the maximum component of electric field gradient (EFG) q .

Defining the local deformation (which is generally small) as a displacement field u , the resonance frequency at a given site can be expanded in powers of u :

$$\nu = \nu_0 + a_1 u + \frac{1}{2} a_2 u^2 + \dots, \quad (1)$$

where ν_0 is the resonant frequency at a nuclear site of deformations. The displacements field u is a function of the

deformation law, which depends on a general parameter θ :

$$u = u(\theta), \quad (2)$$

where θ equals the deformation of distance, angle, etc. As long as $f(u)$ describes the statistical distribution of the distortion field, we can write the density of the spectral line $\rho(v)$ as

$$\rho(v)dv = f(u)du, \quad (3)$$

then

$$\rho(v) = \frac{f(u)}{|dv/du|}. \quad (4)$$

If a single line corresponding to a given site has the line shape $L(v-v_c)$, the inhomogeneous line shape of the composite spectrum is

$$F(v) = \int L(v-v_c)\rho(v_c)dv_c. \quad (5)$$

Writing the resonance frequency in powers of the distortion field as in Eq. (1), and assuming that

$$f(u) = e^{-u^2/2\sigma^2}, \quad (6)$$

where σ is the Gaussian half-width, we can deduce an explicit expression of $\rho(v)$ for a few simple cases as follows.

(i) If the linear term in Eq. (1) is dominant,

$$v \approx v_0 + a_1 u \quad (7)$$

and the frequency distribution is

$$\rho(v) \propto \frac{e^{-u^2/2\sigma^2}}{|a_1|} = \frac{e^{-(v-v_0)^2/2a_1^2\sigma^2}}{|a_1|}, \quad (8)$$

which corresponds to a symmetrical line. The density of states has a maximum at $v=v_0$ [Fig. 1(a)]. This is in agreement with the experimental NQR line shape for a - As_2S_3 .⁶

(ii) When the quadratic term is dominant the resonance frequency is

$$v \approx v_0 + \frac{1}{2}a_2 u^2 \quad (9)$$

and

$$\rho(v) \propto \frac{e^{-|v-v_0|/a_2^{1/2}\sigma^2}}{[2a_2(v-v_0)]^{1/2}} \quad \text{for } a_2(v-v_0) > 0, \quad (10a)$$

$$\rho(v) = 0 \quad \text{for } a_2(v-v_0) \leq 0. \quad (10b)$$

The resultant line shape is asymmetric with a maximum at $v=v_0$.

(iii) If both linear and quadratic terms are to be taken

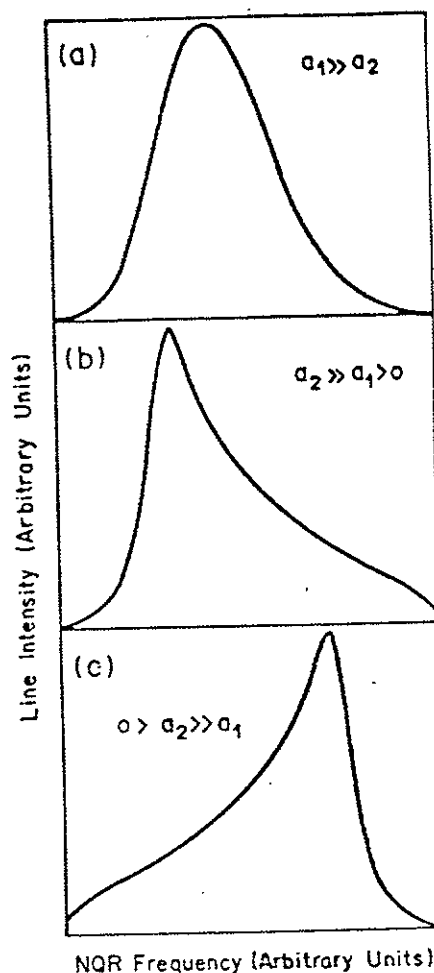


FIG. 1. Examples of computer simulation of NQR line shapes calculated after the model described in the text. (a) Symmetrical line, obtained when the linear term in Eq. (1) is dominant; (b) asymmetric line, when the second term dominates, with $a_2 > 0$ and (c) with $a_2 < 0$.

into account, the density of the spectral lines corresponds to an asymmetric line shape which depends on the coefficient a_2 . Then, if $a_2 > 0$,

$$\rho(v) \propto g(v) \quad \text{for } v > v_0 - (a_1^2/2a_2), \quad (11a)$$

$$\rho(v) = 0 \quad \text{for } v \leq v_0 - (a_1^2/2a_2), \quad (11b)$$

[see Fig. 1(b)], and for $a_2 < 0$

$$\rho(v) \propto g(v) \quad \text{for } v \leq v_0 - (a_1^2/2a_2), \quad (12a)$$

$$\rho(v) = 0 \quad \text{for } v > v_0 - (a_1^2/2a_2), \quad (12b)$$

where

$$g(v) = \frac{\exp\left[-\left\{-\frac{a_1}{a_2} + \left[\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2 + \frac{2}{a_2}(v-v_0)\right]^{1/2}\right\}^2/2\sigma^2\right] + \exp\left[-\left\{\frac{a_1}{a_2} + \left[\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2 + \frac{2}{a_2}(v-v_0)\right]^{1/2}\right\}^2/2\sigma^2\right]}{\left[(a_1/a_2)^2 + (2/a_2)(v-v_0)\right]^{1/2}} \quad (13)$$

This line shape has the maximum at $\nu = \nu_0 - a_1^2/2a_2^2$.

III. EXPERIMENTAL

The sample (43.5CB-P) of 43.5 mol % chlorobenzene-pyridine solution was prepared as suggested by Johari and Goldstein.¹ Subsequently, it was sealed in a Pyrex glass tube, with elementary and important safety cautions taken during the sealing procedure because the compound is highly flammable. The glass was obtained by quenching the chlorobenzene-pyridine solution directly in liquid nitrogen. The obtained glassy state was confirmed by visual inspection as a transparent material.

The pulsed NQR measurements were carried out with a conventional spectrometer equipped with a Hewlett Packard Model No. 86668 Synthesizer. Amplifier Research Model No. 200L transmitter, Matec Model No. 254 preamplifier, Matec Model No. 625 receiver, and a Nicolet Model No. 4094B data acquisition and fast Fourier transform (FFT) system. The temperature controller was homemade, allowing the stabilization of the sample temperature within 0.1 K in the range of 77–300 K. The line shape in the crystalline phase (obtained with slow cooling rate) was determined using FFT facilities, directly from the free-induction decay following a $\pi/2$ radio-frequency pulse. The corresponding line shape of the glassy state was recorded using the signal intensity, point by point, as suggested by Taylor and co-workers.⁷

IV. DESCRIPTION OF THE RESULTS

The power spectrum measured at the temperature of 88.4 K was obtained immediately after quenching the solution (Fig. 2). A line structure consisting of two peaks shifted by 250 kHz was observed. The low-frequency peak is slightly narrower and, consequently, higher.

In order to observe the annealing effects, the liquid solution was quenched at 77 K and stored in liquid nitrogen over 24 h. The spectra obtained at increasing temperatures [(a) $T = 80.6$ K; (b) $T = 98.5$ K; (c) $T = 130.3$ K] are shown in Fig. 3. At temperatures similar to those of Fig. 2, the spectra exhibit noticeable sharpening, but the splitting observed between both peaks remained unchanged.

Figures 3(a) and 3(b) present similar line shapes. The half width of the low-frequency peak is approximately 75 kHz and that corresponding to the high frequency is of the order of 150 kHz. In contrast, Fig. 2(c) shows a noticeable line broadening of the high-frequency peak at the expense of the low-frequency peak. The linewidth of the low-frequency peak is now nearly 120 kHz and the corresponding high-frequency peak is approximately 200 kHz. The spectrum shown in Fig. 2(c) was obtained near the glass transition temperature ($T_g \approx 131$ K). The observed spectra do not show a significant frequency shift at relatively low temperatures ($T \ll T_g$). In contrast, at $T \approx T_g$, a dramatical shift towards low frequencies was observed.

A third set of measurements started from the liquid

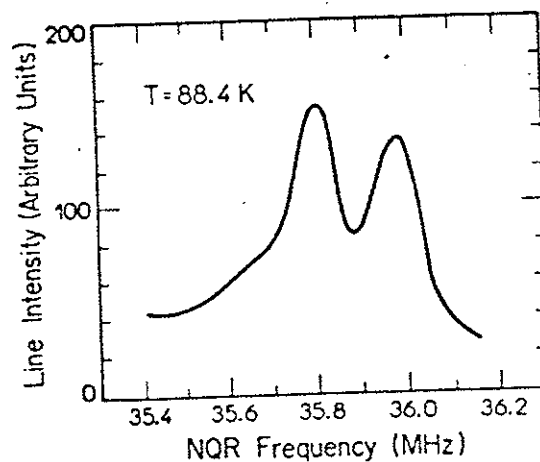


FIG. 2. FT-NQR power spectrum of ^{35}Cl in glassy solution of 43.5 mol % chlorobenzene in pyridine measured at $T = 88.4$ K immediately after quenching in liquid nitrogen.

phase being cooled slowly (~ 5 K/h). At the temperature of 150 K, a first signal appeared at a frequency around 34,900 MHz. Figure 4 denotes the power spectrum at $T = 141.8$ K. Two peaks were also observed with half linewidths equal to 5 kHz (lower frequency) and 10 kHz (higher frequency), consistent with linewidths usually observed in molecular crystals. The line frequencies are about 300 kHz higher than the corresponding ^{35}Cl NQR of pure dichlorobenzene ($\sim 8Q = 34,480$ MHz), and approximately 900 kHz lower than those observed in the glassy solution. Obviously the spectrum corresponds to a crystalline chlorobenzene-pyridine alloy. The two peaks reflect two nonequivalent ^{35}Cl nuclei sites. A reasonable picture could be proposed as a layered structure of alternate chlorobenzene and pyridine planar molecules with parallel and antiparallel orientations. Some detailed specific models could be proposed in order to explain the broadening and structure of this spectrum as compared with pure crystal, but this is beyond the scope of this work.

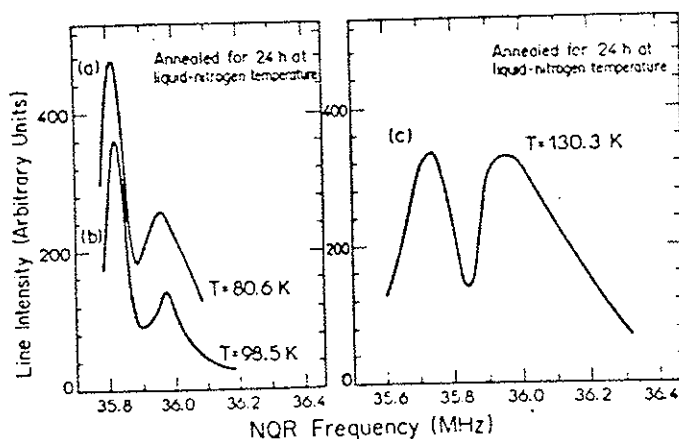


FIG. 3. FT-NQR power spectrum of the same sample, shown in Fig. 2, after storage for 24 h at liquid-nitrogen temperature and measured at the temperatures (a) 80.6 K, (b) 98.5 K, and (c) 130.3 K.

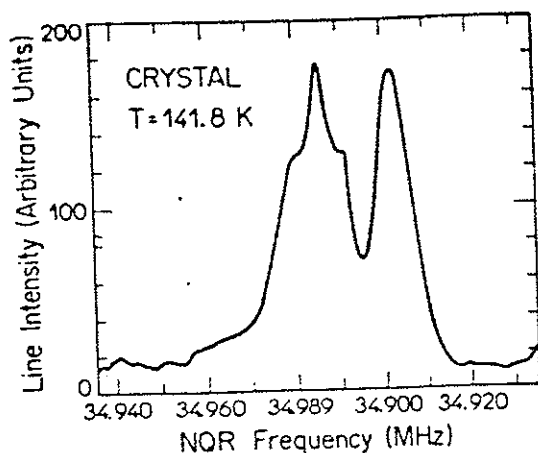


FIG. 4. FT-NQR spectrum of 43.5 mol % chlorobenzene-pyridine solution measured at the temperature of 141.8 K after a slow cooling (~ 5 K/h) starting from the liquid phase.

V. DISCUSSION

The two peaks observed in the NQR spectrum of the glassy solution could be interpreted on the basis of similarities with the power spectrum of the crystallized alloy. The two peaks in the crystal are ascribed to the parallel-antiparallel orientations in the layered structure (as mentioned previously). Consequently, a nearly similar, but distorted, structure, without long-range order, is expected to remain in the glass. In this model the random distribution of angular distortions θ over parallel or antiparallel positions is a source of random distribution of the electric field gradient at each ^{35}Cl nucleus site. Consequently, an inhomogeneous line broadening is observed. The theoretical model proposed could account for the experimental line shape by assuming the superposition of two spectra, each one arising either from parallel, or from both parallel and antiparallel, randomly distorted angular positions. As an example, Fig. 5 illustrates the fit of the line shape at $T=98.5$ K. As can be seen, the obtained agreement is fairly good. Table I exhibits the most significant best-fit parameters obtained from the measurements. The fitting parameters behave nearly constant at the lower temperatures. However, a sudden change is observed at $T=130.3$ K ($\sim T_g$). Two features are therefore remarkable: (i) the central frequencies of both peaks shifted towards lower values as a consequence of a more effective EFG averaging due to the increase of molecular mobility, and (ii) the increase of the root mean square of

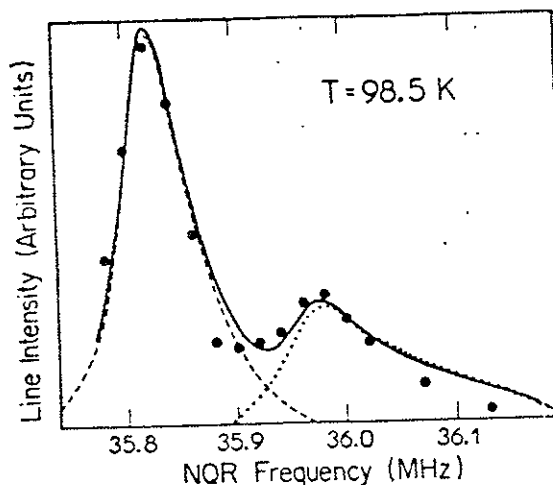


FIG. 5. Computer simulation (solid line) of the experimental NQR line shape obtained at 98.5 K (solid circles). The best fit was obtained as a sum of separate simulations for each of the two peaks (dashed and dotted lines).

the distortive field half width σ suggests an increment in both the static and dynamic contributions of the mean amplitude of the randomly distributed angular distortion θ ; the dynamic contribution could be explained in a similar fashion of that described in proton pseudospin glasses in the linear approximation.²³ However, a more detailed experimental study is still necessary to develop a more complete description of dynamical processes near T_g . This behavior could be interpreted as an unfreezing of the molecular modes in such a way that more freedom of the relative orientation of the molecules is allowed and the overall behavior approaches to that of a viscous liquid.

The relatively broad spectrum obtained at $T=98.5$ K in a sample, immediately after the liquid solution was quenched at 77 K, is related to internal strains producing a concomitant increase in the mean amplitude of the angular distortions. After annealing the sample at the same temperature (which is not too far from T_g) during a 24 h period, the internal strains have been considerably relaxed in addition to the observed sharpening of the resonance spectrum (the mean angular distortion has diminished).

In summary, this work has supported the basic ideas developed by Taylor and co-workers^{7,21} using NQR as a very sensitive probe in the study of static and dynamic properties of amorphous materials. This method was

TABLE I. NQR line breath and frequencies of the glassy solution 43.5 mol % chlorobenzene-pyridine.

Temperature line (K)	Low-frequency line		High-frequency	
	(MHz)	σ (MHz)	(MHz)	σ (MHz)
80.6	35.794	0.053	35.945	0.4
98.5	35.804	0.045	35.955	0.3
130.5	35.660	0.150	35.800	0.6

* applied to an organic glassy material with T_g in a convenient range, so that the complete thermal treatment of the sample could be done into the spectrometer, rendering, accessible, the studies near the transition temperature. Our results are in complete agreement with Johari and Goldstein's theory of the molecular relaxation process which is directly responsible for the physical properties near T_g .

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) of Argentina and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) of Brazil in bilateral cooperation. One of the authors (A.E.W.) thanks CONICET for partial financial support.

- ¹M. Rubinstein and P. C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 119 (1972).
- ²M. Rubinstein and P. C. Taylor, *Phys. Rev. B* **9**, 4258 (1974).
- ³G. E. Jellison, Jr. and P. C. Taylor, *Solid State Commun.* **27**, 1025 (1978).
- ⁴G. E. Jellison, Jr., G. L. Peterson, and P. C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1413 (1979).
- ⁵D. J. Treacy, P. C. Taylor, and P. B. Klein, *Solid State Commun.* **32**, 423 (1979).
- ⁶J. Szeftel and H. Alloul, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1691 (1979).
- ⁷G. E. Jellison, Jr., G. L. Petersen, and P. C. Taylor, *Phys. Rev. B* **22**, 3903 (1980).
- ⁸G. L. Petersen, G. E. Jellison, Jr., and P. C. Taylor, *J. Mol. Struct.* **58**, 263 (1980).
- ⁹D. J. Treacy, U. Strom, P. B. Klein, P. C. Taylor, and T. P. Martin, *J. Non-Cryst. Solids* **35/36**, 1035 (1980).
- ¹⁰P. C. Taylor, U. Strom, W. M. Pontuschka, and D. J. Treacy, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, Suppl. A, 1155 (1980).
- ¹¹D. J. Treacy, S. G. Greenbaum, U. Strom, and P. C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids* **59/60**, 847 (1983).
- ¹²P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
- ¹³W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- ¹⁴G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970).
- ¹⁵M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **51**, 3728 (1969).
- ¹⁶G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 4245 (1971).
- ¹⁷M. Goldstein, *J. Phys. Chem.* **77**, 667 (1973).
- ¹⁸M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **64**, 4767 (1976).
- ¹⁹L. Hayler and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **66**, 4736 (1977).
- ²⁰M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **67**, 2246 (1977).
- ²¹P. C. Taylor, E. J. Friebele, and M. Rubinstein, in *Physics of Structurally Disordered Solids*, edited by Shashanka S. Mitra (Plenum, New York, 1976), pp. 665-701.
- ²²R. Blinc, *Phys. Rep.* **79**, 333 (1981).
- ²³R. Blinc, S. Žumer, M. Koren, and D. C. Ailion, *Phys. Rev. B* **37**, 7276 (1988).

