

CARACTERIZAÇÃO DE DEFEITOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE CORRENTES DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADAS

Frederico Ayres de Oliveira Neto e Ana Regina Blak
Instituto de Física, Universidade de São Paulo
C.P. 66318, CEP 05315-970, São Paulo, Brasil

defeito dipolar, espinélio, correntes de despolarização termicamente estimuladas

Abstract

In order to study defects of dipole origin Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) measurements have been carried out in ionic crystals. In this technique, an electric field is applied at low temperatures to the samples and currents are originated from defects that present a resultant dipole moment. These dipoles are aligned with the external applied electric field and return to the random distribution when the temperature of the crystal warmed up to room temperature during the measurement. In order to improve the TSDC system and reduce the time interval between the measurements a second sample chamber was connected to the first one already used in the Dosimetry Laboratory. The arrangement assume that when the first one is opened at atmosphere pressure, the second one is not affected. So, while the measurement is performed in one of the chambers the other one is under vacuum.

Dipole defects were studied in $MgAl_2O_4$ spinel crystals. The TSDC spectrum of the sample labelled R shows two bands at 160K and 290K. Temperatures above 700K destroy the 290K band and γ -irradiation up to 1500kGy restore the peak. In other samples the 290K band is only detected after γ -irradiation. The 160K band is neither affected by γ -irradiation nor by thermal treatment. Both 160K and 290K bands are of dipole origin, the first one related to the pair $[Mg^{2+}]_{Al^{3+}} - O^-$ and the second one to the pair $[Fe^{2+}]_{Al^{3+}} - O^-$.

Resumo

A técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) é utilizada no estudo de defeitos dipolares para a caracterização de cristais iônicos. Essa técnica consiste na medida de correntes geradas pela aplicação de um campo elétrico a baixas temperaturas em amostras que apresentem defeitos com momento dipolar resultante. Esses dipolos se alinham com o campo externo aplicado e retornam ao estado de distribuição aleatória, com o aquecimento do cristal.

Para otimizar o processo de medidas, uma segunda câmara porta-amostra foi construída e conectada ao sistema permitindo que seja efetuada medida em uma câmara enquanto a outra permanece em vácuo e possibilitando que medidas sejam feitas sucessivamente. As câmaras foram dispostas de tal maneira que se uma delas é aberta à pressão atmosférica, a pressão na outra

não é afetada.

Utilizando a técnica de CDTE, foram estudados defeitos de origem dipolar em cristais de espinélio $MgAl_2O_4$. O espectro da amostra R apresenta duas bandas em 160K e 290K. Temperaturas acima de 700K destroem a segunda banda que é restaurada com irradiação γ de 1500kGy. Em outras amostras, esta segunda banda só é observada após a irradiação. A primeira banda, em 160K, não é afetada por tratamentos térmicos e por irradiação. As duas bandas estão relacionadas a defeitos de origem dipolar, a primeira ao par $[Mg^{2+}]_{Al^{3+}} - O^-$ e a segunda ao par $[Fe^{2+}]_{Al^{3+}} - O^-$.

Introdução

A técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) consiste¹ na medida de corrente pela liberação de um estado polarizado em um dielétrico sólido posicionado entre um par de eletrodos. O aquecimento dessa amostra a partir de uma temperatura T_0 , sendo esta amostra previamente polarizada a uma temperatura T_p , pode gerar picos de corrente devido à liberação de carga (descarga) estocada. O aparecimento do pico ocorre na temperatura de ativação de processos como desorientação dipolar, migração iônica ou liberação dos portadores de carga das armadilhas. O pico pode resultar da combinação de vários processos com diferentes tempos de relaxação. Através dessa técnica é possível identificar a natureza dos mecanismos de armazenamento de cargas e distinguir processos de relaxação térmica que envolvam energias de ativação muito próximas, tomando como base o modelo de Bucci e Fieschi². Devido a sua grande sensibilidade, permitem a detecção de correntes de portadores de carga em concentrações de até $10^8/cm^3$ e dipolos^{*} elétricos de menos de 0,1ppm. Processos de Correntes Termicamente Estimuladas (CTE) são observados quando há relaxação dos portadores de carga das armadilhas. Esses processos podem dar informações sobre os defeitos de origem dipolar da rede e as interações entre eles. Esta técnica pode ser utilizada para o estudo da configuração desses defeitos em cristais iônicos (ou

