

# Capítulo 12

## Catodoluminescência

Ruth Hinrichs<sup>1,2\*</sup>, Carla Cristine Porcher<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências, UFRGS

<sup>2</sup> Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

<sup>3</sup> Laboratório de Geologia Isotópica, Instituto de Geociências, UFRGS

\*ruth.hinrichs@ufrgs.br

### Resumo

A catodoluminescência (CL) em minerais pode fornecer importantes informações sobre a distribuição de impurezas e de defeitos em diferentes zonações das amostras. Desde a análise espectral da CL, em que se podem detectar teores de algumas partes por milhão de terras raras, até o registro de suas cores naturais ou de sua intensidade em tons de cinza para visualizar a extensão de certa distribuição de defeitos ou contaminantes, a CL se mostra uma importante técnica complementar às demais técnicas microanalíticas e de imageamento no MEV. Neste trabalho foram obtidas imagens de CL de um fragmento de geodo utilizando filtros de cor para registrar suas cores naturais.

Palavras chave: catodoluminescência, ágata, quartzo

## 1 | Introdução à técnica

A catodoluminescência (CL) é o fenômeno de emissão de luz de uma amostra isolante ou semicondutora quando impactada por elétrons de alta energia. No processo de perda de energia dos elétrons primários do feixe, são excitados elétrons da amostra provenientes da banda de valência. Com a energia fornecida pelos elétrons incidentes, os elétrons da amostra podem alcançar a banda de condução (gerando uma lacuna na banda de valência). A partir da banda de condução os elétrons excitados podem cair para armadilhas (*trap*) ou para centros de recombinação dentro da banda proibida, gerando a emissão de um fóton. A luminescência denominada intrínseca compreende uma transição da banda de condução para a banda de valência e tem uma energia característica (igual à energia da banda proibida), ocorrendo principalmente em semicondutores como AsGa ou ZnS. A luminescência extrínseca é aquela ativada por impurezas ou defeitos que geram centros de recombinação e são os principais geradores de luminescência em isolantes com grande diferença de energia entre banda de valência e banda de condução [1].

Na figura 1 está esquematizado o diagrama de possíveis transferências de carga entre a banda de valência, defeitos rasos e defeitos mais profundos e a luminescência produzida nestes processos ( $h\nu$ , indicando a energia do fóton emitido). Depois de ser promovido para a banda de condução através da transferência de energia do feixe de elétrons (1), um elétron pode sofrer dois tipos de decaimento: ou pode cair para um estado com característica de centro de recombinação (que capture lacunas) emitindo um fóton, ou pode ficar armazenado em um *trap* próximo da banda de condução. De lá o elétron pode voltar a ser promovido para a banda de condução por fenômenos térmicos ou infravermelhos, movimentando-se para a proximidade do centro de recombinação e decaindo depois de certo tempo (2). Quando o centro de recombinação fica próximo do *trap*, é possível a transição direta (3). A transição (4) mostra a excitação de vários níveis não luminescentes, com transições intermediárias não radiantes, que provocam a luminescência de um único nível ativador.

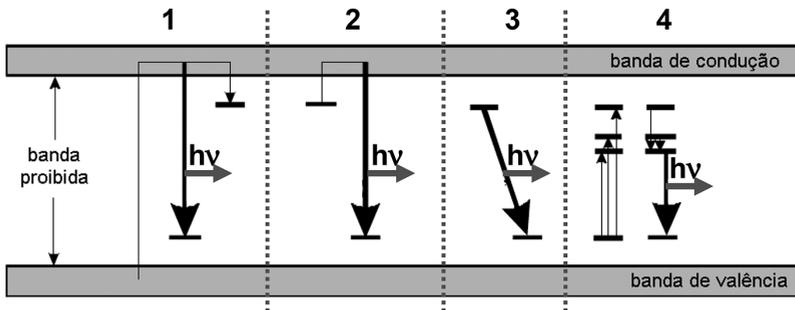


Figura 1

Esquema da produção de CL em cristais. 1 – decaimento CL da banda de condução (BC) para um centro de recombinação com emissão de fóton, ou para um trap; 2 – decaimento CL atrasado por permanência no trap e promoção para a BV por fenômenos térmicos; 3 – decaimento CL direto do trap para um centro de recombinação na proximidade; 4 – excitação de níveis não luminescentes e decaimento CL apenas do nível ativador. Adaptado de [2].