Decay-kinetics study of atomic hydrogen in α -Si:(H,O,N) and natural beryl

Sadao Isotani, Wagner W. Furtado, Rodolfo Antonini, Ana Regina Blak, Walter Maigon Pontuschka, Tania Tomé, and Said R. Rabbani

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 20516, 01498 São Paulo, São Paulo, Brazil

(Received 11 September 1989; revised manuscript received 14 May 1990)

A method of data processing was applied to study the decay kinetics of interstitial atomic hydrogen in x-irradiated α -Si:(H,O,N) and uv-irradiated natural beryl. It was assumed that the interstitial atomic hydrogen was produced by radiolytic irradiation of R-H type molecules and trapped at interstitial sites of both materials. The heating releases the atomic hydrogen which quickly is either retrapped, recombined with R radical left in the matrix, or combined with other atomic hydrogen atoms forming H₂ molecules. The parameters related to untrapping and recombination processes were found to obey the Arrhenius law. On the other hand, the retrapping and H₂-formation parameters were also fit to a function proportional to $(T^{1/2} - T_0^{1/2})$, where T_0 is a constant.

I. INTRODUCTION

Atomic hydrogen has been studied in several crystalline and amorphous matrices for about four decades. Unfortunately, there are still very few systematic studies of the hydrogen centers concerning thermal decay kinetics. Recent studies in α -Si:(H,O,N),¹ natural beryl,² barium aluminoborate glasses,^{3,4} and tourmaline⁵ report interesting results from atomic hydrogen thermal decay electron-paramagnetic-resonance (EPR) measurements.

The H_i⁰ observed in barium aluminoborate glasses is unstable at room temperature.³ The kinetics of this center was analyzed in terms of the Levy's model⁶ yielding three first-order processes, each one having a different activation energy. In contrast, the measured thermal decay of the H_i⁰ in find tourmaline,⁵ stable at room temperature, follows first-order kinetics.

Pontuschka *et al.*¹ observed that the x-irradiated hydrogenated amorphous silicon containing oxygen and nitrogen impurities α -Si:(H,O,N) shows the characteristic H_i⁰ doublet in the EPR spectrum. The absence of this center in x-irradiated nominally pure α -Si:H led to the conclusion that the presence of oxygen is needed to stabilize this center. Second-order thermal decay kinetics was assumed in the analysis of the data yielding an activation energy of about 0.5 eV. Samples were irradiated at room temperature until saturation. A series of EPR measurements was performed to study the isothermal decay of the atomic hydrogen centers. The measurements were carried out at 310, 319, 323, 332, and 343 K, respectively.

Atomic hydrogen, stable at room temperature, was observed in x-irradiated beryl by Koryagin and Grechushnikov⁷ in 1966 and by Bershov⁸ in 1970. When beryl was completely dehydrated, H_i⁰ was not detected, leading to the conclusion that it originated from the H₂O radiolysis.⁷ Blak *et al.*⁹ also observed EPR of H_i⁰ centers in beryl, uv irradiated at room temperature. Isothermal decay measurements at 353, 373, 393, 413, 433, and 453 K could not be described in terms of first- or second-order kinetics.² This result suggests the superposition of

several kinetic processes occurring together. It is not difficult to write down the differential equation for each possible reaction.

Recent ionic thermocurrent (ITC) measurements in beryl¹⁰ showed that heat treatments between 1000 and 1200 K produce the disaggregation of clusters of water molecules and bond breaking into OH⁻ and H⁰. Above 1200 K a subsequent water disappearance was observed. When the samples, thermally treated between 1000 and 1200 K in order to produce clusters disaggregation, were uv irradiated, the intensity of the ITC OH⁻ bands increased. It was concluded therefore that the efficiency of the water photodissociation under uv irradiation was considerably improved. For lower temperatures an aging process was observed and the decrease of the intensity of the OH⁻ bands was attributed to a reaction of the type OH⁻ + H⁰ → H₂O⁻.

Exact solutions of systems of chemical kinetics differential equations can easily become laborious or even prohibitive in most cases. For this reason one resorts to numerical integration, which, with the present-day easy access to personal computers, is quite manageable.

II. KINETIC EQUATIONS

We assume that the atomic hydrogen is produced during uv and x irradiation of beryl and α -Si:(H,O,N) samples by photodissociation of R-H-type molecules leaving H⁰ and R radicals. In beryl, R is assumed to be OH⁻, which results from the dissociation of H₂O. In α -Si:(H,O,N), R is part of the disordered chain of its amorphous structure that lost an atom of hydrogen during irradiation, leaving a dangling bond. The H⁰ diffuses throughout the interstices of the network before being recombined or trapped in stabilizing sites, where the presence of oxygen is essential. Such a site should be a potential well of depth E_α (see Fig. 1) where the nature of the repulsive forces performed by the walls are due to Pauli exclusion repulsive interaction with neighboring filled oxygen external orbitals. This obviously requires a

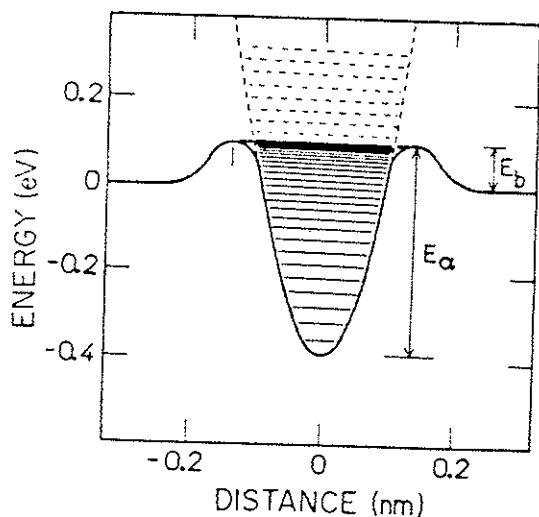


FIG. 1. Sketch of the potential energy of H^0 trapped in the oxygen neighborhood stabilizing site.

minimum number of neighboring oxygen atoms, sufficient to form a cage. Inside this limited volume, the neutral atomic hydrogen is nearly free, its paramagnetic nature being preserved. After a sufficient time of irradiation, all the available H^0 traps are filled and the growth of the concentration of interstitial atomic hydrogen $[H_i^0]$ (the brackets are referred to as concentration) reaches saturation. In the following the subsequent notation will be adopted: R , recombination center; H , trapping site; H_i , trapped H_i^0 ; H_f , free H_i^0 diffusing throughout the sample; RH , molecules or macromolecules; S , empty traps.

On heating, H_i overcomes the trapping potential energy depth E_α and moves throughout the lattice¹¹ prior to the reactions of retrapping, recombination with dangling bonds, or combination between a pair of H_f forming a H_2 molecule. There is a very simple reason to rule out the bond-breaking diffusion¹²⁻¹⁶ or mediated by the dangling and/or floating-bond migration model^{17,18} as the mechanism of the thermal annealing of $[H_i^0]$, as observed by EPR: After the untrapping from its stabilizing site, the neutral atomic hydrogen is no more observed after the first covalent bonding could take place, either by recombining with a dangling bond or by breaking a weak Si-Si bond.¹⁹ This situation is irreversible, even if the motion of the bonded hydrogen proceeds further by means of a hopping mechanism. The paramagnetic neutral hydrogen was only observed after the sample irradiation. Therefore, the atomic hydrogen untrapping activation energy is related to the energy depth E_α of its particular trapping site and should not be confused with the activation energy of bonded hydrogen diffusion, which is equal to 1.53 eV.¹²

Assuming that the total number of H_i trapping sites is constant, i.e.,

$$[H_i] + [S] = [N], \quad (1)$$

where $[N]$ is the concentration of trapping sites, the change rates of $[H_i]$, $[H_f]$, $[S]$, $[R]$, $[RH]$, and $[H_2]$ are described by the following differential equations:

$$\frac{d}{dt}[H_i] = -\alpha[H_i] + \gamma[H_f](N - [H_i]), \quad (2a)$$

$$\frac{d}{dt}[H_f] = \alpha[H_i] - \gamma[H_f](N - [H_i]) - \beta[H_f][R] - \delta[H_f]^2, \quad (2b)$$

$$\frac{d}{dt}[R] = -\beta[H_f][R], \quad (2c)$$

where α , β , γ , and δ are adjustable parameters.

The above equations were normalized assuming that all sites are filled. The initial conditions are given by $N = 1$, $[H_i](0) = 1$, $[H_f](0) = 0$, and $[R](0) = 1$. The coupled differential equations (2) were solved using the numerical method of Runge and Kutta.²⁰⁻²² The coupled differential equations (2) were numerically solved with parameters fitted by a trial and error method, after few iterations.

III. RESULTS

The experimental values used in this work were taken from Refs. 1 and 2 for applying the numerical method described in Sec. II.

The diffusion of H_f throughout the interstices of an α -Si network probably roughly follows the Maxwell speed distribution for free particles. Thus the mean speed of H_f is roughly given by $v = (2kT/m_H)^{1/2}$, where m_H is the effective mass of H_f . If d is the collision mean free path, the frequency of collisions of H_f with Si atoms is given by v/d and the mean free time is d/v . We assume that the mean life of the excited electron spin state is longer than the mean life of collision spin-lattice relaxation. In this case, the uncertainty $\Delta\tau$ in the mean life of the electronic excited spin state is roughly the mean free time d/v . The uncertainty ΔE of the excited-spin-state energy is about $g\beta\Delta H$, where ΔH is the linewidth. Then, using the Heisenberg uncertainty principle, we obtain a EPR linewidth of about 5×10^4 G. Such a broad line is

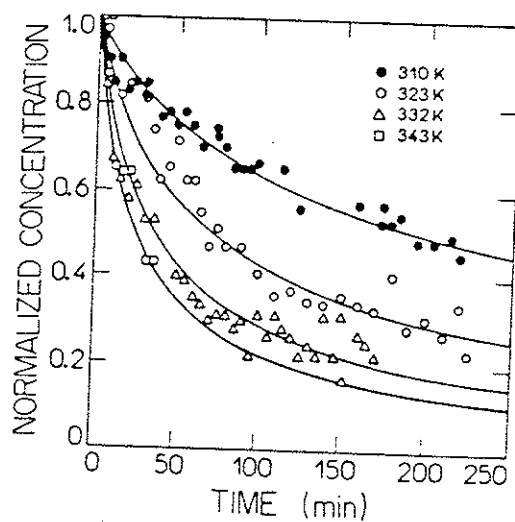


FIG. 2. Numerical integration results (solid lines) adjusted to the experimental points of the isothermal $[H_i]$ decay in α -Si:(H,O,N) (Ref. 1).

TABLE I. Parameters α , γ , and δ for α -Si:(H,O,N).

T (K)	α (s ⁻¹)	γ (s ⁻¹)	δ (s ⁻¹)
310	1.25 ^{+0.03} _{-0.05}	28.5 ^{+1.5} _{-1.5}	165 ⁺⁵ ₋₅
323	2.9 ^{+0.3} _{-0.3}	37.5 ^{+1.5} _{-1.5}	215 ⁺¹⁵ ₋₁₅
332	5.1 ^{+0.4} _{-0.3}	43.5 ^{+2.5} _{-2.5}	250 ⁺²⁰ ₋₂₀
343	7.0 ^{+0.5} _{-1.0}	51 ⁺⁹ ₋₁₁	295 ⁺³⁵ ₋₃₅

undetectable by EPR, and once the motion of H_f is such that the linewidth is too large to enable H_f to be detected by EPR, the observed signal was attributed to H_i exclusively.

The numerical integration results (solid lines) adjusted to the experimental points for the isothermal decay of atomic hydrogen for x-irradiated α -Si:(H,O,N) is shown in Fig. 2 where β was assumed to be zero. Here the recombination centers are ignored, because the large potential barrier for the insertion of H_f in a weak Si—Si bond makes this process less probable, within the temperature range of measurements, than the process of formation of H_2 . The best-fit parameters are shown in Table I. The results of our calculations are in good agreement with the assumption proposed by Pontuschka *et al.*¹ ascribing the principal process involved in the removal of hydrogen from α -Si:H to the formation of H_2 .

The best fit (solid lines) for the $[H_i]$ decay of uv-irradiated beryl is shown in Fig. 3. The β value was no longer negligible as occurred for α -Si:(H,O,N). The calculated parameters are listed in Table II.

The Arrhenius law applied to the α parameter of α -Si:(H,O,N) and the parameters α and β of beryl are shown in Fig. 4. The H_i untrapping activation energy of α -Si:(H,O,N) is $E_\alpha = 0.56$ eV and the preexponential frequency factor $\alpha_0 = 1.5 \times 10^9$ s⁻¹. It is clear that both parameters α and β of beryl obey the Arrhenius law with

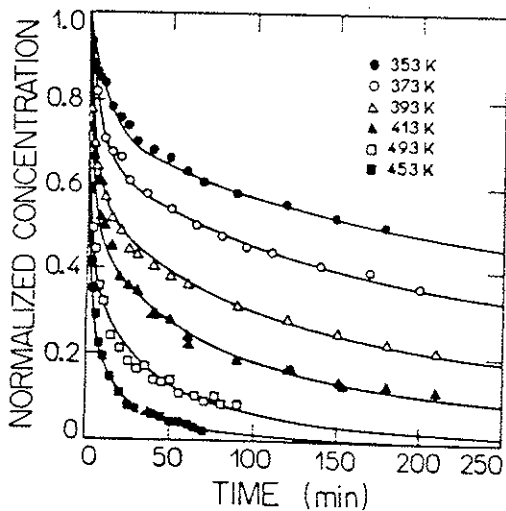


FIG. 3. Numerical integration results (solid lines) adjusted to the experimental points of the isothermal $[H_i]$ decay in beryl (Ref. 2).

TABLE II. Parameters α , β , γ , and δ for beryl.

	α (s ⁻¹)	β (s ⁻¹)	γ (s ⁻¹)	δ (s ⁻¹)
353	3.45 ^{+0.15} _{-0.15}		24.5 ^{+1.0} _{-1.0}	9.8 ^{+0.4} _{-0.3}
373	6.7 ^{+0.2} _{-0.2}		30.0 ^{+1.0} _{-1.0}	11.5 ^{+1.0} _{-0.7}
393	13.8 ^{+0.8} _{-0.4}	0.14 ^{+0.05} _{-0.03}	35.0 ^{+1.5} _{-0.5}	13.5 ^{+0.5} _{-1.0}
413	24.0 ^{+0.5} _{-0.5}	1.0 ^{+0.2} _{-0.1}	41.1 ^{+1.0} _{-1.0}	15.5 ^{+0.5} _{-0.9}
433	44 ⁺¹ ₋₁	6 ⁺¹ ₋₁	46.0 ^{+0.5} _{-1.0}	17.0 ^{+0.5} _{-0.5}
453	72 ⁺² ₋₆	20 ⁺¹ ₋₁	50.0 ^{+0.4} _{-0.3}	19.0 ^{+0.8} _{-0.8}

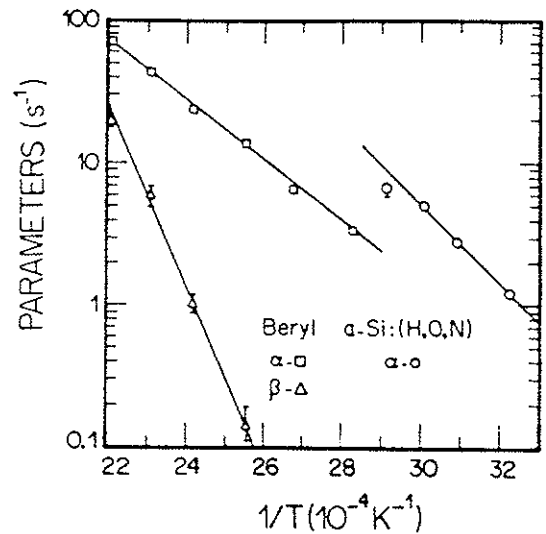


FIG. 4. Arrhenius law applied to the parameters α and β for beryl and α for α -Si:(H,O,N).

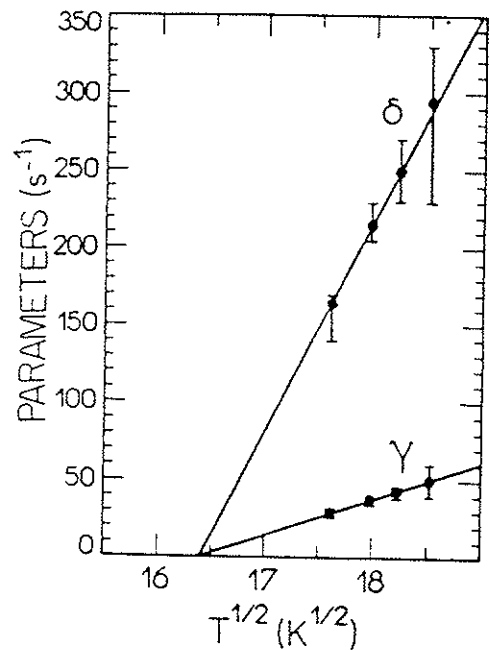


FIG. 5. $T^{1/2}$ behavior observed for the γ and δ parameters of $[H_i]$ in α -Si:(H,O,N). The common cutoff temperature is $T_0 = 269$ K.