* Um dipolo é formado quando um íon da rede é substituído por outro íon de valência diferente e, como forma de compensação local de cargas, vacâncias ou íons em posição intersticial são gerados próximos ao íon da impureza, formando o dipolo

parcialmente covalentes), ou seja, das trocas de sítios ou mudanças de valências que resultam na formação de dipolos.

Essa técnica está sendo utilizada para estudar a origem das bandas observadas no espectro de CDTE de cristais espinélio $MgAl_2O_4$. As propriedades físicas do espinélio $MgAl_2O_4$ estão entre as do óxido de magnésio (MgO) e as do óxido de alumínio (Al_2O_3). A estrutura cristalina do espinélio é cúbica de face centrada (FCC), com parâmetro de rede $8,08\text{\AA}$, e pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. No cristal perfeito, cátions divalentes (Mg^{2+}) ocupam sítios tetraédricos enquanto cátions trivalentes (Al^{3+}) ocupam sítios octaédricos. No entanto, no cristal sintético podem ocorrer trocas entre estes sítios que induzem cargas locais positivas e negativas³, o que pode representar cerca de 30% do material. Estas cargas podem agir como centros de armadilhas de elétrons e buracos. Esses cristais são levemente não-estequiométricos com excesso de Al_2O_3 , sendo que para a compensação de cargas de íons extras de Al^{3+} , vacâncias de cátion são formadas^{4,5,6}. Essas características têm grande importância na resposta do cristal à radiação ionizante que induz ao processo de rearranjo de cargas envolvendo impurezas e defeitos da rede.

Procedimento experimental

A medida de CDTE é efetuada em amostra armazenada em câmara porta-amostra (criostato), sob pressão controlada, entre um par de eletrodos, a uma temperatura (T_p). Ao par de eletrodos é aplicado um campo elétrico polarizante E_p , com a finalidade de orientar os dipolos segundo a direção do campo enquanto a amostra é resfriada até uma temperatura T_0 . No Laboratório de Dosimetria do IFUSP, a menor temperatura que pode ser alcançada, durante o resfriamento, é a do nitrogênio líquido. O campo elétrico é, então, desligado e inicia-se o processo de leitura da corrente de despolarização. A amostra é aquecida a uma taxa constante $b=dT/dt$ e, havendo mudança na orientação dos dipolos, há o registro de uma banda de corrente de despolarização, sendo, nesta posição (temperatura T_M) obtido um pico de corrente. A técnica básica¹ para a obtenção de espectros de CDTE, conforme esquema apresentado na figura 1, consiste em:

I – Alinhamento dos dipolos através da aplicação de campo elétrico num certo intervalo de tempo Δt bem maior do que o tempo de relaxação. O campo elétrico polariza o material alinhando os dipolos;

II – Resfriamento da amostra até uma determinada temperatura de congelamento evitando, dessa forma, o movimento de cargas (mantendo a polarização adquirida), mesmo após a retirada do campo;

III – Aquecimento da amostra a uma taxa constante $b=dT/dt$ e medida simultânea da corrente elétrica, sem aplicação do campo elétrico. Quando a temperatura atinge um determinado valor ocorre a movimentação dos dipolos que se desorientam; a corrente, então, cresce rapidamente,

alcançando um pico e torna a cair com o aumento da temperatura.

