

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ABSORÇÃO ÓPTICA, FLUORESCÊNCIA E TERMOLUMINESCÊNCIA DE
CRISTAIS DE CaF_2 DOPADOS COM ÍONS DE TERRAS RARAS DA SÉRIE
DOS LANTANÍDEOS**

Choyu Otani

Dissertação apresentada ao Instituto de
Energia Atômica como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre - Área Tecnologia Nuclear".

Orientador: Dr. Reginaldo Mucillio

São Paulo
1979

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

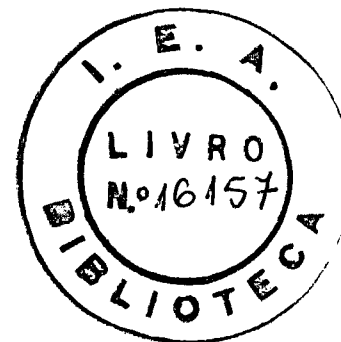
SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Absorção Óptica, Fluorescência e Termoluminescência de cristais de CaF_2 dopados com íons de Terras Raras da série dos Lantanídeos

CHOYU OTANI

Dissertação apresentada ao Instituto de Energia Atômica como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre – Área Tecnologia Nuclear"

Orientador: Dr. Reginaldo Muccillo



SÃO PAULO

1979

À Satika e Lyssa

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Reginaldo Muccillo, pela orientação e dedicação prestadas na realização deste trabalho,

Agradeço ainda:

Ao Dr. V.N. Bapat, pela orientação e proveitosas discussões durante a fase de obtenção e análise dos resultados;

Ao Dr. K.S.V. Nambi, pela colaboração durante a etapa inicial do presente trabalho;

Ao Dr. Spero Penha Morato, pelo interesse e colaboração na execução deste trabalho;

Ao Instituto de Energia Atômica, na pessoa do seu Superintendente, Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, pelas facilidades experimentais concedidas;

Ao Dr. Alcídio Abrão, do Centro de Engenharia Química do IEA, pelas facilidades concedidas para o uso do espectrofluorímetro;

À Área de Danos de Radiação (Dr. George Lucki) do C.A.R. R.E.I. do IEA, pelo uso do aparelho para cortar cristais;

À CNEN, pelo financiamento da pesquisa;

À Lúcia, pelo incentivo e proveitosas discussões;

À Ana Helena e Izilda Márcia, pela amizade e apoio;

À Rumiko e Mika, pela ajuda na datilografia;

À minha esposa Satika e aos meus pais pelo constante apoio, compreensão e incentivo, e àqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II
I - INTRODUÇÃO	1
A - PROPRIEDADES DO CRISTAL DE FLUORETO DE CÁLCIO	3
B - DEFEITOS DA REDE EM CaF_2	5
B.1 - Centros de Cor em CaF_2	7
B.2 - Centros de Impurezas em CaF_2	9
B.2.1 - Terras Raras	9
B.2.2 - Terras Raras em Fluoreto de Cálcio	15
II - EXPERIMENTAL	28
A - MATERIAIS	28
B - RADIAÇÃO IONIZANTE	29
C - TRATAMENTOS	30
C.1 - Tratamentos Térmicos	30
C.2 - Tratamentos Ópticos	30
D - TÉCNICAS DE MEDIDAS	31
D.1 - Absorção Óptica	31
D.2 - Fluorescência	32
D.3 - Termoluminescência	34

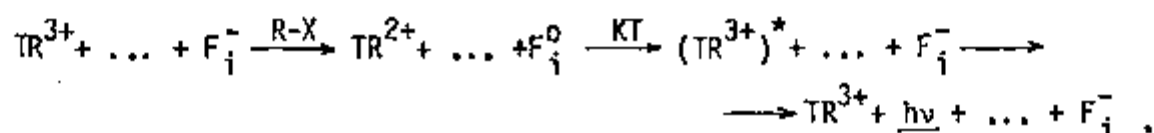
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
A - CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS	39
A.1 - Espectros de Absorção Óptica	39
A.2 - Espectros de Termoluminescência	54
A.3 - Espectros de Fluorescência	64
B - CORRELAÇÃO ENTRE TERMOLUMINESCÊNCIA E ABSORÇÃO ÓPTICA DE CRISTAIS DE $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$	72
B.1 - Absorção Óptica e Emissão TL de Cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ Expostos à radiação X.....	73
B.2 - Espectros de Absorção Óptica e Curvas de Emissão TL de Cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ Trata- dos Termicamente após a Exposição à Radiação X	91
C - ESTUDOS DE CENTROS FOTOCRÔMICOS EM CRISTAIS DE $\text{CaF}_2:\text{Tb}$...	110
C.1 - Absorção Óptica	110
C.1.1 - Switching Óptico (visível e ultra-violeta)..	118
C.1.2 - Switching Térmico e Óptico (ultra-violeta)..	125
C.2 - Termoluminescência	143
C.2.1 - Switching Óptico (visível e ultra-violeta)..	143
C.2.2 - Switching Térmico e Óptico (ultra-violeta)..	148
IV - CONCLUSÕES	157
REFERÊNCIAS	163

R E S U M O

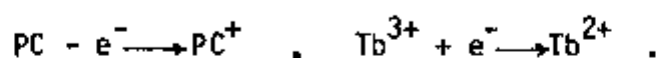
As propriedades ópticas de monocristais de CaF_2 dopados individualmente com vários elementos de Terras Raras (TR) da série dos Lantanídeos, com Y, e dos dopados duplamente com Dy e Tb, expostos à radiação X à temperatura ambiente e/ou submetidos a tratamentos térmicos ou ópticos, foram estudadas por meio das técnicas de medidas espectrofotométricas de absorção óptica e espectrofluorimétricas à temperatura ambiente, e complementadas por medidas de curvas de emissão termoluminescente (TL) e de espectros de emissão TL entre 300K e 800K.

Os espectros de absorção óptica, de emissão TL e de emissão fluorescente possibilitaram a caracterização dos cristais por meio da identificação das bandas (emissão e absorção) com as transições eletrônicas conhecidas dos íons de TR. Foi verificado que os íons de TR, em sua maioria, são incorporados na rede de CaF_2 no estado trivalente, sendo reduzidos para o estado divalente com a exposição do cristal à radiação ionizante.

A análise das curvas de emissão TL dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ expostos à radiação X mostrou que o mecanismo de emissão TL a temperaturas acima da ambiente (300K-800K) é o mesmo que o aceito para temperaturas mais baixas (4K-300K)



Observou-se o efeito fotocromico em cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ coloridos radiativamente, quando submetidos a tratamentos térmicos ou ópticos. Estudos dos espectros de absorção óptica desses cristais e dos cristais dopados duplamente com Dy e Tb mostraram que esse efeito é proveniente da transferência foto-reversível de elétron entre os estados original termicamente estável e ionizado:



A reconversão das bandas de absorção óptica, que caracteriza esse efeito, foi verificada quando o cristal era submetido a tratamento térmico a temperaturas próximas de 100°C ou exposto a fótons da região espectral do visível ($\lambda_{\text{vis}} > 400\text{nm}$) seguido de tratamento óptico com fótons da região espectral do ultra-violeta ($\lambda_{\text{UV}} = 380\text{nm}$).

Uma análise minuciosa dos espectros de absorção óptica de cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ coloridos radiativamente e submetidos a vários tratamentos físicos subsequentes mostrou que, além do processo da foto-reversão, ocorre a recombinação elétron-buraco, que acarreta uma diminuição das amplitudes de todas as bandas presentes no espectro de absorção.

A identificação das bandas de absorção óptica, provenientes das transições dos centros PC e PC^+ e dos íons de Tb^{2+} , foi feita por meio da análise de curvas resultantes das diferenças nos espectros de absorção óptica.

A complementação do estudo de centros fotocromicos nesse cristal foi feita com medidas de emissão TL, que mostraram a existência de defeitos relacionados com centros de buracos formados pela exposição do cristal à radiação X à temperatura ambiente (com bandas de absorção óptica na região entre 15Kcm^{-1} e 20Kcm^{-1}). Além disso, foram também identificados os picos de emissão TL provenientes da destruição térmica dos centros PC e PC^+ .

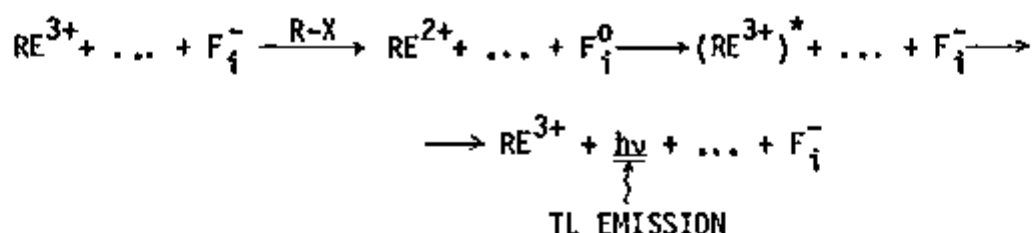
OPTICAL ABSORPTION, FLUORESCENCE AND THERMOLUMINESCENCE
OF CaF_2 SINGLE CRYSTALS DOPED WITH LANTHANIDE RARE
EARTH IONS.

A B S T R A C T

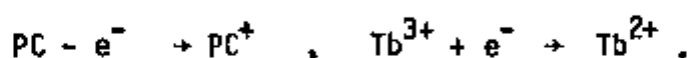
Optical Absorption (OA), Fluorescence (FL) and Thermoluminescence (TL) experiments were carried out in X-irradiated CaF_2 crystals doped with most of the Lanthanide Rare Earth (RE) ions, Yttrium, and with both RE ions Dysprosium and Terbium. All optical Absorption and Fluorescence measurements as well as optical bleachings and X- irradiation were performed at RT while the TL measurements were done in the RT- 800K range .

Every RE-doped specimen has been fully characterized by its OA and FL bands due to the RE ion-electronic transitions. Most of the RE ions which substitutes for a Ca^{2+} ion in the CaF_2 lattice is in the trivalent state, being reduced to the divalent state by X- irradiation .

The TL results for X-irradiated $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ and $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ specimens show that the mechanism proposed for the 4K-300K TL process in these crystals is also valid for the 300K - 800K temperature range.



The photochromic (PC) effect in X-irradiated Tb-doped CaF_2 crystals upon thermal and optical bleaching has been detected. Optical experiments in $\text{CaF}_2:\text{Tb,Dy}$ show that the observed PC effect is due to photoswitched reversibility of an electron between two states, the thermally stable original state and the ionized state:



The regeneration of the OA bands is achieved thermally ($\sim 100^\circ\text{C}$) and optically ($\lambda_{\text{vis}} > 400\text{nm}$) with further UV bleaching.

A detailed analysis of the OA spectra of $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ crystals X-irradiated and thermally as well as optically bleached show that besides the photoswitching, electron-hole recombination occurs leading to a decrease in the overall OA spectrum.

The OA bands due to PC^- , PC^+ and Tb^{2+} -transitions have been identified by means of Optical Absorption Differential analysis.

Further studies of Photochromic color centers in $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ crystals show that some of the OA bands detected in the 15Kcm^{-1} - 20Kcm^{-1} spectral region are due to hole centers. The TL emission peaks resulting from the thermal destruction of the PC and PC^+ centers have also been identified.

I - INTRODUÇÃO

O estudo de danos e defeitos criados pela radiação em sólidos tem reconhecida importância no desenvolvimento tecnológico de materiais nucleares. Mas, além da aplicação nessa importante área de geração de energia, as propriedades apresentadas por esses defeitos em alguns materiais geraram novos campos de pesquisa aplicada, como o do Laser de Estado Sólido, o da Dosimetria das Radiações e o de Armazenamento de Informações.

As pesquisas com qualquer um dos objetivos acima são feitas em materiais modelos simples, sendo essa escolha feita para facilitar a análise e compreensão inicial para depois extrapolá-los a materiais mais complexos. Levando-se em conta fatores como a estrutura simples da rede cristalina, a detectabilidade dos defeitos por meio de técnicas de medidas variadas que podem dar informações microscópicas sobre a estrutura e os processos de formação e de extinção de defeitos, a facilidade na obtenção de materiais com dimensões e grau de pureza desejados, esses estudos são feitos geralmente em cristais iônicos. Dos cristais iônicos, os mais estudados são os halogenetos alcalinos, por terem: a) estrutura de rede simples (em geral cúbica); b) alta energia de ligação que resulta em alto ponto de fusão, permitindo portanto o estudo de fenômenos físicos numa larga faixa de temperaturas; c) facilidade em obtê-los sinteticamente com grau de pureza controlada; d) grande espaçamento entre as bandas eletrônicas que acarreta em uma larga região espectral com alta transmitância, podendo detectar, com medidas ópticas, absorções devidas à introdução de defeitos eletrônicos na sua rede.

Em termos de defeitos que dão ao cristal propriedades importantes na aplicação, e também em termos das propriedades como as dos halogenetos alcalinos que permitem um estudo detalhado dos defeitos, um outro cristal vem sendo estudado desde a primeira metade do século passado, tanto na forma encontrada na natureza como mais recentemente em forma sintética. Esse cristal é o Fluoreto de Cálcio (CaF_2), que na forma natural é conhecido como Fluorita.

Inicialmente a atenção dos pesquisadores foi despertada nesse mineral pela sua grande gama de coloração em que pode ser encontrado na natureza. Essa coloração foi atribuída a íons de terras raras (TR) reduzidos ao estado divalente pela radiação ambiental (1). Mas os resultados realmente interessantes do ponto de vista da aplicação foram obtidos por meio de estudos posteriores efetuados em cristais sintéticos. Em 1961 Sorokin e Stevenson(2), tendo obtido sucesso na construção de um Laser de $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$, provocaram um aumento no interesse dos pesquisadores por esse material.

Recentemente, a descoberta da potencialidade de aplicação do fluoreto de cálcio em dois novos campos tem reavivado a pesquisa nesse cristal. A primeira aplicação é na armazenagem de informações pela utilização das características fotocromicas apresentadas por cristais de CaF_2 dopados com alguns elementos específicos de TR (3), e a segunda é na possibilidade de armazenagem de hidrogênio na sua rede numa proporção de um átomo de H para cada íon de Ca^{2+} , o que daria uma densidade relativa de hidrogênio maior que no hidrogênio líquido ou na forma de gás comprimido(4).

Além dessas possíveis aplicações, esse cristal vem sendo extensivamente estudado para aplicação em dosimetria das radiações, devido à relativamente alta emissão luminescente termicamente estimulada após exposição à radiação ionizante (emissão termoluminescente) (5), tal que exis-

te, inclusive, produção de dosímetros termoluminescentes de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ em escala comercial (TLD-200 da Harshaw Chem. Co.).

Apesar de toda essa potencialidade de aplicação e dos estudos já efetuados, o mecanismo da formação e de extinção térmica dos defeitos responsáveis pela emissão termoluminescente (TL) desse cristal, não está devidamente estabelecido. Por outro lado, as contínuas instalações de reatores nucleares como fonte alternativa de energia faz com que haja um aumento na procura de um dosímetro eficiente e de custo reduzido.

Partindo-se dos fatos acima mencionados e da existência da disponibilidade relativamente grande da fluorita em solos brasileiros, o estudo detalhado desse mineral ou do cristal sintético crescido dessa fluorita purificada, dopado ou não com íons de TR torna-se importante do ponto de vista de aplicação como do de pesquisa básica.

A - PROPRIEDADES DO CRISTAL DE FLUORETO DE CÁLCIO

Cristais de fluoreto de cálcio apresentam-se com estrutura cuja classificação na rede de Bravais é cúbica de face centrada com a base constituída de uma molécula de CaF_2 , estando o íon de Ca^{2+} ocupando o centro de um cubo cujos vértices estão ocupados por 8 íons de F^- , e cada um desses íons de F^- posicionado no centro de um tetraedro regular formado por 4 íons de Ca^{2+} posicionados nos seus vértices.

Uma maneira simples de visualizar a estrutura dessa rede é supor cubos com faces congruentes formados com íons F^- nos vértices tendo intercaladamente no seu centro um íon de Ca^{2+} .

A posição intersticial nessa estrutura, que pode eventual-

mente vir a ser ocupada por algum íon ou átomo, é o centro do cubo não ocupado pelo íon de Ca^{2+} . As posições ocupadas por Ca^{2+} e F^- possuem a simetria O_h e T_d , respectivamente, e a posição intersticial a simetria O_h (6).

Nesse cristal predomina a ligação iônica, tendo uma energia de coesão relativamente alta (-617 Kcal/mol (7)) que se traduz em alto ponto de fusão (1360°C). Possui uma faixa de auto-valores proibidos para estados eletrônicos de aproximadamente 12,2 eV (8,9) separando a banda de valência (completamente ocupada) e banda de condução (completamente vazia) dos estados eletrônicos. Sendo assim, é um cristal altamente isolante à temperatura ambiente e transparente na faixa espectral entre infra-vermelho distante (FIR) e ultra-violeta distante (FUV). Diz-se nesse caso que o cristal possui uma larga janela óptica.

As absorções de fótons da região do FUV se dá devido às excitações dos elétrons da banda de valência que vão ocupar estados da banda de condução, e a da região do FIR devido às excitações dos modos normais de vibração dos íons da rede.

A excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução corresponde à transferência de um elétron da sub-rede aniônica para a sub-rede catiônica. Simultaneamente a essa transferência, forma-se na banda de valência uma entidade correspondente à falta de um elétron, um buraco com uma carga efetiva positiva.

Existe, além das absorções acima mencionadas, absorções de fótons da região do FUV com energia pouco menor (11,18 eV (8)) que a necessária para formar pares de elétron e buraco livres, devidas a formações de excitons. Exciton é uma entidade eletricamente neutra formada de par de elétron e buraco ligados por força atrativa coulombiana.

Essas propriedades são as dos cristais ideais (isentos de qualquer tipo de defeitos na sua rede), que podem ser modificadas com a produção de alguns tipos de defeitos.

B - DEFEITOS DA REDE EM CaF_2

Os defeitos que podem ser produzidos na rede de CaF_2 , como em sólidos em geral, dependem do processo a que o cristal foi submetido. Os mais simples são os denominados iônicos ou atômicos que consistem de vacância (ausência de íons ou átomos na posição normal da rede cristalina) e intersticial (íon ou átomo deslocado da sua posição normal para uma posição interiônica ou interatômica). Se esses defeitos são produzidos em cristais iônicos, criam regiões eletricamente carregadas. Por exemplo, a vacância aniônica possui uma carga efetiva positiva devido a falta de uma carga negativa local. Mas, a neutralidade elétrica do cristal como um todo é mantida, havendo portanto necessidade da compensação de cargas dos defeitos. A compensação é feita pela formação aos pares de defeitos com cargas opostas: uma vacância positiva com uma vacância negativa (defeito Schottky) ou uma vacância positiva (negativa) com um íon intersticial positivo (negativo) (defeito Frenkel).

A formação desses defeitos pode se dar inclusive durante o processo de crescimento do cristal. Assim sendo, os motivos da criação desses defeitos na rede podem ser explicados pelas leis de equilíbrio termodinâmico (11).

Os defeitos iônicos ou atômicos são importantes nas propriedades como condutividades elétrica e térmica do cristal.

Um outro tipo de defeito que pode ser formado durante o

crescimento do cristal é o da incorporação na rede cristalina de íons de elementos químicos diferentes dos da rede normal. Esses íons podem ter a mesma valência dos íons da rede (impureza homovalente) ou diferente (impureza aliovalente) e podem ocupar uma posição substitucional (posição de um íon da rede normal) ou uma posição intersticial. Esses defeitos constituídos de impurezas podem ser considerados defeitos iônicos.

Todos os tipos de defeitos iônicos, além da importância devido à influência nas propriedades macroscópicas do cristal, são importantes na formação de defeitos eletrônicos.

Os defeitos até o momento mencionados produzem na rede cristalina locais eletricamente carregados. Isso pode ser interpretado como sendo a formação de poços de potencial eletrostático centralizados nos defeitos, numa região onde o potencial médio na vizinhança do defeito é o da rede. Em termos da teoria de bandas em sólidos isso significa formar níveis energéticos de estados eletrônicos na banda proibida. Esses níveis, devido à interação eletrostática entre as cargas de sinais opostos, são capazes de localizar elétron(s) ou buraco(s) livres formados nas bandas de condução e de valência, respectivamente, conforme a sua natureza (receptor ou doador de elétron(s)).

Os defeitos assim formados são denominados eletrônicos porque contêm portadores de carga, localizados na região da sua posição na rede, distribuídos num orbital que se assemelha ao de um átomo ou de uma molécula, e tem uma distribuição cuja energia é mínima associada ao estado fundamental, e outras aos estados excitados.

As transições entre os estados são possíveis de serem efetuadas mediante absorção ou emissão de energias correspondentes a separações dos níveis energéticos desses estados.

Em geral, a separação entre o estado fundamental e os primeiros estados excitados é da ordem de 1,0eV, tal que a transição se dá com a absorção de fótons da região espectral do visível (Vis) e a do ultravioleta (UV), i.e., na região da janela óptica do cristal iônico.

A absorção de fótons com certas energias produz no cristal diferença detectável visualmente, devido à alteração na sua coloração. Devido justamente a essa diferença, esses defeitos são denominados centros de cor.

B.1 - Centros de Cor em CaF_2

A pesquisa sobre o fluoreto de cálcio na forma natural vem sendo efetuada desde o início do século XIX. Uma minuciosa revisão sobre os trabalhos pioneiros sobre a fluorita foi feita por Przibram (1) em 1956. Nessa época Mollwo (12) havia feito experiências concernentes a centros de cor nesse cristal, por meio da técnica de absorção óptica em fluorita colorida aditivamente, obtendo um espectro de absorção contendo duas bandas posicionadas em 375nm ($26,6\text{Kcm}^{-1}$) e 525nm ($19,1\text{Kcm}^{-1}$), denominadas α e β , respectivamente. Mais tarde, Samakula (13), com a mesma técnica de medidas, observou espectros de absorção óptica de cristais sintéticos de CaF_2 expostos à radiação ionizante, contendo 4 bandas nas posições espectrais correspondentes a 580 nm ($17,2\text{Kcm}^{-1}$), 400 nm ($25,0\text{Kcm}^{-1}$), 335 nm ($29,9\text{Kcm}^{-1}$) e 225 nm ($44,4\text{Kcm}^{-1}$). Seguiram a esses, vários estudos de centros de cor em fluoreto de cálcio (14-19), ficando esclarecido que a estrutura das 4 bandas obtidas por Smakula era associada à presença de íons Y^{3+} (Ítrio) reduzidos ao estado divalente pela radiação ionizante. Mas, as bandas α e β obtidas por Mollwo não tinham sido explicadas até a publicação das revisões feitas por Görlich, Karras e Lehmann

(20,21).

Um entendimento detalhado da estrutura dos centros de cor em fluoreto de cálcio só foi possível com a aplicação da técnica de ressonância paramagnética eletrônica (epr) (22,23) e de outras técnicas mais modernas como a de Ressonância dupla nuclear eletrônica (endor). Dessa maneira, sabe-se atualmente que a banda α do CaF_2 colorido aditivamente é formada da superposição das bandas devidas a centros F e centros M (24).

O centro F que, como nos cristais de halogenetos alcalinos, é constituído de um elétron aprisionado numa vacância aniónica, foi positivamente identificado pela primeira vez em 1962 por Arends por meio da técnica de medidas de epr (23). Em seguida veio a identificação por outras técnicas como endor (25) e magneto-óptica (rotação de Faraday) (26). Desse último, ficou estabelecido que a banda de absorção devida a esse centro se posiciona na região espectral com número de onda $26,6 \text{ Kcm}^{-1}$ à temperatura de 4 K. Pode-se formar esses centros com exposição do cristal a radiações ionizantes a diferentes temperaturas; Por exemplo, com Raião-X o centro F pode ser formado à temperatura de 4 K e a banda de absorção desse centro, do cristal colorido por esse processo, se apresenta livre da superposição das bandas devidas a agregados de centro F (27). Foi determinado também que a irradiação de CaF_2 à temperatura ambiente com R-X não produz esse centro.

Outros centros de elétrons como os centros M (agregado de dois centros F), M^+ (centro M ionizado) e R (agregado de três centros F) foram identificados por meio de várias técnicas de medidas (24,28-31).

Centros de buraco auto-armadilhado (centro V_k) tem sido verificados e identificados em cristais irradiados com raio-X a baixas temperaturas (77 K) em cristais puros (32) e à temperatura de 80 K em cristais

dopados com íons de TR (33).

Centros H (buraco aprisionado no íon F^- intersticial) não são produzidos em quantidade detectável nos cristais puros de CaF_2 mesmo a temperaturas mais baixas que 4 K; em cristais dopados com íons de TR foi possível produzi-los a 77 K e verificou-se que esses centros são mais estáveis que os centros V_K nessa rede (32).

Centros de buraco estáveis a temperaturas mais elevadas foram verificados em cristais de CaF_2 dopados com Y ou Lu (34), e foi tentativamente proposto como modelo um buraco aprisionado por um par de íons compensadores intersticiais de fluor vizinhos, associado com um par de íons de impureza trivalente. Mas, até o momento, o modelo não foi comprovado por falta de resultados experimentais.

B.2 - Centros de Impurezas em CaF_2

A coloração de cristais de fluoreto de cálcio é fortemente influenciada pela presença de impurezas, como Y ou íons de terras raras reduzidos ao estado divalente. Consequentemente, os defeitos formados a partir dessas impurezas aliovalentes podem também ser considerados como sendo centros de cor. Entretanto, afim de se diferenciar dos centros provenientes dos defeitos da rede (vacância e intersticial), são denominados de centros de impurezas.

Antes de se fazer uma revisão sobre esses centros é necessário um conhecimento das propriedades dos íons que vão formá-los.

B.2.1. - Terras Raras

Os elementos de terras raras são distribuídos na tabela periódica em duas séries: a dos Lantanídeos e a dos Actinídeos. Os elementos pertencentes a ambas séries apresentam propriedades químicas semelhantes, mas os da série dos actinídeos são em geral altamente radioativos, tal que o seu manuseio requer cuidados especiais, sendo consequentemente pouco estudados.

O presente trabalho foi desenvolvido com amostras de fluoreto de cálcio dopadas somente com elementos da série dos Lantanídeos, sendo daqui por diante denominados simplesmente de terras raras (TR).

A série dos Lantanídeos é composta de 15 elementos, iniciando-se com o Lantânio (La) e terminando-se com o Lutécio (Lu). A distribuição dos elétrons nas suas camadas eletrônicas mais internas é idêntica à do elemento Xenônio ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$). Além desses, existem 2 ou 3 elétrons nas camadas mais externas ($6s^2$ ou $5d6s^2$) e, finalmente, se dá o preenchimento da camada 4f.

Os elementos neutros de TR são ionizados retirando-se os elétrons das camadas 6s, 5d e 4f, sucessivamente. A valência em que esses íons são em geral estáveis é a trivalente (exceto para Cério(Ce), Praseodímio (Pr) e Têrbio (Tb), que podem ser encontrados no estado tetravalente estável, e os elementos Samário (Sm), Európio (Eu) e Itêrbio (Yb), que são estáveis no estado divalente) (35). O preenchimento das camadas externas da configuração do Xenônio e os termos do estado fundamental (36) são mostrados na Tab. I-1, para elementos neutros, divalentes e trivalentes.