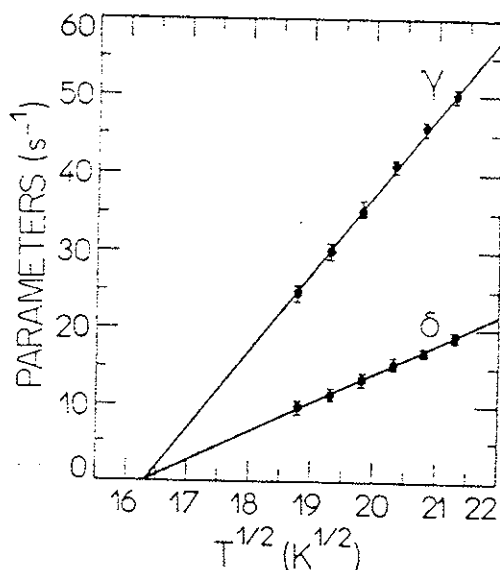


FIG. 6. $T^{1/2}$ behavior observed for the γ and δ parameters of $[H_i]$ in beryl. The common cutoff temperature is $T_0 = 266$ K.

activation energies equal, respectively, to $E_\alpha = 0.42$ eV and $E_\beta = 1.51$ eV, and preexponential frequency factors $\alpha_0 = 3.33 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ and $\beta_0 = 3.5 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$.

Figure 5 shows the correlation of γ and δ for $[H_i]$ in α -Si:(H,O,N) with $T^{1/2}$. The observed correlation is linear, with a common cutoff temperature $T_0 = 269$ K for all parameters. Thus γ and δ are linear functions of $T^{1/2} - T_0^{1/2}$.

The temperature dependence for γ and δ is observed over a very small temperature range. It is easy to check that $\ln \gamma$ and $\ln \delta$ vary linearly with $1/T$, too, and well within the quoted error bars. The temperature dependence is not established strongly enough to discard a more classical Arrhenius behavior, since the accuracy of the measurements is not sufficient to retain a $T^{1/2}$ dependence exclusively.

The dependence of γ and δ for $[H_i]$ in beryl on $T^{1/2}$ is shown in Fig. 6. The behavior is again linear, with cutoff temperature $T_0 = 266$ K, and here again γ and δ are linear functions of $T^{1/2} - T_0^{1/2}$.

In Fig. 4 it is shown that the parameter β , adjusted to the kinetics of $[H_i]$ in beryl, obeys the Arrhenius law. The parameter β is related to the recombination process of R and H_f . The high activation energy suggests that the irradiation produced an R radical from the radiolysis of H_2O , namely, energy OH^- . Therefore, the activation energy is probably equal to the energy necessary for the ionization of OH^- into $\text{OH} + e^-$ before the reaction $\text{OH} + \text{H}_f \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ takes place. An alternative possible reaction is $\text{OH}^- + \text{H}_f \rightarrow \text{H}_2\text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e^-$.

IV. TEMPERATURE DEPENDENCE OF δ AND γ

The hydrogen atom in silicon is trapped by an oxygen defect because no H_i EPR signal was observed in oxygen-free silicon. The trapping of atomic hydrogen changes the structure of the oxygen defect. This change

of structure requires energy, giving rise to a potential barrier E_b for trapping atomic hydrogen. The untrapping of atomic hydrogen requires an activation energy E_a .

The calculation of the interaction of atomic hydrogen in crystalline Si by the completely neglected differential overlap (CNDO) method showed that there is an energy difference between tetrahedral and hexagonal sites of 0.052 eV. The relaxation of host atoms near the hydrogen alters this picture, however. There is very little change of energy for the hydrogen in the tetrahedral site if four neighboring Si atoms are moved, but if the six Si atoms adjacent to the hexagonal site relax outwards by only 1% of a lattice spacing, the energy of the hydrogen in the hexagonal position drops to a very similar energy to the tetrahedral one.²³ Although α -Si has quite different structure from crystalline Si, it is reasonable to assume that the interaction of atomic hydrogen with a neighboring Si atom is the same. Thus we assume that atomic hydrogen can move through the α -Si network almost as a free particle with effective mass m_H ($m_H < m_p + m_e$).

Here we assume that the free H_i^0 acquires, through collisions with the atoms of the network, speeds varying from 0 to high values, according to the free-particle Maxwell speed distribution

$$dN_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{m_H}{2kT} \right]^{3/2} v^2 \exp \left[-\frac{m_H v^2}{2kT} \right] dv, \quad (3)$$

where N is the concentration of H_f atoms, v is the speed, and T is the absolute temperature. Consider N atoms per unit volume traveling in the network with speeds between v and $v + dv$. By assuming that each collision with atoms N' removes one H_f atom, we may evaluate the decreasing rate of N between t and $t + dt$ according to

$$dN = -PN dx, \quad (4)$$

where $P = \sigma N'$, σ denotes a cross section, and $dx = v dt$. The rate of concentration change for all speeds is then given by the sum over all dN_v , giving

$$\frac{dN}{dt} = - \int_{\text{all}} \sigma v N' dN_v. \quad (5)$$

To calculate the integral of Eq. (5), we need to know the dependence of σ on v . One possible source of dependence of σ on v is the structure of the trapping defect.

The H^0 in α -Si(H,N,O) is trapped in two sites as showed by Pontuschka *et al.*¹ One H^0 is associated with a sharper EPR line of about 3 G of linewidth, and the other is associated to a broader EPR line of about 13 G of linewidth. The sharp line is saturated at very low microwave power. This H^0 could be assigned to H^0 trapped in the large cavities of Si (about 20 Å) with the boundary formed by Si-bonded hydrogen pointed to the outside of the cavity and with the dangling bonds to the inner part.²⁴ This H^0 is probably trapped in the field of Si—O—Si bonds pointed to the inner part. The combination of H^0 with the dangling bonds and with oxygens of Si—O—Si bonds is prevented due to the high reaction energies required. The broader 13-G linewidth was the subject of the Pontuschka *et al.*¹ kinetics study, where the

sharper line was eliminated measuring with high enough microwave power. The strong broadening suggests high spin-lattice relaxation. This is possible if H^0 is trapped in a site with short-distance neighbors, i.e., a site with local structure similar to that found in crystalline Si.

In crystalline Si it was shown that the $4O_i$ defect is stable.²⁵ This defect is formed by the occupation by atomic oxygens, of the four empty sites of tetrahedral symmetry at the vertices of the cube of side $a/2$. The other vertices of this cube are occupied by four Si atoms. The center of this cube has tetrahedral symmetry and is also empty. A possible trapping defect of atomic hydrogen is the empty site at the center of the cube.

Energy E_b is required to relax the O_i and Si atoms outward to allow the introduction of atomic hydrogen. In the inner part of the $4O_i$ defect, the interaction between the atomic hydrogen atom with O_i and Si atoms, through London dispersion forces, relax these atoms close together. This relaxation traps the atomic hydrogen with an energy E_a . The energy diagram for this defect is sketched in Fig. 1.

If the kinetic energy of H^0 is smaller than E_b , it has probability that H^0 will surpass the potential barrier, and then the trapping cross section becomes negligible. However, because of the phonon distribution, it is possible to assume that the reaction occurs according to the Arrhenius scheme. In this case the probability of trapping is roughly given by $\sigma = \sigma_0 c_0 \exp(-\Delta E_v/kT)$ for $v < v_b$, where c_0 is a constant ($0 \leq c_0 \leq 1$) and $\Delta E_v = \frac{1}{2}mv_b^2 - \frac{1}{2}mv^2$. The velocity v_b is given by $(2E_b/m_H)^{1/2}$ and corresponds to the velocity at which H^0 surpasses the barrier of potential.

If $v > v_b$, H^0 can be trapped only if there is a suitable mechanism for energy loss.²⁶ All the sublevels of the H^0 trapping potential energy are vibrational levels. Even for particles with kinetic energy higher than E_b , there are vibrational levels along the H^0-O_i or H^0-Si directions (tracked lines in Fig. 1). The atomic hydrogen can jump from one state to another with the help of a single phonon. Since the probability of one phonon transition is substantial, such a transition enables H^0 to be trapped. The motion of the descent of H^0 down the ladder of excited states, losing its energy by the successive emission of single phonons, is so rapid compared with the rate at which H^0 is trapped that the corresponding delay may be neglected. Also, this energy-losing process is faster than the time by which H^0 can surpass the defect. Thus, for $v > v_b$, we assume σ to be independent of v . Assuming that σ is continuous, we get $\sigma(v) = \sigma_0$.

Using Eq. (3), and the dependence of σ on v as assumed above, we obtain the rate equation

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} N' N 2\sigma_0 v_b f(x), \quad (6)$$

where

$$f(x) = x \left[1 + \frac{1}{x^2} + \frac{c_0}{2x^3} \right] e^{-1/x^2}$$

and $x = \sqrt{kT/E_b}$.

The limit value for high temperature or negligible po-

tential barrier is

$$\frac{dN}{dt} = -\sigma_0 \left[\frac{8kT}{\pi m_H} \right]^{1/2} N N', \quad (7)$$

showing a \sqrt{T} dependence for the rate constant. The limiting value for low temperature or high potential barrier is, for $c_0 = 0$,

$$\frac{dN}{dt} = -\sigma_0 c_0 \left[\frac{2E_b}{\pi m_H} \right]^{1/2} \frac{E_b}{kT} e^{-E_b/kT} N N', \quad (8)$$

showing a $e^{-E_b/kT}/T$ dependence for the rate constant, and for $c_0 = 0$,

$$\frac{dN}{dt} = -\sigma_0 \left[\frac{8E_b}{\pi m_H} \right]^{1/2} \left[\frac{E_b}{kT} \right]^{1/2} e^{-E_b/kT} N N', \quad (9)$$

showing a $e^{-E_b/kT}/T^{1/2}$ dependence for the rate constant.

Figure 7 shows the dependence of $f(x)$ on x for $c_0 = 0$ and 1. There are two intervals for x values where $f(x)$ can be fit to a linear function of the form $p(x - x_0)$. For $c_0 = 0$ we have for the interval $0.6 < x < 1.1$, $p = 1.51$ and $x_0 = 0.51$, and for the interval $1.3 < x < 4$, $p = 1.17$ and $x_0 = 0.32$. For $c_0 = 1$ we have for the interval $0.5 < x < 0.9$, $p = 1.7$ and $x_0 = 0.43$ and for the interval $1.3 < x < 2$, $p = 1.04$ and $x_0 = 0.07$.

The linear part of $f(x)$ supports the empirical observation of $(\sqrt{T} - \sqrt{T_0})$ behavior of the parameter γ . Otherwise, only this part of the dependence of γ and T is not enough for the determination of E_b .

The empirically determined function for $\delta = \delta_0(\sqrt{T} - \sqrt{T_0})$ is similar to that observed for γ . Thus we would like to apply the present analysis to δ by assuming a potential barrier for the reaction $H_f + H_f \rightarrow H_2$. Of course, for free atoms there is no po-

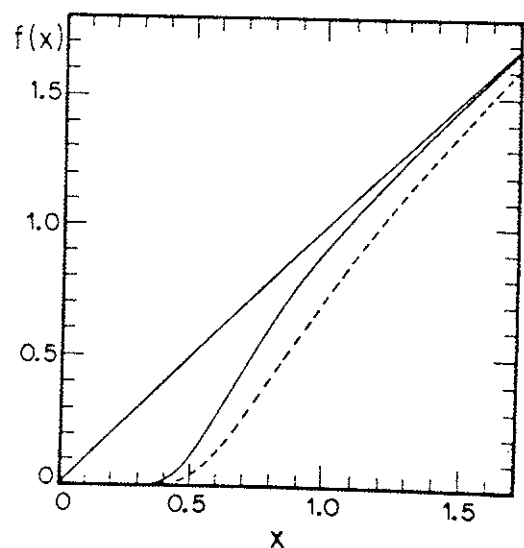


FIG. 7. $f(x)$ function vs x for $c_0 = 0$ (dashed line) and $c_0 = 1$ (solid line). The straight line is the limit of the function $f(x) \rightarrow x$ for $x \gg 1$.

tential barrier. However, H_f is under the effect of the atoms of the material network. These effects, which include dispersion and exchange interactions, could inhibit formation of a H_2 molecule, in a similar way as observed in the inhibition of formation of O_2 in crystalline Si.²⁵ This inhibition could explain the assumption of a potential barrier for the formation of H_2 .

Here we assumed an Arrhenius fit to β , although the suggested behavior was $e^{-E_\beta/kT}/T$ due to the high E_β value. The error introduced in E_β by the Arrhenius plot is small, because the $1/T$ function changes slower than $e^{-E_\beta/kT}$. In fact, the log plot of (x) is a sum of $\ln T$ and E_β/kT . The $\ln T$ term introduces a contribution which changes from 5.87 (353 K) to 6.12 (453 K) with about 4% of variation. This variation is smaller than the error in the determination of β , and the term $\ln T$ can be neglected.

V. CONCLUSIONS

The numerical Runge-Kutta method, applied to a system of differential equations describing the isothermal decay kinetics of $[H_f]$ in x-irradiated *a*-Si(H,O,N) and uv-irradiated natural beryl, led to conclusions which can be summarized as below.

(a) The hydrogen removal mechanism which occurs on heating *a*-Si:H is processed through the irreversible formation of molecular H_2 , in good agreement with the assumption proposed by Pontuschka *et al.*¹ In this work it is assumed that the reaction $H_f + H_f \rightarrow H_2$ has a small activation energy derived from the interaction of H^0 with the network.

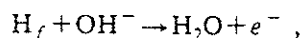
(b) The untrapping of H_f in *a*-Si:(H,O,N) obeys the Arrhenius law with activation energy $E_a = 0.56$ eV and preexponential factor $\alpha_0 = 1.5 \times 10^9$ s⁻¹. The present activation energy is similar to the diffusion of the atomic hydrogen activation energy of 0.48 eV found in single-crystal silicon.²⁷

(c) The recombination parameter β is negligible for H_f in *a*-Si:(H,O,N) (it is unlikely that the radiolytic H_f will

be recovered in the original structure).

(d) The recombination parameter β is not negligible for H_f in beryl, a fact which minimizes the loss of hydrogen by the sample.

(e) Both α (untrapping) and β (recombination) parameters obey the Arrhenius law for beryl with activation energies equal, respectively, to $E_\alpha = 0.42$ eV and $E_\beta = 1.51$ eV and preexponential factors equal, respectively, to $\alpha_0 = 3.3 \times 10^6$ s⁻¹ and $\beta_0 = 3.5 \times 10^{18}$ s⁻¹. The recombination of H_f in beryl is possibly processed through the reaction



and justifies the high $E_\beta = 1.51$ eV activation energy.

(f) The parameters γ (retrapping) and δ (H_2 formation) were found to fit a function proportional to $T^{1/2} - T_0^{1/2}$ with $T_0 = 269$ K for H_f in *a*-Si:(H,O,N) and $T_0 = 266$ K in beryl. It was shown that this function can be assigned to the linear part of the $f(x)$ function derived from free-particle distribution of speeds attributed to H_f and the potential barrier for retrapping and H_2 formation.

As the dangling-bond population was minimized by bonded hydrogen atoms in *a*-Si:(H,O,N), it is reasonable to suppose that a neutral interstitial atomic hydrogen is able to diffuse by a length at least greater than the distance to its nearest neighbors. This gives rise to a preliminary diffusion with a different activation energy expected than that reported for the motion of bonded hydrogen. If the number of nonpassivated dangling bonds is sufficiently small, we expect that the probability of the occurrence of extensive diffusion as a precursor of the reaction $H^0 + H^0 \rightarrow H_2$ turns out to be important in the system.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partly supported by grants from the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) and from the Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

¹W. M. Pontuschka, W. W. Carlos, P. C. Taylor, and R. W. Griffith, *Phys. Rev. B* **25**, 4362 (1982).

²A. R. Blak, W. M. Pontuschka, and S. Isotani, *An. Acad. Bras. Cienc.* **60**, 9 (1988).

³W. M. Pontuschka, S. Isotani, A. Piccini, and N. V. Vugman, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 519 (1982).

⁴W. M. Pontuschka, S. Isotani, and A. Piccini, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 59 (1987).

⁵M. B. Camargo, W. M. Pontuschka, and S. Isotani, *An. Acad. Bras. Cienc.* **59**, 293 (1987).

⁶P. W. Levy, P. L. Mattern, K. Lengweiler, and A. M. Bishay, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 176 (1974).

⁷V. F. Koryagin and B. N. Grechusnikov, *Fiz. Tverd. Tela* **7**, 2496 (1965) [*Sov. Phys. Solid State* **7**, 2010 (1966)].

⁸L. V. Bershov, *Geochemistry* **7**, 853 (1970).

⁹A. R. Blak, S. Isotani, and S. Watanabe, *Rev. Bras. Fis.* **12**, 285 (1982).

¹⁰C. A. P. Vianna and A. R. Blak, in *Proceedings of the Sixth*

Europhysical Topical Conference: Lattice Defects in Ionic Materials, Groningen, 1990 (to be published).

¹¹B. Abeles, L. Yang, D. Leta, and C. Majkrzak, *J. Non-Cryst. Solids* **97&98**, 353 (1987).

¹²D. E. Carlson and C. W. Magee, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 81 (1978).

¹³R. A. Street, C. C. Tsai, J. Kakalios, and W. B. Jackson, *Philos. Mag. B* **56**, 305 (1987).

¹⁴J. Kakalios and R. A. Street, *J. Non-Cryst. Solids* **97&98**, 767 (1987).

¹⁵W. Jackson, C. C. Tsai, and R. Thompson, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 396 (1989).

¹⁶W. Beyer, J. Herion, and H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 217 (1989).