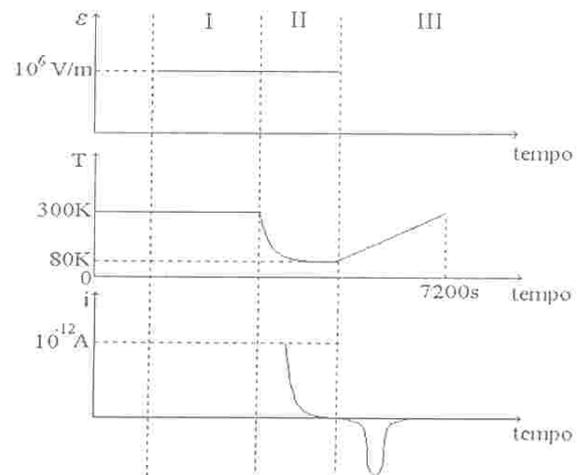


Figura 1: Esquema da técnica para medidas de CDTE

Vários picos de corrente podem ser obtidos no espectro de CDTE. As correntes medidas são da ordem de picoampère e, por ser uma leitura tão sensível, exige uma atmosfera tão inerte quanto possível. Então, para se obter essa atmosfera, o sistema de CDTE é isolado do ambiente externo e conectado a um sistema de vácuo permanecendo neste processo durante cerca de 24h. A bomba difusora está conectada a uma bomba mecânica responsável pelo pré-vácuo na difusora e, por "by pass", pelo pré-vácuo na câmara. Alcançada uma pressão em torno de 2.10^{-5} mbar (limite), as válvulas que ligam o criostato à difusora são fechadas e nitrogênio ultra-puro é injetado no sistema. Esse sistema possui apenas uma câmara porta-amostras, o que permite apenas uma leitura de corrente a cada 24h. Com a finalidade de otimizar o sistema de medidas através da diminuição do tempo entre as leituras, uma segunda câmara foi confeccionada para ser acoplada àquela já existente no Laboratório de Dosimetria. As câmaras foram dispostas de tal maneira que se uma delas for aberta à pressão atmosférica, a pressão na outra não será afetada. Assim, enquanto se faz a medida em uma câmara, a outra permanece em vácuo sem prejuízo nas condições da atmosfera ambiente. Alguns cuidados foram tomados na confecção desta segunda câmara, como o material utilizado, que foi aço inoxidável para diminuir as fontes de gás e como os diâmetros dos tubos, ligados às bombas mecânica e difusora, suficientes para evitar uma alta impedância.

Para essas medidas de CDTE, o Laboratório de Dosimetria do Instituto de Física da Universidade de São Paulo dispõe de um sistema cujo esquema é apresentado na figura 2.

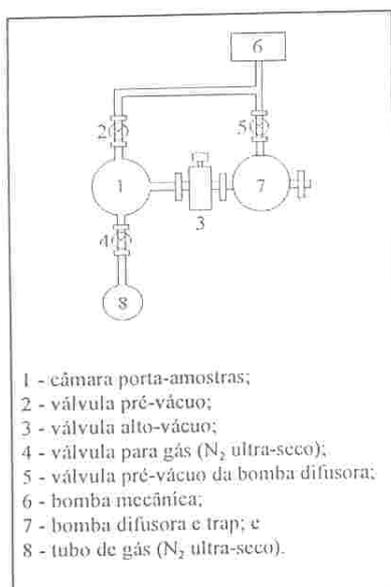


figura 2: sistema para medidas de CDTE.

Ao sistema atual são conectados uma fonte de tensão estabilizada TCH300 Tectrol para aplicação do campo elétrico na amostra, um estabilizador eletrônico modelo 3000 TRV-2F/1 Tectrol, um multímetro digital Hewlett Packard 3478A e um eletrômetro programável Keithley 617 para leitura e controle da corrente e para controle de temperatura, através de um termopar ferro-constantan (tipo J). A aquisição de dados é feita via microcomputador com um programa que apresenta visualização gráfica simultaneamente à leitura dos dados, possibilitando a análise das bandas de corrente ao mesmo tempo em que se faz a medida.