A camada semi-preenchida 4f, interna às camadas completas 5s e 5p, é sujeita à blindagem eletrostática das camadas externas. Essa é uma das propriedades características dos íons de TR, tal que os íons La^{3+} e Lu^{3+} , por não possuírem nenhum elétron na camada 4f e a camada 4f comple-

tamente preenchida, respectivamente, não são considerados por muitos autores como pertencendo a essa série. Excetuando esses elementos, conforme a Tab. I-1, os íons de TR^{3+} possuem no seu estado fundamental configuração $4f^n$ ($n=n_0$ de elétrons, que depende do elemento). Se não houvesse interação entre os elétrons, os íons de TR^{3+} teriam somente um estado eletrônico: o estado fundamental. Mas, devido à existência da interação eletrostática entre os elétrons e da interação spin-órbita, surgem muitos níveis para uma mesma configuração. Além disso, quando esses íons são introduzidos na rede cristalina, devido ao efeito Stark causado pelo campo cristalino, esses níveis são por sua vez desdobrados. Dessa maneira, tem-se uma distribuição ou um grande número de níveis dos estados excitados de um íon TR^{3+} com configuração $4f^n$ numa faixa de energia que corresponde à região espectral do infra-vermelho (IR) até a do ultravioleta (UV). Essa distribuição foi empiricamente obtida por Dieke(35) em cristais de $LaCl_3$ dopados individualmente com elementos de TR (Fig. I-1). Além desses estados, existem outros mais energeticamente separados do estado fundamental, com configuração $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}6s$ e $4f^{n-1}6p$.

Os estados com configuração $4f^{n-1}5d$ (o menos energético dos três) para os íons de TR^{3+} situam-se numa região espectral correspondente a números de onda maiores que $50Kcm^{-1}$, acima do estado fundamental (V. Fig. II-1(a)).

Para a maioria dos íons de TR no estado divalente, o estado fundamental é também $4f^n$. Existem os estados excitados com configuração $4f^n$, como nos caso da TR^{3+} , mas os níveis dos estados $4f^{n-1}5d$ dos íons divalentes são energeticamente rebaixados, acarretando superposição das regiões energéticas em que os níveis dos estados $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$ são distribuídos (V. Fig. I-2(b)).

Tab. I-1: Preenchimento das camadas eletrônicas externas à configuração eletrônica do elemento Xenônio, dos elementos neutros e dos íons divalentes e trivalentes de Terras Raras da série dos Lantanídeos.

Nº Atômico	Lantanídeo	TR ⁰	TR ²⁺	TR ³⁺
57	La Lantânio	5d6s ²	5d	()
58	Ce Cério	4f ¹ 5d6s ² (³ G ₄)	4f ² (³ H ₄)	4f(² F _{5/2})
59	Pr Praseodímio	4f ³ 6s ² (⁴ I _{9/2})	4f ³ (⁴ I _{9/2})	4f ² (³ H ₄)
60	Nd Neodímio	4f ⁴ 6s ² (⁵ I ₄)	4f ⁴ (⁵ I ₄)	4f ³ (⁴ I _{9/2})
61	Pm Promécio	4f ⁵ 6s ² (⁶ H _{5/2})	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)
62	Sm Samário	4f ⁶ 6s ² (⁷ F ₀)	4f ⁶ (⁷ F ₀)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})
63	Eu Európio	4f ⁷ 6s ² (⁸ S _{7/2})	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})	4f ⁶ (⁷ F ₀)
64	Gd Gadolínio	4f ⁷ 5d6s ² (⁹ D ₂)	4f ⁷ 5d(⁹ D ₂)	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
65	Tb Térbio	4f ⁹ 6s ² (⁶ H _{15/2})	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	4f ⁸ (⁷ F ₆)
66	Dy Disprósio	4f ¹⁰ 6s ² (⁵ I ₈)	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})
67	Ho Hólmio	4f ¹¹ 6s ² (⁴ I _{15/2})	4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)
68	Er Érbio	4f ¹² 6s ² (³ H ₆)	4f ¹² (³ H ₆)	4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})
69	Tm Túlio	4f ¹³ 6s ² (² F _{7/2})	4f ¹³ (² F _{7/2})	4f ¹² (³ H ₆)
70	Yb Itérbio	4f ¹⁴ 6s ² (¹ S ₀)	4f ¹⁴ (¹ S ₀)	4f ¹³ (² F _{7/2})
71	Lu Lutécio	4f ¹⁴ 5d6s ² (² D _{3/2})	4f ¹⁴ 6s(² S _{1/2})	4f ¹⁴ (¹ S ₀)

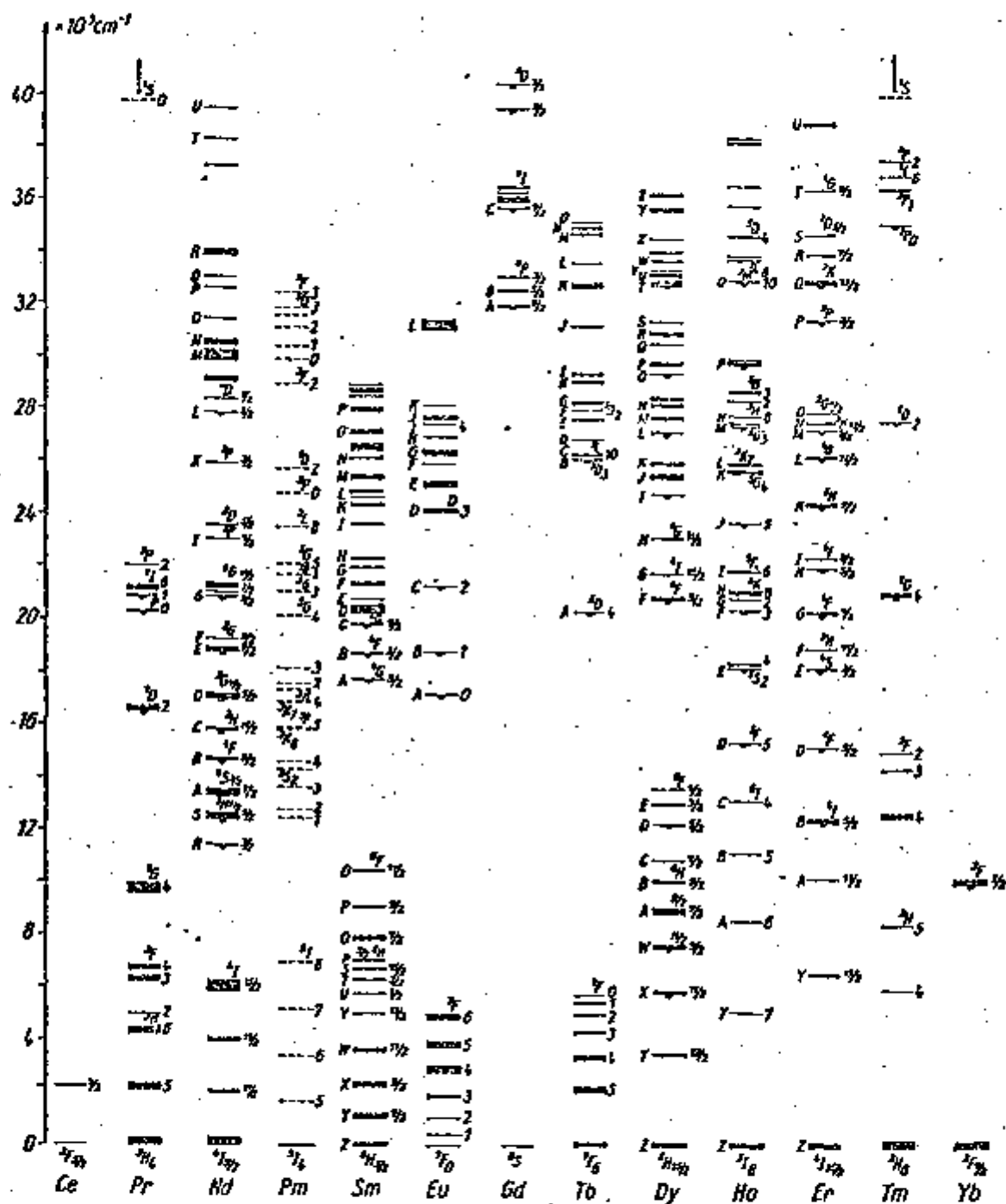


Fig. I-1: Níveis mais baixos de Energia dos estados com configuração $4f^n$ correspondentes às Terras Raras trivalentes numa rede de LaCl_3 (35).

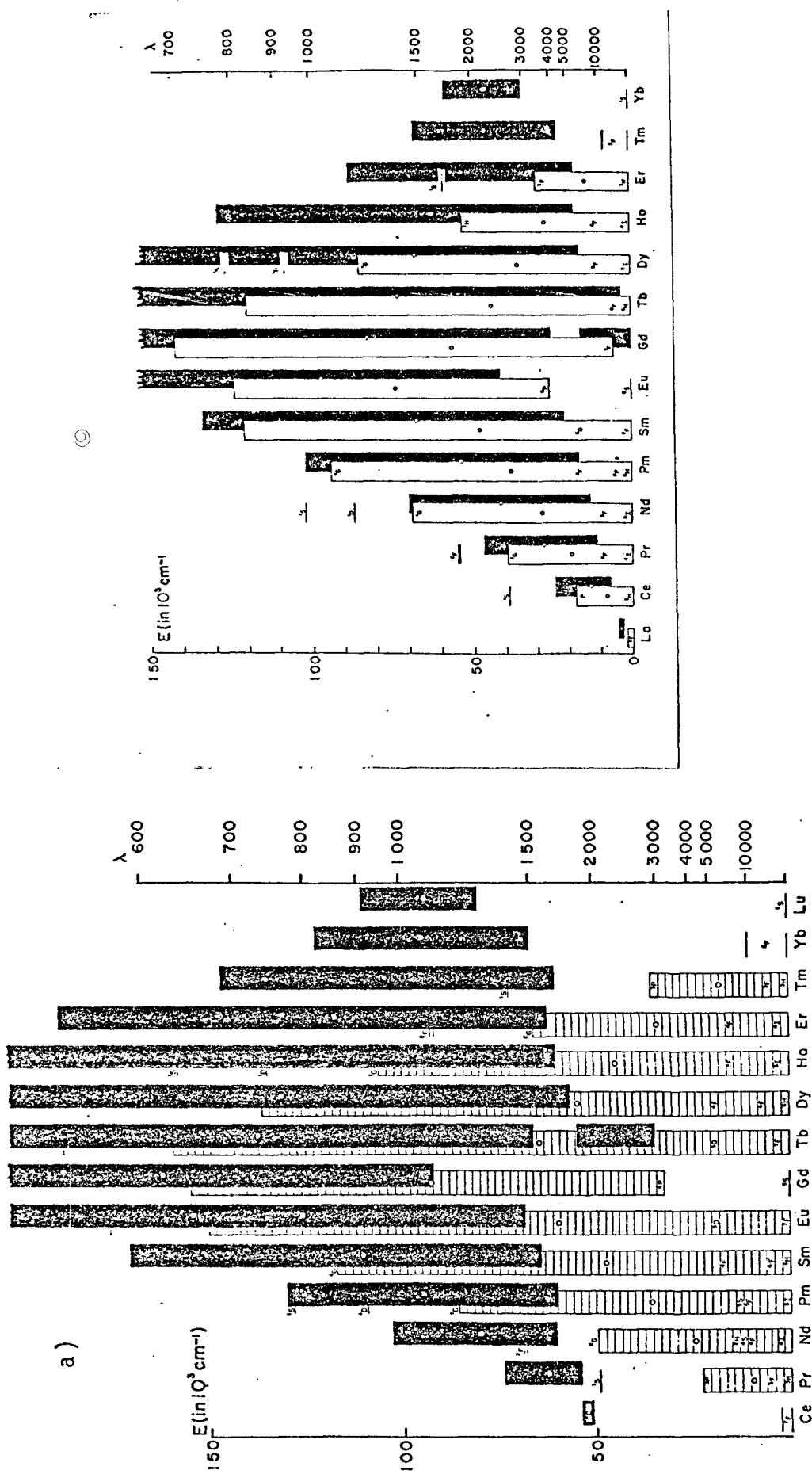


Fig. II-2: Extensão energética aproximada da distribuição dos níveis de estados com configurações mais baixas $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$ correspondentes às Terras Raras (a) trivalentes e (b) divalentes (35).

A propriedade característica dos íons de TR de ter como elétrons de valência os distribuídos na camada interna blindada dos campos externos, por meio das camadas externas completamente preenchidas ($5s^2$ e $5p^6$), faz com que a distribuição energética das transições entre esses estados seja relativamente pequena, mesmo quando estão introduzidos na rede cristalina. Conseqüentemente, esses íons tornam-se interessantes do ponto de vista da espectroscopia e da física do estado sólido, pois as transições detectadas poderão ser identificadas com os níveis dos estados eletrônicos de um particular íon.

B.2.2 - Terras Raras em Fluoreto de Cálcio

Os íons de terras raras podem ser incorporados na rede de CaF_2 , adicionando-os na forma de trifluoreto em proporção desejada no material de partida para o crescimento do cristal. Os íons assim introduzidos na rede são em geral encontrados no estado trivalente positivo, em substituição a íons de Ca^{2+} (37). Isso significa que houve uma incorporação de uma carga positiva por íon incorporado em excesso relativamente à carga local na sub-rede catiônica. A necessidade de manter a neutralidade elétrica do cristal exige uma compensação dessa carga adicional, que é feita normalmente com a introdução simultânea de íons de fluor nas posições intersticiais.

Dependendo das condições do crescimento, dos tratamentos térmicos posteriores e da concentração de impurezas dopantes, a distância entre a posição do íon TR^{3+} e a do íon compensador pode variar. Sabe-se que os compensadores de carga podem situar-se em posições bem distantes do íon TR^{3+} tal que não haja quebra da simetria local cúbica (O_h) da posição ocupada por TR^{3+} (38,39)- ou no centro do cubo adjacente ao do cubo ocupado

por TR^{3+} tal que a simetria da posição de TR^{3+} seja reduzida para tetragonal (C_{4v}) (40-42), ou no centro do segundo cubo mais próximo do ocupado por TR^{3+} tal que a simetria da posição de TR^{3+} seja reduzida à trigonal (C_{3v}) (42).

Dependendo das condições de crescimento, alguns elementos de TR (Sm e Tm), podem ser incorporados nessa rede matriz no estado divalente (37); além desses, o íon de Eu é normalmente encontrado em CaF_2 no estado divalente em proporção maior que no estado trivalente, mesmo num cristal crescido sem cuidados especiais (43). Esses íons, uma vez que possuem a mesma valência do íon normal da rede, não requerem compensação de carga. Um estudo qualitativo sobre as energias envolvidas na incorporação desses íons, tanto no estado trivalente como no estado divalente, foi feito por Fong (37).

O cristal de CaF_2 , quando puro como já mencionado, se apresenta altamente transparente na faixa espectral entre FIR e UV. Por outro lado, os íons de TR nos estados divalente ou trivalente apresentam níveis de estados excitados dentro dessa faixa espectral, acima do estado fundamental. Conseqüentemente, quando um cristal de CaF_2 é dopado com algum íon de TR, pode vir a apresentar bandas de absorção óptica na região espectral onde ele é normalmente transparente, devido às transições eletrônicas do estado fundamental para estados excitados.

As transições eletrônicas menos energéticas dos íons de TR^{3+} se situam na região espectral que se estende do IR até a do UV. Essas são as transições entre os estados com a mesma configuração $4f^n$ (V. Fig. I-1). As transições de dipolo elétrico entre estados de uma mesma camada são proibidas pela regra de paridade (35, 44, 45). Mas, quando esses íons são colocados sob o efeito do campo externo com simetria sem centro de inversão, a transição pode se dar por meio de um ou mais dos seguintes mecanismos:

- a) transição por dipolo elétrico forçado;
- b) transição por dipolo magnético;
- c) transição por quadrupolo elétrico.

A intensidade das transições por multipolos de ordem superior são desprezíveis. Das três mais prováveis simetrias que o TR^{3+} pode possuir na rede de CaF_2 , somente a cúbica possui centro de inversão. Nesse caso, essas transições podem ocorrer por dipolo magnético ou por quadrupolo elétrico. No entanto, as transições por quadrupolo elétrico não tem sido experimentalmente observadas. Consequentemente, as transições do estado fundamental para os estados excitados (ou vice-versa) da Fig. I-1 são podem ser por dipolo magnético,

Um cálculo da probabilidade de transição por esse mecanismo mostra que a intensidade é bem menor que a da transição permitida por dipolo elétrico, como é o caso das transições entre configurações de paridades opostas ($4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$). Um estudo detalhado sobre as transições eletrônicas de íons de TR livres e no meio cristalino foi feito por Dieke (35).

Para ocorrer transição entre dois estados por dipolo magnético, a regra de seleção exige ser possível somente se $\Delta S = \Delta L = 0$ e $\Delta J = 1$. No entanto, experimentalmente observa-se que existem transições detectáveis entre os estados excitados e o fundamental $4f^n$ (V. Fig. I-1), que aparentemente violam essa regra. Isso é explicado como sendo devido à mistura de estados por meio do acoplamento spin-órbita, tal que para estados, cuja diferença na multiplicidade do spin e o momento angular não é nula, há uma mistura de auto-funções que satisfazem as regras, e as transições detectadas ocorrem justamente entre esses estados (45).

Esse tipo de transição, quando detectado, apresenta uma ca-

racterística que é de ter distribuição energética relativamente fina mesmo no meio cristalino. Isso é justificado, levando-se em consideração que os elétrons da camada $4f^n$ sofrem blindagem dos campos externos, por meio das camadas completas externas.

As transições mais energéticas, que são do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$, não são proibidas pela regra de paridade. Portanto, as transições desse tipo se dão por dipolo elétrico e conseqüentemente são mais intensas que as do primeiro tipo ($4f^n \rightarrow 4f^n$). Um estudo detalhado dessas transições foi feito por Loh (46) para todos os íons de TR no estado trivalente na rede de CaF_2 , por meio das medidas espectrofotométricas de absorção óptica no vácuo. Conforme os resultados obtidos para a maioria dos íons de TR^{3+} , as transições para os estados excitados menos energéticos se dá na região espectral de número de onda maior que 50 Km^{-1} . As exceções a essa regra são os íons de Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} .

Os estudos das distribuições dos níveis dos estados excitados com configuração $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$ foram feitos para vários elementos de TR por meio das técnicas de medidas espectrofotométricas de absorção óptica e de medidas espectrofluorimétricas. Dos resultados obtidos pode-se determinar, em alguns casos, a simetria da posição ocupada pelo íon TR^{3+} (46-53). Conforme esses estudos, as transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^n$, por serem fracas, não são em geral detectadas pelas medidas de absorção óptica. No entanto, essas transições são as que dão a distribuição espectral característica dos íons de TR^{3+} nos espectros de fluorescência.

A absorção de fótons por um íon ou, generalizando, por um defeito eletrônico, analisando semi-classicamente, se dá (considerando por exemplo as transições não proibidas por dipolo elétrico) devido ao acoplamento do campo elétrico oscilante do fóton incidente com o elétron do de-

feito, que pode ser considerado como sendo um oscilador harmônico carregado. Isso faz com que o defeito venha ocupar os estados excitados. A detecção desse acoplamento é feita pela comparação da intensidade do feixe de fótons incidentes de uma determinada energia com a do emergente, por meio do sistema de medidas mostrado simplifadamente na Fig. II-1.

As emissões fluorescentes, por outro lado, se dão devido às desexcitações do oscilador harmônico carregado de um estado excitado a que foi elevado com a absorção de fótons, para o estado fundamental. Esse processo da excitação e desexcitação ocorre num intervalo de tempo de 10^{-7} s (54) e a energia absorvida é em geral maior que a energia emitida devido à interação da rede cristalina com o elétron em transição, que é em geral explicada através do modelo simplificado de diagrama de coordenadas de configuração (55).

A medida de absorção óptica é comparativa, enquanto que a de emissão fluorescente é a contagem direta dos fótons emitidos. Consequentemente, a segunda técnica é mais sensível que a primeira quando se tem um defeito ou íon que admite transições radiativas, i.é., com emissão de fótons. Existem também transições não radiativas entre estados com a mesma configuração e também com configurações diferentes em íons de TR tanto trivalentes como divalentes (45).

Há muito tempo já se sabe que os íons de TR que entram na rede de CaF_2 no estado trivalente podem ser reduzidos ao estado divalente (1), submetendo-se os cristais a processos como exposição à radiação ionizante (coloração radiativa), aquecimento do cristal a altas temperaturas (700°C - 800°C) numa atmosfera constituída de vapor do metal constituinte da rede (coloração aditiva), e o aquecimento do cristal com aplicação da tensão elétrica dc (coloração eletrolítica).

Esses processos são denominados de coloração devido a mudança na cor característica do cristal, verificada após esses tratamentos. O mecanismo detalhado desses processos não está completamente esclarecido, mas sabe-se que o primeiro processo é o único que mantém o cristal estequiométrico, tal que um simples aquecimento do cristal ($T \approx 500^\circ\text{C}$) ou exposição à luz ambiente por período prolongado devolve ao cristal a sua característica óptica pré-coloração. Todas as técnicas de coloração, além de reduzir os íons de TR^{3+} para TR^{2+} , podem produzir centros de cor, como aqueles mencionados na secção precedente (B.1).

Os íons de TR reduzidos ao estado divalente tem os seus níveis dos estados eletrônicos com configuração $4f^{n-1}5d$ rebaixados (V. Fig. I-2(b)), existindo inclusive elementos como La^{2+} , Ce^{2+} , e talvez Sm^{2+} e Tb^{2+} com o estado fundamental provavelmente $4f^{n-1}5d$. Mas, existem também, como nos casos de íons trivalentes, estados excitados com configuração $4f^n$. Entretanto, devido à superposição dos níveis de $4f^{n-1}5d$, as transições fracas do tipo $4f^n \rightarrow 4f^n$ não são em geral detectadas.

Os cristais de CaF_2 dopados com TR ($\text{CaF}_2:\text{TR}$), após terem sido submetidos a um dos processos de coloração, apresentam intensas e largas bandas superpostas nas regiões espectrais do IR até a do UV. Essas absorções são atribuídas às transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ de íons de terra rara divalente.

A identificação das bandas de absorção dos cristais de CaF_2 dopados individualmente com todos os elementos de TR expostos à radiação γ à temperatura ambiente foi feita por McClure e Kiss (56). Muitos trabalhos tem sido efetuados para a obtenção e identificação dos íons de TR^{2+} em cristais de fluoreto de cálcio e em cristais com estrutura semelhante (BaF_2 e SrF_2) com o uso de diferentes técnicas de medidas e processos de

coloração. Revisões detalhadas desses trabalhos foram feitas por Fong (37), Merz e Pershan(57,58) e Hayes e Staebler (59). Dos resultados dessas pesquisas sabe-se que a maioria dos íons de TR^{3+} são reduzidos ao estado divalente, com exceção dos íons de La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , pelos processos de coloração acima mencionados. Mas, a dificuldade na redução desses íons não tinha sido explicada. Recentemente, Staebler e Kiss (60,61), por meio das medidas espectrofotométricas de absorção óptica dos cristais de CaF_2 (dopados com íons de La, Ce, Gd, Tb ou Lu) coloridos aditivamente, observaram que a estrutura das bandas apresentadas não depende muito dos íons dopantes. Observaram também que a estrutura das bandas dos espectros de absorção óptica obtidos é semelhante à das 4 bandas obtidas por Smakula (13).

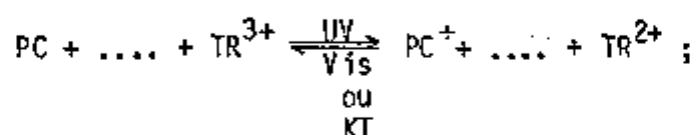
A estrutura das 4 bandas até a publicação dos trabalhos efetuados por Gorlich e outros (62), que mostram por meio das medidas de luminescência polarizada, ter o centro responsável uma simetria trigonal, era atribuída à transição de íons de Y reduzidos ao estado divalente(17,18,63).

Os cristais de fluoreto de cálcio que apresentam essa característica espectral apresentam o efeito fotocromico. O efeito fotocromico é o da transferência fotoreversível de elétron(s) entre dois tipos de defeitos na rede. Esse efeito pode ser verificado pelas mudanças nas amplitudes relativas entre as bandas de absorção óptica resultante de cada tipo de defeito. O material que apresenta este efeito tem potencial importância para armazenamento de informação (3).

Essa possibilidade de aplicação em novos campos tem reativado o interesse dos pesquisadores nesse cristal. Em 1,971 Staebler e Schnatterly (64) fizeram um estudo detalhado dos cristais de CaF_2 dopados com La, Ce, Gd, Tb e Y coloridos aditivamente, por meio das medidas do dicroismo linear óptico e de dicroismo circular magnético, expondo o cristal

a fôtons linearmente polarizados. Seus resultados mostram que os centros responsáveis por três das quatro bandas, em todos os cristais estudados, são provenientes de um mesmo tipo de centro com simetria trigonal, sendo proposto um modelo que consiste de um complexo formado por um íon de TR^{3+} ou Y^{3+} com uma vacância aniônica adjacente contendo dois elétrons. Esse centro complexo foi denominado de centro fotocrômico (PC: Photochromic).

Além disso, foi feita a proposta para o mecanismo da foto-reversão, que pode ser representada pela equação



O centro PC é ionizado com a incidência de fôtons da região espectral do UV liberando um dos dois elétrons que é aprisionado por um íon de TR^{3+} isolado. Essa reação é revertida com exposição a fôtons da região espectral do Vis ou por aquecimento do cristal.

Essas propostas foram logo a seguir comprovadas por meio de medidas de epr efetuadas por Anderson e Sabisky (65) e também por estudos teóricos feitos por Alig (66)

O efeito fotocrômico em cristais de fluoreto de cálcio pode se originar também da transferência de elétrons entre dois diferentes tipos de íons de TR, simultaneamente incorporados na rede matriz - dupla do pagem (67,68).

Quando o cristal é colorido radiativamente, simultaneamente à formação de centros de elétrons ocorre a formação de centros de buracos. Sendo as entidades aprisionadas eletricamente carregadas com cargas de sinais opostos elas podem se aniquilar, dependendo da força atrativa que o defeito exerce sobre cada uma delas e da força atrativa eletrostática existente entre elas. Justamente a existência dessa probabilidade de se

aniquilarem (recombinação elétron-buraco), os centros formados por esse processo de coloração são instáveis mesmo à temperatura em que houve a sua formação.