¹⁷S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **36**, 3479 (1987).

¹⁸R. Shinar, S. Mitra, X.-L. Wu, and J. Shinar, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 220 (1989).

¹⁹M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai, *Phys. Rev. B*

- 32, 23 (1985).
- ²⁰W. E. Milne, *Numerical Solution of Differential Equations* (Dover, New York, 1970).
- ²¹L. Brand, *Differential and Difference Equations* (Wiley, New York, 1966).
- ²²W. E. Boyce and R. C. Di Prima, *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems* (Wiley, New York, 1977).
- ²³A. Mainwood and A. M. Stoncham, *J. Phys. C* **17**, 2513 (1984).
- ²⁴W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **22**, 2816 (1980).
- ²⁵V. M. S. Gomes, L. V. C. Assali, and J. R. Leite, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **20**, 749 (1986).
- ²⁶M. Jaros, *Deep Levels in Semiconductors* (Hilger, Bristol, 1982), p. 180.
- ²⁷A. Van Wieringen and N. Warmoltz, *Physica* **22**, 849 (1956).

Luminescence quenching by iron in barium aluminoborate glasses

Sheila Maria Del Nery

Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho", Guaratinguetá, SP, Brazil

Walter Maigon Pontuschka and Sadao Isotani

Instituto de Física Universidade de São Paulo, Caixa Postal 20516, 01498-970, São Paulo, SP, Brazil

Colin Graham Rouse

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Caixa Postal 7141, 05508 Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brazil

(Received 8 March 1993; revised manuscript received 12 October 1993)

The quenching of the radiative e^-h^+ recombination in barium aluminoborate glass, x irradiated at 77 K, was investigated by EPR and thermoluminescence (TL) techniques as a function of an iron impurity concentration ranging from 10^{-3} to 0.1 at. %. The analysis of the EPR line shape of Fe^{3+} , observed in these glasses, suggested that a large fraction of Fe impurity occupies substitutional sites of the glass-forming network, locally charge compensated by a pair of Ba^{2+} interstitial cations. The electron untrapping activation energy from the boron electron centers [D. L. Griscom, *J. Chem. Phys.* **55**, 1113 (1971)], obtained from the TL initial slope, is equal to 0.21 eV. The correlation between the TL intensity and the Fe concentration was found to be exponential, and is discussed on the basis of some recent theories for the nonradiative e^-h^+ recombination mechanism.

I. INTRODUCTION

The killing effect of luminescence produced by some impurities in crystals has been a subject of extensive studies. The first model of the competitive trapping^{2,3} of free electrons by two different centers of different emission wavelengths assumed a linear correlation between excitation intensity and luminescence. However, experiment has shown that the correlation is not always linear,⁴⁻⁷ so that excitation and recombination models with different carrier trapping cross sections^{8,9} were proposed. A killing effect of luminescence was observed also in chalcogenide glasses containing Fe^{2+} impurity.¹⁰ The process was explained as a nonradiative e^-h^+ recombination with a creation of an exciton strongly coupled with lattice phonons. In 1964, Gold and Weisberg¹¹ introduced the role of the nonradiative recombination processes in order to explain the origin of the depletion zone enlargement at the $p-n$ junction which results in a time deterioration of the junction properties. This model assumed that the excitation energy acquired by the irradiated electron trapped at a deep level is released by means of a multiphonon emission or "phonon kick," which produces a very strong local heating. Sumi¹² has proposed that the phonon kick is followed by a coherent hole trapping resulting in the creation of a very unstable exciton. He proposed a simple exponential law as a standard basis for the adiabatic limit for the electron transition, a process much faster than lattice motion.

Previous work¹³ on electron paramagnetic resonance (EPR) measurements of decay kinetics of boron-electron centers (BEC)¹ and review articles concerned with

boron-oxygen hole centers^{14,15} (BOHC) between 77 K and room temperature have shown that the resulting blue thermoluminescence (TL) is a radiative e^-h^+ recombination between the electrons untrapped from the BEC and the self-trapped holes of BOHC [see Fig. 1(a)]. It was seen¹³ that at room temperature the BEC was virtually bleached, leaving an excess of BOHC's which needed additional heating to about 700 K for its complete bleaching. Another luminescence, of red color, appears at about 500 K,¹⁶ approximately the temperature of the complete bleaching of the last BOHC's, as observed by EPR.¹³ In order to explain the red luminescence observed at 500 K [see Fig. 1(b)], it was assumed that the imbalance of electrons and holes in the glass is due to Fe impurity.¹³

The possible charge-transport mechanisms which occur immediately after the thermal release from the carrier trapping site preceding the subsequent recombination are sketched schematically in Fig. 1. The solid lines assume a less probable possibility of the carrier to be promoted to the extended states by crossing the mobility edge. For the insulating glasses it is more likely that the entire process occurs inside the limits of the pseudogap (dashed lines), either by means of hopping or by direct charge-transfer process. However, such a detailed description is beyond the scope of the present paper.

The objective of this work is the study of the killing effect of Fe on the radiative e^-h^+ recombination in x -irradiated barium aluminoborate glasses, which occurs at temperatures between liquid-nitrogen temperature (LNT) and about 300 K. The aim is to obtain a better understanding of the luminescence killing effect of Fe in amorphous materials.

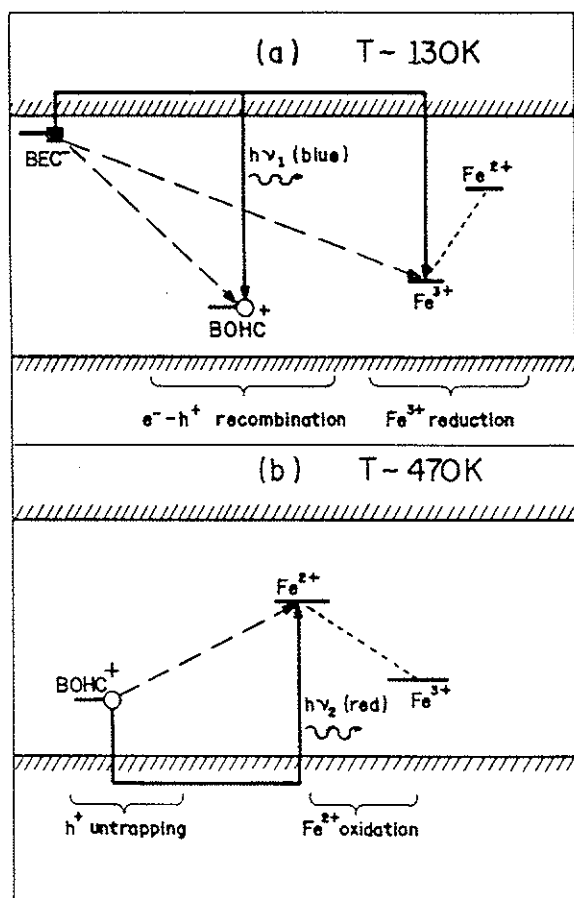


FIG. 1. (a) Electron-hole recombination mechanism of the blue TL emission in aluminoborate glasses x irradiated at 77 K observed in the range of 80–310 K. At these temperatures only the electrons of the BEC's can be released from their traps. In the sites where the Fe luminescence quenching action has not been reached, the holes cannot move at these relatively low temperatures. A small fraction of the released electrons may also be trapped by Fe^{3+} impurity ions. (b) Hole- Fe^{2+} recombination mechanism of the red TL emission in aluminoborate glasses x irradiated at 77 K observed in the range of 380–650 K (Ref. 16). At these temperatures, the totality of the BEC's is bleached and the holes of the BOHC's acquire mobility until a Fe^{2+} ion is encountered which has originated from the Fe^{3+} ion previously reduced during the irradiation process.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURES

The barium aluminoborate glass samples were prepared from a mixture of weighted amounts of reagent grade $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , and Al_2O_3 , melted in a platinum crucible at 1300°C for 2 h then annealed at 500°C and cooled to room temperature for 24 h. Samples of $30\text{BaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol %) were prepared, containing controlled amounts of Fe impurity, added as Fe_2O_3 and Fe_2SO_4 , as shown in Table I. The sample denoted E_4 was melted by Bishay at the American University, Cairo, Egypt in alumina crucibles at 1340°C for $2\frac{1}{2}$ h with composition $30\text{BaO} \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$. The samples were cut with dimensions of $2 \times 2 \times 6 \text{ mm}^3$ for EPR and $1.5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ for TL measurements.

The EPR spectra were obtained at room temperature

TABLE I. Area of EPR absorption at $g=4.3$ for given concentration of Fe^{3+} .

Sample ^a	Nominal doping Fe (at. %)	Area ^b (arb units)	N (10^{18} spins/ cm^3)
E_0		0.44 ± 0.33	1.13 ± 0.08
A_3	1×10^{-3}	0.77 ± 0.55	2.1 ± 0.2
D_3	2×10^{-3}	0.80 ± 0.06	2.9 ± 0.2
A_2	1×10^{-2}	1.9 ± 0.1	4.8 ± 0.3
D_2	2×10^{-2}	2.4 ± 0.2	6.1 ± 0.6
F_2	4×10^{-2}	4.4 ± 0.3	11 ± 0.8
G_2	2×10^{-2}	1.7 ± 0.1	4.3 ± 0.3
A_1	0.1	5.9 ± 0.4	15 ± 1
B_1	0.5	38 ± 3	96 ± 9
B_2	0.8	61 ± 4	150 ± 10
E_4		0.45 ± 0.003	1.1 ± 0.08

^aAll samples were doped with Fe_2O_3 , except sample G_2 which was doped with Fe_2SO_4 .

^bArea under the EPR absorption curve.

using a homodine x-band Bruker spectrometer. The TL measurements were carried out with an apparatus assembled in our laboratory. The temperature was controlled by a homemade cryostat at 1 mPa (10^{-5} torr) and measured with a Chromel-Alumel thermocouple. The TL light was directed through a glass window and detected by a Hamamatsu R910 photomultiplier and the signal was amplified by OP Intensil ICH8500/ACTV operational integrated circuit. Prior to the TL measurements, the samples were x irradiated at LNT (Mo; 40 kV; 20 mA) for 1 h of exposure. The optical absorption (OA) measurements were performed using a Carl-Zeiss DMR 21 spectrometer.

III. EPR RESULTS

The characteristic EPR lines^{17,18} of Fe^{3+} in the glassy matrix are easily identified. The resonance at $g=4.3$ is associated to the rhombic distortions of the local-order "crystal field" at a tetrahedral or octahedral site¹⁹ with $E/D \sim \frac{1}{3}$. The central Kramers doublet ($m_s = -\frac{1}{2}$; $m_s = \frac{1}{2}$) produces a strong isotropic line at $g=4.3$. For the remaining two doublets the effective g value is highly anisotropic, ranging from 1 to 10, producing the largely spread background line with a shoulder appearing at $g=10$, which was attributed to interstitial Fe^{3+} ions (lattice modifiers). The D values were estimated from the Aasa²⁰ diagram, which can assume every value between 1.5 and 3 cm^{-1} .

Concentrations of Fe^{3+} in the glass samples were determined from the $g=4.3$ line by calculating the area under the absorption curve and normalizing for the mass and spectrometer amplification. For reference, samples B_1 and B_2 containing the larger amounts of Fe were prepared, where the nominal values are expected to be very close to the real concentrations. The relation between the areas of the $g=4.3$ lines of the samples B_1 and B_2 is 1.6, as expected from the added concentrations of Fe. The error in the integration of the EPR signal was estimated to be about 7%. The true concentrations of

TABLE II. Correlation between the $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{OA}}/[\text{Fe}^{3+}]_{\text{EPR}}$ value, normalized to the B_2 sample.

Sample	OA band amplitude h (arb units)	FWHM (10^3 cm^{-1})	Sample thickness d (cm)	$N_{(\text{Fe}^{3+})_{\text{EPR}}}$ (10^{18} spins/ cm^3)	Correlation $[(h/N_{(\text{Fe}^{3+})}) \times (150/3.78)]$
A_1	0.36	4.4	0.795	15	0.95
B_1	2.25	4.4	0.840	96	0.93
B_2	3.78	4.4	0.816	150	1.00

Fe^{3+} , as well as the nominal doping, are given in Table I. The nonintentional doping of 10^{-3} at. % ($\sim 1.13 \times 10^{18}$ spins/ cm^3) is not negligible. The effect of x irradiation of the E_4 sample is a monotonical decrease of the EPR Fe^{3+} signal as a function of exposure time. As the x-irradiated exposure time for the purpose of TL measurements was only 1 h, it is estimated that the decrease of $[\text{Fe}^{3+}]$ is no more than 3%.

Samples D_2 and G_2 were doped with the same concentrations of Fe, except that in the former Fe^{3+} ions were added and in the latter, Fe^{2+} . The Fe^{3+} EPR measurements detected a smaller signal for the G_2 sample, showing that the melting time (2 h) at 1300°C did not reach ferrous-ferric equilibrium in ordinary oxide glasses. In order to obtain the equilibrium, a longer time of about 20 h at 1400°C is necessary in an ordinary oxide glass.²¹

IV. OA RESULTS

The OA absorbance curves in the range $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ – $27 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ of the A_1 , B_1 , and B_2 samples containing 0.1, 0.5, and 0.8 at. % of Fe, respectively, are shown in Fig. 2. The broadband having its maximum at $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ is attributed to Fe^{2+} ions and the full width at half maximum (FWHM) for these three samples is equal to $4.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. From Table II it is seen that the OA band amplitude h is proportional to $[\text{Fe}^{2+}]$, since the FWHM is constant, and d is the sample thickness. Table II also shows that the correlation between the ratio

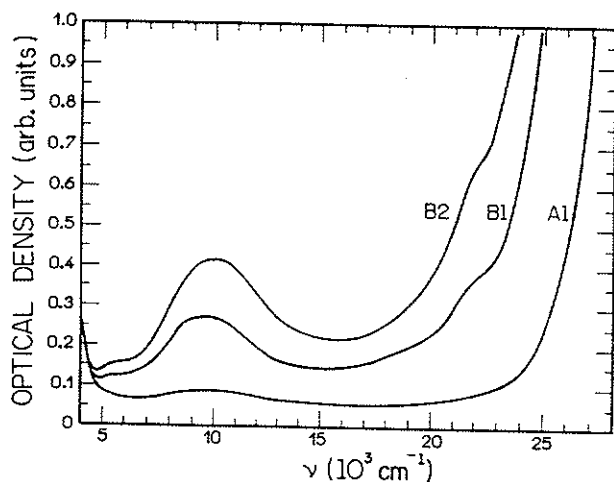


FIG. 2. Optical absorption spectra of the A_1 , B_1 , and B_2 samples, where the $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ band is attributed to Fe^{2+} . As the FWHM is constant, the band amplitude h is proportional to $[\text{Fe}^{2+}]$, which is correlated with $[\text{Fe}^{3+}]$ from EPR measurements (see Table II).

$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ and the $N(\text{Fe}^{3+})$ value, measured by EPR, is constant in the range of 0.1–0.8 at. % of Fe doping levels. It is observed that (see Fig. 2) the Fe^{3+} UV absorption band-tail displacement is towards lower energies in the visible with increasing Fe concentration.

V. TL RESULTS

TL emission of the samples A_2 , A_3 , D_2 , D_3 , E_0 , E_4 , F_2 , and G_2 were observed in the temperature range of 77–300 K. The samples A_1 , B_1 , and B_2 did not exhibit any detectable luminescence. A typical TL curve obtained is shown in Fig. 3. The results were reproducible after successive procedures of annealing at 500°C for about $\frac{1}{2}$ h, followed by a new x irradiation.

The activation energy of the TL process was determined for the samples E_0 and E_4 by the initial slope method.²² From the logarithmic plot versus $1/T$ the activation energy was found as (0.21 ± 0.05) eV for E_0 and (0.22 ± 0.05) eV for E_4 sample. Therefore, the difference of 10 at. % of the aluminum content in these samples did not affect sensitively the activation energy.

The areas under the TL curves are shown in Table III. Notice that the TL area decreases exponentially with the increase of the Fe^{3+} concentration (see Fig. 4).

The TL intensity of E_4 is about $\frac{1}{4}$ of the value observed in sample E_0 , both having equivalent concentration of nonintentional Fe^{3+} impurity. The difference between

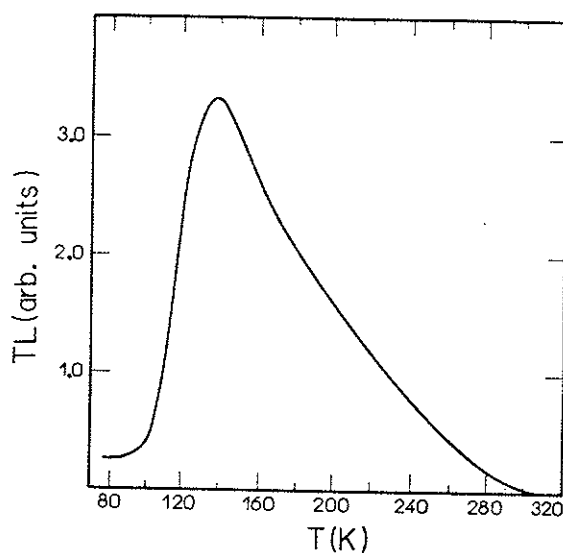


FIG. 3. TL curve of glass sample A_3 obtained between the temperatures of 77 and 300 K.

TABLE III. TL emission quenched by different concentrations of Fe^{3+} and Fe^{2+} .