No início de uma medida, nitrogênio ultra-seco grau N-50 UP da Air Líquide, com nível de pureza 99,999%, é injetado na câmara porta-amostras, que se encontra em alto-vácuo ($\approx 10^{-6}$ mbar) a aproximadamente 24 horas, e retirado, em seguida, com o auxílio de uma bomba mecânica. Esse processo é efetuado duas vezes quando, então, o nitrogênio é injetado definitivamente (essa prática possibilita trabalhar com uma atmosfera limpa e inerte).

Amostras de espinélio (MgAl₂O₄) foram gentilmente fornecidas por Dr. R.Vila e Dr. A. Ibarra do EURATOM/CIEMAT, Espanha. Análises, utilizando a técnica de ativação por nêutrons, foram feitas em diferentes amostras de espinélio, denominadas UC, R e TG, cujas proporções de impurezas são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Algumas das impurezas no espinélio MgAl₂O₄ utilizando a técnica de análise por ativação de nêutrons (ppm)

Amostra	Co	Cr	Fe
UC	-	<20	100
R	-	<20	35
TG	187	59	28

Para tratamento térmico das amostras, a uma temperatura de 1000K, é utilizado um forno Schrack, e a temperaturas de até 450K, as amostras são submetidas a esses tratamentos dentro da própria câmara.

As amostras foram gentilmente irradiadas com 1500kGy de radiação γ pela EMBRARAD, Cotia-SP.

Resultados

Foram feitas medidas de CDTE nas amostras R, UC e TG, sendo que todas foram polarizadas a uma tensão $V_p=800V$ e a uma temperatura $T_p=296K$. Apenas a amostra R apresentou uma banda em 160K, conforme comparação feita na figura 3.

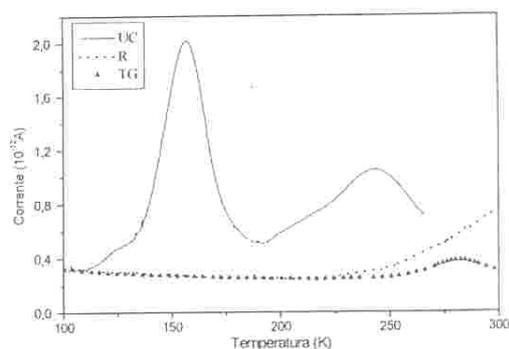


Figura 3: Espectro de CDTE de três amostras de espinélio denominadas UC(▲▲▲), R(—) e TG(----). Temperatura de polarização $T_p=296K$ e tensão de polarização $V_p=800V$.

Resultados anteriores⁷ mostraram que a banda em 160K não varia com o tratamento térmico, com a temperatura de polarização e nem com a irradiação γ , e a máxima intensidade de corrente desse pico varia linearmente com a tensão de polarização (figura 4). Estes fatos fornecem um forte indício de que esta banda de CDTE pode ser de origem dipolar.

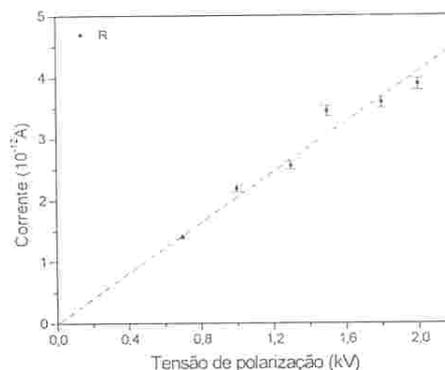


Figura 4: Variação do máximo de corrente de despolarização, I_{Mt} , com a tensão de polarização, V_p , do pico em 160K da amostra R.