Dependendo da diferença de energia, os estados na banda proibida podem ser classificados como defeitos rasos ou defeitos profundos. Os defeitos rasos são devidos à inserção de terras raras ou de alguns metais de transição. Vacâncias, átomos intersticiais, deslocamentos, falhas de empilhamento, contornos de grão ou precipitados geram defeitos profundos. Muitas vezes os elétrons (ou as lacunas) ficam presos em um desses defeitos, até que por algum fenômeno o portador de carga contrário (lacuna ou elétron) chega ao mesmo local permitindo a liberação da energia na forma de um fóton (centro de recombinação).

Poucos minerais apresentam CL intrínseca, um deles é a scheelita, em que William Crookes (físico inglês, 1832-1919) conseguiu visualizar o impacto de raios catódicos (feixe de elétrons), emitindo luz de cor azul claro brilhante. Outros minerais apresentam CL extrínseca, provocada por defeitos e centros de recombinação. Em amostras de zircão, por exemplo, a CL permite distinguir zonações devidas a diferentes pulsos de crescimento, eventualmente associados a diferentes contaminações com terras raras. As impurezas que causam CL são denominadas “ativadoras”, e além das terras raras podem ser alguns metais de transição (por exemplo, Mn). Outras impurezas são supressoras da CL (*quencher*s), das quais a mais abundante é o elemento ferro [2, 3].

Uma vantagem importante de obter imagens de CL é poder correlacioná-las com aquelas obtidas por elétrons retro-espalhados, comparando os efeitos de atividade óptica com o contraste de número atômico. Porém frequentemente os teores dos elementos ativadores da CL estão presentes em teores tão baixos, que não causam mudança perceptível no número atômico médio e o contraste obtido nas duas técnicas apresenta zonações diferentes.

## 2 | Instrumentação necessária

A CL é um efeito tênue e os fótons emitidos pelo impacto do feixe de elétrons devem ser coletados com muita eficiência. Para este fim um espelho parabólico é aproximado da superfície da amostra, de tal forma que o ponto de impacto dos elétrons fique localizado no foco da parábola e o feixe de luz paralelo possa ser focalizado para o detector. Um esquema da configuração está mostrado na figura 2.

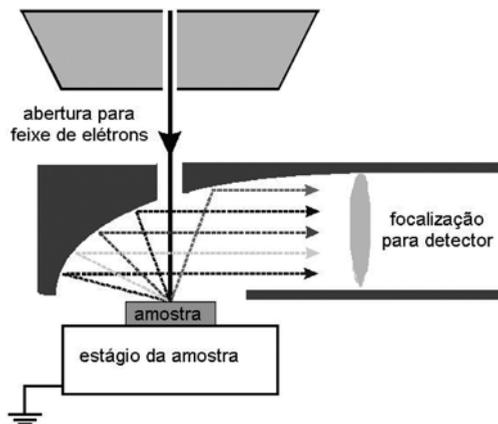


Figura 2

Esquema do espelho parabólico e da trajetória dos raios CL provenientes da amostra e direcionados pelo espelho para o detector.

A CL é por sua natureza um sinal colorido e pode ser coletado em diferentes níveis. A opção instrumental que exige o nível de sofisticação menor é registrar apenas a intensidade da luz emitida ponto a ponto, gerando

uma imagem em tons de cinza, que não contém informação espectral nem de coloração do efeito catodoluminescente. Se o registro de imagens vai ser a cores ou em tons de cinza depende da configuração do equipamento.

Para uma mera visualização das cores da CL pode-se utilizar um método mais elaborado, através da aquisição de três imagens simultâneas utilizando filtros vermelho, verde e azul. Quando as três imagens são re-combinadas com suas respectivas intensidades em vermelho, verde e azul, se obtém uma imagem de CL colorida, porém sem detalhes espectrais.

O máximo de informação é obtido quando se utiliza um espectrômetro no lugar do detector e se obtém um espectro completo para cada pixel da imagem (modo denominado de “hiper-espectral”, análogo aos espectros EDS obtidos neste modo: ver capítulo 8, figura 13). Este modo é relativamente demorado na aquisição e gera um arquivo de dados bastante grande. Tem a vantagem de preservar toda a informação espectral para análise *offline* posterior. Pode-se utilizar o espectrômetro também como monocromador, e fazer a imagem de apenas uma banda luminosa, discriminando as regiões onde esta frequência é emitida.