Sample	$[\text{Fe}^{3+}]$ (10^{18} spins/ cm^3)	$[\text{Fe}^{2+}]$ (10^{17} ions/ cm^3)	A^a (arb units)	A^b (arb units)	TL (arb units)	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}_{\text{total}}]$ (%)
E_0	1.13 ± 0.08	0.60 ± 0.04	33.3	33.2	37.0 ± 0.5	5
A_3	2.1 ± 0.2	1.1 ± 0.1	25.0	25.0	25.7 ± 0.5	5
D_3	2.9 ± 0.2	1.5 ± 0.1	19.8	19.8	19.0 ± 0.5	5
G_2	4.3 ± 0.3	21 ± 1	13.1	4.1	4.1 ± 0.5	33
A_2	4.8 ± 0.3	2.5 ± 0.2	11.3	11.3	12.0 ± 0.5	5
D_2	6.1 ± 0.6	3.2 ± 0.3	7.8	7.8	6.3 ± 0.5	5
F_2	11 ± 0.8	5.8 ± 0.4	1.8	1.8	1.9 ± 0.5	5

^aCalculated from Eq. (1).

^bCalculated from Eq. (3).

the TL of these samples is due probably to the difference in the glass compositions and melting conditions.

Among the TL of the samples D_2 and G_2 , described above, a slightly larger area was found for D_2 , richer in Fe^{3+} within the limit of the experimental error. The reported killing effect of photoluminescence (PL) in chalcogenide glasses¹⁰ due to Fe^{2+} ions suggest that the remaining ferrous ions in aluminoborate glasses are also effective in the TL quenching in the present experiment.

The dependence of the TL area on the concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ is adjustable to an exponential law:

$$A^* = 46.3 \exp\{-2.93 \times 10^{-19}(\text{cm}^3/\text{ion})[\text{Fe}^{3+}]\}, \quad (1)$$

where A^* is the calculated area under the TL curve in arbitrary units and $[\text{Fe}^{3+}]$ is given in units of 10^{18} ion/ cm^3 . The results are listed in Table III. It will be seen later that this expression can be identified with the exponential term which appears in the Sumi¹² model.

VI. DISCUSSIONS

As the interstitial Fe^{3+} ions do not contribute to the EPR line at $g = 4.3$,¹⁷ we are concerned mainly with the substitutional sites in the glass-forming network.

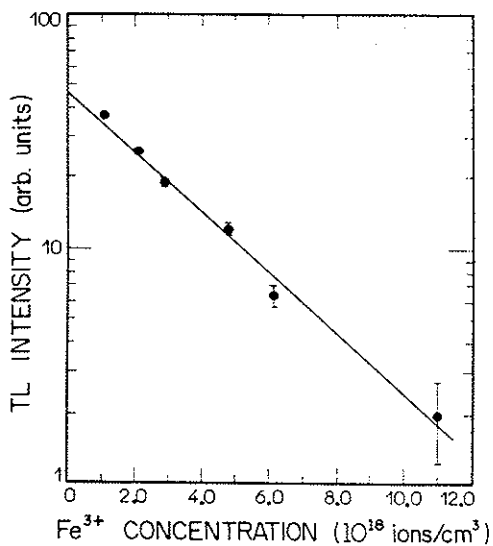


FIG. 4. Relation between the TL intensity and Fe^{3+} concentration.

The Ba^{2+} single ion alone is expected to produce a local field with axial symmetry, which should produce a $g = 6$ line (or shoulder), not observed in the spectrum. There is no way for the single Ba^{2+} ion to produce a local electric-field symmetry which could generate the observed strong $g = 4.3$ line. Only the attraction of a second positive ion produces the necessary condition for the $g = 4.3$ site.¹⁷

Another point which should be considered is that in alkali-earth borate glasses the double-tetrahedral B_2O_7 structure, charge compensated by a bivalent ion, has lower formation energy.²³ Thus, there are two most probable local structures likely to occur as the Fe^{3+} site, satisfying conditions stated above:

(a) the double-tetrahedron FeBO_7 containing two non-bridging oxygens (NBO) and charge compensated by a pair of Ba^{2+} ions [see Fig. 5(a)];

(b) a FeO_6 octahedron entwined with a BO_4 tetrahedron FeBO_9 , where all the oxygens are bridging (BO) and the charge compensation is again performed by a pair of Ba^{2+} ions [see Fig. 5(b)].

Both of these Fe^{3+} sites can be considered as "substitutional," even though the boron never appears inside an octahedral structure. Therefore, let us denote as "interstitial" only those Fe^{2+} or Fe^{3+} ions attracted near a negatively charged glass-forming structural unit for local charge compensation. Thus, the "substitutional" Fe^{3+} ion is subjected to a strong interaction between its external orbitals and the p orbitals of the neighboring oxygens producing a molecular orbital.²⁴ Remembering that the minimum ratio for the ionic radii of a cation to be tetraordinated is 0.19 and hexacoordinated is 0.414, it is expected from the following ratios of cation-oxygen radii of 0.51 (Fe^{3+}); 0.63 (Fe^{2+}), and 0.43 (Al^{3+}) that they all be hexacoordinated, but the tetrahedral site is more difficult for occupancy by Fe^{2+} . Therefore, the Fe^{2+} ions are expected to be found more likely only in octahedral or interstitial positions.

The most part of Fe ions in the barium aluminoborate glasses appear as Fe^{3+} with only a negligible amount, less than 5% of the total Fe,^{25,26} of remaining Fe^{2+} ions. To our knowledge, nothing about Fe^{4+} ions in these glasses has been reported. The appearance of such hypothetical Fe^{4+} ions would occur only at the expense of BOHC's, not confirmed by EPR. As the x irradiation of 8 h of exposure produces a decrease of about 27% of the Fe^{3+}

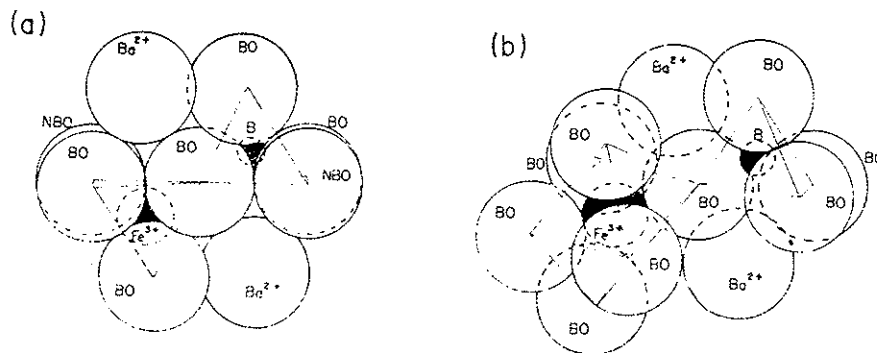


FIG. 5. (a) Double-tetrahedral FeBO_7 structure containing two nonbridging oxygens (NBO) charge compensated by a pair of Ba^{2+} ions; (b) a structure composed of a FeO_6 octahedron entwined with a BO_4 tetrahedron (FeBO_5), where all of the oxygens are bridging (BO) and the charge compensation is again performed by a pair of Ba^{2+} ions.

EPR signal intensity at $g=4.3$, it follows that with a favorable local configuration such as described above, it is possible for the charge-compensated Fe^{3+} ion to trap a photoelectron thus creating a nonparamagnetic Fe^{2+} ion constituting a local negatively charged center. When the irradiated sample is heated from 77 to 300 K, the totality of the electrons stored in BEC is released recombining with holes with the emission of a blue phosphorescence [see Fig. 1(a)], although a remaining number of holes still continue to be present in their traps of BOHC's.¹⁴ Assuming that their counterpart electrons were trapped by a small fraction of Fe^{3+} ions (a negligible amount for 1 h of x irradiation), their recombination does not occur before the complete BOHC bleaching at 400°C, which is consistent with the appearance of a red TL emission observed at the same range of temperature.^{13,16}

The e^-h^+ recombination blue TL emission is completely killed at Fe^{3+} doping concentrations above 0.1 at. %. Assuming that the Fe^{3+} ions are uniformly distributed through the sample and that each Fe^{3+} ion is a TL killer, the effective volume of killing was evaluated as $V_{\text{Fe}} = 6.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$, which corresponds roughly to a radius of action of 25 Å. The fraction of tetrahedral BO_4 units for the present molar fraction of BaO was calculated as 0.36 using the expression derived by Beekenkamp,²³

$$N_4 = [x/(1-x)][1 + \exp(10.85x - 5.0)]^{-1}, \quad (2)$$

where x is the molar fraction of the alkali-earth oxide and N_4 is the fraction of BO_4 units.

Multiplying this value by V_{Fe} we obtain the number of tetracoordinated borons localized around the radius of action of a Fe^{3+} ion, equal to 460 tetrahedra. Therefore, this is the maximum number of BOHC's possible to be contained inside this volume, since each hole is trapped near a BO_4 tetrahedral unit.¹⁴ If the Fe^{3+} would be withdrawn from the center of the sphere of the killing action, each electron released by heating from a BEC would be caught, after penetrating the sphere, by an antibonding molecular orbital of the nearest of the BOHC's available in the volume. This is followed by a radiative recombination with the hole trapped in the $p-\pi$ molecular bonding orbital.¹⁴ Now, if a Fe^{3+} ion is present at the tetrahedral

FeO_4 (or octahedral FeO_6) molecular orbital, located at the central point, such a radiative recombination will be inhibited. We propose that this action is possible by means of a strongly delocalized FeO_4 (or FeO_6) molecular excited (antibonding) level very close to the conduction band whose action would be effective in the radius of ~ 25 Å. Therefore, each of the 460 possible radiative processes is inhibited inside this volume and the detailed mechanism of the e^-h^+ recombination is explained with the help of some recent theories found in the literature.

In order to investigate if the Fe^{2+} ion is also effective as a TL emission killer, the samples D_2 and G_2 were considered, both nominally doped with 2×10^{-2} at. % of Fe, but with different $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}_{\text{total}}]$ ratios. Assuming that the frequency factor of the dependence of the TL intensity with Fe concentration is independent of the ionization state of the Fe atom, Eq. (1) can be expressed as

$$A^{**} = 46.3 \exp\{-2.604 \times 10^{-19}[\text{Fe}^{3+}] - 6.211 \times 10^{-19}[\text{Fe}^{2+}]\}. \quad (3)$$

Except for the sample G_3 , where the $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}_{\text{total}}]$ ratio was evaluated as 33%, we assumed the value of 5% (Refs. 25 and 26) for all the samples, on the basis of our OA measurements of the samples A_1 , B_1 , and B_2 (Fig. 2 and Table II). The calculated values of A^* [see Eq. (1)] and A^{**} [see Eq. (3)] may be compared with the experimental values of TL, shown in Table III. Both equations were satisfied for all the samples containing 5% of $[\text{Fe}^{2+}]$, but only Eq. (3), where also the Fe^{2+} ions were included as the luminescence killers, was satisfied for all the samples, G_3 being also included. It is clear, therefore, that both Fe^{3+} and also Fe^{2+} ions are efficient luminescence killers.

Bishop and Taylor¹⁰ observed a PL quenching caused by iron impurity in chalcogenide glasses. They argued that the iron inhibits the luminescence by the introduction of nonradiative competitive centers, since any other light emission with different wavelength was not observed, as being associated with the killing of that luminescence. They suggested, based on the work of

Robbins and Dean,²⁸ that the nonradiative e^-h^+ recombination occurs by means of the energy transfer of the exciton recombination to the excited states of the d band of a Fe ion. In the sequence, the excited ion relaxes nonradiatively with phonon emission. However, the central idea of their model is the prediction that a free electron or hole will not have sufficient electron-phonon coupling for the self-trapping necessary for the radiative recombination. On the other hand, the exciton has a strong coupling with the lattice, so that the nonradiative recombination with phonon emission is predominant. In chalcogenide glasses, the iron mostly appears in ferrous state, remaining only about 1% of Fe^{3+} . Although the killing effect of iron was observed, the authors raised the question about which valence of Fe is the killer, or whether both are effective.

VII. CONCLUSIONS

The Fe^{3+} and Fe^{2+} ions are efficient killers of the blue TL emission of the e^-h^+ recombination in x irradiated barium aluminoborate glasses, at temperatures between 77 and 300 K. The quenching is total for Fe-doping concentrations above 0.1 at. %. Each Fe^{3+} ion prevents any radiative e^-h^+ recombination within a radius of action of 25 Å.

The activation energy of electron untrapping from the BEC, $\Delta E = 0.21$ eV, is not very sensitive to glass composition variations of B_2O_3 and Al_2O_3 of about 10 mol %, suggesting that the electron traps are far apart, enough to prevent from interacting between themselves.

It was observed that the TL efficiency follows a decreasing exponential law with increasing Fe concentration. Assuming that the quenching process is due to a coherent capture of holes due to the strong multiphonon emission after the capture of an electron near Fe^{3+} (or

Fe^{2+}), the observed TL intensity is in excellent agreement with the Sumi²⁷ theory.

In this work it was shown that the Fe^{3+} and Fe^{2+} ions are efficient killers of the e^-h^+ recombination luminescence. An efficient quenching of luminescence has been reported by Bishop and Taylor¹⁰ in chalcogenide glasses, where the Fe^{2+} ion is the predominant one. Therefore, we conclude that the e^-h^+ recombination luminescence quenching is not sensitive to the particular oxidation state of the ion impurity. Also the interstitial Fe ions in the aluminoborate glasses cannot be ruled out as TL killers.

In the radius of action of 25 Å around a substitutional Fe^{3+} ion in the site [see Fig. 5(a)] of a B_2O_7 double-tetrahedral structural unit, a FeO_4 molecular-orbital antibonding state is strongly delocalized from mixing with the conduction-band states. An alternative site is the structure [see Fig. 5(b)] of FeO_6 octahedron entwined with a BO_4 tetrahedron ($FeBO_7$). The e^-h^+ radiative recombination is inhibited by the highly efficient competitive multiphonon emission process of coherent hole capture, which generates an exciton which interacts strongly with the lattice, producing additional multiphonon emission, leading to the nonradiative e^-h^+ recombination. As the change in the oxidation state of the Fe^{3+} ions is negligible in the process, we conclude that it plays a role of a catalyst, where a single ion accounts for the killing of a great number of e^-h^+ luminescent recombinations.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partly supported by grants from the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq), the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), and the Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

¹D. L. Griscom, *J. Chem. Phys.* **55**, 1113 (1971).

²M. Schön, *Z. Phys.* **119**, 470 (1942).

³H. A. Klasens, *Nature (London)* **158**, 306 (1946).

⁴F. Urbach, A. Urbach, and M. Schwartz, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 122 (1947).

⁵H. A. Klasens, W. Ramsden, and C. Quantie, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 60 (1947).

⁶N. R. Nail, F. Urbach, and D. Pearlman, *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 690 (1949).

⁷R. H. Bube, S. Larach, and R. E. Shader, *Phys. Rev.* **92**, 1135 (1953).

⁸C. A. Duboc, *Brit. J. Appl. Phys., Suppl.* **4**, 107 (1955).

⁹H. A. Klasens, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 1757 (1955).

¹⁰S. G. Bishop and P. C. Taylor, *Philos. Mag. B* **40**, 483 (1979).

¹¹R. D. Gold and L. R. Weisberg, *Solid State Electron* **7**, 811 (1964).

¹²H. Sumi, *J. Lumin.* **40&41**, 76 (1988).

¹³W. M. Pontuschka, S. Isotani, and A. Piccini, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 59 (1987).

¹⁴D. L. Griscom, P. C. Taylor, D. A. Ware, and P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **48**, 5158 (1968).

¹⁵E. J. Friebele and D. L. Griscom, *Radiation Effects in Glass*, Treatise on Materials Science and Technology Vol. 17, edited

by M. Tomozawa and R. H. Doremus (Academic, New York, 1979), p. 257.

¹⁶M. I. T. Oliveira, S. H. Tatum, N. O. Dantas, W. M. Pontuschka, and M. Sen (unpublished).

¹⁷T. Castner, Jr., G. S. Newell, W. C. Holton, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **32**, 668 (1960).

¹⁸D. L. Griscom, *Borate Glass Structure*, edited by L. D. Pye, V. D. Frechette, and N. J. Kreidl (Plenum, New York, 1978), p. 115.

¹⁹D. W. Moon, J. M. Aitken, R. K. Mac Crone, and G. S. Cieloszyk, *Phys. Chem. Glasses* **16**, 91 (1975).

²⁰R. Aasa, *J. Chem. Phys.* **52**, 3919 (1970).

²¹C. G. Rouse and J. Williamson (unpublished).

²²R. Chen, *J. Mater. Science* **11**, 1521 (1976).

²³P. Beekenkamp, *Philips Res. Rep. Suppl.*, **4**, 1 (1966).

²⁴C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, edited by Carl Johan, (McGraw-Hill, New York, 1962).

²⁵T. K. Bansal and R. G. Mendiratta, *J. Non-Cryst. Solids* **86**, 13 (1986).

²⁶A. K. Bandyopadhyay, M. Ribes, F. Pernot, and J. Zarzycki, *Phys. Chem. Glasses* **23**, 31 (1982).

²⁷H. Sumi, *Phys. Rev. B* **27**, 2374 (1983).

²⁸D. J. Robbins and P. J. Dean, *Adv. Phys.* **27**, 499 (1978).

ANEXO XV
STABILIZATION MECHANISM OF ATOMIC
HYDROGEN IN RUBELLITE

Marly Bueno de Camargo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN/SP
C.P. 11.049, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

Walter Maigon Pontuschka and Sadao Isotani
Instituto de Física Universidade de São Paulo
C.P. 20.516, 01452-990, São Paulo, SP, Brasil

Local interactions of atomic hydrogen H^0 , stabilized in γ -irradiated rubellite (pink tourmaline), were studied by EPR. A very strong inhomogeneous dipolar line broadening of 15G, which remains constant in the range of temperature from 4.2 to 265K, is indicative that the diffusion of the H^0 centers is difficult and that the trapping site is a cage. The values of $g = 2.0052 \pm 0.0003$ and $A = (9.31 \pm 0.02) \times 10^{-25} \text{J}$ were evaluated accurately by diagonalizing directly the spin Hamiltonian matrix in four-dimensional vector space, followed by a rapidly convergent iterative computation.