Então, visando compreender o fenômeno envolvido na origem da banda de corrente em 160K, submetemos algumas amostras a 1500kGy de radiação γ . A figura 5a apresenta espectros de CDTE da amostra R em várias situações diferentes; como foi recebida; após tratamento térmico a 1000K por 25h; após receber 1500kGy de radiação γ ; e, após novo tratamento térmico a 1000K por 5 minutos. Para a obtenção desses espectros, a amostra R foi polarizada a $T_p=296K$ e a $V_p=1000V$. Um detalhe dos espectros de CDTE da amostra R, representado na figura 5a, mostrando apenas a banda em 160K, é apresentado na figura 5b, onde podemos verificar que essa banda não sofreu alterações com os tratamentos a que essa amostra foi submetida.

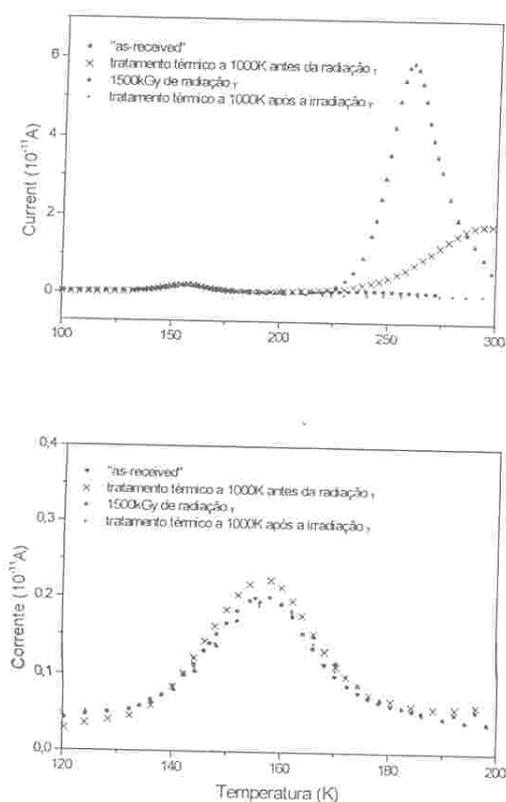


Figura 5: a) Sequência de medidas na amostra R, com $T_p=296K$ e $V_p=1000V$. b) Detalhe do espectro de CDTE da amostra R, mostrando apenas a banda em 160K.

Então, a amostra R foi submetida novamente a 1500kGy de radiação γ e o espectro de CDTE, obtido para $T_p=296K$ e $V_p=1200V$, foi comparado (figura 6) com o anterior a essa irradiação, nas mesmas condições de T_p e V_p . Podemos verificar que o espectro da nova irradiação apresentou uma banda em torno de 290K, além da banda em 160K, ou seja, a banda em 260K sofreu um deslocamento de 35K com a nova irradiação.

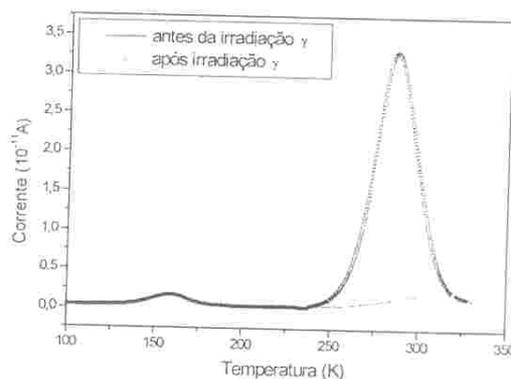


Figura 6: Comparação entre dois espectros de CDTE da amostra R, um antes e outro após 1500kGy de irradiação γ

A dependência da banda de CDTE em 290K da amostra R com a tensão de polarização pode fornecer informações sobre a origem dessa banda. A figura 7 mostra o comportamento linear da intensidade da corrente de máximo da curva de CDTE para diversas condições de V_p , entre 400V e 1200V, e $T_p=296K$.