A recombinação elétron-buraco devolve à rede sua estrutura inicial de equilíbrio. Conseqüentemente, essa reação é exo-energética. A liberação da energia pode se dar por meio da excitação das vibrações dos íons da rede ou por meio da emissão de fótons, ou ainda por meio da excitação eletrônica de um certo íon da rede. A recombinação elétron-buraco pode ser estimulada cedendo ao elétron ou ao buraco aprisionado energia suficiente para ser liberado. Se o estímulo for dado por meio do aquecimento do cristal e se a liberação da energia da recombinação se der por emissão de fótons, a luminescência proveniente é denominada de Termoluminescência (TL). O processo de emissão termoluminescente está então ligado ao processo de destruição térmica de um par de centros (de elétrons e de buracos) e pode-se dar de várias maneiras, conforme a energia necessária para liberar elétrons e/ou buracos das armadilhas (traps) a que estão ligados. Os níveis de energia desses traps estão esquematicamente ilustrados na Fig. 1-3 por meio do diagrama de energias de Fermi; os níveis b representam as armadilhas de buracos e os e de elétrons, e E_b e E_e as energias necessárias para liberar buracos e elétrons, respectivamente.

Nos cristais de CaF_2 :TR a armadilha de elétron é o íon de terra rara trivalente e a de buraco o seu compensador de carga (F^- intersticial). Muitos estudos foram efetuados para estabelecer o mecanismo da emissão TL, que é em geral intensa em cristais de CaF_2 dopados com quase todos os íons de TR. Merz e Pershan (57,58) observaram que as temperaturas em que ocorre um maior número de fótons emitidos (que correspondem à energia E_e ou E_b da Fig. 1-3) são muito pouco dependentes do particular íon dopante, e também que a distribuição espectral das emissões é característica do particular íon dopante do cristal. Foi então proposto que o meca-

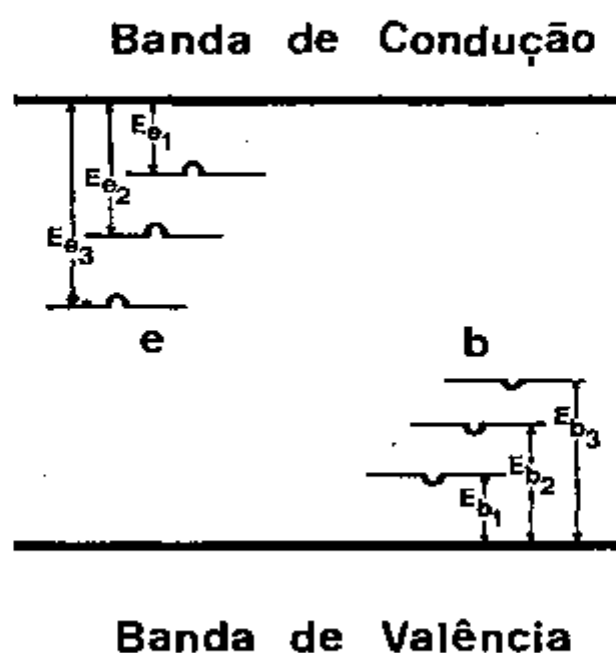


Fig. I-3: Modelo simplificado de bandas de energia em sólidos, ilustrando a distribuição dos níveis dos estados produzidos pelos defeitos na banda proibida: e-níveis correspondentes a defeitos receptores de elétrons (traps de elétrons), b-níveis correspondentes a defeitos doadores de elétrons (traps de buracos). E_{e_i} - energia necessária para liberar os elétrons dos traps e E_{b_i} - energia necessária para liberar os buracos dos traps.

nismo para a emissão TL dos cristais a temperaturas menores que a ambiente é o seguinte: liberação dos buracos, com o aquecimento da amostra a temperaturas maiores que a da exposição à radiação X, que se recombina com elétrons localizados nos íons de TR^{2+} , sendo que a energia liberada da recombinação é cedida ao íon de TR oxidado ao estado trivalente, que se desexcita emitindo fótons com energia característica das transições eletrônicas desse íon. Nesse trabalho, Merz e Pershan propõe que os íons que eram reduzidos ao estado divalente pela radiação ionizante são somente aqueles que possuem simetria cúbica. Mas, estudos efetuados por outros pesquisadores (24,59) mostram não ser essa proposição válida para todos os cristais de $CaF_2:TR$ porque depende da concentração relativa dos íons com simetrias diferentes, e, portanto, do histórico das condições de obtenção do cristal.

As medidas de termoluminescência são geralmente feitas em sistemas semelhantes ao mostrado na Fig. II-3, obtendo-se assim uma curva denominada "curva de emissão TL". A teoria sobre a presença de componentes nessa curva foi desenvolvida por Randall e Wilkins, (69) relacionando a probabilidade de escape dos portadores de carga da sua armadilha com a energia de ativação térmica do defeito. Conforme essa teoria, a temperatura correspondente à amplitude máxima da curva está relacionada com a energia de ativação térmica do defeito e que a medida da amplitude dessa curva ou, mais precisamente, a área sob a curva, é uma função bem definida do número de centros destruídos termicamente.

A temperatura das amplitudes máximas de certa curva de emissão TL (pico de emissão TL), é fortemente dependente da velocidade de aquecimento do cristal (69,5); mas, além desse fator, em recente publicação ficou provado que a espessura da amostra também desempenha um papel importante na temperatura do pico de emissão TL (70). Isso provém da existência de um gradiente de temperatura entre a face de amostra em contato com a fonte de calor e a face oposta, e também da inhomogeneidade na distribuição

de defeitos na amostra.

O mecanismo de emissão TL proposto acima, válido para as temperaturas abaixo da ambiente, não foi ainda confirmado para temperaturas mais altas.

Como esse material possui uma sensibilidade TL relativamente alta, existe uma potencialidade indiscutível em usá-los como dosímetros termoluminescentes de radiação. Sendo assim, é necessária uma melhor compreensão do(s) mecanismo(s) envolvido(s) na emissão TL desses cristais na faixa dosimétrica de temperaturas. Além disso, para os cristais dopados com íons de TR^{3+} que dão origem a centros PC com a exposição à radiação ionizante, não foi feito nenhum estudo detalhado do processo de emissão TL. Levando-se isso em consideração e, além disso, o fato das absorções detectadas após a exposição do cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ à radiação ionizante serem provavelmente proporcionais ao número de íons de TR^{3+} reduzidos a TR^{2+} , e da existência da correlação de número de TR^{2+} termicamente oxidados com intensidade de emissão TL, o presente trabalho foi elaborado tendo como objetivos principais os seguintes estudos:

- (a) Caracterização de monocristais de CaF_2 sintéticos dopados individualmente com vários elementos de terras raras da série dos Lantanídeos, por meio das técnicas de medidas ópticas (espectrofotometria de absorção óptica, de fluorescência e de termoluminescência).
- (b) Caracterização das curvas de emissão TL dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ para esclarecer o mecanismo dessas emissões à temperaturas acima da ambiente, uma vez que o mecanismo normalmente aceito para a emissão TL desses cristais, foi obtido das experi-

ências realizadas a baixas temperaturas (entre 4K e 300K).

- (c) Estudo do efeito fotocromico em cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, por meio das diferenças nos espectros de absorção óptica e nas curvas de emissão TL apresentadas após diferentes tipos de tratamentos a que o cristal foi submetido.

II - EXPERIMENTAL

A - MATERIAIS

Foram usados quatorze monocristais sintéticos de CaF_2 , sendo um deles nominalmente puro, doze dopados individualmente com elementos de terra rara da série dos Lantanídeos (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Th e Yb), e um dopado com Y, na proporção de 0,1% mol. Foram também usados cristais de CaF_2 duplamente dopados com Dy e Tb. Todos os cristais foram crescidos nos laboratórios do Bhabha Atomic Research Centre da Índia por Rao (71)* pelo método de Stockbarger, que consiste essencialmente em fundir e depois solidificar lentamente o material colocado num cadinho de grafite, por meio da passagem desse por um gradiente de temperatura. Os cristais assim crescidos tomam a forma do cadinho, cilíndrica com base cônica, com as seguintes dimensões: 1,0 cm de diâmetro da base e 8,0cm de comprimento. As extremidades do cilindro são cortadas e inutilizadas por terem maior concentração de impurezas e imperfeições estruturais em relação ao resto do cristal.

Para medidas espectrofotométricas de absorção óptica, os cristais foram submetidos a uma preparação prévia, como segue:

- a) corte do cilindro em forma de disco com faces paralelas e com espessura de 1,0mm ou 2,0mm, com o uso do "Iso-met Cutter da Buehler.
- b) polimento sistemático das faces dos discos com lixas e

*Agradecemos a S.M.D. Rao por ter cedido todos os cristais para o presente trabalho.

abrasivos de várias granulações usando o "Minimet Polisher" da Buehler.

Para medidas de espectrofluorimetria usou-se a parte restante dos cilindros após a retirada dos cristais necessários para as medidas de absorção óptica, de uma maneira que tanto o feixe dos fótons incidentes como o de emergentes atravessavam a superfície curva, não polida, do corpo do cilindro.

As medidas de emissão termoluminescente foram efetuadas com amostras obtidas quebrando-se o cristal, inicialmente em forma de disco, em pedaços menores. As amostras assim obtidas possuíam massa entre 5 mg e 10 mg, e geometria irregular variada. Amostras de dimensões reduzidas foram necessárias devido à relativamente alta sensibilidade TL desses cristais.

B - RADIAÇÃO IONIZANTE

A radiação ionizante foi a radiação X proveniente do gerador da Rigaku Denki, que permite operar com voltagens até 50KV e intensidades de corrente até 40 mA. O tubo contém alvo de tungstênio e janela de berílio. As irradiações foram sempre efetuadas à temperatura ambiente nas condições de 50KV e 25 mA que geram uma exposição de 10^3 R/min, a uma distância de 5 cm da janela. O tempo de duração das exposições foi variado conforme o objetivo da experiência. A distância entre a janela e a amostra foi mantida constante (5 cm) para todas as experiências.

As amostras usadas nas medidas de absorção óptica e termoluminescência foram irradiadas envoltas em folhas de alumínio para evitar a incidência da luz ambiental.

C - TRATAMENTOS

C.1 - Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos efetuados antes, durante e depois das experiências tiveram como objetivo destruir os defeitos produzidos pela radiação ionizante. As temperaturas dos tratamentos variaram conforme a experiência, mas para a destruição completa dos defeitos, os cristais, colocados em cadinhos de porcelana, foram aquecidos a 600°C e mantidos nessa temperatura durante 1 hora.

O forno usado foi o tipo 2.000 da Thermolyne com controlador "Duberque II" substituído por um sistema confeccionado no laboratório que permite, após a estabilização, manter a temperatura com desvio máximo de aproximadamente 0,1 mV ($\sim 2,5^\circ\text{C}$).

A temperatura das amostras no interior do forno foi monitorada com um termopar de cromo-alumel posicionado próximo ao cadinho. A f.e.m. do termopar foi medida com um multímetro digital modelo 160 da Keithley Instruments.

A contagem do tempo de duração de um determinado tratamento térmico foi sempre iniciada simultaneamente com a introdução da amostra fria (temperatura ambiente) no forno estabilizado na temperatura desejada. Portanto, as condições dos tratamentos térmicos são as nominais e não reais e serão denotadas de $(T_n(^{\circ}\text{C})/t(\text{min}))$.

C.2 - Tratamentos Ópticos

Foram efetuados tratamentos ópticos, nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ expostos à radiação ionizante, com fótons da região espectral do UV

e/ou do Vis.

Os tratamentos ópticos com UV foram feitos com um feixe monocromático de fótons com número de onda $26,3 \text{ Kcm}^{-1}$ (380 nm), $31,3 \text{ Kcm}^{-1}$ (320 nm), $33,3 \text{ Kcm}^{-1}$ (265 nm) e $40,8 \text{ Kcm}^{-1}$ (245 nm), tendo como fonte uma lâmpada de xenônio de 150W acoplada ao monocromador da Bausch & Lomb tipo "Grating 2700 Grooves/mm". As aberturas das fendas de entrada e de saída do monocromador foram ajustadas para 6mm e 3mm, respectivamente.

A fonte de fótons usada para o tratamento óptico na região do Vis foi uma lâmpada incandescente de tungstênio de 100W com um filtro do tipo "Long Pass 4750" da Oriel colocado entre a lâmpada e a amostra.

D - TÉCNICAS DE MEDIDAS

D.1 - Absorção Óptica

Para as medidas de absorção óptica, todas efetuadas a temperatura ambiente, foi usado o espectrofotômetro DMR-21 de feixe duplo da Carl Zeiss, que opera na faixa espectral de número de ondas de 4 Kcm^{-1} a 54 Kcm^{-1} . Esse aparelho consiste essencialmente (v. diagrama simplificado da Fig. II-1) de fontes luminosas (lâmpada de Tungstênio para a faixa espectral de 4 Kcm^{-1} a 13 Kcm^{-1} e de Hidrogênio para a faixa espectral de 13 Kcm^{-1} a 54 Kcm^{-1}), sistema monocromador (fendas e prisma de quartzo), espelhos refletores, motor de várias velocidades de rotação, sistema detector, amplificador e registrador. O sistema detector, composto de célula fotocondutiva de PbS para operar na faixa de 4 Kcm^{-1} a 30 Kcm^{-1} e de válvula fotomultiplicadora para operar na faixa de 30 Kcm^{-1} a 54 Kcm^{-1} , através do circuito eletrônico acoplado, está projetado para medir a transmitância de 0% a 100% ou a densidade óptica (DO), na faixa de 0 a 2.

Sendo esse espectrofotômetro de feixe duplo, há possibilidade de se fazer simultaneamente medidas comparativas de absorção óptica. Assim sendo, em muitas medidas foi usada uma amostra do mesmo cristal, isento de defeitos criados pela radiação, no compartimento da referência (V. Fig. 11-1), para diminuir a absorção intrínseca do material. Com esse arranjo as absorções ópticas provenientes da exposição do cristal à radiação ionizante, nas regiões espectrais onde antes o cristal era transparente, foram melhor detectadas. Os espectros de absorção óptica, descritos nas secções B e C do capítulo subsequente, foram obtidos dessa maneira.

Os espectros de absorção óptica obtidos das medidas feitas com o aparelho acima descrito fornece a densidade óptica (DO) em função do número de onda (ν) dos fótons incidentes.

A grandeza física importante a ser obtida dessas medidas é o coeficiente de absorção (μ) do material; mas, para uma análise comparativa dos espectros de um mesmo cristal, é desnecessário o cálculo de μ , uma vez que

$$\mu = (DO \cdot \ln 10) / x$$

onde DO é a densidade óptica medida e x a espessura do material; mantendo-se constante a espessura do material (caminho óptico), o coeficiente de absorção é proporcional à densidade óptica.

D.2 - Fluorescência

As medidas espectrofluorimétricas foram efetuadas com o aparelho modelo MPF-2A da Perkin Elmer que opera na faixa espectral de

200 nm a 700 nm (50 Kcm^{-1} - $14,3 \text{ Kcm}^{-1}$) para fótons incidentes e na de 220 nm a 800 nm ($45,5 \text{ Kcm}^{-1}$ - $12,5 \text{ Kcm}^{-1}$) para fótons emitidos. Os constituintes principais desse aparelho (V. Fig. II-2) são: fonte luminosa (lâmpada de Xenônio de 150W), dois sistemas monocromadores (tipo " Grating " de 600 linhas/mm), motor com três velocidades de rotação que permite variar o comprimento de onda dos fótons incidentes ou dos fótons emitidos e detectados numa proporção constante, compartimento de amostras, filtros, sistema detetor de fótons emitidos (válvula fotomultiplicadora R106), amplificador e registrador.

Esse aparelho permite efetuar três tipos de medidas diferentes, com os seguintes procedimentos:

- a) Espectro de emissão fluorescente: fixando-se monocromador de excitação numa posição tal que os fótons incidentes sobre a amostra sejam somente de um comprimento de onda pré-escolhido, ligando o motor acoplado ao monocromador de emissão para variar o comprimento de onda dos fótons emitidos a ser detectados.
- b) Espectro de excitação fluorescente: procedimento oposto ao do item a), i. é., comprimento de onda de emissão fixo e variando-se o de excitação.
- c) Espectro de emissão fosforescente ou de luminescência à temperatura ambiente: fechando-se o diafragma existente entre a fonte luminosa e a amostra para impedir a incidência de fótons sobre a amostra, e variando-se o comprimento de onda da emissão detectada.

Do procedimento a) resulta o espectro de intensidade de

emissão fluorescente em função do comprimento de onda (ou do número de onda); do procedimento b) um espectro de intensidade de excitação em função do comprimento de onda; do procedimento c) um espectro de emissão termoluminescente à temperatura ambiente em função do comprimento de onda.

Todos os três tipos de medidas foram efetuadas nos treze cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$.

D.3 - Termoluminescência

As curvas de emissão TL dos 13 cristais foram obtidas numa etapa preliminar desse trabalho, usando-se o sistema de medidas de TL modelo 2000 A/B da Harshaw Chem. Co.. Como esse sistema detector não possibilita um controle da velocidades de aquecimento, foi usado um sistema confeccionado no laboratório onde esse trabalho foi desenvolvido. Esse sistema (v. diagrama de blocos da Fig. II-3) é constituído de: prancheta de Kanthal, onde é colocada a amostra; conjunto de motor redutor, polias e variac para controle de velocidade de aquecimento; filtro "BP-40" (Banda Passante em 400 nm) da Orfel Co. com baixa transmitância para fótons da região espectral do Infra-Vermelho, para se eliminar fótons provenientes da incandescência da prancheta; sistema detector constituído por uma válvula fotomultiplicadora EMI 6256-S11, alimentada por uma fonte de alta tensão do modelo 240A da Keithley Instruments, e eletrômetro modelo 610C também da Keithley Instruments que mede a corrente produzida na fotomultiplicadora; registrador gráfico de 2 penas modelo 7100 BN da Hewlett-Packard, que registra simultaneamente a intensidade de emissão termoluminescente (corrente do eletrômetro) e a f.e.m. do termopar de cromel-alumel soldado na prancheta.

Desse sistema obtém-se simultaneamente duas curvas: intensidade de emissão TL e temperatura (em mV) em função do tempo.

Um fator muito importante que deve ser ressaltado é a diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura registrada, e também a diferença nas temperaturas de duas amostras de diferentes espessuras. Isso resulta em um gradiente de temperatura entre a superfície de amostra em contato com a prancheta (temperatura registrada) e a superfície oposta, fazendo com que amostras com espessuras diferentes apresentem picos de emissão termoluminescente com amplitudes máximas em temperaturas diferentes (V. Cap. I).

Denomina-se curva de emissão termoluminescente à curva representativa da intensidade de emissão termoluminescente em função da temperatura da amostra ($TL \times T$). Nesse caso não há distinção espectral dos fótons emitidos durante o aquecimento da amostra. Denomina-se espectro de emissão termoluminescente à curva representativa da intensidade de emissão termoluminescente em função da energia (ou comprimento de onda) dos fótons emitidos a uma temperatura fixa ($TL \times \lambda$ (nm)). No primeiro caso a curva se apresenta com estruturas devido à existência de temperaturas que correspondem às energias de ativação térmica de defeitos e, no segundo caso, as estruturas são devidas à existência de fótons emitidos preferencialmente com certos comprimentos de onda.

O sistema usado para as medidas dos espectros de termoluminescência é análogo ao das medidas de curvas de emissão TL, mas com a introdução de um monocromador entre a amostra e a válvula fotomultiplicadora.

O procedimento experimental consiste em aquecer a amostra por meio da regulagem de corrente na prancheta até a temperatura da medida e então acionar o monocromador e o registrador gráfico simultaneamente. As temperaturas dessas medidas efetuadas para os treze cristais disponíveis,

diferiram de acordo com a estrutura da curva de emissão de cada cristal , numa faixa compreendida entre a temperatura ambiente e 500°C.

Com as amostras descritas na secção A, tratadas conforme descrito nas secções B e C, foram efetuadas as medidas ópticas descritas na secção D. Os resultados obtidos dessas medidas serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

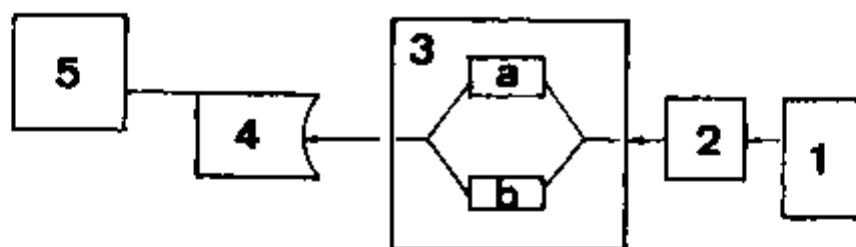


Fig. II-1: Diagrama de Blocos simplificado do espectrofotômetro: 1-fonte de fótons, 2-monocromador, 3-compartimento porta-amostra (a) cristal referência, (b) amostra, 4-sistema detector, 5-registrador gráfico.

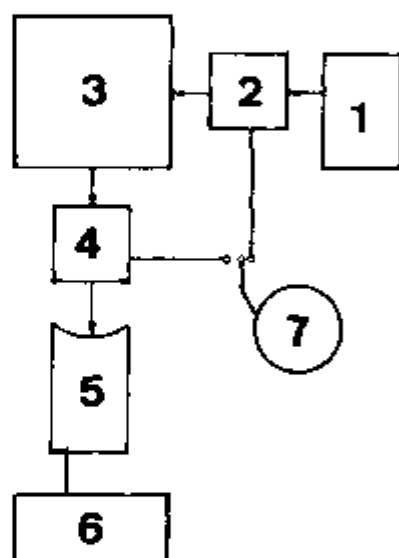


Fig. II-2: Diagrama de Blocos simplificado do espectrofluorímetro: 1-fonte de fótons, 2-monocromador de excitação, 3-compartimento porta-amostras, 4-monocromador de emissão, 5-sistema detector, 6-registrador gráfico, 7-motor dos monocromadores.

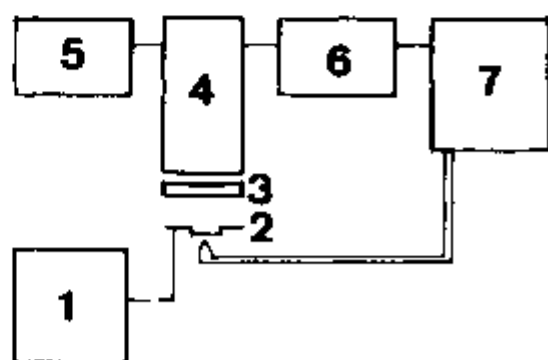


Fig. II-3: Diagrama de Blocos simplificado do sistema de medidas de emissão II: 1-fonte de corrente para o aquecimento da prancheta, 2-prancheta, 3-filtro óptico, 4-sistema detector de fótons (válvula fotomultiplicadora), 5-fonte de alta tensão da válvula fotomultiplicadora, 6-eletrômetro, 7-registrador gráfico.

fótons (válvula fotomultiplicadora), 5-fonte de alta tensão da válvula fotomultiplicadora, 6-eletrômetro, 7-registrador gráfico.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em seguida serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos com a finalidade de caracterizar monocristais de CaF_2 dopados com íons de Terras Raras, por meio das técnicas de medida espectrofotométrica de absorção óptica (A.1), emissão termoluminescente (A.2) e emissão fluorescente (A.3). Posteriormente será mostrada a correlação existente entre emissão termoluminescente e absorção óptica em monocristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (B). Completando a apresentação, serão mostrados os resultados referentes ao estudo de centros fotocromicos em monocristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ (C).

A - CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS

Para iniciar o estudo da interação entre a radiação ionizante e o cristal de CaF_2 , foram efetuadas medidas espectrofotométricas de absorção óptica, de fluorescência e de termoluminescência de todos os cristais disponíveis (CaF_2 puro e os dopados individualmente com Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, e Y), com o intuito de se obter espectros característicos desses cristais antes e após a exposição à radiação ionizante, e compará-los com os espectros obtidos por outros pesquisadores.

A. 1 - Espectros de Absorção Óptica

Os espectros de absorção óptica característicos dos 14 cristais foram obtidos à temperatura ambiente na faixa espectral de $4,0 \text{ Kcm}^{-1}$ a $50,0 \text{ Kcm}^{-1}$, antes e após a exposição à radiação X (50 KV/25 mA) durante 2 horas; esses espectros estão representados nas figs. III-1 e III-2.

Somente deixou de ser apresentada a curva que representa o espectro de absorção óptica de $\text{CaF}_2:\text{Eu}$, antes de ser exposto à radiação X, por ser coincidente com a do espectro obtido após a exposição. Dessas curvas, foram constatadas diferenças notáveis entre os espectros, dependendo do íon de terra rara incorporado ao cristal. Conforme essas diferenças, os cristais podem ser separados em 4 grupos:

- a) os que antes da exposição à radiação não apresentam nenhuma banda de absorção óptica na faixa espectral medida, mas que, após a exposição, apresentam bandas intensas e largas superpostas em quase toda a região do espectro. São os cristais dopados com Nd, Sm, Gd,

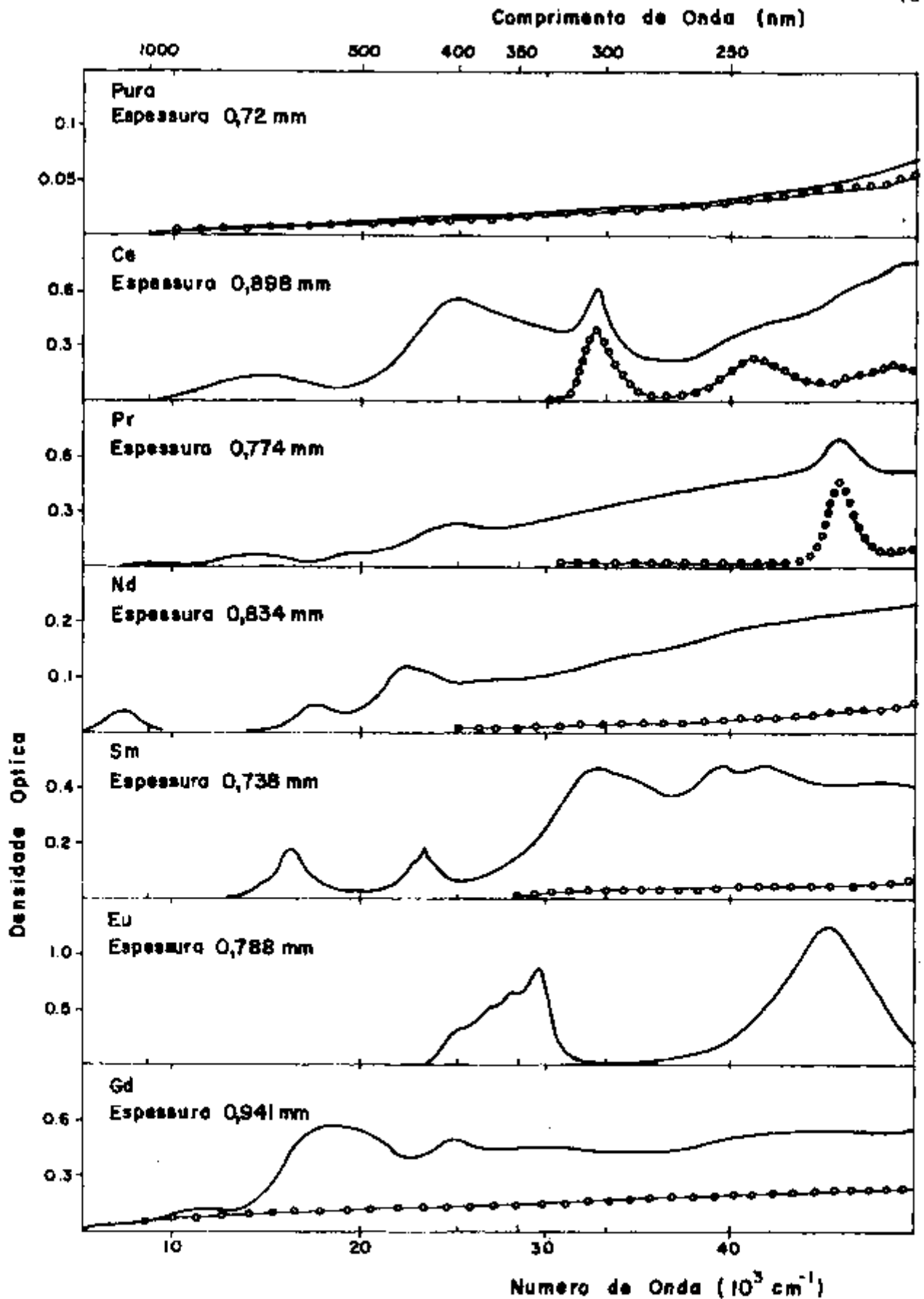


Fig. III-1: Espectros de Absorção Óptica de cristais de CaF_2 puro e dopados individualmente com Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd, antes (—○—) e após a exposição à radiação X (50KV, 25mA) durante 2h (—).