Assuming the local electric field as the unique perturbation agent on the hyperfine constant A , the value of $8.5 \times 10^7 \text{ V/m}$ was obtained by mixing the 1s and the next excited state 2p in the first order. Isochronal and isothermal annealing kinetics have been performed by monitoring the H^0 EPR line intensity. Three first order decay processes were observed, with activation energies of $E_1 = (0.6 \pm 0.1) \text{ eV}$, $E_2(1.2 \pm 0.2) \text{ eV}$, and $E_3 = (1.8 \pm 0.5) \text{ eV}$, respectively. A model for the atomic hydrogen stabilization process in rubellite is proposed and discussed.

Pacs Number: 82.20. Pm; 61.16 Hn; 61.70. At.

INTRODUCTION

Atomic hydrogen stabilized in solids is potentially a valuable tool in order to obtain physical insight based on the knowledge of the simplest possible paramagnet. Several electron paramagnetic resonance (EPR) studies of the atomic hydrogen trapped at various kinds of sites in different materials are available in the literature¹⁻⁷ but very little is known about the processes dealing with the stability of this very reactive species in solids.

In this work we report EPR measurements of the hydrogen center observed in rubellite [pink tourmaline; $\text{NaX}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH},\text{F})_4$, where $X=\text{Li}$ or Al], γ -irradiated at room temperature. These measurements provided the experimental support for the model we have developed in order to explain the stability of the H^0 center in this material.

EXPERIMENTAL METHODS

The crystals, collected in Minas Gerais, Brazil, were pinkish in color, and possessed an elongated prismatic shape with a rounded triangular cross-section. The external surfaces were grooved parallel to the crystallographic c -axis. The impurity concentration analysis using the x -ray fluorescence method, showed a higher Mn concentration than of Fe⁸. The samples used in the experiments were cut in rectangular prisms with a 2×2 mm cross section and 5-10 mm long. They were γ -irradiated by a ⁶⁰Co source ($\sim 4 \times 10^5$ Ci)⁹. Three processes were used for dose control: a ceric-cerous dosimetric system, AECL red acrylic dosimetric system and UKAEA red perspex dosimeter. Four X-band homodyne reflection-type EPR spectrometers (three Varian¹⁰⁻¹² and one Jeol¹³) were utilized to obtain the data.

In the isothermal annealing of the H^0 centers in rubellite, a constant flux of nitrogen gas, heated at temperature T_1 , is injected into a quartz tube which contains the sample

and is inserted in the EPR cavity. The H^0 EPR signal was then recorded from time to time. After a series of measurements at T_1 was completed, the sample was annealed at 400°C for 8 to 10 hours and γ -irradiated again. The same process was repeated at the temperature T_2 and so on.

The isochronal heat treatment was done directly in the EPR resonant cavity. The sample was heated up to the temperature T_1 , held for 10 minutes, then lowered to 303 K for the EPR measurement. The temperature was raised to a value T_2 , which was greater than T_1 , and the entire process was repeated.

In order to avoid possible errors due to line saturation on the kinetics data, no critical value was exceeded by the microwave power. The critical value of 8 mW at 300 K was determined experimentally (see Fig. 1).

INSERT FIGURE 1

The low temperature dependence of H^0 lines was obtained with a liquid-helium cryostat for temperatures between 1.5 and 4.0 K and a Helitran-system for temperatures from 10 to 300 K. The H^0 lines positions were measured using a NMR gaussmeter.

RESULTS

The EPR spectrum of γ -irradiated rubellite¹⁴ shows the well known H^0 doublet (see Fig. 2) which has been considerably broadened ($\sim 15\text{G}$) in comparison with free atomic hydrogen ($\sim 1\text{G}$)¹⁵. The doublet is located at $H_1 = (2949 \pm 3)\text{G}$ and $H_2 = (3453 \pm 1)\text{G}$ measured at the microwave frequency of $(9.0385 \pm 0.0001) \times 10^9\text{Hz}$.

INSERT FIGURE 2

The spectrum can be interpreted with the spin Hamiltonian:

$$\mathcal{H}(S) = g \beta \vec{H} \cdot \vec{S} + g_n \beta_n \vec{H} \cdot \vec{I} + A \vec{S} \cdot \vec{I} \quad , \quad (1)$$

where the first term is the isotropic electronic Zeeman interaction with the applied magnetic field, the second is the nuclear Zeeman interaction with the external field and the third is the isotropic hyperfine interaction between the unpaired electron and the proton magnetic moment.

After diagonalizing this spin Hamiltonian in the four dimensional $S = 1/2, I = 1/2$ vector space, the two $\Delta M_s = \pm 1, \Delta M_i = 0$ transition energies arise as follows:

$$h \nu_i = j \frac{A}{2} + \frac{1}{2} (g\beta - g_n \beta_n) H_i + \frac{1}{2} [(g\beta + g_n \beta_n) H_i^2 + A^2]^{1/2} \quad , \quad (2)$$

where $j = (-1)^i$, $i = 1, 2$.

A few straightforward calculations give the following relations for the spectroscopic splitting g -factor and the hyperfine constant A :

$$g = \frac{(1 - j A/h\nu)h\nu + (1 - j A/2h\nu) g_n \beta_n H_i}{[(1 - j A/2h\nu) - g_n \beta_n H_i/h\nu] \beta H_i} \quad , \quad (3)$$

$$A = j \frac{h\nu - (g\beta - g_n \beta_n) H_i - g\beta g_n \beta_n H_i^2/h\nu}{1 - (g\beta - g_n \beta_n) H_i^2/2h\nu} \quad (4)$$

where the constants have their usual meaning. Both iterative calculations should yield coincident values for g and A .

Applying this method to the experimental data we get $g = 2.0053 \pm 0.0003$ and $A = (9.31 \pm 0.02) 10^{-25} \text{J}$. The measured positive shift of the g -factor with respect to the free electron value $\Delta_g = 0.0029$ indicates the presence of a spin-orbit interaction between the electron in the field of the hydrogen atom and its nearest neighbors, which are probably oxygen ions. The electron spin density at the nucleus of the stabilized atomic

hydrogen is slightly smaller than that observed in the free hydrogen atom, with relative amount of $\delta A/A_{\text{free}} \cong -1\%$. Assuming Adrian's¹⁶ calculations of the matrix effects on H^0 , one concludes that the van der Waals attractive interaction is stronger than the repulsive Pauli exclusion forces. It is well known that these interactions contribute to hyperfine constant with opposite sign.

The contribution of the local electric field for δA can be evaluated as follows. The electric field induces the mixture of the 1s and 2p orbitals (Stark effect), producing a decrease in the value of the hyperfine constant^{17,18}:

$$A = (1 - \gamma^2) A_{\text{free}} \quad , \quad (5)$$

where γ is the A -shifting constant. The electric field E is related with γ by:

$$\gamma = \frac{e E \langle 1s | z | 2p \rangle}{\Delta E} \quad (6)$$

where ΔE is the energy difference between 1s and 2s states and $\langle 1s | z | 2p \rangle = 1.245 \times 10^{-10} \text{ m}$ ¹⁹. Therefore, $E = 8.5 \times 10^7 \text{ V/m}$, which is of the same order of that obtained for H^0 in a: Si(H,O,N).¹ The line-width of 15G has remained constant over the measured temperature range from 4.2 to 260 K. Since the motional narrowing was not observed, it means that atomic hydrogen does not diffuse easily through the rubellite crystal lattice. The line-shape was essentially gaussian, or inhomogeneously broadened²⁰. The inhomogeneity arises mainly from the dipole-dipole interactions between the magnetic moments of the unpaired electron and those of the cations randomly distributed among the crystal structure.

The integral of the absorption line, which is proportional to the magnetic susceptibility, was used to study the interaction between spins and the lattice²¹⁻²³. In the case of paramagnetic spins diluted in the crystalline matrix, the magnetic susceptibility can be described by the $\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ term in the Hamiltonian, following the Curie-Weiss law,

as shown in figure 3. The Curie-Weiss law is satisfied at $\theta = 0$ for temperatures ranging

INSERT FIGURE 3

from 4.2 K to 200 K. A sudden decrease of magnetic susceptibility was observed at 200 K. However, it follows that from 4.2 K to 200 K the dipole-dipole interaction is the most important, which is in agreement with the above mentioned source of inhomogeneity.

The stability of the atomic hydrogen centers is described by means of the isochronal annealing curve of Fig. 4. It is clear that most of the atomic hydrogen, once created by

INSERT FIGURE 4

γ -irradiation, is stable at temperatures above 300 K. This behavior is unlike of that generally observed in oxide glasses and a number of ionic crystals where atomic hydrogen recombines at about 200 K²⁴. The H^0 line intensity decreases above this temperature, with at least three different bumps, as can be observed in Fig. 4.

Additional series of EPR measurements were performed in order to obtain the isothermal decay rates of the atomic hydrogen. The results at different temperatures are shown in Fig. 5. About 20% of the hydrogen was recombined during an initial rapid decay as the temperature of the sample reached equilibrium. The annealing obeys first order

INSERT FIGURE 5

kinetics for the remainder of the curve. This means that the decay mechanism¹ of the direct reaction between two atoms of hydrogen yielding an H_2 molecule can be neglected. The experimental isochronal curves shown in Fig. 5 can be readily decomposed into three exponential functions, according to the equation:

$$I = \sum_{i=1}^3 a_i \exp[-b_i t] \quad (i = 1, 2, 3) \quad (7)$$

where I and a_i are amplitudes, and t is the annealing time (min). The exponential decay rates b_i are given by

$$b_i = b_0 \exp(-E_i/kt) \quad , \quad (i = 1, 2, 3) \quad (8)$$

where T is the annealing temperature, b_0 are the frequencies or pre-exponential factors (min^{-1}), E_i are the untrapping activation energies of the H^0 in i -th site and k is the Boltzmann constant. The values of a_i and b_i obtained from experimental isothermal annealing data and Eq. (7), are shown in Table I.

The activation energies obtained by fitting the values of b_i and Eq. (8) are

INSERT TABLE I

$E_1 = (0.6 \pm 0.1)$ eV, $E_2 = (1.2 \pm 0.1)$ eV and $E_3 = (1.8 \pm 0.5)$ eV, respectively. The solid line in Fig. 5 was calculated using Eq. (7) and the activation energies determined above, with $b_{0_1} = 2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $b_{0_2} = 2.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ and $b_{0_3} = 9.5 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Equation (7) does not fit the data obtained at temperatures above 500 K. At that temperature the activation energy for atomic hydrogen in a first order decay would be about 3 eV. This value is too high to have a physical meaning, since the energy would be comparable to the binding energy of OH^- , and this radical is not paramagnetic. This fraction of very stable atomic hydrogen has a decay process mechanism which cannot be described by a simple first order kinetics.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

There are two possible alternatives for the stabilization process for atomic hydrogen trapped in host matrices:

- (a) Hydrogen atoms are enclosed in cages, where the thermal decay is mediated by reactions with electrons. The hydrogen atom can also diffuse out of the cage and combine with a non-bridging oxygen atom forming a hydroxile or hydrogen bond.
- (b) If the attractive van der Waals interaction is stronger than the repulsive Pauli exclusion forces at the sites of H^0 , there is a potential well of low energy which can stabilize the atomic hydrogen at relatively low temperatures.

There is a very simple reason to rule out the bond-breaking diffusion²⁵⁻²⁹ or mediated by the dangling bond migration model^{30,31} as the mechanism for the thermal annealing of H^0 , as observed by EPR. After escaping from its stabilizing site, followed by a recombination forming a covalent bond, it is impossible to further observe the paramagnetic H^0 , unless the sample is irradiated again with photolytic radiation. This process is irreversible, even if the bonded hydrogen diffuses by means of a hopping mechanism. This is the reason why paramagnetic hydrogen was only observed with sample irradiation. Therefore, the atomic hydrogen activation energy is related to the energy depth of its particular trapping site and should not be confused with the activation energy of bonded hydrogen diffusion²⁵.

The alternative (b) has been suggested as a trapping mechanism for atomic hydrogen in aluminoborate glasses². On heating, the atomic hydrogen overcomes the trapping potential energy well and moves through the lattice³² vulnerable to the re trapping, recombination

tion with dangling bonds, or combination with another H^0 forming a H_2 molecule. In this case, the decay kinetics is described by a set of coupled differential equations. The decay is composed by an initial fast decay followed by a much slower one³³. Generally the solution often cannot be described in terms of first or second order kinetics.

If the trapping site is a cage, it is expected that one of the following conditions should be satisfied, during the annealing process:

- (a) The hydrogen atom reaches the conditions to escape from the cage, followed by an immediate recombination.
- (b) The hydrogen atom recombines with the non-bridging oxygen, at the top of the brucite structure in the original site of a hydroxile.

Figure 6 shows the structure of rubellite³⁴, which consists of an antigorite structural

INSERT FIGURE 6

unit, composed by brucite at the bottom with the three octahedra of oxygen centered by the cations Li^+ , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} distributed at random through the volume of the crystal, and a hexagonal ring of SiO_4 tetrahedra at the top. The brucite units are bonded together by intermediate $\text{AlO}_5(\text{OH})$ octahedral units forming a helicoidal chain of antigorite units.

It is assumed that the most likely atomic hydrogen production mechanism in γ -irradiated rubellite is the hydroxyl radiolysis. There are two kinds of hydroxyls in the structure: those located at the outer and those on inner side of the cage formed at the bottom by the brucite, surrounded by the hexagonal ring of SiO_4 tetrahedra, and at the top by an alkali ion (see Fig. 6). The remaining hydroxyls are located outside of this cage. The radiolysis of the outer hydroxyls releases hydrogen atoms which can diffuse and recombine freely, without stabilization. The case of interest is the hydroxile located in the cage just described. The radiolytic atomic hydrogen formed is confined within the cage, and the most likely recombination is with the same oxygen from which originated. Since the decay process is performed by overcoming the recombination reaction potential barrier only, the kinetics is expected to be of 1st order.

The experimental data which are indicative of a H^0 center stabilized in a cage are the following:

- (a) The positive g -shift indicates the presence of a spin-orbit interaction between the unpaired electron in the field of the nearest neighboring oxygen atoms.
- (b) The measured shift of the A factor indicates the presence of an electric field similar to that calculated using assumption for H^0 trapped in an oxygen cage in $a : Si(H, O, N)^7$.
- (c) The line width analysis of the temperature dependence of the line shape and the line intensity dependence on power and temperature, indicates the presence of an inhomogeneity possibly due to dipole-dipole interactions.

If an electron, *e.g.* released from oxidizing reactions or Mn^{2+} or Fe^{2+} ions, reaches the O^- ion during its short lifetime, then the following reaction can take place, $OH^- + h\nu + e^- \rightarrow O^{2-} + H^0 + \text{heat}$. Since the outer shell of O^{2-} is filled, this is actually a stabilization site for the hydrogen atom. The confining cage is limited longitudinally by the O^{2-} and X^+ ions ($X^+ = Na^+, K^+, Rb^+$) and transversely by the inner oxygens of the hexagonal silicate ring.

The differences in ionic radii of the alkali ions in the neighborhood of the H^0 center in rubellite produce slightly different dimensions of the potential well. These differences in size affect the collision frequency factor and the barrier height for $O^{2-} + H^0 \rightarrow OH^- + e^-$ recombination. It is likely that the three exponentials of Eq. (8) correspond to H^0 centers formed with different ionic radii of the alkali ions Na^+ , K^+ and Rb^+ .

The positive g -shift indicates that a spin-orbit interaction is present. This can be explained by the Stark effect produced by a strong local electric field between the O^{2-} and X^+ ions, precisely at the site where the hydrogen atom is found. This field excitation creates an effective hole in the $1s$ hydrogen orbital by mixing the $1s$ and the next excited $2s$ orbitals. Therefore, the spin-orbit interaction with the overlapping filled O^{2-} external

shell has a negative sign, yielding a positive g -shift. The shift of the hyperfine constant indicates also that the $1s$ electron spin density at the nucleus of the hydrogen atom is slightly smaller than of the free atom. This is consistent with the negative sign of the observed A -shift.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partly supported by grants from the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq), from the Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). We acknowledge Dr. R. Stultz by his valuable suggestions.

REFERENCES

- [1] W.M. Pontuschka, W.W. Carlos, P.C. Taylor and R.W. Griffith, *Phys. Rev.* **B25**, 4362 (1982).
- [2] W.M. Pontuschka, S. Isotani, A. Piccini and N.V. Vugman, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 519 (1982).
- [3] V.F. Koryagin and B.N. Grechusnikov, *Fiz. Tverd. Tela* **7**, 2496 (1965) [*Sov. Phys. Solid State* **7**, 2010 (1966)].
- [4] L.V. Bershow, *Geochem.* **7**, 853 (1970).
- [5] M.B. de Camargo, W.M. Pontuschka, and S. Isotani, *An. Acad. bras. Ci.*, **59**, 294 (1987).
- [6] A.R. Blak, W.M. Pontuschka and S. Isotani, *An. Acad. bras. Ci.*, **60**, 9 (1988).
- [7] S. Isotani, W.W. Furtado, R. Antonini, A.R. Blak, W.M. Pontuschka, T. Tomé and S.R. Rabbani, *Phys. Rev. B* **42**, 5966 (1990).
- [8] M.B. de Camargo and S. Isotani, *Am. Mineral.* **73**, 172 (1988).
- [9] The samples were irradiated at Embrarad S.A., São Paulo, SP, Brazil.
- [10] Varian spectrometer at Instituto de Física da USP, São Paulo, SP, Brazil.
- [11] Varian spectrometer at Instituto de Física da UNICAMP, Campinas, SP, Brazil.
- [12] Varian spectrometer at Instituto de Física da UFMG, Belo Horizonte, MG, Brazil.
- [13] Jeol spectrometer at Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, Brazil.
- [14] M.B. Camargo, Ph. D. Thesis, University of São Paulo, São Paulo, Brazil.
- [15] N. Ramsey, "Molecular Beams", 1st ed., Oxford (1956).
- [16] F.J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **32**, 972 (1960).
- [17] N. Papp and K.P. Lee, *J. Magn. Res.* **19**, 245 (1975).
- [18] C.L. Gardner and E.J. Casey *Catal. Rev. Sci. Eng.* **9**, 1 (1974).
- [19] H. Bethe and E. Salpeter, "Quantum mechanics of atoms with one or two electrons", *Academic Press, N.Y* (1957).
- [20] G.E. Pake, "The physical principles of electron paramagnetic resonance", 2nd ed., Massachussets (1973).
- [21] S.Y. Wyard, "Solid State Biophysics", McGraw-Hill, N.Y. (1969).
- [22] D.M.S. Esquivel, A.S. Ito and S. Isotani, *J. Phys. Soc. Japan* **40**, 947 (1976).
- [23] A.R.P.L. Albuquerque and S. Isotani, *J. Phys. Soc. Japan*, **51**, 1111 (1982).