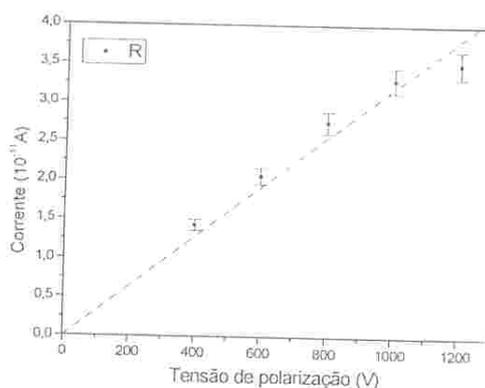


Figura 7: Variação da intensidade do máximo de corrente da banda na posição 290K com a tensão de polarização.

Conclusões

Os resultados de CDTE mostraram que o pico em 160K não variou com tratamento térmico ou com a irradiação. Além disso, fizemos um estudo das bandas para verificar a possibilidade do pico ser devido a defeitos dipolares. Esse comportamento sugere que essa banda não depende da presença de impurezas, sendo assim, atribuída ao dipolo formado pelo par $[Mg^{2+}]_{Al^{3+}} - O^-$. Esse tipo de dipolo é limitado devido à porcentagem de inversões (30%) de sítios ocorridas no espinélio durante seu crescimento. Com relação à banda de 290K, sugerimos que sua formação esteja vinculada à substituição do Al^{3+} por íons Fe^{2+} . Resultados de Simulação Computacional Estática^{7,8} mostraram que essa substituição é provável. Os íons Fe^{3+} podem ser provenientes da oxidação do Fe^{2+} , que pode ocupar tanto sítios tetraédricos quanto octaédricos. A

irradiação γ pode ionizar íons O^{2-} e favorecer a redução do Fe^{3+} propiciando a formação do dipolo $[Fe^{2+}]_{Al^{3+}} - O^-$, responsável pela banda de CDTE em 290K. Tratamentos térmicos liberam elétrons que são armadilhados e produzem a oxidação dos íons Fe^{2+} . Esse fato pode explicar a completa destruição da banda de 290K após tratamento térmico^{9,10}.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro, aos Dr. A. Ibarra e Dr. R. Vila pelo fornecimento das amostras de espinélio e à EMBRARAD pelas irradiações.

Referências bibliográficas

1. Vanderschueren, J. e Gasiot, J., *Field-Induced Thermally Stimulated Currents in Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, ed. By P. Braünlich, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979), pp 135-223
2. Bucci, C., Fieschi, R., *Physical Review* **148**, 2, 816-823 (1966)
3. Beltran, A., Igualada, J.A., Lusa, R. e Andrés, J., *International Journal of Quantum Chemistry, Quantum Chemistry Symposium* **29**, 685-694 (1995)
4. Ibarra, A., Vila, R. and Jiménez de Castro, M., *Philosophical Magazine Letters* **64**, 45-48 (1991)
5. Ibarra, A., Mariani, D.F. and Jiménez de Castro, M., *Physical Review* **B44** (22), 12158-12165 (1991)
6. Ibarra, A., López, F.J. and Jiménez de Castro, M., *Physical Review* **B44** (14), 7256-7262 (1991)
7. de Oliveira Neto, F.A., Souza, S.S. and Blak, A.R., *Radiation Protection Dosimetry* **84**, 139-142 (1999)
8. Souza, S.S. and Blak, A.R., *Radiation Effects and Defects in Solids*, **146**, 123-130 (1998)
9. Souza, S.S., *Análise de modelos de defeitos dipolares no espinélio $MgAl_2O_4$ através da técnica de Simulação Computacional Estática*, Tese de doutoramento, Instituto de Física, USP, São Paulo (1999).
10. Souza, S.S., de Oliveira Neto, F.A. and Blak, A.R., *Radiation Effects and Defects in Solids*, **151**, 203-207 (1999).