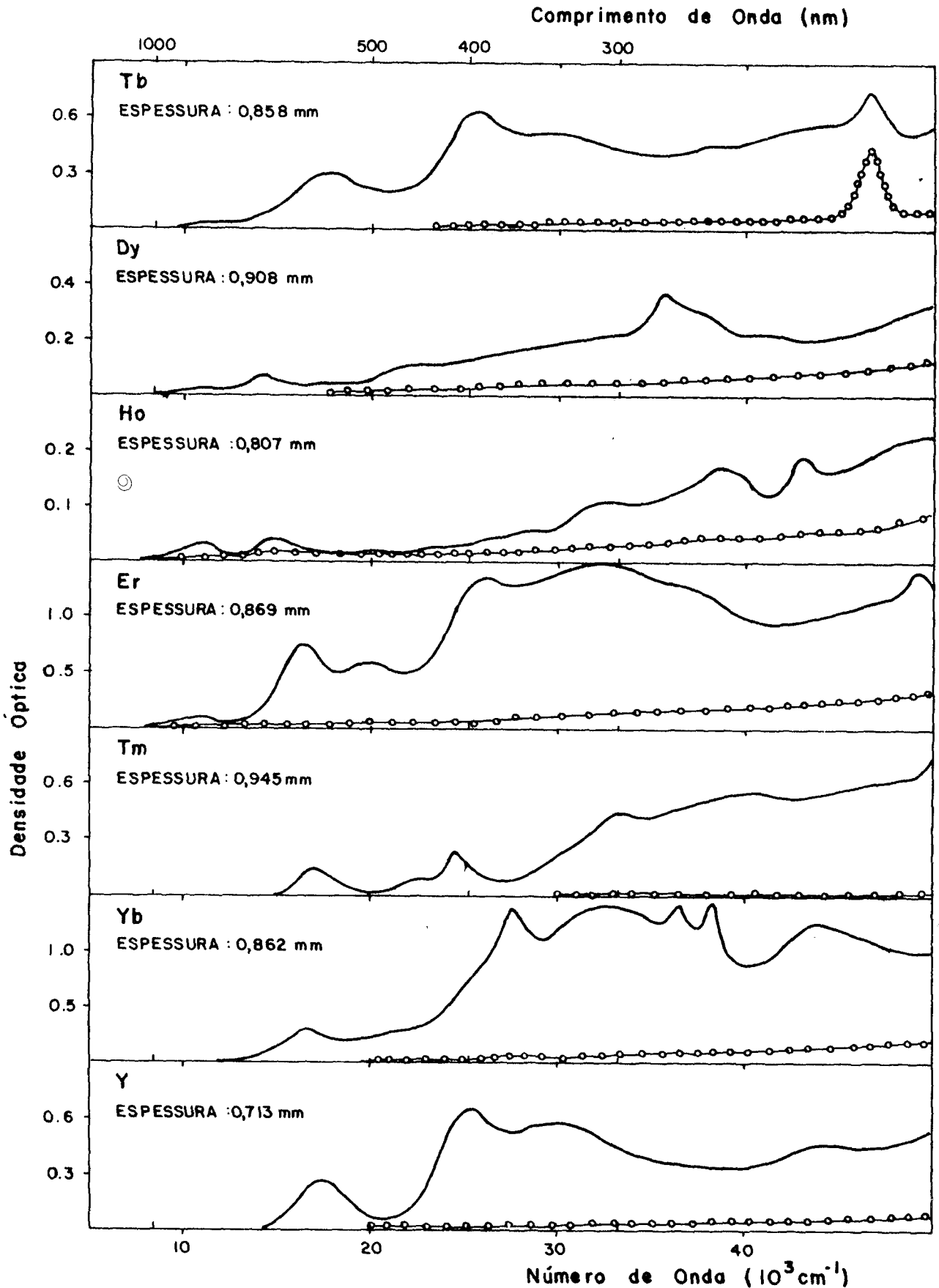


Fig. III-2: Espectros de Absorção Óptica de cristais de CaF_2 dopados individualmente com Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Y, antes (—○—○—○) e após a exposição à radiação X (50KV, 25mA) durante 2h (—).

Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Y;

- b) os que apresentam bandas de absorção óptica na região espectral do ultra-violeta, as quais tem reduzidas suas amplitudes após a exposição à radiação ionizante com formação de novas bandas semelhantes às apresentadas por cristais do grupo (a). São os cristais dopados com Ce, Pr e Tb.
- c) o que apresenta as mesmas bandas (posição espectral) com suas amplitudes invariantes, antes e após a exposição à radiação ionizante. É o dopado com Eu;
- d) o que não apresenta nenhuma banda de absorção antes e nem após a exposição à radiação ionizante. É o cristal de CaF_2 puro.

Os íons de TR, quando incorporados na rede de CaF_2 , são em geral mais estáveis no estado trivalente, exceto Eu, Sm, e Yb, que são encontrados geralmente no estado divalente estável (35). Esses íons trivalentes normalmente entram na rede matriz substitucionalmente (no lugar de um íon Ca^{2+}), surgindo assim uma necessidade de compensação da carga positiva adicional à do íon da rede normal. A compensação é feita, em geral, por íons de fluor intersticial (37). Os cristais assim constituídos apresentam absorções ópticas devidas à vibração da rede na região espectral do infra-vermelho (IR), à promoção dos elétrons da sub-rede aniônica da banda de valência para a banda de condução, ou ainda à formação de excitons (pares de elétron e buraco próximos à banda de condução e de valência, respectivamente, ligados por força eletrostática) na região espectral do ultra-violeta distante, e, além desses, as devidas às transições

eletrônicas do íon de TR. Sobre as transições eletrônicas dos íons de TR^{3+} , recordando resumidamente a apresentação feita no capítulo I, podem-se dar numa sequência crescente de energia da seguinte maneira: estado fundamental com configuração $4f^n$ para estados excitados com a mesma configuração e com as configurações $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}6s$, $4f^{n-1}6p$.

As transições menos energéticas, que são as do tipo $4f^n \rightarrow 4f^n$, correspondem à faixa espectral do infra-vermelho próximo ao ultra-violeta próximo, e são altamente dependentes do nível de preenchimento da camada $4f$, isto é, do elemento de TR; elas se caracterizam por apresentarem bandas com larguras finas, devido à blindagem, exercida pelas camadas completas mais externas $5s$ e $5p$, dos efeitos dos campos externos. Por outro lado, essas transições não podem se dar por dipolo elétrico, devido à regra de paridade, e nem mesmo por dipolo elétrico forçado, devido à simetria O_h (possue centro de simetria) que esses íons tem na rede matriz de CaF_2 (se a compensação for não local; V. Cap. I). Sendo assim, as transições devem ser ou por dipolo magnético ou por multipolo elétrico de ordem maior que dois. Mas esses dois últimos tipos de transições tem intensidade bem menor em relação às das transições permitidas por dipolo elétrico, tal que essas são só possíveis de serem detectadas em casos de alta concentração de dopantes (75) por meio de medidas com sensibilidade relativamente baixa, como é o caso das medidas usuais de absorção óptica. Essa é, portanto, a razão de não se verificar a presença de bandas com estruturas finas na faixa espectral medida para os cristais em estudo antes da exposição à radiação.

Não há regra proibitiva para as transições aos estados com configuração $4f^{n-1}5d$ ser por dipolo elétrico, por essa configuração possuir paridade oposta da configuração $4f^n$. Assim sendo, essas transições são mais intensas que as do tipo proibido por dipolo elétrico. Por

outro lado, as bandas provenientes dessas transições devem ser mais largas, em relação às bandas devidas às transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^n$, por ser a camada 5d externa às camadas 5s e 5p. É então em princípio esperada a presença de bandas de absorção com amplitudes relativamente altas nos espectros de CaF_2 contendo íons de TR^{3+} . No entanto, os níveis dos estados excitados com configuração $4f^{n-1}5d$ se localizam, para a maioria dos íons de TR^{3+} , na região de número de onda correspondente maior que 50K cm^{-1} acima do estado fundamental $4f^n$. Consequentemente, essas transições ocorrem fora da faixa espectral em que as medidas de absorção óptica foram feitas, não sendo portanto possíveis de serem detectadas. Porém, conforme estudos anteriores, existem três elementos de TR que apresentam os primeiros níveis excitados $4f^{n-1}5d$ na região espectral de número de onda menor que 50K cm^{-1} : Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} (49). Isso vem explicar a razão da presença de bandas com amplitudes relativamente altas na região espectral de UV somente nos cristais do grupo (b) acima, antes da exposição à radiação ionizante.

Para uma melhor identificação dessas bandas construiu-se a Tab. III-1, onde foram colocados os valores da posição espectral de amplitude máxima das bandas de absorção óptica (ν_M) decorrentes das transições do estado fundamental $4f^{n-1}5d$ conhecidos para vários elementos de TR, e os de ν_M obtidos dos espectros da Fig. III-1 para os cristais de $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaF}_2:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$.

Quando os cristais de CaF_2 , contendo íons de terras raras trivalentes positivos, são expostos à radiação ionizante, os elétrons da sub-rede aniônica são liberados formando pares de elétrons e buracos livres na banda de condução e de valência, respectivamente. A maioria desses pares se recombina instantaneamente reconstituindo a rede, porém, uma minoria, em vez de se recombinar, é aprisionada em defeitos que geram

TABELA III - 1 : Posições espectrais de amplitude máxima (ν_M) das bandas devidas a transições do estado fundamental $4f^n$ para o nível mais baixo do estado excitado com configuração $4f^{n-1}5d$ do íon de TR^{3+} em CaF_2 obtidas por E. Loh (49) e dos espectros da Fig. I-J .

ÍONS DE TR^{3+} DOPANTES DO CaF_2	ν_M (Kcm^{-1}) (E. Loh)	ν_M (Kcm^{-1}) (Fig. III-1)
Ce	32,5	32,5
Pr	45,6	45,6
Nd	55,9	
Sm	59,5	
Eu	68,5	
Gd	78,0	
Tb	46,5	46,5
Dy	58,9	
Ho	64,1	
Er	64,2	
Tm	64,0	
Yb	70,7	

localmente potenciais diferentes do da rede perfeita. No caso do cristal em estudo, esses potenciais são criados pelas impurezas aliovalentes TR^{3+} e pelos seus compensadores de carga F^- intersticial.

Dessa maneira, o íon TR^{3+} é reduzido ao estado divalente e o compensador neutralizado.

Esse é o mecanismo aceito para o processo de coloração radiativa, discutido no capítulo I. Admitindo-se que esse mecanismo é válido para a maioria dos cristais (nos cristais dopados com Ce, Gd, Tb e Y, além da formação desses centros verifica-se a formação dos centros complexos denominados fotocromicos; V. Cap. III-C), espera-se uma mudança na estrutura dos espectros de absorção óptica dos cristais expostos à radiação, em relação aos espectros dos cristais não irradiados. Nos cristais expostos à radiação X, além das absorções da rede de CaF_2 e de TR^{3+} (nesse processo de coloração não é possível reduzir todos os íons de TR^{3+} para o estado divalente; V. Cap. I), devem existir absorções devidas aos centros de buraco(s) e às transições eletrônicas de TR^{2+} . As transições eletrônicas dos íons TR^{2+} são diferentes das transições dos íons TR^{3+} , uma vez que, como visto na introdução, apesar da maioria dos íons ter uma configuração $4f^n$ no estado fundamental, os níveis dos estados excitados com configuração $4f^{n-1}5d$ são energeticamente diminuídos em relação aos níveis dessa configuração do íon trivalente. Disso resulta que as transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ dos íons de terras raras divalentes o correm numa região espectral que vai desde a do infra-vermelho próximo até a do ultra-violeta. Existem, inclusive, elementos em que os níveis com configuração $4f^{n-1}5d$ se tornam tão próximos do fundamental, não havendo possibilidade de distinguir se o estado fundamental é $4f^n$ ou $4f^{n-1}5d$ (62). Além dessas transições, podem ocorrer, como no caso dos íons trivalentes, transições por dipolo magnético entre o estado fundamental $4f^n$ e os estados excitados de mesma configuração. Mas, devido à sua intensidade relativamente baixa, e também à superposição das bandas devidas

a outras transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ que posicionam-se na mesma região espectral, torna-se impossível a sua observação por meio dessa técnica de medidas, cuja sensibilidade é relativamente baixa.

Sobre os centros de buraco(s) formados simultaneamente com a redução dos íons de TR^{3+} , os já identificados são estáveis somente a temperatura mais baixa que a temperatura em que o experimento foi realizado (temperatura ambiente). Existem propostas de modelos para os centros de buraco(s) estáveis mesmo a temperaturas acima da ambiente⁽³⁴⁾, mas esses não tem sido identificados por meio de medidas de absorção óptica. É portanto correntemente aceita a hipótese de que as intensas e largas bandas de absorção óptica, que se formam com a exposição dos cristais de $CaF_2:TR^{3+}$ à radiação ionizante, são devidas às transições eletrônicas de íons de TR^{2+} .

Assim sendo, para uma melhor identificação e caracterização dos cristais, foi construída a Tab. III-2, onde foram colocadas as posições espectrais das bandas de absorção óptica obtidas dos espectros das Figs. III-1 e III-2 (linha cheia) e as posições das já conhecidas, (refs. V. Tab. III-2).

Observa-se que os resultados obtidos estão em concordância com os esperados, exceto em alguns casos em que foram observadas algumas bandas adicionais e/ou a falta de outras. As bandas adicionais podem ser provenientes das absorções devidas a impurezas desconhecidas contidas nas amostras, enquanto que a não detecção de algumas bandas pode ser devido aos diferentes tratamentos a que os cristais foram submetidos entre o crescimento e a exposição à radiação ionizante, ou ainda devido às condições de crescimento dos cristais, que podem acarretar diferenças no aspecto óptico (62). Comparando-se os resultados obtidos por vários pesquisadores, usando a mesma técnica de medidas em cristais nominalmente idênticos, observa-se algumas discrepâncias referentes a posições e ao número de

bandas presentes nos espectros.

CaF₂:Eu

Os espectros de absorção óptica obtidos do cristal de CaF₂:Eu antes e após exposição à radiação X mostraram um comportamento diferente dos demais cristais: não houve diferença detectável na estrutura das bandas entre os espectros obtidos antes e após a exposição à radiação X. Mas esse resultado já era esperado, uma vez que já se sabe que os íons de Eu, devido à propriedade da estabilidade do estado de um orbital 50% preenchido por elétrons 4f⁷, são incorporados na rede de CaF₂ no estado divalente em concentrações bem superiores às no estado trivalente (46), apresentando assim transições eletrônicas características do Eu²⁺ mesmo antes de ser o cristal exposto à radiação X. Após exposição a essa radiação, sendo a maioria dos íons eletricamente neutra em relação à sub-rede catiônica dessa matriz cristalina, não causa perturbações suficientemente fortes no campo local cristalino, tal que os elétrons liberados não são aprisionados em número suficiente nos centros de impurezas Eu²⁺ ou Eu³⁺ para causar diferença nos espectros de absorção óptica do cristal exposto à radiação.

A comparação de qual a valência predominante do íon de Európio na rede matriz de CaF₂ foi obtida pela comparação da posição espectral das bandas de absorção obtidas com as já conhecidas (46,76) (V. Tab. III-2)

CaF₂ PURO

O resultado obtido das medidas de absorção na faixa espectral de 4 Km⁻¹ a 50 Km⁻¹ para o monocristal de CaF₂ puro foi o esperado, pois deve ser transparente desde a região espectral do infra-verme-

Tab. III-2 : Posição espectral (λ_{ap}) das bandas de absorção óptica observadas nos espectros de absorção óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}$:

a) coloridos radiativamente e medidos a temperatura ambiente (presente trabalho);

b) coloridos por vários processos e medidos a temperaturas variadas.

Terras Raras	λ_{ap} (Kcm^{-1})					
	Presente Trabalho	referência nº				
		56	57	64	46	49
Ce	13,9			13,7		
		14,4				
	17,2		17,1			
	19,1		19,5			
	25,0		26,3	24,9		
	28,8			29,0		30,4
	32,7		32,8		32,5	32,7
	41,1		42,6	41,0		41,5
				43,2		
		46,5		46,5		
	48,6		49,2			
Pr		56	57	46		
			3,0			
			3,9			
			8,5			
			9,0			
			9,4			
			13,5			
	14,5		15,6			
	19,6		20,0	19,8		
			22,4	22,5		
			26,0	25,7		
				31,8		
				35,7		
45,9	45,6	45,6	45,6			

cont.

cont.

		56	57
	6,9	7,0	
		7,6	
		8,6	
	17,2	17,1	17,4
			20,2
Nd			20,8
	22,4	22,4	
	33,5		32,8
	39,3		

		56	57
	14,6	14,4	
	16,2	16,1	16,4
			16,7
		20,0	
	22,8		22,5
	23,6	23,2	23,5
		27,6	
		28,5	
	32,8		32,3
	35,5		35,7
	39,4		39,2
	41,8		

		56	57
	25,0		25,0
	26,7		26,3
	27,3		27,0
	28,4		28,2
	29,6	29,4	29,4
		31,1	
			33,3
	45,2		

		56	57	64
	16,8	16,9		16,6
	19,5		19,1	
			20,4	
			21,5	
	25,1	25,3	25,6	25,2
	30,1	30,3	31,7	29,7
				37,7
			40,0	
			43,5	
				46,3

cont.

cont.

		56	57	64	46
	11,0				
	17,5	17,4	16,3 17,9	17,2	
	29,8	30,8	22,0 31,8	30,2	
Tb			35,1 36,5		
	37,8	38,2	37,7	37,9 42,6	
	46,5				46,6

		56	57	37
	11,2	10,9		11,1
	14,0	13,8 14,4		13,9 14,9
		15,2	15,8 16,4	
	17,3	17,4 18,0		
Dy			19,1 19,8	
	22,1	21,8		22,2 27,8
	29,0			
	31,9		31,8	31,6
	35,7		35,7	35,5
	36,9			36,8
	38,1			38,2
	41,0			41,0

		56	57	78
	11,2	10,8		11,0
		11,2		
	14,6	14,77 15,5	14,5	14,5
			17,1 18,0	
				18,8
Ho	19,4	20,0	20,2 21,5	19,4
		22,9		22,3 24,1
	31,7		31,8	
	38,5		38,5	
	43,0		42,6	

cont.

cont.

		56	57
		9,6	
		10,3	
	11,0	10,8	
		15,7	15,2
	16,4	16,4	
	18,9		18,7
		20,0	
Er		20,6	
		23,1	
	25,8	25,2	
		26,6	
		28,8	
	32,4		32,3
			36,4
			37,7

		56	57	37
		15,2		
			16,4	
	16,9	16,8	16,8	17,1
	17,6	17,6	17,5	17,9
			18,0	
	22,5	22,4	22,5	22,7
			23,0	
	24,5	25,0	24,4	24,7
Tm			24,0	
		28,9		
		30,2	30,8	30,5
			32,3	
	33,1		33,3	33,1
	40,8			41,2
	50,7			

		56	57	79**
	16,3			
	27,5	27,8	27,4	27,5
	32,8		31,8	
	36,4		36,4	
	38,1		37,7	38,2
				39,5
Yb				41,2
	43,8		44,5	44,8
				48,3
				50,5
	52,4			

cont.

cont.

		64	
Y	17,4	15,6	
	25,3	25,3	
	30,0	30,0	
	44,5	44,8	

* o número da referência é o do texto.

** esses valores foram obtidos do cristal de $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ e não do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{2+}$.

*** essas bandas são as correspondentes às transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ do respectivo íon de TR no estado trivalente.

lho distante até a do ultra-violeta distante . Isso é válido inclusive para os cristais de CaF_2 puro expostos à radiação ionizante, uma vez que os centros possíveis de serem produzidos pela radiação, como o centro F em haletos alcalinos, são instáveis à temperatura em que a experiência foi feita (22).

Resumindo, todos os espectros obtidos representados nas figuras III-1 e III-2 estão em boa concordância qualitativa com os resultados esperados, comprovando que os cristais contêm os elementos do pantes nominais e também que o efeito da radiação sobre esses íons de TR^{3+} é o de reduzi-los ao estado divalente.

A. 2 - Espectros de Termoluminescência

Foram efetuadas medidas de espectros termoluminescentes de monocristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ a temperaturas entre ambiente e 500°C , após a exposição à radiação X (50KV, 25mA) durante 15 minutos à temperatura ambiente. Esse procedimento visa a identificação da característica espectral da emissão termoluminescente da mesma matriz cristalina com diferentes impurezas de terras raras.

Os resultados estão representados nas Figs. III-3 e III-4. Os espectros dos cristais dopados individualmente com Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, e Tm tem intensidades de emissão relativamente altas, sendo possível observar com boa resolução as suas estruturas.

As temperaturas das medidas foram variadas visando a obtenção dos espectros correspondentes a cada pico desses cristais nas suas curvas de emissão TL.

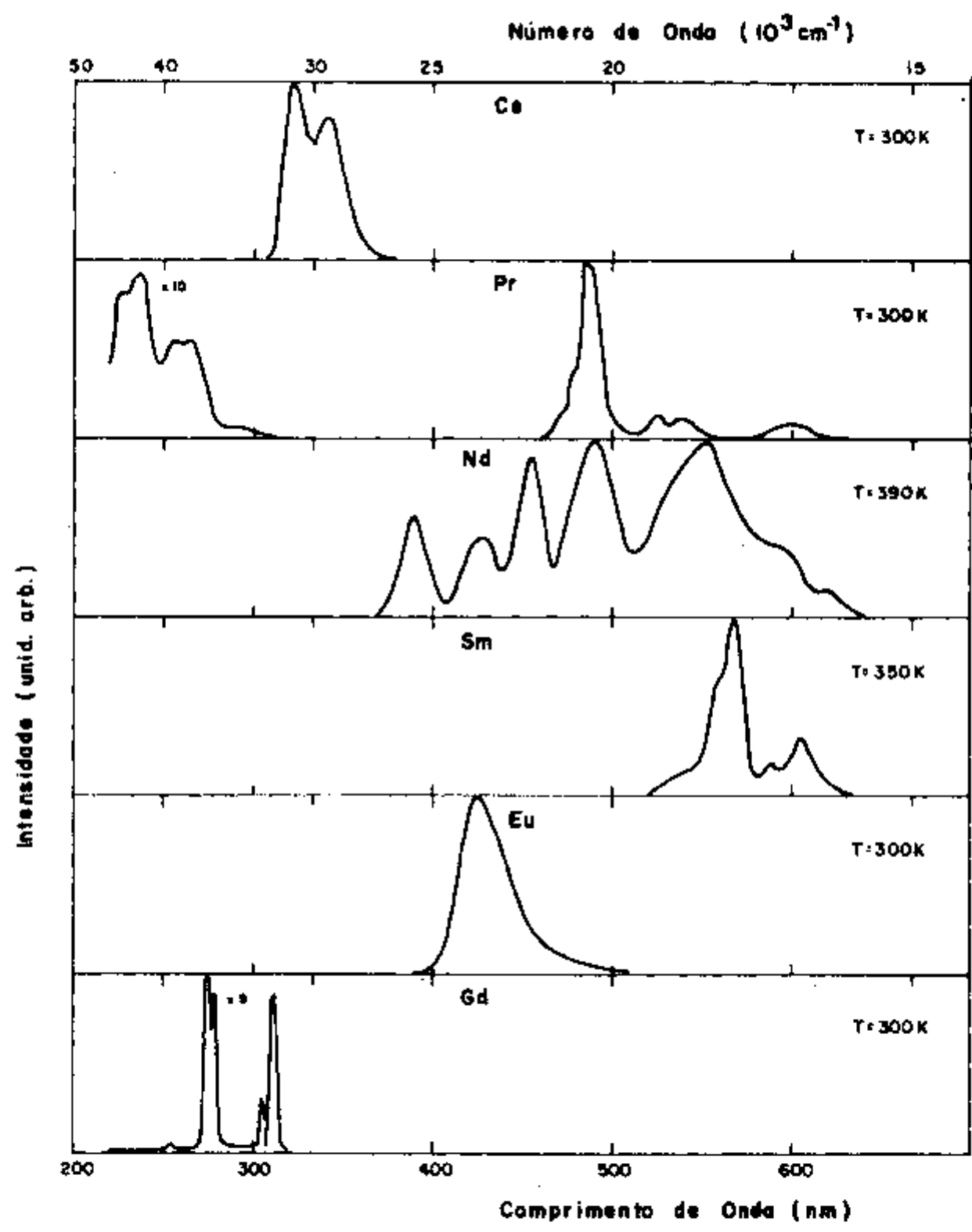


Fig. III-3: Espectros de emissão TL dos cristais de CaF₂ dopados individualmente com Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd expostos à radiação X (50KV, 25mA) durante 15 min, obtidos à temperatura ambiente, exceto para CaF₂:Nd e CaF₂:Sm, obtidos a 390K e 350K, respectivamente,

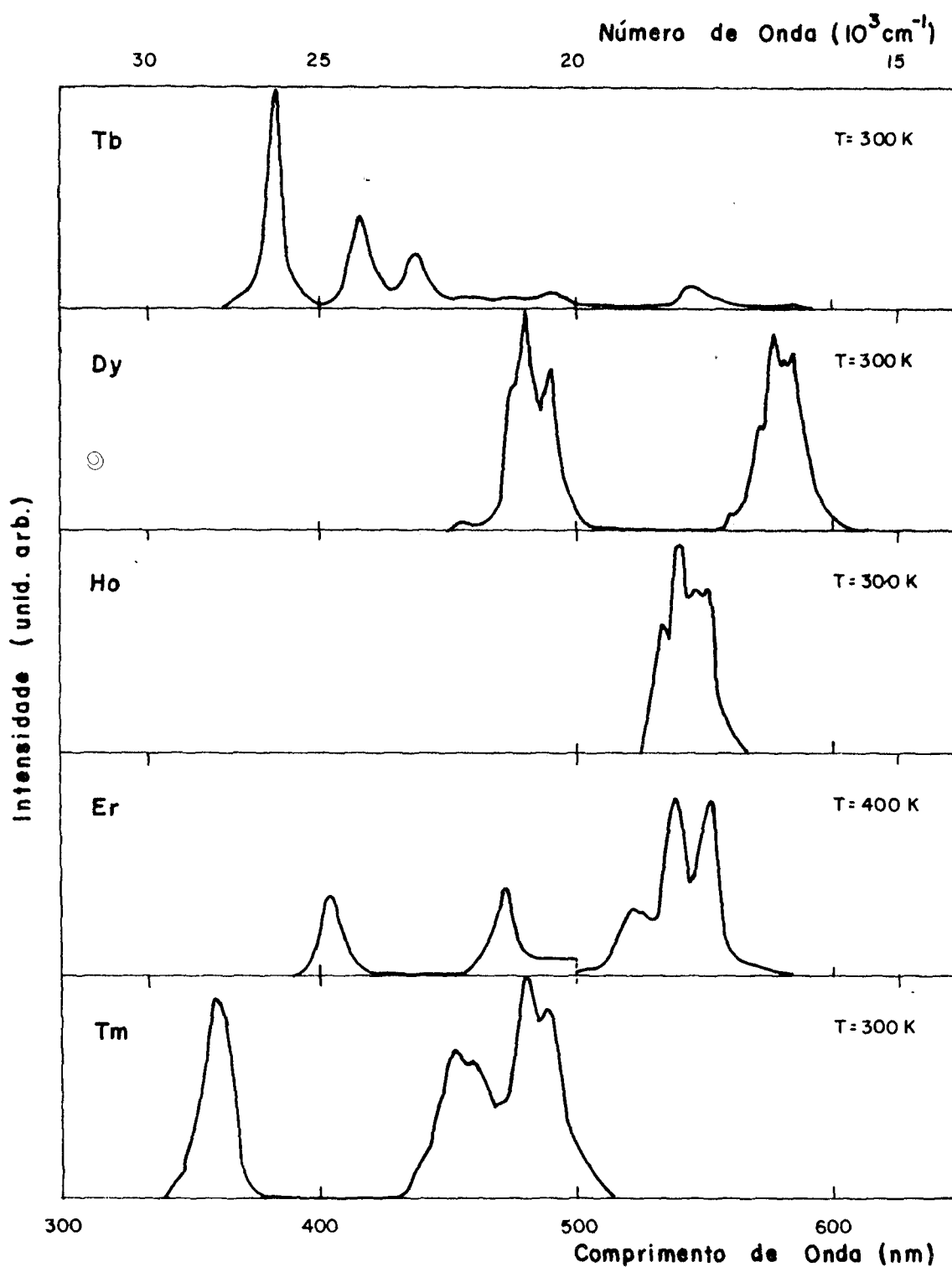


Fig. III-4: Espectros de emissão TL dos cristais de CaF_2 dopados individualmente com Tb, Dy, Ho, Er e Tm, expostos à radiação X (50KV, 25mA) durante 15 min, obtidos à temperatura ambiente exceto para $\text{CaF}_2:\text{Er}$, obtido a 400K.