Na figura 3 está mostrada a fotografia o interior da câmara do MEV com o detector de CL que foi utilizado para obtenção das imagens neste capítulo. Pode-se reconhecer o espelho parabólico (1) colocado abaixo da peça polar (2). Os detectores de elétrons retro-espalhados (3), de elétrons secundários (4) e de raios X característicos (5) também estão aparentes na imagem. A amostra, quando inserida, fica logo abaixo do espelho parabólico.

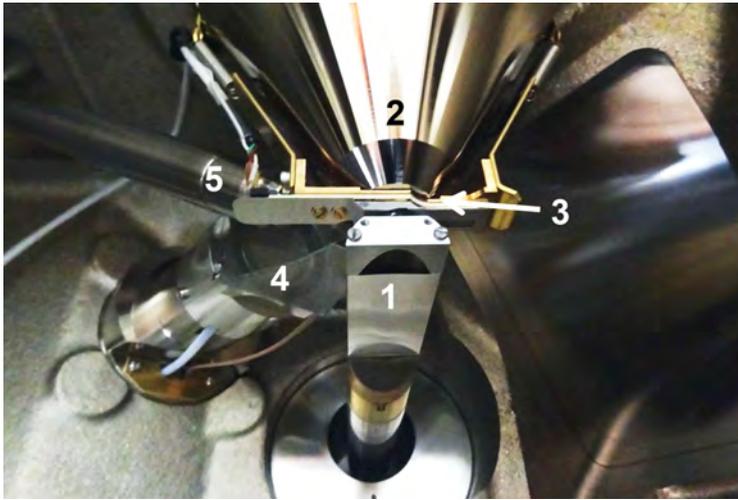


Figura 3

Vista inferior da base da coluna na câmara do MEV com: 1 – o detector de CL inserido para análise; 2 – a peça polar; 3 – o detector de elétrons retro-espalhados; 4 – o detector de elétrons secundários; 5 – o detector EDS.

### 3 | Exemplos de aplicação

#### 3.1 | Amostra utilizada

A amostra utilizada foi metalizada, tendo em vista que na configuração do MEV com detector de CL disponível no Laboratório de Geologia Isotópica o detector de elétrons retro-espalhados ficava obstruído pelo detector de CL e não era possível fazer as análises em baixo vácuo. Os resultados apresentados são de um fragmento de geodo com uma região de ágata bandada e outra com cristais macroscópicos (com tamanho aproximado de 2-3 mm) de quartzo opticamente transparente (figura 4). As imagens de CL foram obtidas em apenas uma amostra.

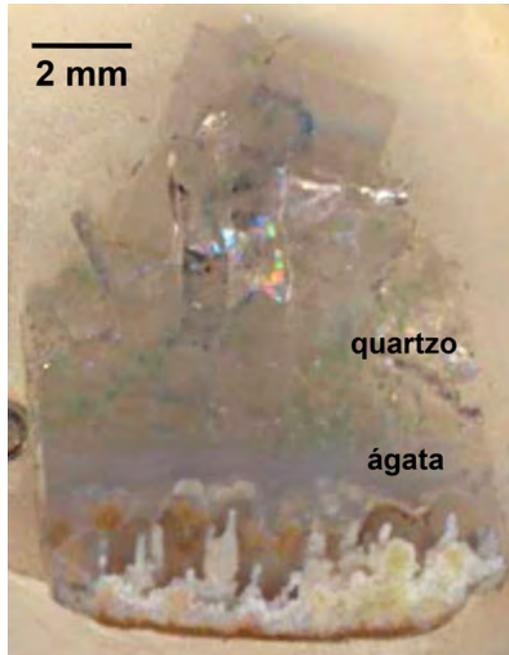


Figura 4

Fotografia do fragmento de geodo utilizado como amostra: as regiões com quartzo e ágata estão indicadas.