- [24] J.S. Van Wieringer and A. Kats, *Arch. Sci. (Geneva)* **12**, 203 (1959); V. Kazansky, G. Pariisky and V. Voevodsky, *Discuss. Faraday Soc.* **31**, 203 (1961).
- [25] D.E. Carlson and C.W. Magee, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 81 (1978).
- [26] R.A. Street, C.C. Tsai, J. Kakalios and W.B. Jackson, *Philos. Mag.* **B56**, 305 (1987).
- [27] J. Kakalios and R.A. Street, *J. Non-Cryst. Solids*, **97&98**, 767 (1987).
- [28] W. Jackson, C.C. Tsai and E. Thompson, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 396 (1989).
- [29] W. Beyer, J. Herion and H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 217 (1989).
- [30] S.T. Pantelides, *Phys. Rev.* **B36**, 3479 (1987).
- [31] R. Shinar, S. Mitra, X.L. Wu and J. Shinar, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 220 (1989).
- [32] B. Abeles, L. Yong, D. Leta and C. Majkrzak, *J. Non-Cryst. Solids* **97&98**, 353 (1987).
- [33] A. Mizukami, S. Isotani, S.R. Rabbani and W.M. Pontuschka, *Il Nuovo Cimento*, **15D** (4), 634 (1993).
- [34] A.A. Godovikov, "Mineralogy" Nedra, Moscow (1975).

Table I

Constants of Exponential Components of Isothermal Decay of H^0 centers.

Sample	T (K)	a_i (arb. units)			b_i (min^{-1})		
		a_1	a_2	a_3	b_1	b_2	b_3
R ₂	353	0.19	0.59	0.22	0.060	0.0004	0.000
R ₅	363	0.24	0.54	0.22	0.050	0.0016	0.000
R ₇	373	0.35	0.43	0.22	0.140	0.0025	0.000
R ₆	383	0.13	0.65	0.22	0.043	0.0030	0.000
R ₇	393	0.33	0.67	0.00	0.300	0.0078	—
R ₄	403	0.45	0.55	0.00	0.200	0.0140	—
R ₇	413	0.11	0.67	0.22	0.870	0.050	0.000
R ₄	423	0.20	0.80	0.00	0.750	0.050	—
R ₃	433	0.00	0.42	0.58	—	0.175	0.110
R ₂	443	0.00	0.00	1.00	—	—	0.140
R ₆	453	0.00	0.00	1.00	—	—	0.580

FIGURE CAPTIONS

- Figure 1. Microwave power saturation behavior of the atomic hydrogen EPR intensity measured in rubellite at 300K. The dashed line represents the unsaturated response. The solid line represents the real inhomogeneous response.
- Figure 2. EPR spectrum of rubellite showing the characteristic doublet of atomic hydrogen.
- Figure 3. Reciprocal of the area of EPR H^0 absorption line in function of the temperature. The solid line represents the Curie-Weiss law.
- Figure 4. Isochronal decay of atomic hydrogen EPR signal performed with temperature pulses of 10 min.
- Figure 5. Isothermal decay of atomic hydrogen EPR signal intensity.
- Figure 6. The structure of tourmaline³⁴. (a) Structural grouping of antigorite, consisting of brucite at the bottom (three octahedra of $LiO_4(OH)_2$ and planar BO_3 units) and hexagonal silicate ring at the top. (b) Bottom view of the brucite with $AlO_5(OH)$ octahedra. (c) Helicoidal chain of antigorite units connected by means of $AlO_5(OH)$ octahedra.

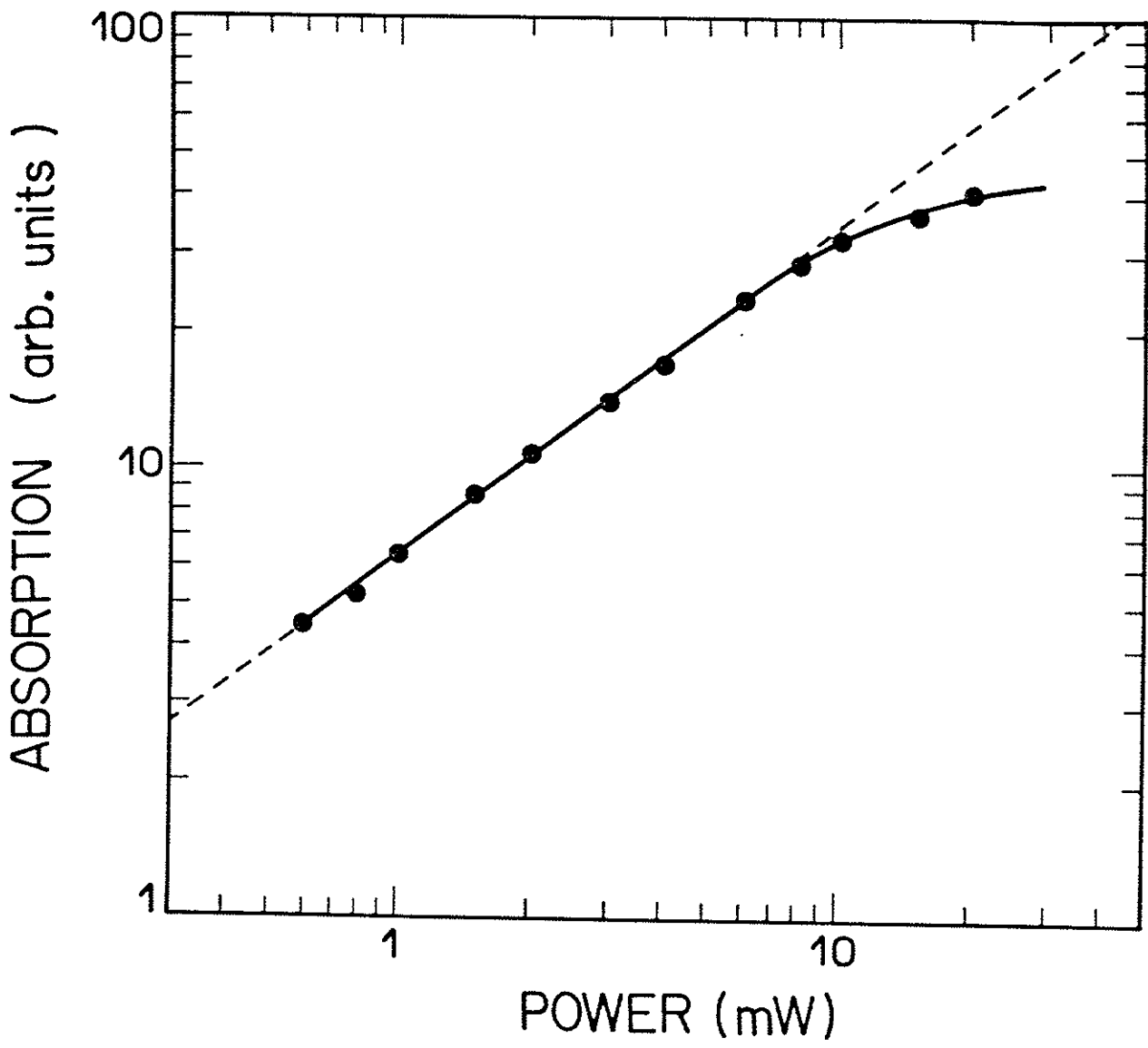


Fig. 1

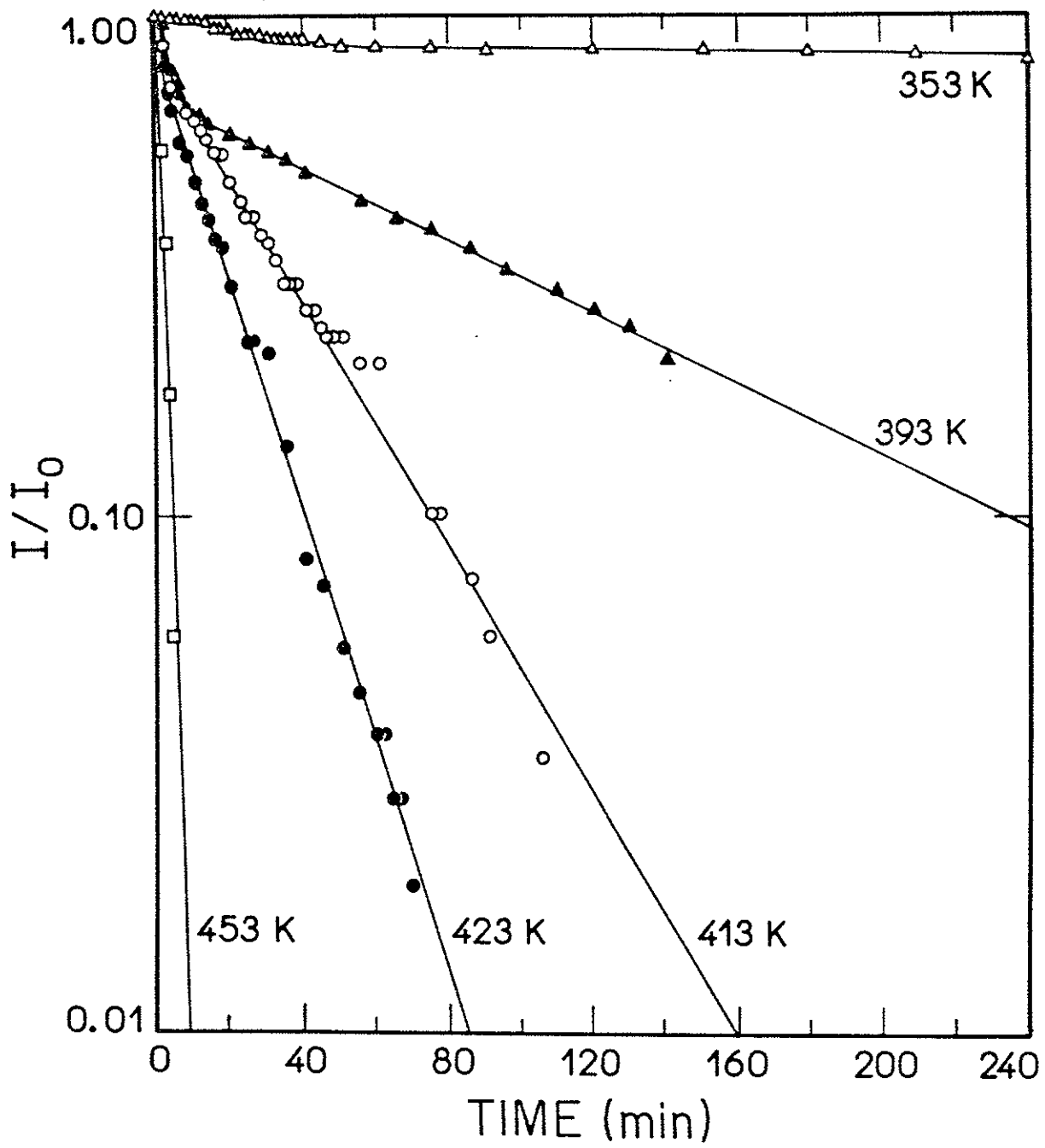
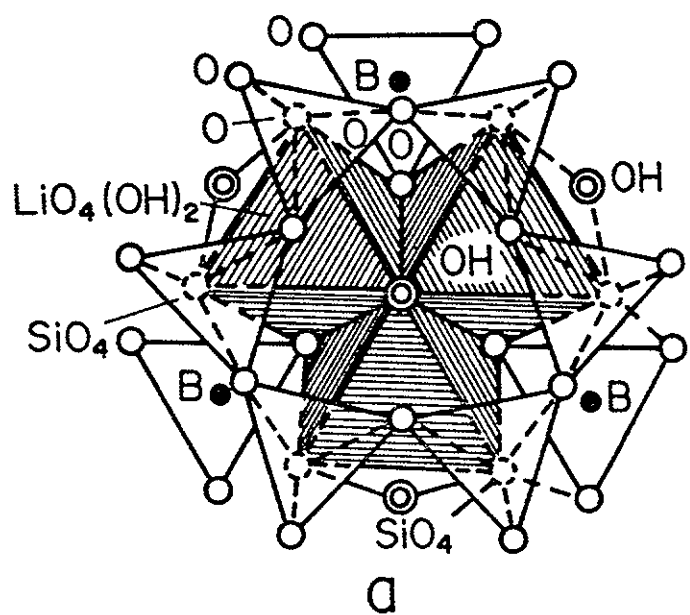
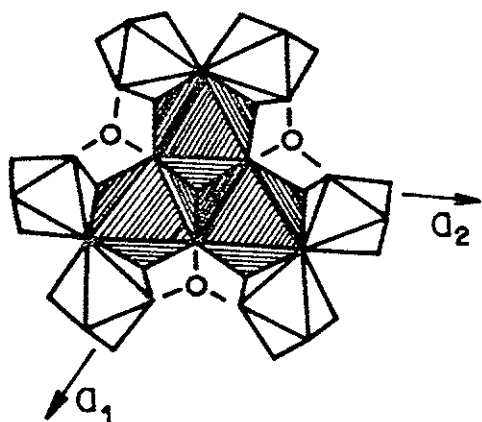


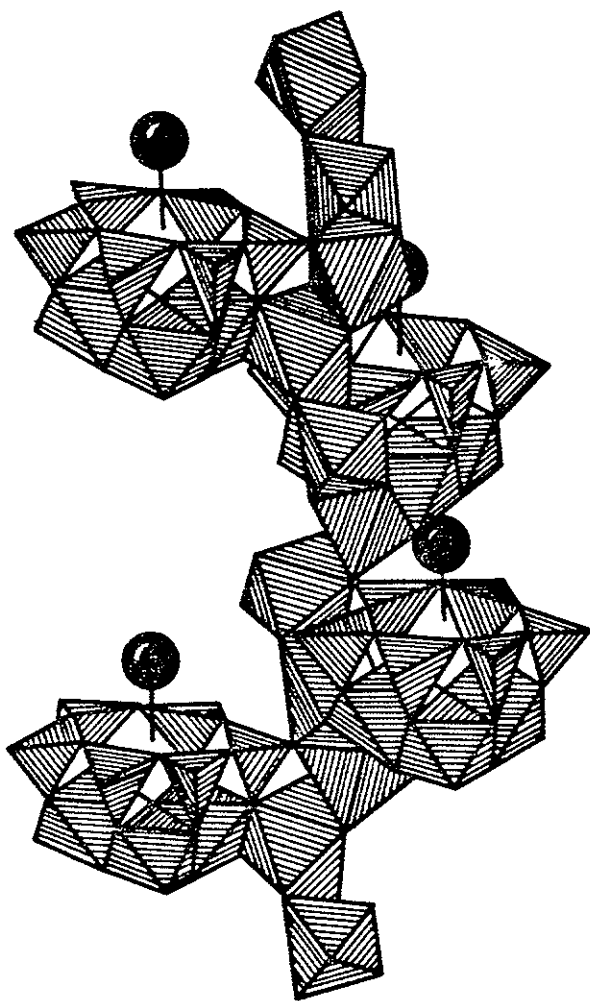
Fig. 5



a



b



c

Fig. 6

ANEXO XVI

A MODEL FOR THE STABILIZATION OF ATOMIC HYDROGEN CENTERS IN BARIUM ALUMINOBORATE GLASSES

Walter Maigon Pontuschka and Sadao Isotani

Instituto de Física, Universidade de São Paulo,
Caixa Postal 20516. 01498-970 São Paulo, SP, Brazil

Supported in part by FAPESP, CNPq and FINEP (Brazil).

A model describing the possible sites of interstitial atomic hydrogen (H_i^0) in barium aluminoborate glasses X -irradiated at 77K is proposed. The neutral hydrogen atom is stabilized in particular positions in the neighborhood of the oxygen atoms of the B-O chain of the glassy matrix . The equilibrium positions are calculated evaluating the sum of the van der Waals attractive interactions of the trapped H_i^0 and each of the neighboring oxygen and compared with experimental isochronal and isothermal data.

I. INTRODUCTION

The stabilization of the neutral atomic hydrogen in several host matrices has been studied extensively, however, more detailed description is needed for a better understanding of the nature of the trapping mechanisms and local structural conditions. Our previous EPR work¹ deals with the decay kinetics of interstitial atomic hydrogen H_i^0 in barium aluminoborate glasses *X*-irradiated at 77K. On the basis of some qualitative specific details observed on the curves of isochronal decay and quantitative results of isothermal decay at different temperatures, it was proposed that the attractive van der Waals forces are the most likely of the alternatives to be considered as the stabilizing agents of the neutral atomic hydrogen at temperatures below 130K. Such is not the case of the H_i^0 stable at higher temperatures as observed in *X*-irradiated a-Si:(H.O.N)^{2,3}, natural beryl^{2,4} and pink tourmaline⁵, where the H_i^0 is confined in a three-dimensional cage of oxygen atoms.