Comparando-se os espectros obtidos de um cristal a v \bar{a} ri-
as temperaturas, verificou-se que as bandas de emiss \bar{a} o tem intensidades
dependentes da temperatura da medida, mas as suas posi \bar{c} oes espectrais se
mant \bar{e} m inalteradas. Isso significa que o centro luminescente no proces-
so de emiss \bar{a} o termoluminescente \bar{e} o mesmo para todos os picos da curva de
emiss \bar{a} o TL. Dessa forma, representou-se nas Figs. III-3 e III-4 os es-
pectros com a melhor resolu \bar{c} ao poss \bar{i} vel para cada cristal, sendo a maior \bar{i} -
a obtida de medidas efetuadas \bar{a} temperatura ambiente com o uso do espec-
tro-fluor \bar{i} metro (V. Cap. II), por esse sistema permitir melhor resolu \bar{c} ao.
Em alguns casos, entretanto, isso n \bar{a} o foi poss \bar{i} vel devido \bar{a} relativamente
baixa intensidade de emiss \bar{a} o TL \bar{a} temperatura ambiente. Para esses cris-
tais (CaF $_2$:Nd, CaF $_2$:Sm e CaF $_2$:Er) representou-se na figura os espectros
termoluminescentes obtidos a temperaturas mais altas (V. Figs. III-3 e
III-4).

Conforme o mecanismo proposto para a emiss \bar{a} o termolumi-
nescente desse sistema cristalino (CaF $_2$:TR), as emiss \bar{o} es de f \bar{o} tons devem
ser provenientes das transi \bar{c} oes eletr \bar{o} nicas dos \bar{i} ons de TR $^{3+}$ (dos esta-
dos excitados em que foram deixados pela recombina \bar{c} ao termicamente est \bar{i} mu-
lada de el \bar{e} trons e buracos) para o estado fundamental. J \bar{a} foi visto que
existe um tipo predominante de transi \bar{c} ao eletr \bar{o} nica de \bar{i} ons de terras ra-
ras trivalentes na faixa entre 200 nm e 800 nm (50Kcm $^{-1}$ e 12,5 Kcm $^{-1}$): a
transi \bar{c} ao dos estados excitados 4f n para o estado fundamental 4f n (1 \bar{o} ti-
po). Al \bar{e} m disso, em alguns cristais existe outro: o dos estados com con-
figura \bar{c} ao 4f $^{n-1}$ 5d para o estado fundamental 4f n (2 \bar{o} tipo). As transi-
 \bar{c} oes do primeiro tipo s \bar{a} o menos intensas que as do segundo tipo, por se-
rem de natureza magn \bar{e} tica; mas, sendo TL uma t \bar{e} cnica mais sens \bar{i} vel que a
de absor \bar{c} ao \bar{o} ptica, \bar{e} poss \bar{i} vel detect \bar{a} -las na forma de bandas com largu-
ras relativamente finas, enquanto que as do segundo tipo s \bar{a} o podem estar
presentes nos cristais dopados com Ce, Pr e Tb, que apresentam os n \bar{i} veis
de estados excitados com configura \bar{c} ao 4f $^{n-1}$ 5d acima do estado fundamental
na faixa espectral em quest \bar{a} o.

Os espectros de TL dos cristais dopados com Ce, Pr ou Tb (Figs. III-3 e III-4) apresentam bandas na região espectral do UV. Revendo os níveis excitados com configuração $4f^n$ dos íons de Ce^{3+} e Pr^{3+} (Fig. I-1), observa-se a inexistência de níveis que possam originar essas bandas. Por outro lado, as bandas de emissão TL da região espectral de UV detectadas nesses cristais são largas em relação às detectadas, por exemplo, no cristal dopado com Gd. Além disso, essas bandas estão posicionadas na região espectral próxima da região em que se dá a absorção devida a transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ (Fig. III-1), concluindo-se então que essas bandas são provenientes das transições do segundo tipo.

O outro cristal que deve apresentar o segundo tipo de transição nessa faixa é o de $CaF_2:Tb$. A análise qualitativa da posição espectral das bandas da Fig. III-4 com as decorrentes das transições dos níveis excitados com configuração $4f^n$ (Fig. I-1) mostra que todas essas bandas são provenientes das transições dos estados 5D para os estados 7F (sobre a transição entre estados com multiplicidades diferentes - $\Delta S=0$ - V. Cap. I), isto é, do primeiro tipo, o que significa que as transições do segundo tipo não são observadas. Pode-se formular várias hipóteses sobre a ausência das bandas correspondentes às transições do segundo tipo:

- a) A energia fornecida para o íon de Tb^{3+} pela recombinação elétron-buraco não é suficiente para excitá-lo a um estado com configuração $4f^{n-1}5d$, tal que não pode ocorrer a transição no sentido oposto, isto é, $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$.
- b) Há promoção de elétrons do Tb^{3+} para estados com configuração $4f^{n-1}5d$, mas devido ao efeito do campo externo (cristalino), a transição de volta para o es-

tado fundamental se processa em dois estágios:

(i) $4f^{n-1}5d$ para o estado $4f^n$ excitado, não radiativamente; (ii) $4f^n$ excitado para $4f^n$ fundamental, com a emissão de fótons com comprimento de onda característico da transição ${}^5D \rightarrow {}^7F$.

- c) Ocorre a emissão de fótons devido a transições do segundo tipo, mas no limite de alta energia da faixa espectral detectável pelo aparelho usado, tal que a sensibilidade da fotomultiplicadora para esses fótons é muito baixa, não havendo possibilidade de observar estrutura bem definida.

Para todos os efeitos, com o intuito de caracterizar e identificar os cristais, foi construída a tabela III-3 onde foram colocadas as posições espectrais da amplitude máxima das bandas de emissão TL superpostas ou não (ν_{ap}) obtidas das Figs. III-3 e III-4, e as posições das observadas por outros pesquisadores, identificadas como sendo devidas às transições de TR^{3+} na matriz de CaF_2 .

Antes de analisar a tabela III-3, deve ser feita uma observação sobre os resultados inesperados obtidos para o cristal de $CaF_2 : Eu$. Conforme a conclusão da seção A. 1, esses íons, uma vez que entram nessa rede cristalina no estado divalente, não possibilitam o aprisionamento de elétrons nem a formação de outros centros pela exposição à radiação ionizante. Porém, o espectro da Fig. III-3 mostra a existência da emissão termoluminescente após a exposição do cristal à radiação X. Nesse caso, se se admitir como válido o mecanismo de emissão TL proposto para cristais $CaF_2:TR$, em geral, resulta numa discordância com a conclusão anterior. Para esclarecer a situação, deve-se identificar primeiramente a que transições corresponde a banda de emissão TL observada no espec -

Tab. III-3: Posição espectral (ν_{ap}) das bandas de emissão TL dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ coloridos radiativamente observada no presente trabalho e das bandas de emissão TL ou fluorescente observada nesses cristais por outros pesquisadores*.

Terras Raras	ν_{ap} (Kcm^{-1})				
	Presente Trabalho	Referência nº			
		57	74**	80	49**
Ce				26,3	27,5
	29,4	29,2	29,8		29,7
	31,1	31,1	31,5	31,3	
			31,8		31,9
		34,3	33,5		
Pr		57	48	80	81
		15,0			
		15,4			16,0
					16,2
					16,4
	16,6	16,5			16,6
					16,8
					16,9
					17,1
					18,2
	18,5				18,6
	19,1				18,9
					20,1
			20,4	20,3	20,3
	20,5	20,5	20,5		20,5
	20,7	20,6			20,7
	20,9	21,0		20,9	20,9
				21,2	
	22,6				
	34,5				
	37,7				
	39,2				
	42,2				
	44,1				

cont.

cont.

		57					
			14,5				
	16,1						
	16,9						
	18,1						
Nd	20,4						
	22,0						
	23,4						
	25,6						
		57		80			
			14,7				
			14,9	15,1			
			15,4	15,3			
			16,3	16,0			
Sm	16,5	16,4	16,4	16,4			
	16,9	16,8					
	17,6	17,6	17,5				
	17,9	17,8					
	18,5						
		57		80		51***	
			14,4				
			14,8				
			15,6				
	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0		
	17,1			17,1	17,1		
Dy	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2		
					17,3		
	17,4			17,4	17,4		
		17,5	17,5	17,5			
	17,9						
		57		80		84	
			14,2				
			14,9				
			15,2				
	17,8			17,8			
				17,9			
Ho	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2		
	18,3			18,3	18,3		
					18,4		
	18,5	18,5			18,5		
					18,6		
					18,7		
	18,8	18,8	18,8	18,8	18,8		

cont.

cont.

		57	80	47
		14,8		
		16,0		
		16,4		
	18,1	18,1	17,9	18,1
				18,2
		18,3		18,3
			18,4	18,4
				18,5
	18,6	18,7	18,7	18,6
	19,1		19,2	
	20,5		20,5	
Er	21,2	21,2		
		21,4		
		21,5	21,8	
			22,2	
	24,8		24,8	
			27,8	
			29,0	
			31,3	

		57	80	83
		14,4		14,7
		15,3		16,5
				17,7
				19,2
	20,0	20,0		
	20,4	20,4		20,3
	20,8	20,9	20,8	
Tm	21,3			
	21,7	21,9		
	22,1	22,0	22,0	22,0
			22,4	
	22,5	22,5		
	22,7	22,7		22,7
	27,4		27,4	
	27,8			27,6
	28,2		28,6	
			33,3	

* O número das referências é o do texto.

** Esses valores foram obtidos com dois tipos de cristais de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$: tipo I-crescido na atmosfera oxidante e tipo II- crescido na atmosfera redutora.

*** O autor observou também a emissão de fótons da região espectral entre 4700 Å e 5000Å.

tro da Fig. III-3, isto é, se corresponde a transições eletrônicas de íons de Eu e, sendo esse o caso, de que estado (divalente ou trivalente). Com essa identificação pode ser obtida por meio de medidas de emissão fluorescente, a discussão detalhada será feita na seção subsequente.

Retornando para a análise da Tab. III-3, verifica-se que as posições espectrais das bandas observadas concordam com as conhecidas como sendo das transições daquele íon na rede de CaF_2 . Mas, sobre o número de bandas presentes em cada espectro, não se pode dizer o mesmo, pois a maioria dos espectros obtidos apresenta um número de bandas menor que o conhecido. Essa discrepância deve ser proveniente de diferentes condições experimentais sendo as mais importantes: (a) diferença na concentração dos íons dopantes, (b) diferença nas temperaturas em que as medidas foram efetuadas, (c) diferença na sensibilidade e resolução dos aparelhos usados, (d) diferença nas condições de crescimento dos cristais e nos tratamentos térmicos a que os cristais foram submetidos após o crescimento e antes da exposição à radiação ionizante, (e) diferença no grau de pureza do material de partida para o crescimento dos cristais. Esses fatores devem ser importantes, pois mesmo entre os espectros obtidos por outros pesquisadores observa-se esse tipo de discrepância (Tab. III-3).

Levando-se em conta esses fatores perturbativos e excluindo-se o caso do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Eu}$, os resultados dessa experiência mostram que a emissão termoluminescente do cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ é proveniente das transições eletrônicas de TR^{3+} , de acordo com o mecanismo proposto anteriormente, mesmo a temperaturas acima da ambiente.

A. 3 - Espectros de Fluorescência

Foram obtidos espectros de emissão e de excitação fluorescente dos 14 cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ tratados termicamente a 600°C durante 1 hora. Desses, foram escolhidos os dois seis cristais representados na Fig. III-5, em que as curvas de linha tracejada correspondem ao espectro de excitação fluorescente e as de linha cheia ao de emissão.

Os espectros de excitação fluorescente para uma emissão monocromática de fótons, conforme o processo apresentado no capítulo I, traz informações sobre os estados excitados a que os elétrons de um centro ou de um íon dopante são promovidos com a absorção de fótons, para relaxar até um estado no qual ocorrem as transições para o estado fundamental com a emissão de fótons com comprimento de onda pré-fixada (λ_{em}). Os espectros de emissão fluorescente, para uma determinada energia de fótons incidentes, fornecem informações sobre os níveis energéticos dos estados dos quais ocorrem transições radiativas para o estado fundamental. Normalmente, observa-se que os níveis dos estados absorventes tem energia maior que a dos níveis dos estados fluorescentes (V. Fig. III-5), devido ou ao deslocamento previsto pela lei de Stokes (58) ou às transições não radiativas dos estados de maior para o de menor energia (48).

No caso do cristal em estudo ($\text{CaF}_2:\text{TR}$), sabe-se que as emissões fluorescentes originam-se das transições eletrônicas dos íons de TR trivalentes ou divalentes, conforme o seu estado de oxidação. Como as medidas foram efetuadas nos cristais não expostos à radiação, os espectros de emissão fluorescente devem corresponder às transições eletrônicas de TR^{3+} , exceto no caso do cristal dopado com Eu (este elemento entra na rede preferencialmente no estado divalente).

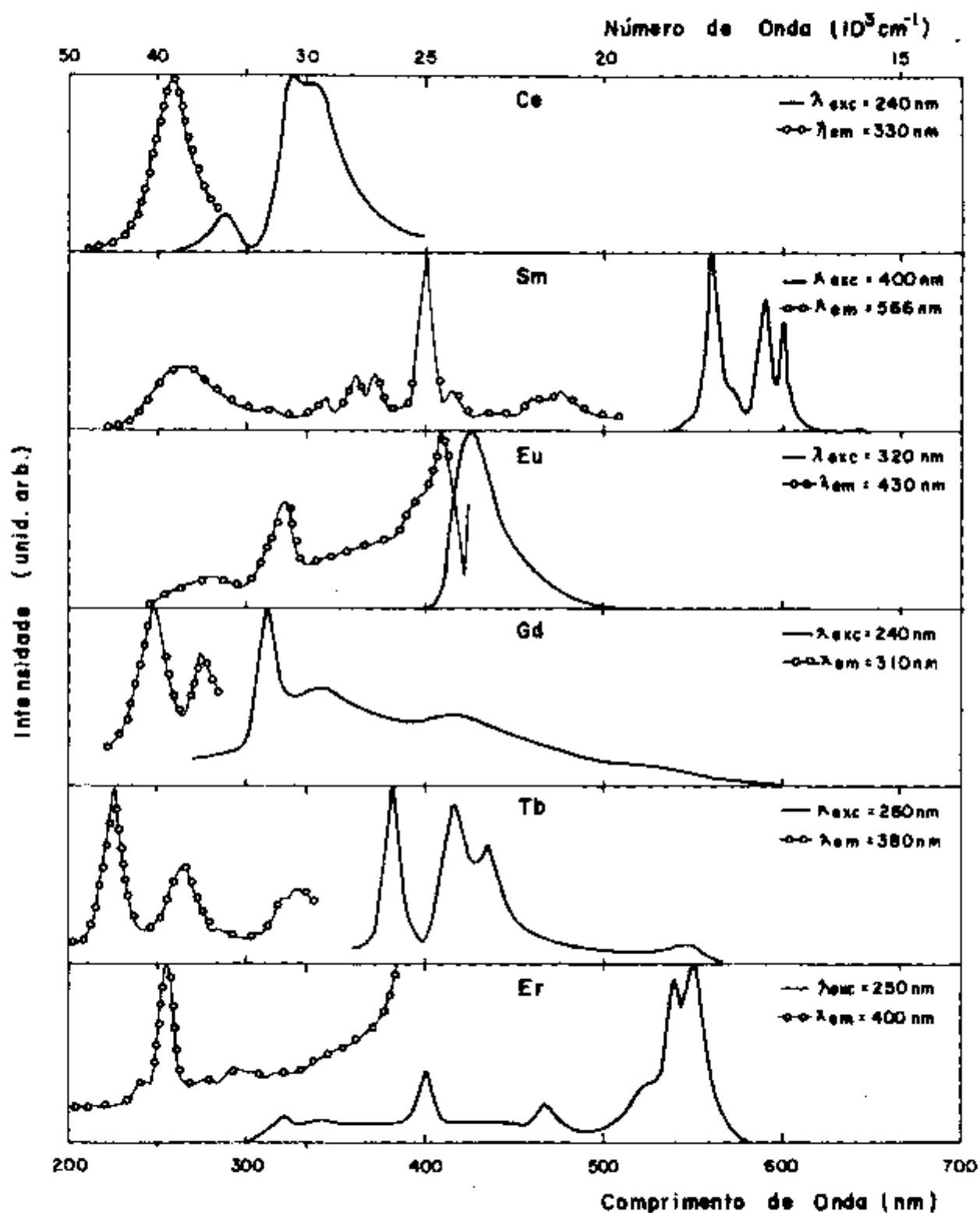


Fig. III-5: Espectros de emissão fluorescente (—) e de excitação fluorescente (---○---) de cristais de CaF_2 dopados individualmente com íons de Ce, Sm, Eu, Gd, Tb e Er; os comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) e de emissão (λ_{em}) são indicados na figura.

Ce, Pr e Tb

As transições predominantes na faixa espectral medida (220 nm - 800 nm) devem ser do 1º tipo, isto é, do estado excitado $4f^n$ para o estado fundamental $4f^n$ (ver secção A. 2), e no caso dos cristais dopados com Ce, Pr e Tb, algumas transições de 2º tipo ($4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$) podem ocorrer na região espectral do UV. Sendo assim, os espectros de emissão fluorescente devem ter estrutura semelhante à dos espectros de TL. Isso pode ser verificado comparando-se os espectros (curva cheia) da Fig. III-5 com os correspondentes aos mesmos cristais nas Figs. III-3 e III-4. Dessa comparação, observa-se que as bandas de emissão presentes em ambos os espectros estão aproximadamente na mesma posição espectral, mas que a intensidade relativa das bandas variou um pouco, e também que existem bandas adicionais no espectro de emissão fluorescente em relação ao espectro de emissão TL do mesmo cristal.

Gd e Er

As bandas de emissão fluorescente adicionais, observadas nos espectros dos cristais dopados com Gd e Er, devem ser devido a impurezas como íons de Ce^{3+} e Eu^{2+} , contidas no material de partida para o crescimento do cristal. Essa hipótese é viável porque esses elementos apresentam emissões fluorescentes relativamente intensas nas regiões espectrais onde as bandas adicionais foram observadas.

Ce

A banda de emissão fluorescente adicional de $CaF_2:Ce$

com amplitude máxima na posição espectral de 290 nm é atribuída a transições de Ce^{3+} (52,61,77). Uma explicação para a inexistência dessa banda no espectro de emissão TL, é baseada na diferença na eficiência da emissão decorrente dos dois métodos de excitação. Para ocorrer a emissão TL os íons são excitados pela energia cedida pela recombinação elétron-buraco, enquanto que na emissão fluorescente a excitação é feita pela energia absorvida dos fótons incidentes. Isso significa que essa banda pode estar presente no espectro de TL, mas com amplitude desprezível.

Sm

O espectro de emissão fluorescente do cristal de CaF_2 dopado com íons de Sm apresenta bandas nas mesmas posições espectrais das bandas de emissão TL. No entanto, nota-se uma grande diferença nas amplitudes relativas, provavelmente proveniente da diferença na energia de excitação, que conforme o espectro de excitação da Fig. III-5 (curva tracejada), tem uma distribuição muito complexa. Em outras palavras, os fótons responsáveis pela excitação de Sm^{3+} provenientes da recombinação elétron-buraco teriam energia diferente da necessária para a obtenção do espectro de emissão fluorescente (Fig. III-5, curva cheia), resultando numa distribuição diferente de íons Sm^{3+} nos estados fluorescentes dos dois processos, com conseqüente diferença na distribuição das amplitudes das bandas.

Então, como podem ser vistas na Tab. III-3, as posições espectrais dessas bandas correspondem efetivamente a transições de íons de Sm^{3+} .

Eu

A banda de emissão fluorescente presente no espectro de $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ (Fig. III-5), é a banda já conhecida e identificada como sendo proveniente da transição $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ de Eu^{2+} (46,76). Comparando-se essa banda com a obtida pela medida de espectro termoluminescente do mesmo cristal (Fig. III-3), observa-se que são idênticas tanto na posição espectral como na sua estrutura. Isso leva a concluir que a banda de emissão TL apresentada por esse cristal é proveniente da transição de Eu^{2+} . Essa conclusão, por sua vez, indica que no cristal de $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ os íons de Eu são incorporados no estado divalente como sugerido na discussão da seção A, 1 e o mecanismo proposto para a emissão TL no sistema $\text{CaF}_2:\text{TR}$ não é válido para esse cristal em particular. Assim sendo, surge a necessidade de se formular um novo mecanismo para a emissão TL desse cristal, para temperaturas acima do ambiente. No presente trabalho não foi efetuada nenhuma experiência detalhada, mas, pelos resultados apresentados, sugere-se as seguintes hipóteses sobre o mecanismo de emissão TL desse cristal:

a) A pequena concentração de íons de Eu^{3+} presente no material, pela exposição do cristal à radiação, é reduzida a Eu^{2+} . Com o aquecimento do cristal, ocorre a recombinação elétron-buraco, como nos casos de cristais dopados com outros elementos de TR. No entanto, a energia liberada pela recombinação, em vez de excitar o Eu^{3+} , transfere a energia para os íons de Eu^{2+} distribuídos no cristal numa concentração relativamente grande. O Eu^{2+} , excitado para o estado com configuração $4f^{n-1}5d$, se desexcita emitindo fótons com energia característica da transição para o estado fundamental $4f^n$.

b) O íon de Eu^{2+} , apesar de ser eletricamente neutro relativamente à rede matriz, tem raio iônico e número atômico diferentes

dos íons Ca^{2+} , fazendo com que o potencial na vizinhança do íon de impureza seja distorcido possibilitando a captura de elétrons (liberados da banda de valência, mesmo numa quantidade muito pequena), formando assim uma pequena quantidade de pares elétron-buraco aprisionados. Com o fornecimento posterior da energia para o cristal na forma de calor, como em outros cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$, ocorre a recombinação elétron-buraco. Essa reação, sendo exo-energética, cede energia para o íon Eu^{2+} excitar-se para um estado com configuração $4f^{n-1}5d$, da qual se relaxa com a emissão de fótons.

No caso da primeira hipótese estar correta, uma medida de absorção óptica mais precisa, usando por exemplo um cristal referência com mesma espessura e com mesma concentração de Eu^{2+} deverá mostrar um aumento substancial na amplitude das bandas de absorção óptica devidas a transições de Eu^{2+} , com a exposição do cristal à radiação ionizante em relação às das bandas do cristal antes da irradiação, porque na amostra irradiada deverá estar presente uma concentração maior de Eu^{2+} em relação à da amostra de referência (não irradiada). Se, no entanto, a segunda hipótese for a correta, com o mesmo procedimento experimental deverá ser observada uma diminuição relativa na amplitude dessas bandas em função da exposição do cristal à radiação ionizante. Esse estudo não foi efetuado no presente trabalho.

O efeito da radiação ionizante sobre o fenômeno da fluorescência desses cristais foi tentativamente estudado, comparando-se os espectros de emissão e de excitação fluorescentes obtidos dos cristais antes e após a exposição à radiação X (50 KV, 25 mA) durante uma hora. O resultado esperado dessa experiência era o da diminuição da intensidade das bandas correspondentes às transições eletrônicas de TR^{3+} pela redução dos íons TR^{3+} para o estado divalente. No entanto, observou-se

que as intensidades de emissão fluorescente de alguns cristais aumentaram com a exposição à radiação X. A comparação entre os espectros de emissão fluorescente e TL que apresentam as bandas nas mesmas regiões espectrais explica o motivo desse aumento: os espectros de emissão fluorescente obtidos após a exposição à radiação X apresentam a contribuição de fótons com a mesma característica espectral, provenientes de dois processos diferentes: emissão fluorescente e emissão termoluminescente; a soma das duas corresponde às bandas com amplitudes maiores que as observadas no espectro de emissão fluorescente antes da irradiação.