### 3.2 | Resultados

A região de ágata bandada da amostra mostrou uma CL tênue, que facilmente ficava obliterada pela presença de qualquer fragmento de material com CL mais intenso (por exemplo, restos de grão de diamante provenientes do polimento). Mesmo o quartzo bem cristalizado tem CL muito mais intensa, de modo que ficava impossível obter imagens com as duas regiões presentes simultaneamente. A CL da ágata está mostrada na figura 5a e a imagem de elétrons secundários da mesma região na figura 5b. Para avaliar se as variações de CL eram devido a contaminações de outros elementos detectáveis com um espectrômetro EDS, a região de ágata bandada foi analisada em outro MEV. O mapeamento de 90 minutos com um detector do tipo SDD não mostrou contaminantes. Os contrastes na figura 5b provavelmente se devem a variações de densidade das diferentes bandas da ágata.

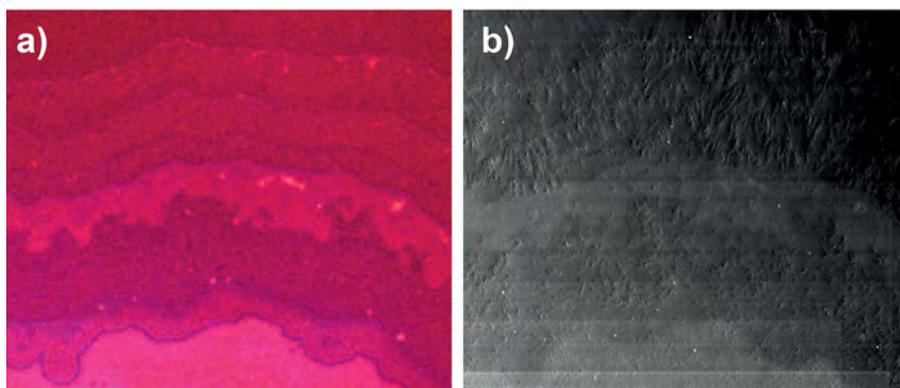


Figura 5

a) Imagem CL da região de ágata bandada; b) micrografia SEI da mesma região.

A região de cristais translúcidos de quartzo (figura 6a) mostrou um sinal de CL muito mais intenso que a ágata. Os cristais são identificáveis com sua CL vermelha, e nos defeitos de superfície (figura 6b) micro-grãos de polimento (diamante) retidos nas fissuras apresentam CL azul intensa.

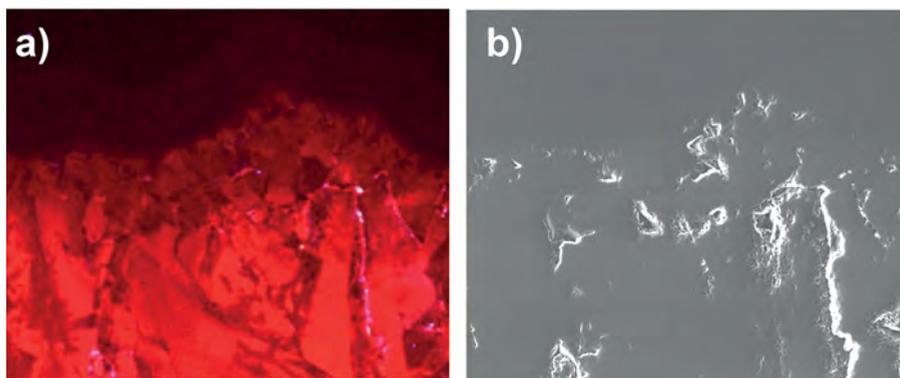


Figura 6

a) Imagem CL do quartzo, logo abaixo da região de ágata bandada; b) micrografia SEI da mesma região.

## 4 | Discussão e conclusões

Detectores de CL acoplados a microscópios eletrônicos de varredura ou de microsondas eletrônicas permitem análises complementares importantes para o estudo de proveniência e de contaminações, de zonações e de diferentes pulsos de crescimento de minerais que apresentam o fenômeno de CL.

## Referências bibliográficas

- [1] YACOBI, B.G., HOLT, D.B.; Cathodoluminescence of inorganic solids; Plenum Press, New York, 1990.
- [2] KRBETSCHKEK, M.R., GOETZE, J., DIETRICH, A., TRAUTMANN, T.; Spectral information from minerals relevant for luminescence dating; Radiation Measurements 27 (5/6): 695-748, 1997.
- [3] BOGGS, S., KRINSLEY, D.; Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks; Cambridge University Press, 2006.