The purpose of this work is to analyse the possible trapping sites in the barium aluminoborate glasses which are found among the local structural units of the glassy matrix.

II. MODEL OF THE TRAPPING SITES FOR ATOMIC HYDROGEN IN BARIUM ALUMINOBORATE GLASSES

The hyperfine splitting constant of the H_i^0 center in *X*-irradiated barium aluminoborate glasses was found to be negatively shifted as compared with free hydrogen atom. It can be explained qualitatively as a predominant van der Waals effect leading to a reduction of the hfs splitting⁶. The dispersion interaction causes a net attractive energy, producing a slightly increased volume for the 1s orbital of hydrogen atom, decreasing the density of the electron wave function at the nucleus.

As it is well known⁷, these glasses are formed by a chain of boron-oxygen structural units of planar BO_3 and tetrahedral BO_4 groupings, joined at the corners, with absence of middle or long range order. The modifier cations occupy interstitial positions and actuate as charge compensators for the tetrahedral units and non-bridging oxygens. The aluminium atoms are amphoteric in the sense that they can occupy either substitutional or interstitial positions of the amorphous network. Several associations of BO_3 and BO_4 units similar to those observed in a number of crystalline borate compounds and B-O ring structures containing a number n of oxygens.

As a first approximation to search for the H_i^0 trapping sites in the glass, let us start with an over simplified model of a neutral hydrogen atom at the center of a regular polygon of oxygen atoms. The boron atoms are neglected because their contribution to the van der Waals forces are very small. The binding energy of the H_i^0 center is determined by calculating the $\text{O}-\text{H}_i^0$ dispersion energy, as it was first suggested by Adrian⁶, and multiplying by n . This should correspond to one of the activation energies determined experimentally¹. The radial distance $R_n = l[2\sin(\pi/n)]$ of each representative oxygen ring structure is obtained directly from the mean O-O separation of 2.37 \AA obtained from crystallographic data of the planar BO_3 units found in several crystalline compounds containing boric oxide⁸⁻¹⁰, among distances measured in the range $2.30 - 2.44 \text{ \AA}$ ¹¹⁻¹³. It is expected that in borate glasses this mean distance is equally acceptable. The conditions above are displayed in Fig. 1 for examples of (regular, for simplicity) polygonal structures of $n = 5$ and 6 , with oxygen atoms occupying the vertices. The atomic radii and distances are represented in scale in order to visualize the differences in size of the respective capture cross sections of the ring structures.

INSERT FIGURE 1

The interaction energy between each O and the H^0 was taken as the London

dispersion energy¹⁴

$$\varphi = -\frac{c}{R_n^6} - \frac{c'}{R_n^8} - \frac{c''}{R_n^{10}} \quad (1)$$

where

$$c = \frac{3h \nu_a \nu_b \alpha_a \alpha_b}{2(\nu_a + \nu_b)}$$

$$c' = \frac{45}{8} \frac{h^2 \nu_a \nu_b \alpha_a \alpha_b}{e^2} \left[\frac{\alpha_a \nu_a}{2\nu_a + \nu_b} + \frac{\alpha_b \nu_b}{\nu_a + 2\nu_b} \right]$$

$$c'' = \frac{315}{16} \frac{h^3 \nu_a^2 \nu_b^2 \alpha_a^2 \alpha_b^2}{e^4 (\nu_a + \nu_b)}$$

and $h\nu_a$ and $h\nu_b$ are the ionization energies of H^0 and O. As the ionization energy of a bridging oxygen of a BO_3 unit is not known exactly, the value measured for a O_2 molecule, equal to 13.6 eV, which is also the atomic hydrogen ionization energy, will be used in our calculations. The polarizability α_a of atomic hydrogen is $4.5 a_0^3$, where a_0 is the Bohr radius. The corresponding value for oxygen is as $\alpha_b = 5.6 a_0^6$ from the generalized Kirkwood expression as shown by Hirschfelder¹⁵ and using the atomic parameters from Slater's schematization¹⁶.

From the above data, the calculated parameters c , c' and c'' are, respectively, $(257 \text{ eV})a_0^6$, $(3283 \text{ eV})a_0^8$ and $(21760 \text{ eV})a_0^{10}$. The binding energies of neutral atom H^0 at the center of the regular oxygen ring structures of $n = 5, 6, 7$ and 8 are given in Table 1, and are compared with the experimental values¹.

INSERT TABLE 1

Although there is a good agreement between the calculated values for $n = 6, 7$ and 8 and the experimental data, it should be noted that the binding energy of 0.74 eV for $n = 5$ was not confirmed experimentally, although such ring structures certainly are present in the glass. This result is significant in the sense that the repulsive Pauli exclusion forces are

sufficiently strong to impede an approximation between H^0 and O at a distance smaller than R_{\min} , which is greater than 1.7 \AA , the sum of the ionic radii of the $O-H_i^0$ pair. It should be also greater than 2.0 \AA , the radius of the polygon with $n = 5$. This is a consequence of the expansion of the orbitals van der Waals interaction, which in turn increases the radius of action of the Pauli repulsive forces. As for the next polygon of $n = 6$ the conditions of the present model yield binding energy confirmed by experiment, it is reasonable to assume $R_{\min} \approx R_6 \approx 2.4 \text{ \AA}$. It should be noted also that for a single pair $O-H_i$ separated by 17 \AA , the calculated dispersion energy of 0.7 eV , which is clearly too high.

The first consequence of the introduction of the condition of $R_{\min} = 2.4 \text{ \AA}$, is also an estimate of the equilibrium position of the trapped H_i^0 , is that for the ring structures with $n \leq 5$ the equilibrium position of the hydrogen is lifted from the plane of the oxygen ring structure. For $n > 6$ the H_i^0 the minimum binding energy is obtained not necessarily at the center of the polygon, but with the hydrogen atom displaced towards a pair of oxygen atoms so that the minimum distance is reached. The following binding energies are evaluated: 0.32 eV ($n = 6$), 0.27 eV ($n = 5$), 0.21 eV ($n = 4$) and 0.16 eV ($n = 3$), in a good agreement with the experimental values. There is no restriction in order to the planar BO_3 structural units to be considered as potential traps of H_i^0 with depth of about 0.16 eV . Additional traps which can be included are the edge of a large oxygen ring structure with 0.11 eV ($n = 2$) and a ~~non-bridging~~ ^{single bridging} oxygen with 0.054 eV ($n = 1$).

III. DISCUSSION AND CONCLUSION

It is worthwhile to call attention to the point that the present model is exclusive for the H_i^0 stable at temperatures below 130K , so that the van der Waals interaction alone is able to account for the qualitative and even quantitative behavior of the observed

H_i^0 isochronal and isothermal decay kinetics. Fortunately, we can assume that the unstrapping kinetics of the H_i^0 is a 1st order process, since in the glassy matrix there is a profusion of recombination centers, previously created by radiolysis during the sample X-irradiation at 77K. The retrapping probability at the sites near the oxygen atoms of the glass network by means of van der Waals interaction is lowered because of the kinetic energy acquired by the hydrogen atom on heating during the thermal decay measurement.

The model agrees well with the H_i^0 isochronal decay behavior as a function of X-ray exposure¹. For low irradiation doses it was observed an increased instability of H_i^0 centers in the temperature range between 130 and 180K. This can be explained by the assumption that the larger polygons, which are filled first because of their larger cross sections, have the smaller binding energies. For increased X-ray exposure times the polygons having successively smaller cross sections were also filled. As their corresponding binding energies are deeper, an increased stability is expected and confirmed by experiment for $n = 6, 7$ and 8 , oxygen ring structures. It is observed also that the non-linearity of the initial instability of H_i^0 isochronal decay observed at higher X-ray doses can be explained as the sensitivity of the polygonal structure distribution to the thermal memory of the sample.

The analysis of the H_i^0 trapping processes, where the stabilization is effective above room temperature^{17-?}, requires the assumption of a three dimensional cage of neighboring oxygen atoms.

It is expected that this model could be useful in the study of statistical distributions of ring structures of the continuous random network in a variety of glass structures. Although there are several computer simulations of the shortest path statistics for infinite two and three dimension models, no method has been devised¹⁹ so far for directly measuring the ring structure distribution in amorphous materials. The present model is, perhaps a step

towards an experimental method to study the shortest path statistics for real topological networks.

REFERENCES

1. W.M. Pontuschka, S. Isotani, A. Piccini, and N.V. Vugman, "EPR and Kinetic Studies of Hydrogen Centers in Aluminoborate Glasses." *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [10] 519-23 (1982).
2. S. Isotani, W.W. Furtado, R. Antonini, A.R. Blak, W.M. Pontuschka, T. Tomé, and S.R. Rabbani, "Decay Kinetics Study of Atomic Hydrogen in a-Si:(H,O,N) and Natural Beryl," *Phys. Rev.* **B42** [10] 5966-72 (1990).
3. W.M. Pontuschka, W.W. Carlos, P.C. Taylor, and R.W. Griffith, "Radiation-Induced Paramagnetism in a-Si:H." *Phys. Rev.* **B25** [7] 4362-76 (1982).
4. A.R. Blak, W.M. Pontuschka, and S. Isotani, "Electron Paramagnetic Resonance of Atomic Hydrogen Centers in Natural Beryl." *An. Acad. Brasil. Ci.*, **60** [1] 9-12 (1988).
5. M.B. Camargo, W.M. Pontuschka, and S. Isotani, "Electron Paramagnetic Resonance of Hydrogen Centers in Rubillite." *An. Acad. Bras. Ci.*, **59**[4] 293-8 (1987).
6. F.J. Adrian, "Matrix Effects on the Electron Spin Resonance Spectra of Trapped Hydrogen Atoms," *J. Chem. Phys.*, **32** [4] 972-81 (1960).
7. See, for example, D.L. Griscom, in "Borate Glass Structure Properties, Applications," ed, by L.D.Pye, V.D. Frechette, and N.J. Kreidl, Plenum Publishing Corporation, 1978.
8. J. Krogh-Moe, "The Crystal Structure of Silver Tetraborate, $Ag_2O.4B_2O_3$," *Acta Cryst.*, **18** 77-81 (1965).
9. J. Krogh-Moe, "The Crystal Structures of Cesium Triborate, $Cs_2O.3B_2O_3$," *Acta Cryst.*, **13** 889-92 (1960).
10. J. Krogh-Moe, "The Crystal Structures of Potassium Pentaborate, $K_2O.5B_2O_3$, and the Isomorphous Rubidium Compound," *Arkiv för Kemi*, **14** [39] 439-49 (1959).

11. G.E. Gurr, P.W. Montgomery, C.D. Knutson, and B.T. Gorres, "The Crystal Structure of Diboron Trioxide," *Acta Cryst.* **B26**, 906-15 (1970).
12. S.L. Strong, A.F. Wells, and R. Kaplow, "On the Crystal Structure of B_2O_3 ," *Acta Cryst.* **B27** 1662-3 (1971).
13. S.L. Strong, and R. Kaplow, *Acta Cryst.*, **B24**, 1032 (1968).
14. J.F. Hornig and J.O. Hirschfelder, "London Dispersion Forces Between Unlike Molecules," *J. Chem. Phys.*, **20** [11] 1812 (1952).
15. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids," John Wiley and Sons, Inc., New York (1954).
16. J.C. Slater, "Atomic Shielding Constants," *Phys. Rev.*, **36** [1] 57-64 (1930).
17. B.D. Perlson and J.A. Weil, "Atomic Hydrogen in α -Quartz," *J. Mag. Res.*, **15**, 594-95 (1974).
18. M.B. Camargo, W.M. Pontuschka, and S. Isotani, "Electron Paramagnetic Resonance of Atomic Hydrogen Centers in Rubellite." *An. Acad. Brasil. Ci.*, **59** [4] 293-98 (1987).
19. A.C. Wright, "Basic Amorphology"; pp. 1-38 in *Coherence and Energy Transfer in Glasses*. Edited by P.A. Fleury and B. Golding. Plenum Press, New York and London, (1984).

TABLE I

Calculated van der Waals energies of atomic hydrogen
at the centers of B-O ring structures.

n	$R_n(\text{Å})$	$E_{\text{calc}} = n\varphi$ (eV)	E_{exp} (eV) ^(*)
5	2.03	0.74	—
6	2.39	0.33	0.31
7	2.75	0.15	0.15
8	3.12	0.07	0.10

(*) See reference 1.

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 Preliminary model of trapping site for the atomic hydrogen in barium aluminoborate glasses X -irradiated at 77K. The hydrogen atom is held by attractive van der Waals forces at the center of a n -sided oxygen polygon of a B-O ring structure in the glass network. The sizes are drawn in scale and the polygons were taken as regular for simplicity.

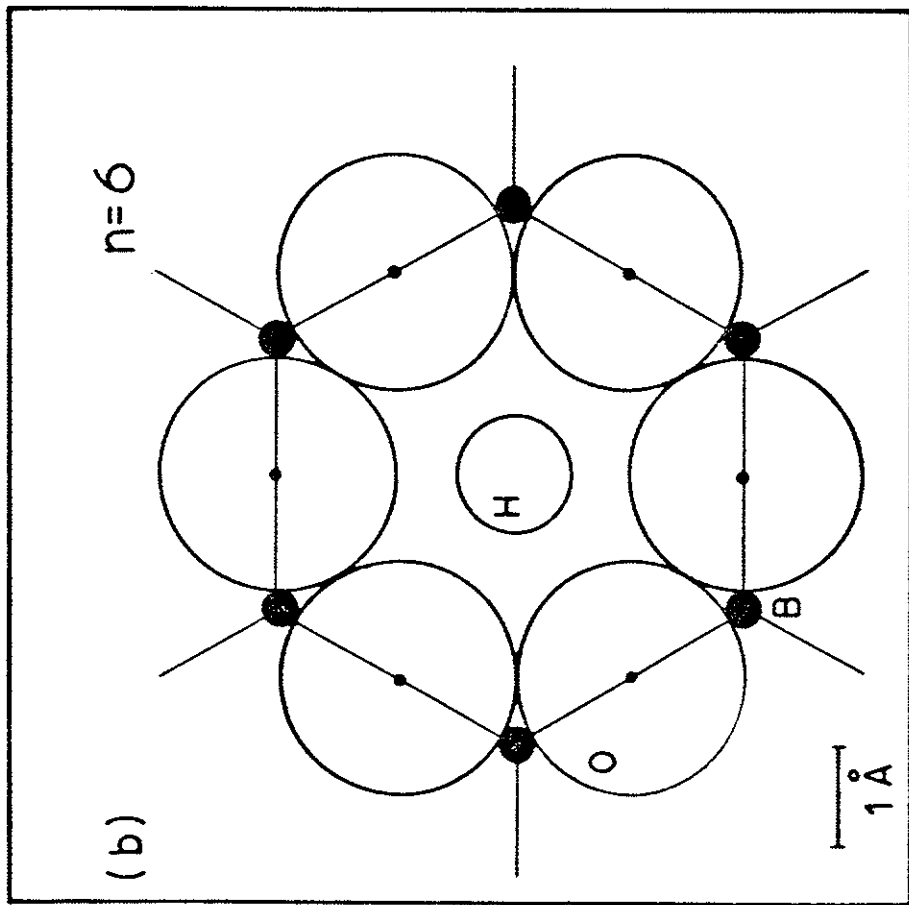
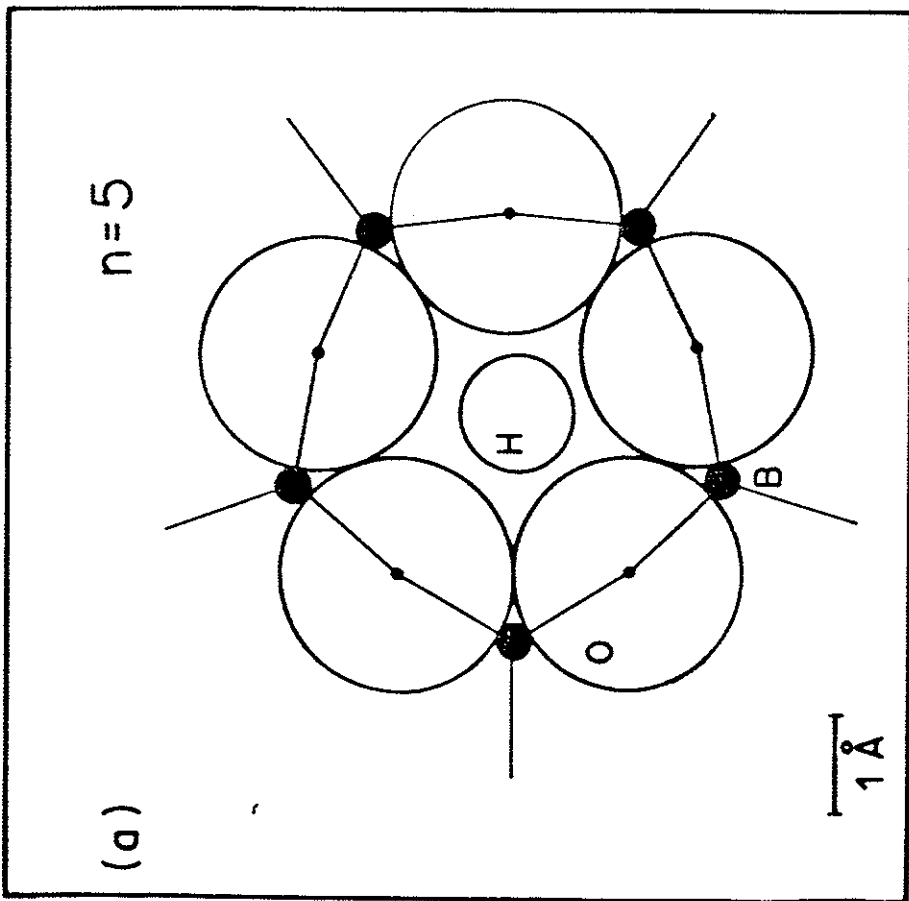


Fig. 1