Essa superposição pode ser evitada por meio da realização de seguintes experiências adicionais:

- a) medidas de fluorescência abaixo da temperatura de exposição à radiação ionizante, pois assim não haverá interferência da emissão TL nos espectros obtidos.
- b) medidas dos espectros termoluminescentes dos cristais expostos à radiação ionizante durante um intervalo de tempo desejado, e com o uso do mesmo sistema nas mesmas condições (resolução e sensibilidade do aparelho, tempo de exposição à radiação, mesmo intervalo de tempo entre o término da exposição e o início da medida) efetuar as medidas de emissão fluorescente. A subtração dos espectros obtidos das duas medidas fornecerá a contribuição exata do espectro de emissão fluorescente do cristal irradiado, para o espectro de emissão total.

O estudo de correlação do fenômeno da fluorescência com os de termoluminescência e de absorção óptica é importante para o entendimento

mento do mecanismo da interação da radiação com o cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}$. No entanto, devido a necessidade de experiências adicionais (a) ou (b) , e também devido à não disponibilidade de monocristais de alto grau de pureza e dopados preferencialmente, esse estudo não teve prosseguimento.

Nas seções subsequentes desse capítulo serão mostrados resultados obtidos de experiências detalhadas feitas com intuito de correlacionar absorção óptica e termoluminescência dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$.

B - CORRELAÇÃO ENTRE TERMOLUMINESCÊNCIA E ABSORÇÃO ÓPTICA DE CRISTAIS DE
CaF₂:Tb, CaF₂:Dy e CaF₂:Ho

Para o estudo detalhado da correlação entre emissão termoluminescente e absorção óptica, o número de cristais foi reduzido para três e escolhidos os cristais de CaF₂ dopados individualmente com Tb, Dy e Ho. A escolha desses cristais foi feita levando-se em consideração algumas características importantes:

- a) Amplitudes relativamente altas das bandas de absorção óptica e dos picos de emissão TL, possibilitando compará-las e correlacioná-las com maior facilidade e precisão;
- b) Espectros de emissão TL e de absorção óptica caracterizados, isto é, semelhantes aos já publicados, possibilitando identificação dos centros de captura e luminescentes nesses cristais expostos à radiação;
- c) Comportamento óptico (absorção e emissão) diferente perante o efeito da radiação ionizante e dos tratamentos posteriores, tal que com isso fosse possível usá-los como modelo para maior número de cristais não estudados de CaF₂:TR.

As experiências feitas foram as seguintes:

- 1) Medidas de absorção óptica e de termoluminescência para vários intervalos de tempo de exposição à radiação X.

- 2) Medidas de absorção óptica e de termoluminescência para diferentes temperaturas e intervalos de tempo de tratamento térmico pós-exposição à radiação X.

A seqüência experimental e os resultados dessas experiências serão apresentados a seguir.

B. 1 - Absorção Óptica e Emissão TL de Cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ expostos à radiação X.

A fim de se obter as correlações existentes entre absorção óptica e termoluminescência dos cristais de CaF_2 dopados individualmente com Tb, Dy e Ho, em função do tempo de exposição à radiação X à temperatura ambiente, foram efetuadas medidas espectrofotométricas de absorção óptica na faixa espectral de 4 Km^{-1} a 50 Km^{-1} à temperatura ambiente, e medidas de emissão TL entre temperatura ambiente e 500°C , na seqüência a seguir discriminada:

- a) Tratamento térmico a 600°C durante 1 hora;
- b) Medidas de absorção óptica e de emissão TL;
- c) Exposição à radiação X (50KV, 25 mA) durante Δt_{irr} ;
- d) Medidas de absorção óptica e de emissão TL.

As etapas c) e d) foram repetidas várias vezes para vários valores de Δt_{irr} . O tempo total de duração da exposição foi calculado, somando-se os Δt_{irr} de cada repetição da etapa c).

Obteve-se assim os espectros de absorção e as curvas de emissão TL dos três cristais, com aumento das amplitudes das bandas de absorção óptica e dos picos TL com o aumento do intervalo de tempo total de exposição à radiação X.

Dos espectros de absorção óptica, foram escolhidos alguns para representar o comportamento de cada cristal (Fig. III-6). Na Fig. III-7 representou-se as curvas de emissão TL obtidas para tempos de exposição aproximadamente iguais aos dos espectros da Fig. III-6.

A amplitude relativa das bandas na Fig. III-6 aumenta com o aumento do tempo de irradiação, para todos os cristais. Observa-se também que a estrutura dos espectros de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e de $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ se mantém inalterada, enquanto que a de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ muda gradativamente com o aumento do tempo de irradiação. Um efeito semelhante pode ser observado nas curvas de emissão TL da Fig. III-7: as amplitudes relativas dos picos das curvas de emissão de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e de $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ não variam com o tempo de irradiação, enquanto que as dos picos das curvas de emissão TL de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ variam.

Analisando mais detalhadamente os espectros e as curvas das Figs. III-6 e III-7 para cada cristal, verifica-se que:

(a) $\text{CaF}_2:\text{Tb}$

No espectro de absorção óptica antes da exposição à radiação X (como no espectro obtido na experiência anterior) é detectada uma única banda na região espectral próxima a $46,5 \text{ Kcm}^{-1}$. Essa é a banda devida às transições $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ do Tb^{3+} (V. Cap. III - A, 1). Após a exposição desse cristal à radiação X observa-se a formação de bandas largas superpostas na região espectral do VIS entre 13 Kcm^{-1} e 30 Kcm^{-1} e na região do UV para número de onda maior que 35 Kcm^{-1} , com diminuição na amplitude da banda posicionada em $46,5 \text{ Kcm}^{-1}$. Com o aumento do tempo de irradiação total observa-se um aumento generalizado nas amplitudes das bandas, porém são detectadas novas bandas posicionadas na região espectral entre 23 Kcm^{-1} , as quais apresentam maior variação na amplitude que as

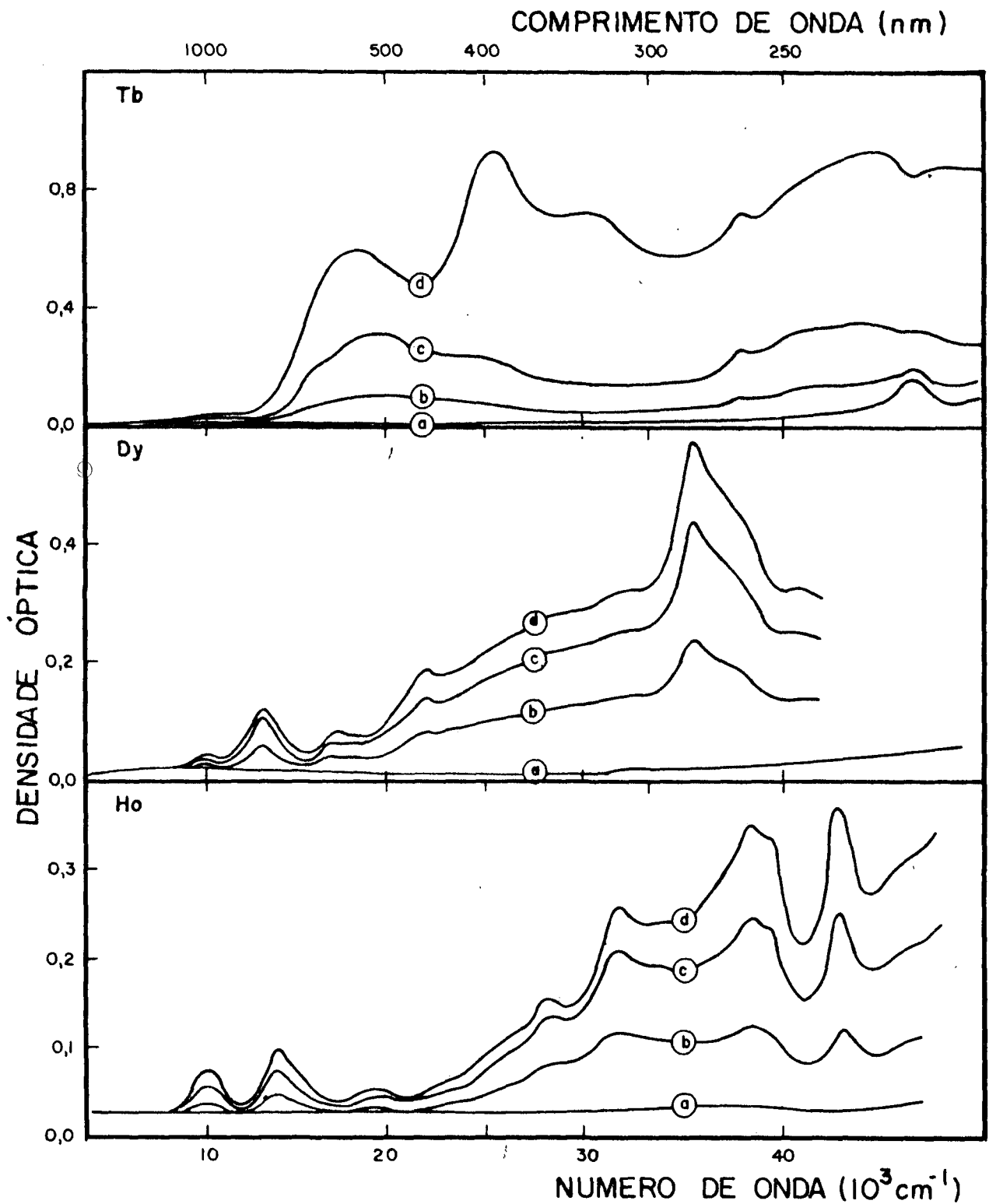


Fig. III-6: Espectros de Absorção Óptica de cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$; tempos de exposição à radiação X (50KV, 25mA):

- $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ - (a) 0s, (b) 96s, (c) 690s e (d) 7400s
- $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ - (a) 0s, (b) 300s, (c) 1200s e (d) 3600s
- $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ - (a) 0s, (b) 300s, (c) 2400s e (d) 12000s

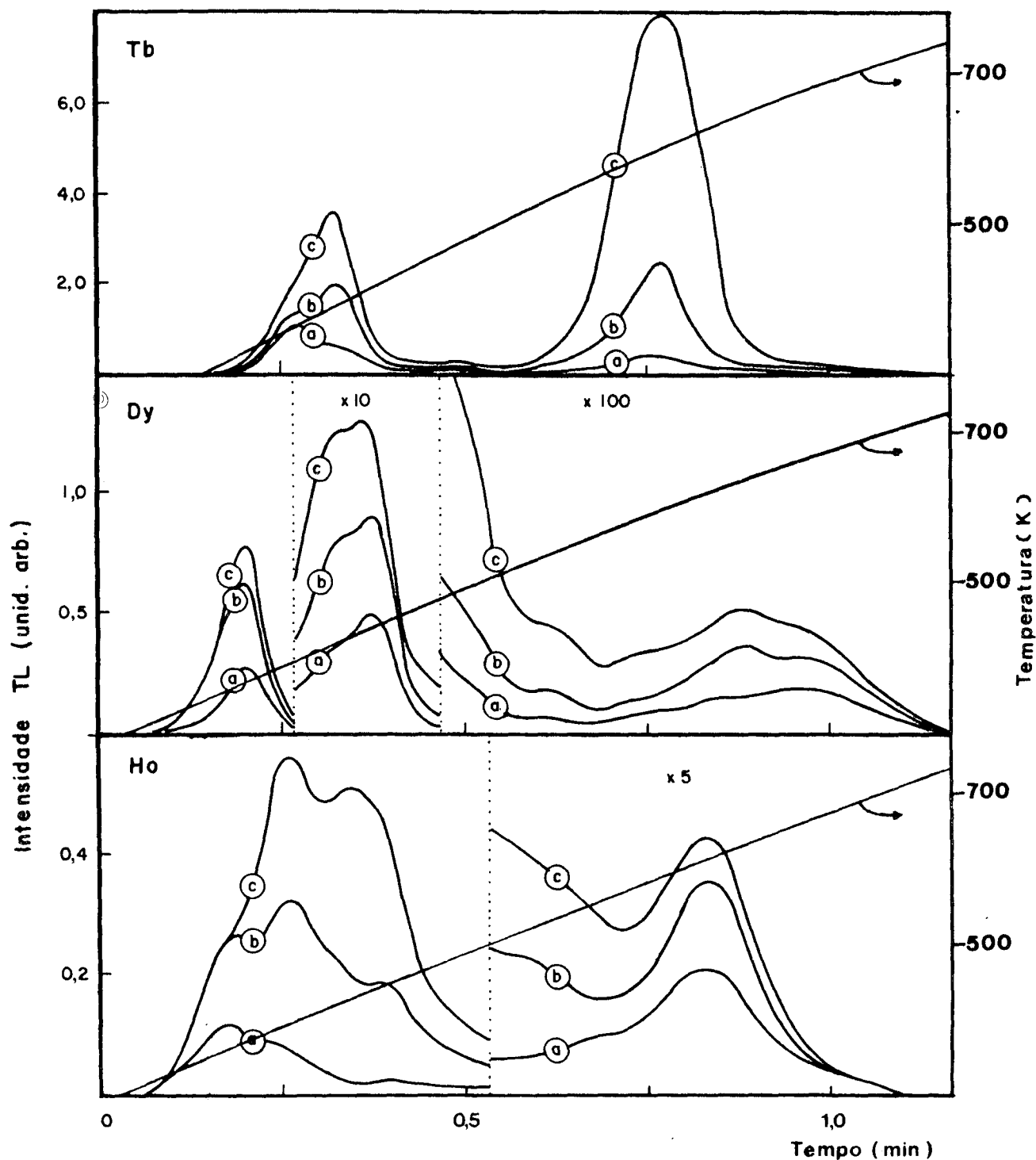


Fig. III-7: Curvas de emissão TL de cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$; tempos de exposição à radiação X (50KV, 25mA):

- $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ - (a) 101s, (b) 621s e (c) 5721s
- $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ - (a) 600s, (b) 2400s e (c) 8460s
- $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ - (a) 300s, (b) 2400s e (c) 12000s

das outras bandas já presentes, ocasionando uma mudança na estrutura espectral inicialmente obtida.

Das curvas de emissão TL, observa-se que para um tempo de irradiação de 2 min o pico de emissão de alta temperatura tem amplitude menor que as dos picos a temperaturas mais baixas. A variação na amplitude desse pico TL para diferentes tempos de irradiação é maior que a variação nos outros, tal que, para tempos de irradiação de ~100 min, a sua amplitude torna-se maior que a dos outros picos. Além disso, observa-se que a estrutura dos picos superpostos de baixa temperatura é modificada com o aumento do tempo de exposição à radiação X. Em princípio, a causa da modificação de amplitudes entre os picos de alta e de baixa temperatura deve ser a diferença na meia-vida à temperatura ambiente dos defeitos responsáveis pelas emissões individuais, isto é, os defeitos responsáveis por picos de emissão TL são termicamente mais estáveis quanto maior a temperatura correspondente à amplitude máxima dos respectivos picos de emissão TL. Então, para uma exposição prolongada à radiação ionizante, surgem dois processos competitivos: formação de defeitos pela interação da radiação com o cristal e destruição desses defeitos pela energia cedida pelo ambiente (agitação térmica).

(b) $\text{CaF}_2:\text{Dy}$

A estrutura do espectro de absorção óptica desse cristal não varia com o tempo de exposição à radiação ionizante. O que se observa é um aumento generalizado na amplitude de todas as bandas de absorção óptica com o aumento do intervalo de tempo total de exposição do cristal à radiação X. O comportamento da curva de emissão TL com o tempo de irradiação é semelhante ao do espectro de absorção óptica. A amplitude do pico a temperaturas baixas (região I: $T < 135^\circ\text{C}$) é 10 vezes maior que as dos picos a temperaturas intermediárias (região II: entre 135°C e

2250C) e 100 vezes maior que as dos picos a altas temperaturas (região III: $T > 2250C$) para qualquer tempo de irradiação (5s - 12,500s).

Sabendo-se que nas curvas de emissão TL da Fig. III-7, correspondentes a esse cristal, as amplitudes estão multiplicadas pelos fatores 1, 10 e 100 nas regiões I, II e III, respectivamente, para uma melhor representação da estrutura das curvas.

Das observações acima sobre o comportamento dos espectros de absorção e das curvas de emissão TL quanto às suas estruturas, pode-se sugerir que tanto os centros absorvedores como os luminescentes formados pela exposição à radiação ionizante são os mesmos para qualquer intervalo de exposição.

(c) $CaF_2:Ho$

O comportamento dos espectros de absorção desse cristal em função do tempo total de irradiação é semelhante ao apresentado pelos espectros de cristais de $CaF_2:Dy$. No entanto, as curvas de emissão TL comportam-se de uma maneira em parte semelhante às curvas de emissão TL de $CaF_2:Tb$ e, em parte, às de $CaF_2:Dy$.

As amplitudes dos picos que compõem a estrutura da região de temperatura baixa (região I: $T < 2150C$) variam de uma maneira semelhante à variação das amplitudes dos picos da mesma faixa apresentados pelo $CaF_2:Tb$; o quociente entre as amplitudes dos picos da região I e II ($T > 2150C$) se comporta de maneira semelhante ao determinado para $CaF_2:Dy$, isto é, é mantida a ordem de grandeza do quociente para qualquer tempo de irradiação (picos da região I são 5 vezes mais intensos que os da região II).

Esse resultado pode ser explicado como no caso de $CaF_2:Tb$, lembrando-se que é diferente a meia-vida dos defeitos responsáveis por cada pico de emissão TL à temperatura ambiente.

Tendo sido analisados os espectros de absorção óptica e as curvas de emissão TL de cada cristal individualmente, falta ainda a análise comparativa dos resultados desses três cristais. Para esse propósito, foram construídas as tabelas III-4 e III-5, onde foram colocadas as posições espectrais aparentes da amplitude máxima das bandas de absorção óptica superpostas e as posições aparentes dos picos de emissão termoluminescente superpostos, para velocidade de aquecimento usada (V. Fig. III-7), dos três cristais:

TABELA III-4: Posição espectral (ν_{ap}) das bandas de absorção óptica observadas nos espectros de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, após exposição à radiação X.

DOPANTE	ν_{ap} (Kcm^{-1})										
Tb	11,0	17,5	20,0	25,5*	29,8*	37,8	46,5				
Dy	11,2	14,0	17,3	22,1	29,0	31,9	35,7	36,9	38,1	41,0	
Ho	11,2	14,6	19,4	31,7	38,5	43,0					

*Essas bandas só foram observadas nos espectros obtidos após 30 min de exposição do cristal à radiação X.

TABELA III-5: Posição dos picos de emissão termoluminescente* (T) dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$.

DOPANTE	POSIÇÃO DOS PICOS (°C)						
	1	2	3	4	5	6	7
Tb	80	120	210	330			
Dy	100	150	172	280	320	372	413
Ho	93	126	156	187	266	357	

*Os valores dessa tabela foram obtidos para o tipo de aquecimento representado pela curva da Fig. III-7.

Os valores de ν_{ap} da Tab. III-4 são os mesmos valores da Tab. III-2 para o cristal correspondente. Comparando-se os valores de ν_{ap} de cada cristal com os de outros, verifica-se que não são coincidentes. Isso é um resultado esperado, pois as bandas de absorção óptica desses cristais após a exposição à radiação X são provenientes das transições eletrônicas características do íon TR^{2+} dopante (V. Cap. III-A.1).

Por outro lado, apesar das intensidades relativas de cada pico de emissão diferirem de um cristal para outro, verifica-se que a maioria dos picos tem os seus correspondentes na mesma região de temperaturas em todos os cristais. Esse é um resultado muito importante, pois

indica que as posições dos picos de emissão TL dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ são independentes dos elementos de TR dopante, e isso leva a concluir que os portadores de carga termicamente liberados são os aprisionados em níveis da banda proibida (V. Fig. I-3) criados por defeitos presentes no cristal de CaF_2 dopados com qualquer íon de TR^{3+} . Os defeitos comuns em todos os cristais de CaF_2 contendo íons de TR^{3+} são os íons de fluor intersticial. É sabido, por outro lado, que os íons de TR^{3+} são capazes de aprisionar elétrons, e que os íons de fluor intersticial são capazes de aprisionar buracos (formando centros complexos) liberados pela radiação ionizante (V. Cap. I). Assim sendo, nesse cristal as entidades que são liberadas por estímulo térmico após a exposição à radiação ionizante devem ser buracos. Lembrando que a emissão termoluminescente apresenta um espectro característico das transições eletrônicas do particular íon de TR^{3+} dopante (V. Cap. III-A.2), conclui-se que o mecanismo de emissão TL desses cristais, a temperaturas maiores que a ambiente, é o mesmo da emissão a temperaturas relativamente baixas (menores que ambiente) proposto por vários pesquisadores (5, 60) .

Conseqüentemente, a intensidade de emissão TL deve ser proporcional ao número de íons de TR^{3+} formados a partir de TR^{2+} pelo estímulo térmico. Por outro lado, a amplitude de absorção óptica na faixa espectral medida deve ser proporcional ao número de íon de TR^{2+} criados pela exposição à radiação ionizante. Portanto, os dois fenômenos apresentados pelo mesmo cristal devem ter alguma correlação entre si . Para determiná-la, calculou-se a área sob os espectros de absorção dos três cristais para vários tempos de exposição à radiação X. Os valores obtidos de densidade óptica integrada são mostrados na Tab. III-7. Esse cálculo é importante, uma vez que na maior parte da região espectral medida estão presentes muitas bandas de absorção com amplitudes e larguras diferentes, que se superpõe de uma maneira a dar uma absorção quase contínua, sem possibilidade de separá-las .

Sendo todas essas bandas provenientes da absorção de defeitos causados pela radiação, a contribuição delas para a absorção total do cristal após exposição à radiação não pode ser desprezada.

TABELA III-7: Densidade óptica integrada obtida dos espectros de absorção óptica dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ expostos à radiação X durante Δt_{tot} ; $\int(DO)_0$ é a densidade óptica integrada do espectro do cristal tratado termicamente a $600^\circ\text{C}/1\text{h}$.

$\text{CaF}_2:\text{Tb}$		$\text{CaF}_2:\text{Dy}$		$\text{CaF}_2:\text{Ho}$	
Δt_{tot} (s)	$\int(DO) - \int(DO)_0$	Δt_{tot} (s)	$\int(DO) - \int(DO)_0$	Δt_{tot} (s)	$\int(DO) - \int(DO)_0$
4	0,093	5	0,075	5	0,237
16	0,124	15	0,107	20	0,287
36	0,403	30	0,151	60	0,358
156	0,551	60	0,183	120	0,429
336	0,913	180	0,251	300	0,524
696	1,380	300	0,397	600	0,655
1.416	1,985	600	0,569	1.200	0,785
2.916	2,812	1.200	0,712	2.400	0,914
7.416	4,355	2.400	1,041	4.800	1,070
		4.800	1,235	8.400	1,169
		8.400	1,331	12.000	1,236
		12.000	1,352		

Para uma melhor visualização da variação da densidade óptica integrada com o tempo total de exposição à radiação ionizante, construiu-se os gráficos da Fig. III-8, onde tem-se na ordenada $\int D.O.$ e na abscissa Δt_{tot} . Dessa figura observa-se que cada cristal tem um comportamento diferente na formação de defeitos em função do tempo total de exposição à radiação, apresentando em comum somente um estágio inicial em que a variação na absorção integrada é grande e quase linear e um segundo estágio com tendência à saturação. A explicação da existência de dois estágios nessas curvas deve provir da lei termodinâmica do equilíbrio entre concentração de níveis com e sem portadores de carga aprisionados. Em outras palavras, devido ao aumento cada vez maior do número de defeitos formados, a probabilidade de formação de novos defeitos diminui até chegar a um estado tal que não se formam novos defeitos (a uma determinada temperatura).

Comparando-se as curvas dos três cristais com dopantes diferentes, nota-se que nos cristais de $CaF_2:Ho$ ($CaF_2:Dy$) a tendência à saturação inicia-se após aproximadamente 10^3s (2×10^3s) de tempo de irradiação, enquanto que a curva de $CaF_2:Tb$, apesar de possuir uma deflexão na região próxima a 10^3s , não mostra uma tendência à saturação como a mostrada por outros cristais. Isso pode ser devido à existência de um tipo de defeito que é predominantemente formado até 10^3s em que inicia-se então a sua saturação; aí, a formação de um outro tipo de defeito passa a ser predominante. Sendo esse um tipo de defeito que pode ser formado em concentrações relativamente elevadas, não é possível notar uma saturação propriamente dita para os tempos de exposição à radiação X a que o cristal de $CaF_2:Tb$ foi submetido.

Por outros motivos semelhantes ao da densidade óptica integrada, as áreas sob as curvas de emissão TL (intensidade de emissão

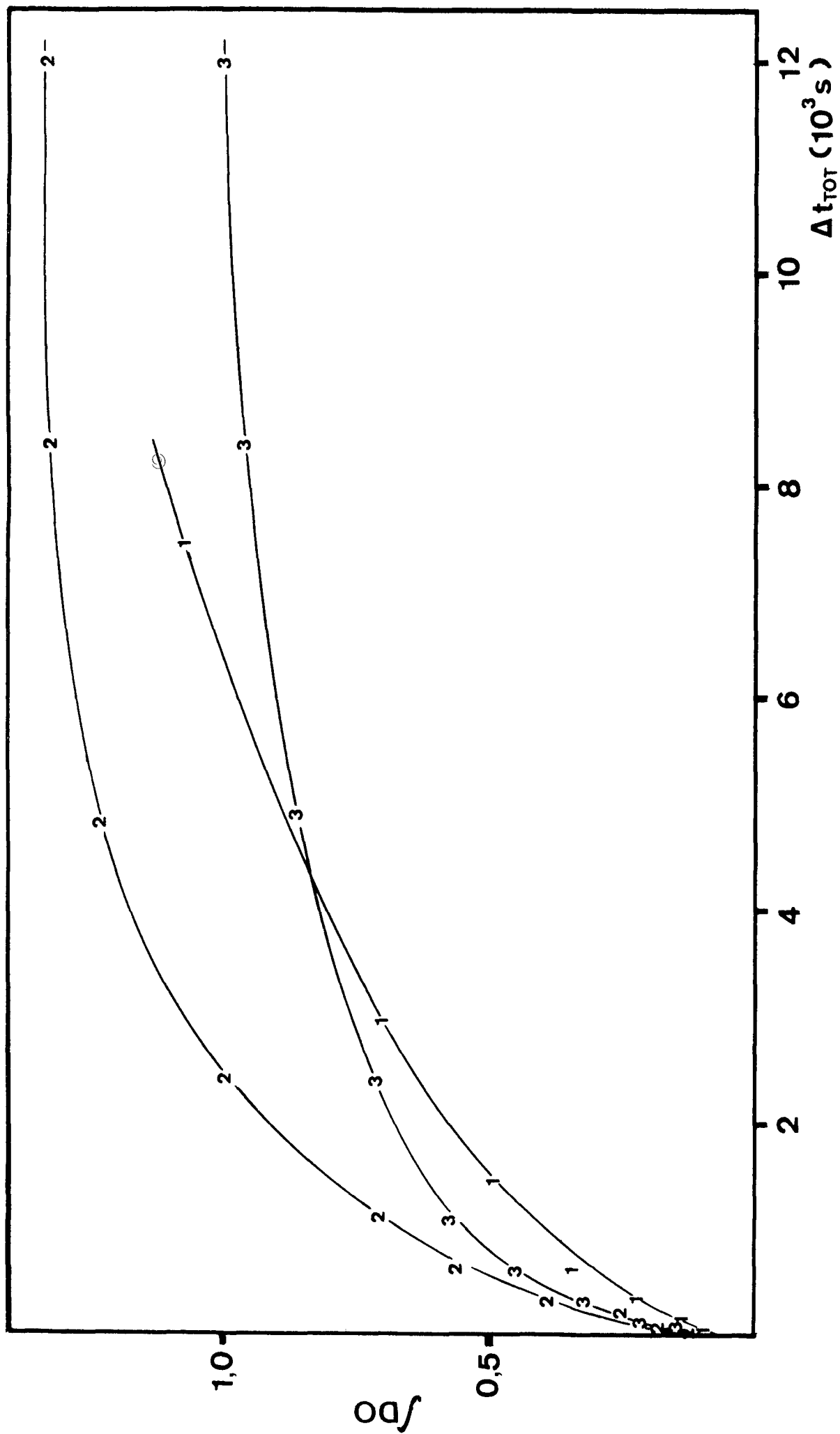


Fig. III-8: Valores de Densidade Óptica integrada em função do intervalo de tempo total de exposição dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Th}$ (1), $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (2) e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (3) à radiação X (50KV ; 25mA); os valores de $\int OD$ do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Th}$ estão divididos por 4 .

TL integrada, $\int ITL$) foram obtidas de uma maneira análoga a $\int D.O.$ e colocadas na Tab. III-8.

TABELA III-8 : Intensidade TL integrada ($\int ITL$) de cristais de $CaF_2:Tb$, $CaF_2:Dy$ e $CaF_2:Ho$ em função de tempo de exposição à radiação X.

$CaF_2:Tb$		$CaF_2:Dy$		$CaF_2:Ho$	
Δt_{tot} (s)	$\int ITL$	Δt_{tot} (s)	$\int ITL$	Δt_{tot} (s)	$\int ITL$
4	1,1	5	0,4	5	0,7
16	10,5	15	2,8	15	2,4
41	21,5	30	2,5	30	8,1
101	26,5	60	7,4	60	12,1
281	73,9	120	20,2	120	22,1
621	114,2	300	62,4	300	39,9
2.121	226,6	600	108,7	600	59,6
5.721	295,3	1.200	179,6	1.200	96,8
		2.400	221,8	2.400	140,6
		4.860	238,7	4.860	151,5
		8.460	250,8	8.460	225,1
		12.060	267,7	12.060	246,0

Dessa tabela foi construída a Fig. III-9. Observando-se como na Fig. III-8, um aumento inicial acentuado de $\int ITL$ com dependência aproximadamente linear com o tempo de exposição; numa fase posterior, há uma tendência à

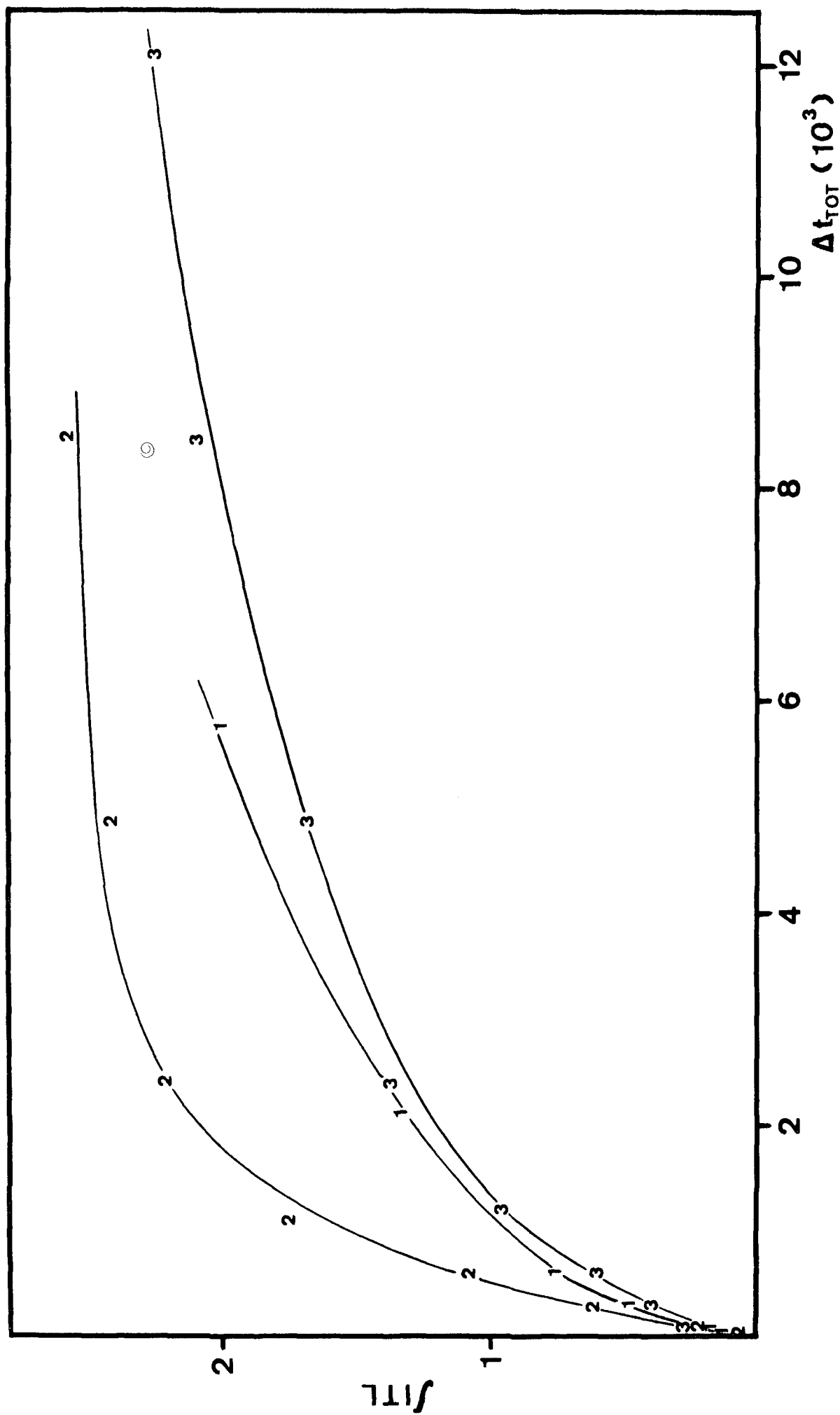


Fig. III-9: Valores de Intensidade TL integrada em função do intervalo de tempo total de exposição dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ (1), $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (2) e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (3) à radiação X (50KV, 25mA); os valores de $\int\text{ITL}$ do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ estão divididos por 1,5.

saturação. Observa-se também que dos três cristais, o de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ é o que mais se distancia da saturação para exposição prolongada à radiação X. A termoluminescência do cristal dopado com Dy apresenta um comportamento semelhante ao da densidade óptica, e o dopado com Ho uma curva com menor tendência à saturação em relação à curva da Fig. III-8.

De uma maneira geral, comparando-se as curvas das Figs. III-8 e III-9, verifica-se que tanto a densidade óptica integrada quanto a intensidade TL integrada tem comportamento análogo. Construiu-se então a Fig. III-10, intensidade termoluminescente integrada em função da densidade óptica integrada, verificando-se assim que, para todos os cristais estudados, existe um intervalo de tempo de exposição em que a variação TL integrada depende linearmente da densidade óptica integrada, o que prova a proporcionalidade entre número de fótons emitidos e número de defeitos formados.

Analisando-se individualmente o resultado para cada cristal tem-se que:

(a) $\text{CaF}_2:\text{Tb}$

A dependência entre emissão TL e absorção óptica se dá por meio de 2 estágios distintos evidenciando, em princípio, a existência de pelo menos dois tipos de defeitos, com diferentes eficiências de emissão luminescente: um deles é formado predominantemente, numa etapa inicial de exposição à radiação X, com maior eficiência de emissão que a do formado numa etapa posterior.

Entretanto, é necessária uma análise mais detalhada dos espectros de absorção óptica e das curvas de emissão TL para a identificação das bandas e dos picos correspondentes a esses diferentes tipos de defeito. Isso será efetuado adiante.

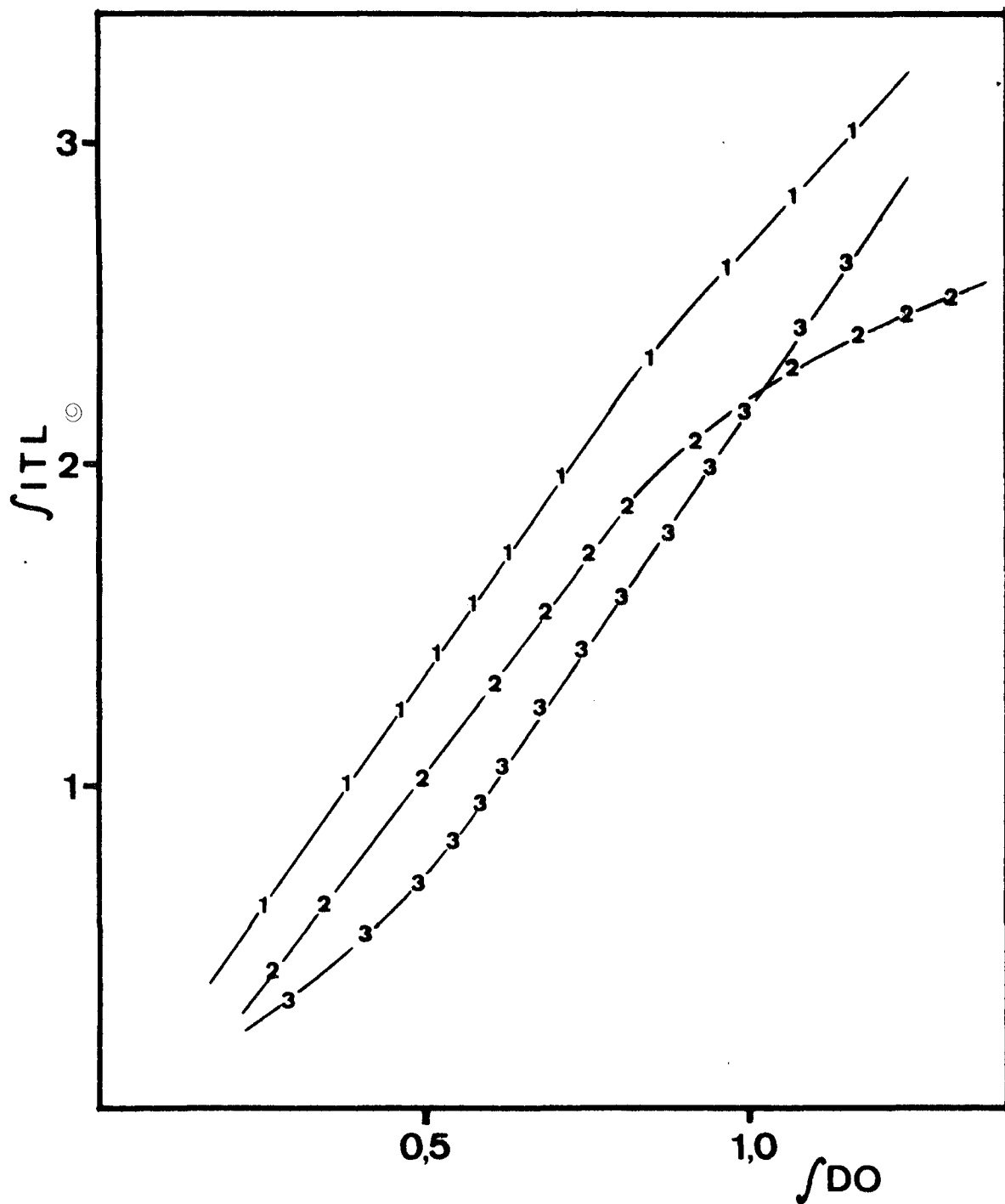


Fig. III-10: Variação da intensidade TL integrada com a densidade óptica integrada dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ (1), $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (2) e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (3) expostos à radiação X; os valores de $\int\text{ITL}$ e de $\int\text{DO}$ para o cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ estão divididos por 1,5 e 4, respectivamente.

(b) CaF₂:Dy

A Fig. III-10 mostra uma fase inicial em que a intensidade TL integrada depende linearmente da densidade óptica integrada. Mas, para uma fase posterior, onde o tempo de exposição à radiação ionizante é maior, nota-se uma tendência à saturação. Conforme os resultados apresentados até o momento, os defeitos formados nesse cristal devem ser de um único tipo para dar a mesma estrutura espectral de absorção óptica para qualquer Δt_{tot} . Portanto, o que se sugere nesse caso é a existência da proporcionalidade entre fótons emitidos pela destruição térmica de defeitos criados pela radiação, até uma certa concentração desses defeitos. O aumento adicional na concentração desses defeitos não gera proporcionalmente emissão de fótons. Uma outra hipótese para a explicação desse comportamento pode ser dada, supondo-se que a eficiência de luminescência na destruição dos defeitos responsáveis pelos picos de emissão TL à temperatura relativamente elevada (correspondente aos picos de emissão 5, 6 e 7) é menor que a eficiência na destruição dos defeitos responsáveis pelos picos TL a temperaturas baixas (correspondente ao pico 1). Sendo os defeitos responsáveis pelo pico 1 instáveis à temperatura ambiente, durante a exposição prolongada do cristal à radiação X, esses defeitos são parcialmente destruídos, de modo que no cômputo geral dos defeitos formados pela exposição, a contribuição dos defeitos responsáveis pelos picos de emissão a temperaturas altas torna-se suficientemente grande. Sendo os defeitos correspondentes a qualquer pico de emissão os que dão origem às mesmas bandas de absorção óptica, resulta num aumento relativamente menor da intensidade de emissão termoluminescente integrada em relação a aumento da densidade óptica integrada. Na secção subsequente serão apresentados resultados confirmando essas hipóteses.

(c) CaF₂:Ho

O comportamento da TL integrada em relação à D.O. integrada em CaF₂:Ho difere do apresentado para cristais dopados com Tb e Dy. Na Fig. III-10 verifica-se a existência também de 2 estágios mas, nesse caso, o primeiro estágio é menos eficiente que o segundo. Isso indica que a eficiência de emissão TL é maior quanto maior a concentração de defeitos nessas amostras. Esse é um resultado discordante do observado em CaF₂:Dy, podendo ser assim explicado: para a etapa inicial da exposição do cristal à radiação X (Fig. III-7), ocorre uma formação em concentração maior do defeito responsável pelo pico de emissão 1; para exposições mais longas, observa-se um gradativo aumento maior no pico 2 e depois nos picos de temperaturas cada vez mais altas, em relação ao aumento na amplitude do pico 1. Isso deve ser proveniente da estabilidade de cada um dos defeitos responsáveis a cada pico de emissão TL à temperatura ambiente. Conforme os espectros de absorção óptica da Fig. III-6, a estrutura das bandas não varia com o tempo de exposição do cristal à radiação X, o que indica que para o aumento nos picos de temperaturas mais altas que a do pico 1 na fase posterior, o espectro de absorção óptica não tem sua estrutura alterada. Disso pode-se concluir que qualquer um dos defeitos responsáveis pelos picos de emissão da faixa medida nesse cristal possui uma idêntica distribuição espectral das bandas de absorção óptica. Se se supor que o defeito responsável pelo pico de emissão 1 tem a eficiência de luminescência menor que os dos outros picos, pode-se prever o aumento no quociente entre produção TL e amplitude de absorção óptica resultantes da exposição à radiação ionizante para tempos longos, pois a contribuição da concentração do defeito responsável pelo pico 1 para a concentração total de defeitos torna-se gradativamente menor com o aumento no tempo de exposição à radiação.

Essa hipótese também será tentativamente esclarecida na

secção subsequente, onde será estudada a correlação existente entre cada pico de emissão TL e o espectro de absorção óptica.

B. 2 - Espectros de Absorção Óptica e Curvas de Emissão TL de Cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ Tratados Termicamente após a Exposição à Radiação X.

A fim de se verificar a correlação existente entre os resultados de emissão TL e de absorção óptica de cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, foi elaborada uma experiência na seguinte sequência :

- a) Tratamento térmico a 600°C durante 1 hora;
- b) Medidas de absorção óptica (AO) e de emissão termoluminescente (TL);
- c) Exposição à radiação X (50 KV, 25 mA) durante 1 hora;
- d) Medidas de AO e de emissão TL;
- e) Tratamento térmico à temperatura T_n durante um intervalo de tempo t;
- f) Medidas de AO e de emissão TL

As medidas de absorção óptica foram feitas entre 4Kcm^{-1} e 50Kcm^{-1} e as de TL entre a temperatura ambiente e 500°C . As etapas e) e f) foram repetidas para diferentes valores de T_n e t.

Nas Figs. III-11, III-12, III-13, III-14 e III-15 são apresentados os principais resultados.

(a) $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ (Fig. III-11)

Os espectros de absorção óptica foram obtidos sem cristal referência. Por isso tem-se a detecção da banda em $46,5\text{Kcm}^{-1}$ com

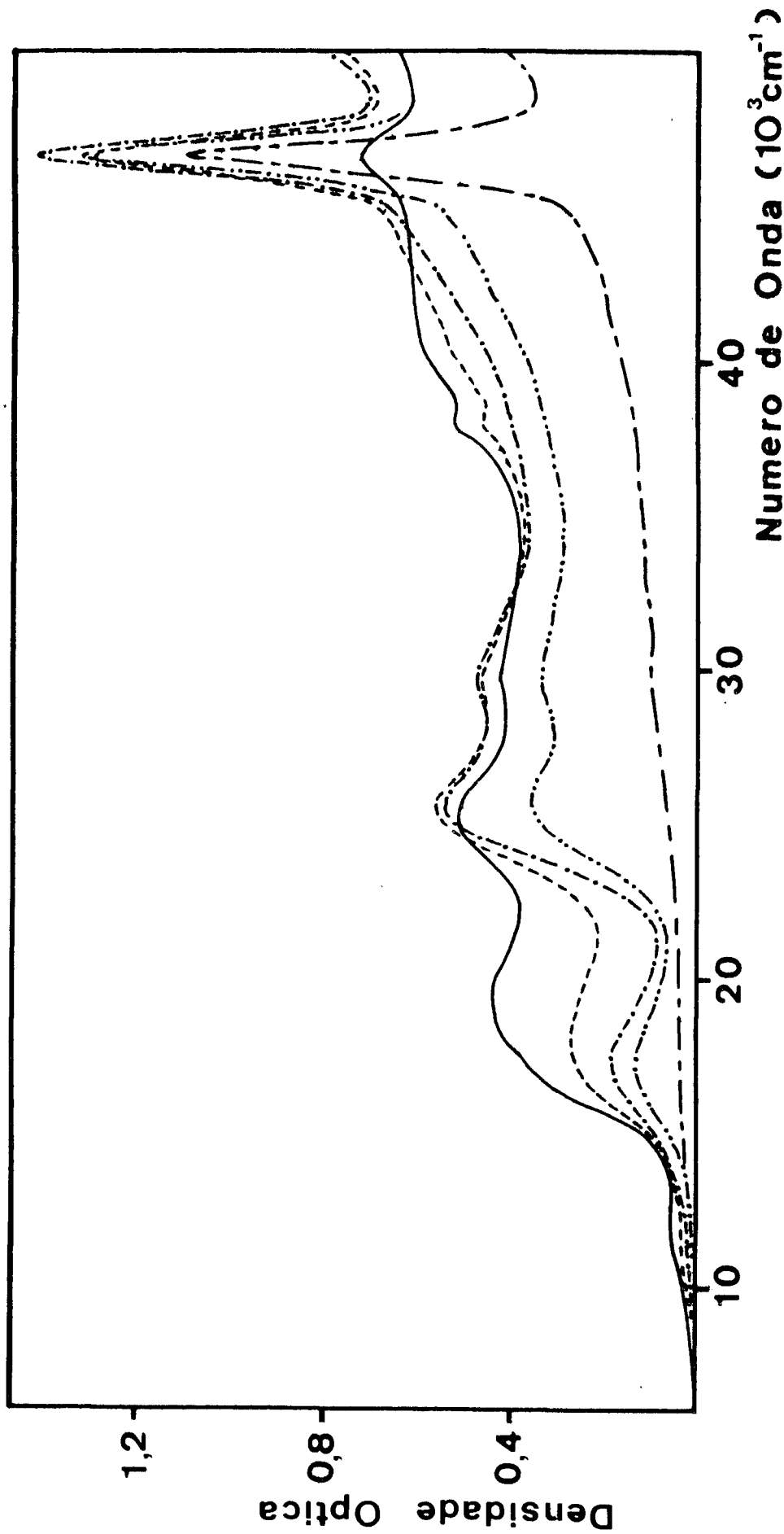


Fig. III-11: Espectros de Absorção Óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Th}$: (a) exposto à radiação X (50KV, 25mA, 1h) ———; (b) tratado termicamente (não-irradiação) a 750°C/6min-----; (c) como em (b) + 1250°C/20min + 1500°C/20min -----; (d) como em (c) + 2000°C/20min-----; (e) como em (d) + 6000°C/1h-----.

amplitude bem maior que a dos espectros anteriores (Cf. Fig. III-6). A não utilização de cristal referência foi seguida para melhor se detectar a variação na amplitude dessa banda, que deve ser proporcional ao número de íons de Tb^{3+} presentes no cristal matriz. O espectro obtido da etapa b) não apresenta bandas de absorção óptica devidas a defeitos criados pela exposição prévia à radiação ionizante (.....). Após exposição do cristal à radiação X durante 1 hora observou-se a formação de todas as bandas já anteriormente verificadas e identificadas como sendo (a maioria delas) provenientes das transições de TR^{2+} acompanhada da destruição parcial da banda devida às transições de TR^{3+} (V. Cap. III - A. 1). O cristal nesse estado foi submetido a vários tratamentos térmicos subsequentes nas condições (T_n, t) abaixo relacionadas, intercalando-se as medidas de absorção óptica.

Condições de tratamentos térmicos T_n (°C)/t (min) :

(75/6), (75/10), (75/10), (125/20), (150/20) (150/20), (200/20), (225/20) (350/20) e (500/10).

Os resultados são mostrados na Fig. III-11. Desses espectros observa-se que, para tratamentos térmicos iniciais a temperaturas próximas de 100°C, existe um aumento substancial na amplitude das bandas posicionadas na região espectral de 25 Kcm^{-1} a 32 Kcm^{-1} , com a concomitante destruição parcial das outras bandas e a formação da banda devida a Tb^{3+} . Com o aumento gradativo da temperatura, inicia-se a destruição generalizada de todas as bandas com a regeneração da banda a $46,5 \text{ Kcm}^{-1}$, mas mantendo-se a estrutura do espectro obtido após os primeiros tratamentos, isto é, com bandas mais proeminentes da região espectral de 25 Kcm^{-1} a 32 Kcm^{-1} .

Esse é um resultado não previsto, pois se esperava uma gradual destruição de todas as bandas de absorção óptica, mantendo a estrutura espectral obtida logo após o término da exposição à radiação. Por outro lado, isso vem confirmar a existência de pelo menos dois tipos de defei-

tos absorvedores sugeridos na secção B. 1, e também que eles se comportam de uma maneira diferente sob efeito do tratamento térmico a temperaturas próximas a 100°C. Mas somente da hipótese da existência de dois tipos diferentes de defeitos absorvedores não é possível prever o aumento na concentração de um deles. A explicação desse resultado só pode provir de um mecanismo diferente do de destruição térmica dos defeitos normalmente aceito para o cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}$. Esse mecanismo deve prever a formação de certos defeitos com a destruição térmica de outros.

Fazendo uma breve revisão dos resultados publicados sobre o cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}$, comentados no capítulo I, verifica-se que muitos pesquisadores observaram fenômenos de absorção óptica anormal em cristais dopados com certos elementos de TR (La, Ce, Gd, Tb e Lu). Esse fenômeno consiste exatamente nos resultados acima mencionados, observados no presente trabalho, em cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$. Já existem, inclusive, mecanismos propostos para a ocorrência desse fenômeno (V. Cap. I), que consistem na transferência de um elétron de um certo tipo de defeito para outro: é o conhecido efeito fotocromico.

Os defeitos responsáveis por esse efeito são de dois tipos: os oriundos de dupla dopagem do cristal de CaF_2 com elementos de TR diferentes (71) e os resultantes da formação do centro complexo denominado centro PC (67).

No caso do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ em estudo, nos espectros de emissão fluorescente foram detectadas bandas de emissão devidas a outro íon de TR (Eu^{2+}). Para confirmar se esse é o motivo da ocorrência desse efeito, foram efetuadas experiências semelhantes à acima descrita, em cristais de CaF_2 duplamente dopados com Tb^{3+} e Dy^{3+} em proporções variadas. Dessas experiências, foram obtidos resultados que mostraram ser o fenômeno dependente somente da concentração do Tb^{3+} no cristal. Sabendo -

se ainda que o efeito fotocromico devido a dupla dopagem s̄o ̄e perceptivel a temperaturas relativamente baixas (71), concluiu-se que o resultado anormal de absorç̄ao ̄optica observado nesse cristal ̄e proveniente da formaç̄ao de centros complexos.

Sendo assim, a correlaç̄ao entre a absorç̄ao ̄optica e ter-
moluminesc̄encia n̄ao pode ser feita de uma maneira simples como feita para outros cristais. N̄ao ser̄ao portanto apresentadas as curvas de emiss̄ao TL obtidas dessa experīencia nem uma an̄alise mais detalhada.

Mas, dos espectros da Fig. III-11 algumas conclus̄oes preliminares podem ser feitas, como a da maior estabilidade t̄ermica dos defeitos respons̄aveis pelas bandas que tem suas amplitudes aumentadas pelos tratamentos t̄ermicos iniciais, e tamb̄em que de alguma forma os ̄ions de Tb^{3+} e o seu compensador tomam partes em todos os tipos de defeitos criados pela radiaç̄ao ou pelo tratamento posterior, pois verifica-se que, com a destruiç̄ao de qualquer banda de absorç̄ao ̄optica presente no espec- tro de absorç̄ao ap̄os a exposiç̄ao ̄a radiaç̄ao ionizante, h̄a uma regeneraç̄ao dos ̄ions de Tb^{3+} . Esse resultado ̄e inclusive verificado nos espec- tros da Fig. III-6 onde, com o aumento na amplitude relativa das bandas formadas pela radiaç̄ao, ocorre uma diminuic̄ao na concentraç̄ao de Tb^{3+} , representada pela banda posicionada em $46,5 \text{ Kcm}^{-1}$, para qualquer intervalo de tempo de exposiç̄ao do cristal ̄a radiaç̄ao ionizante.

Para uma melhor compreens̄ao desse efeito, foram feitas v̄arias experīencias adicionais e os resultados obtidos ser̄ao apresentados no pr̄oximo capitulo.

(b) $CaF_2:Dy$

Como na experīencia feita com os cristais de $CaF_2:Tb$,

as etapas experimentais e) e f) foram sucessivamente repetidas para várias condições (T_n , t) de tratamentos térmicos. A sequência das condições (T_n (°C)/t(min)) foi: (i) 75/20; (ii) 125/20; (iii) 150/15; (iv) 200/20; (v) 225/20; (vi) 350/20; (vii) 600/60.

(b.1) Espectros de Absorção Óptica

Os principais resultados de medidas de Absorção Óptica são mostrados na Fig. III-12. A curva a corresponde ao espectro obtido logo após o término da exposição à radiação X e as curvas b, c, d e e correspondem a espectros obtidos após tratamentos nas condições (i), (iii), (v) e (vii), respectivamente.

Esse conjunto de curvas mostra que a posição espectral, assim como a amplitude relativa das bandas do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$, não varia com o tratamento térmico. Verifica-se simplesmente, que todas as bandas presentes, superpostas ou não, são gradativamente destruídas com sucessivos tratamentos térmicos. Isso mostra que os defeitos responsáveis por qualquer pico de emissão TL desse cristal nas condições da realização dessa experiência, possuem semelhante distribuição espectral das bandas de absorção óptica, isto é, está de acordo com o observado na experiência anterior da seção 8.1. Então, para correlacionar a variação na absorção óptica com a na emissão TL, deve-se calcular, por motivos análogos aos apresentados na seção 8.1, a densidade óptica integrada.

Os valores de densidade óptica integrada, para cada espectro da Fig. III-12, foram calculados e colocados na tabela III-9. Nessa tabela foram colocados também os valores da diferença na densidade óptica integrada geradas pelos tratamentos térmicos efetuados entre as medidas consecutivas da Fig. III-12.

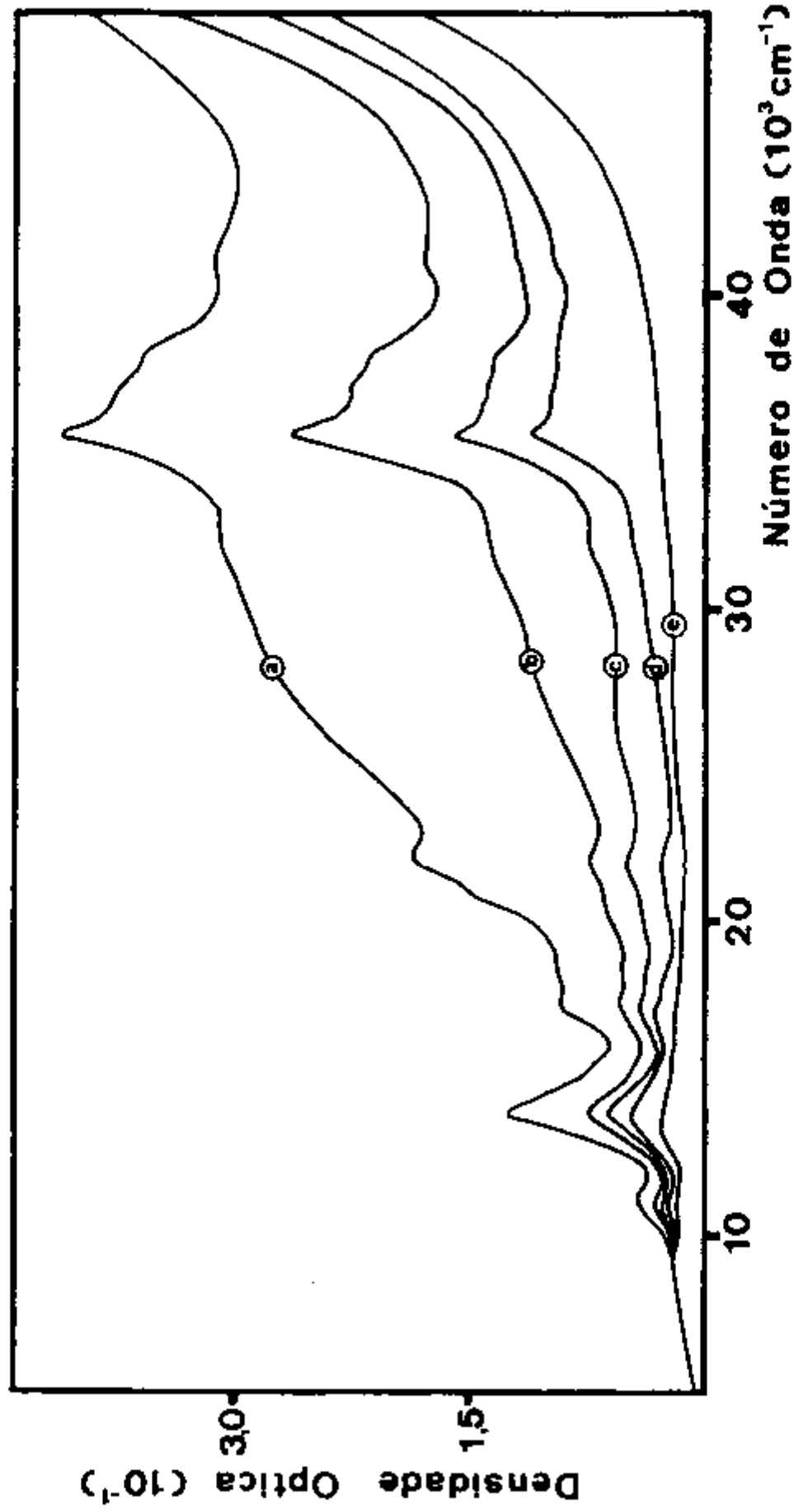


Fig. III-12: Espectros de Absorção Óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$: (a) exposto à radiação γ (50KV, 25mA, 1h) ; (b) tratado termicamente (pós-irradiação) a 75°C/20min ; (c) como em (b) + tratamento térmico a 150°C/20min; (d) como em (c) + tratamento térmico a 225°C/20min; (e) como em (d) + tratamento térmico a 600°C/1h .

TABELA III-9 : Valores da densidade óptica integrada ($\int(DO)$) e diferença nas densidades ópticas integradas ($\Delta\int(DO)$)* dos espectros de absorção óptica de cristais de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ expostos à radiação X e tratados termicamente.

TRATAMENTO	$\int(DO)$	$\Delta\int(DO)$
R - X	1,070	
750C	0,571	0,499
1500C	0,372	0,199
2250C	0,275	0,097
6000C	0,145	0,130

*Esses valores foram obtidos subtraindo-se os valores de $\int(DO)$ consecutivos da 2ª coluna dessa tabela.

Observa-se que os valores de DO integrada diminuem com o aumento na temperatura do tratamento térmico. Esse é um resultado previsto, uma vez que já se sabe que os defeitos criados pela radiação ionizante nesse cristal são termicamente instáveis nessa faixa de temperaturas. Mas, além disso, observa-se que os valores da densidade óptica integrada diminuem com o aumento na temperatura dos tratamentos térmicos, o que indica que o número de defeitos destruídos torna-se menor para temperaturas maiores.

(b. 2) Curvas de Emissão TL

As curvas de emissão TL mostradas na Fig. III-13 correspondem às obtidas após os mesmos tratamentos efetuados para medidas de absorção óptica (Fig. III-12), exceto a curva correspondente ao espectro (e), que coincide com o eixo das abscissas.

Pode-se observar que, com o aumento na temperatura de tratamento térmico, ocorre destruição dos defeitos responsáveis pelos picos de emissão a temperaturas cada vez maiores, comprovando-se que as emissões termoluminescentes são provenientes das destruições térmicas dos defeitos produzidos pela radiação.

TABELA III-10 : Valores da intensidade de emissão TL integrada ($\int ITL$) e diferença nos valores de intensidade de emissão TL, integrada das duas medidas consecutivas (Cf. Fig. III-13) em cristais de $CaF_2:Dy$ expostos à radiação X e tratados termicamente a várias temperaturas.

TRATAMENTOS	$\int ITL$	$\Delta \int ITL$
R - X	1,147	
75°C	0,299	0,848
150°C	0,050	0,249
225°C	0,025	0,025
600°C	0,000	0,025

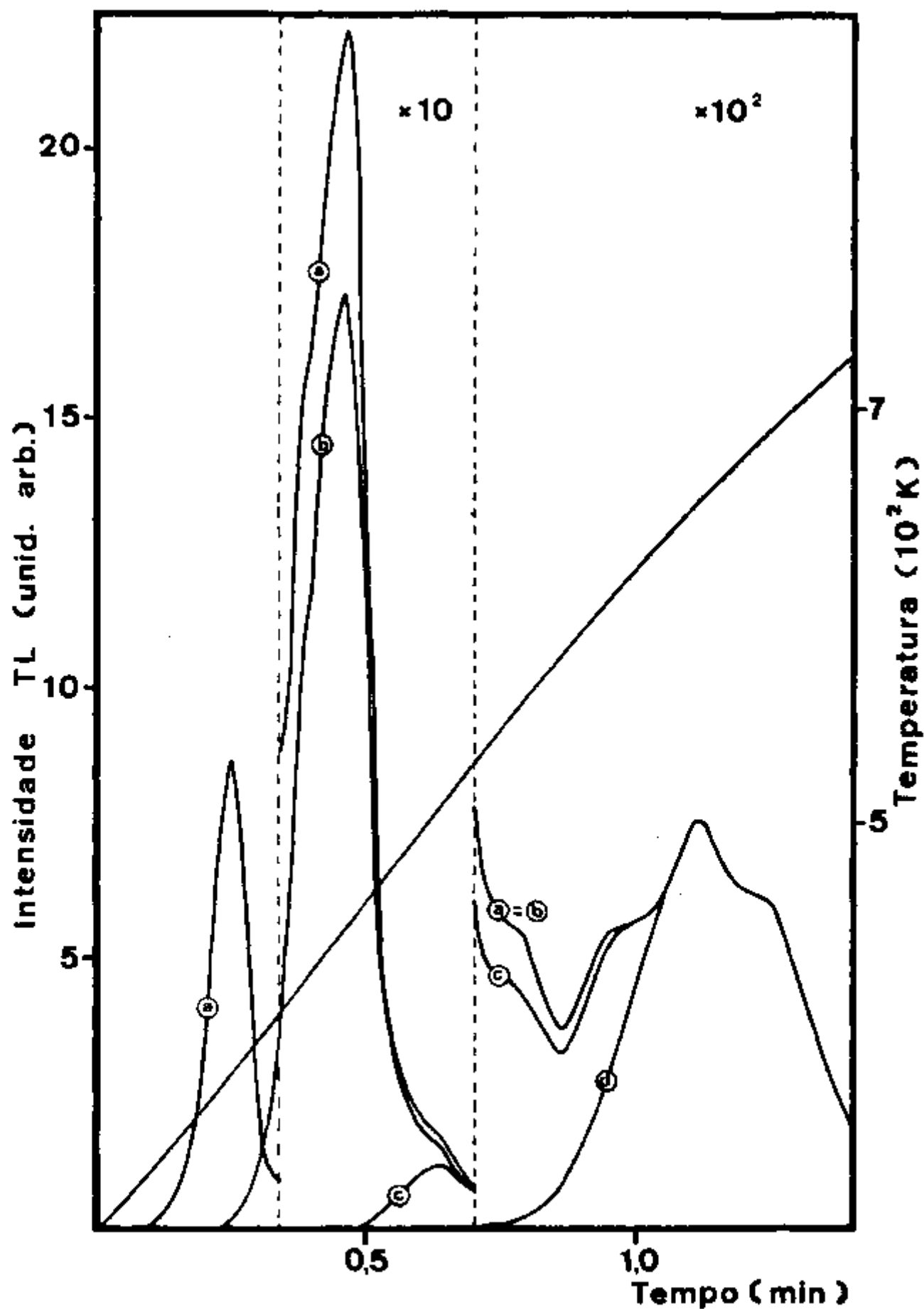


Fig. III-13: Curvas de emissão TL do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$:
 (a) exposto à radiação X (50KV, 25mA, 1h);
 (b) tratado termicamente (nô-irradiação) a 750C/20min;
 (c) como em (b) + 1500C/20min;
 (d) como em (c) + 2250C/20min .

Para se correlacionar resultados de TL e de AO, calculou-se, de maneira análoga à do cálculo de densidades ópticas integradas e suas diferenças, as intensidades de emissão TL integradas ($\int ITL$) e a diferença nos seus valores para duas curvas de emissão TL consecutivas apresentadas na Fig. III-13. Esses valores são mostrados na Tab. III-10.

Analogamente aos resultados da Tab. III-9, observa-se também aqui que, com o aumento na temperatura do tratamento térmico, a emissão TL total do cristal diminui, mostrando que o número de defeitos destruídos durante a detecção da emissão TL torna-se cada vez menor com os tratamentos térmicos efetuados. A diferença das intensidades TL integradas mostra que ocorre destruição de um número relativamente maior dos defeitos nos tratamentos térmicos iniciais em relação aos posteriores. Mas isso só se se admitir que a eficiência luminescente é a mesma para todos os defeitos.

Tendo sido efetuada a análise dos espectros de absorção óptica e das curvas de emissão TL, separadamente, para correlacioná-los foi construída a Tab. III-11, onde foram colocados os valores da diferença das densidades ópticas integradas da Tab. III-9 e a diferença das intensidades de emissão TL integradas da Tab. III-10. Nessa Tab. III-11 foram colocados também os valores do quociente $\Delta \int ITL / \Delta D_0$, para verificar a proporção da diminuição na intensidade de emissão TL total em função da destruição das bandas de absorção óptica por determinados tratamentos térmicos, isto é, o número de fótons que deixaram de ser emitidos devido à destruição de um certo número de defeitos.

Dos valores do quociente $\Delta \int ITL / \Delta D_0$ dessa tabela e lembrando que para tratamentos a temperaturas cada vez mais altas ocorre a destruição dos defeitos responsáveis pelos picos de emissão a temperaturas correspondentes (V. Fig. III-13), conclui-se que o número de fótons

que deixaram de ser emitidos devido à destruição de uma certa concentração fixa de defeitos responsáveis pelos picos de emissão a temperaturas baixas ($T < 1350^{\circ}\text{C}$), intermediárias (entre 1350°C e 2250°C) e altas ($T > 2250^{\circ}\text{C}$) e é decrescente.

Tab. III-11: Valores da Δf_{ITL} e Δf_{DO} de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ obtidos das tabelas III-10 e III-9, respectivamente, e os valores de $\Delta f_{ITL}/\Delta f_{DO}$ para vários tratamentos térmicos.

TRATAMENTOS	Δf_{ITL}	Δf_{DO}	$\Delta f_{ITL}/\Delta f_{DO}$
750°C	0.848	0.499	1.699
1500°C	0.249	0.199	1.251
2250°C	0.025	0.097	0.258
6000°C	0.025	0.130	0.192

Desse resultado pode-se concluir que a hipótese, feita na secção precedente, de que as eficiências de emissão TL dos defeitos não são iguais, apesar de apresentarem as mesmas bandas de absorção óptica, está correta.

(c) $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

Da sequência experimental descrita no início desta secção foram obtidos vários espectros de absorção e curvas de emissão termoluminescente, sendo representados nas Figs. III-14 e III-15 os obtidos

após os seguintes tratamentos específicos:

- Fig. III-14 :a) após exposição à radiação X (50KV/25mA) durante 1 hora-
 b) após tratamentos térmicos a 75°C/20 min + 100°C/20 min
 c) após tratamentos térmicos a 125°C/20 min + 175°C/20min
 d) após tratamentos térmicos a 230°C/20 min + 275°C/20min
 e) após tratamento térmico a 600°C/1 hora.

Fig. III-15 :as curvas correspondentes às mesmas condições dos espectros da Fig. III-14, com exceção da curva que corresponde ao espectro e), por ter coincido com o eixo das abscissas.

(c. 1) Espectros de Absorção Óptica

O espectro a da Fig. III-14 mostra uma estrutura semelhante à dos espectros desse cristal anteriormente obtidos (V, Fig. III-6) após a exposição à radiação X, com bandas de absorção óptica parcialmente identificadas como sendo devidas a transições de Ho^{2+} . O conjunto de três espectros b a d mostra os efeitos dos tratamentos térmicos sobre o cristal de $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ exposto à radiação ionizante, que é o da destruição dos defeitos responsáveis pelas bandas presentes no espectro b de uma maneira generalizada, tal que a estrutura espectral não muda. E o espectro e mostra o efeito do tratamento térmico, que é a destruição completa dos defeitos formados pela radiação.

A fim de se poder comparar esses resultados com os das medidas de emissão TL, foram calculadas as densidades ópticas integradas de cada um dos espectros, e também as diferenças nas densidades ópticas integradas entre dois espectros consecutivos da Fig. III-14. Os valores obtidos foram colocados na tabela III-12.

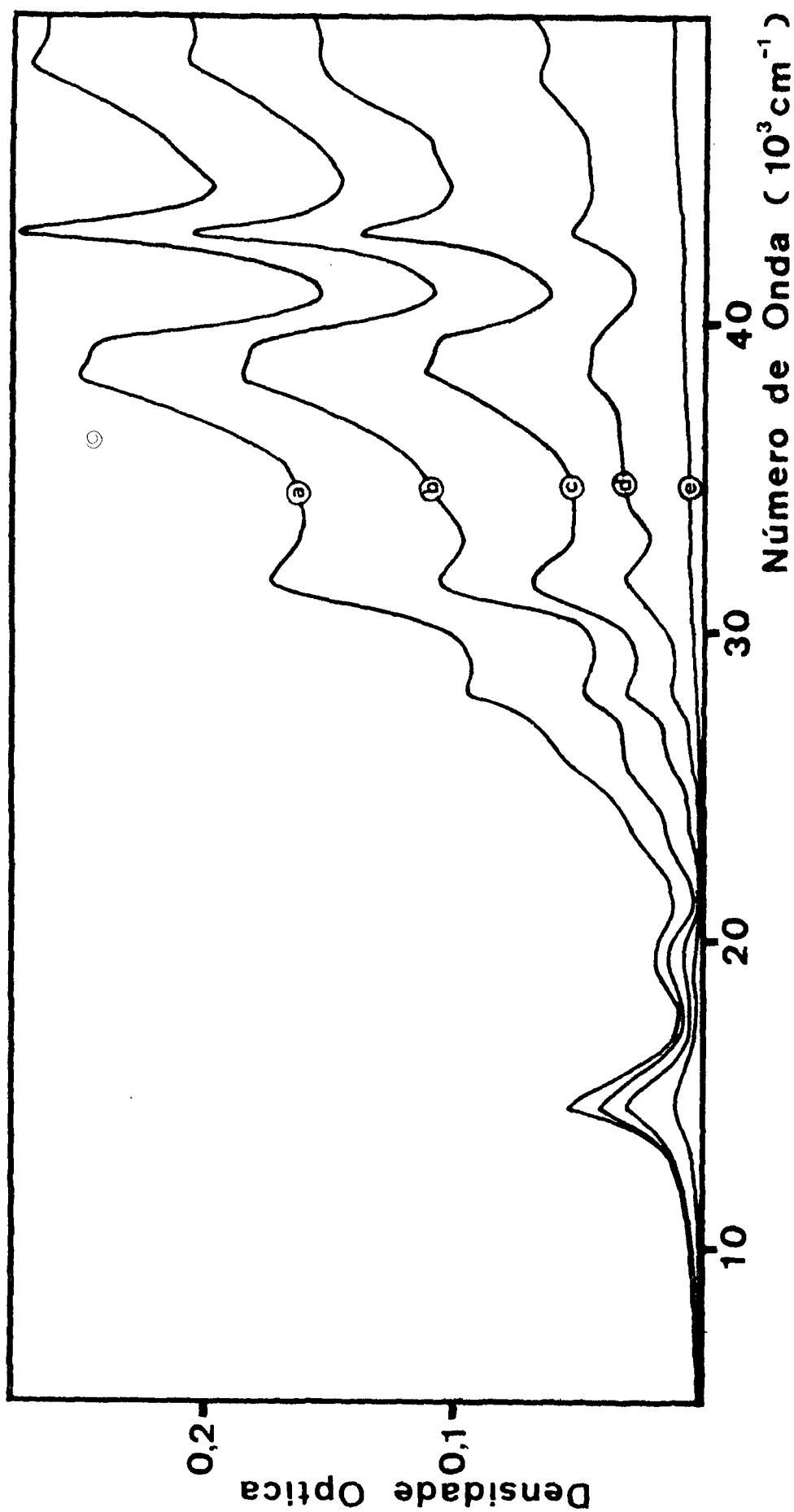


Fig. III-14: Espectros de Absorção Óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Ho}$: (a) exposto à radiação X (50KV, 25mA, 1h) ; (b) tratado termicamente (pós-irradiação) a $750^\circ\text{C}/20\text{min} + 1000^\circ\text{C}/20\text{min}$; (c) como em (b) + tratamento térmico a $1250^\circ\text{C}/20\text{min} + 1750^\circ\text{C}/20\text{min}$; (d) como em (c) + tratamento térmico a $2300^\circ\text{C}/20\text{min} + 2750^\circ\text{C}/20\text{min}$; (e) como em (d) + tratamento térmico a $6000^\circ\text{C}/1\text{h}$.

TABELA III-12 : Valores da densidade óptica integrada ($\int(DO)$) e da diferença nas densidades ópticas integradas ($\Delta\int(DO)$)* dos espectros de absorção óptica de cristal de $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ expostos à radiação X e tratados termicamente.

TRATAMENTO	$\int(DO)$	$\Delta\int(DO)$
R - X	1,128	
750C + 1000C	0,777	0,351
1250C + 1750C	0,493	0,284
2300C + 2750C	0,218	0,275
5000C	0,045	0,173

*Esses valores foram obtidos dos valores de ($\int(DO)$) consecutivos da 2ª coluna dessa tabela.

Dessa tabela observa-se que o comportamento da DO integrada assim como o da diferença das DO integradas sucessivas é o mesmo que o observado para o cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (Tab. III-9)

(c. 2) Curvas de Emissão TL

Das curvas de emissão TL da Fig. III-15 observa-se que, como no caso do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (Fig. III-13), os defeitos responsáveis pelos picos de emissão a temperaturas cada vez mais altas são destruídos gradativamente com o aumento na temperatura dos tratamentos térmicos.

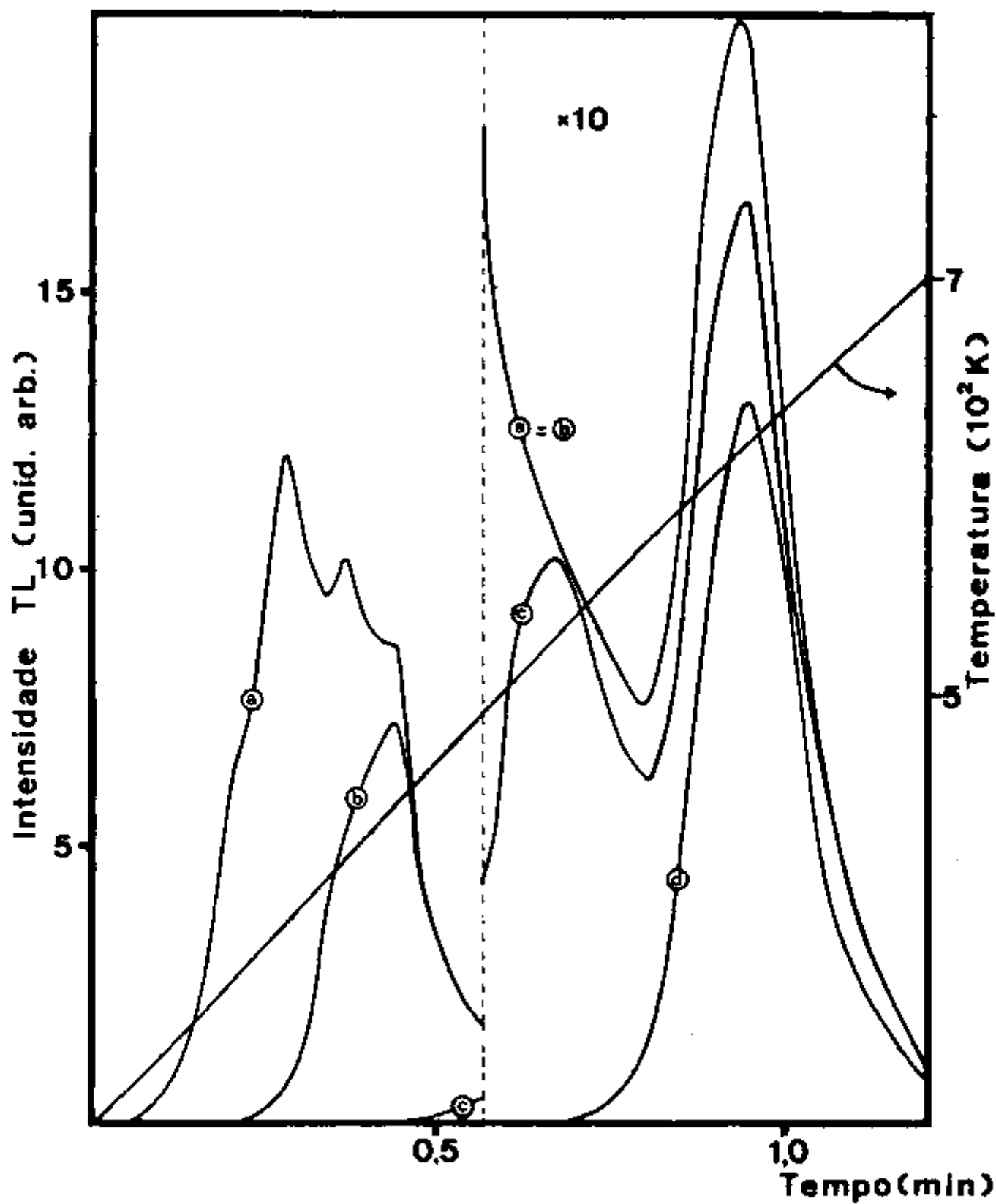


Fig. III-15: Curvas de emissão TL do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Ho}$:
 (a) exposto à radiação X (50KV, 25mA, 1h) ;
 (b) tratado termicamente (pós-irradiação) a $75^\circ\text{C}/20\text{min} + 100^\circ\text{C}/20\text{min}$;
 (c) como em (b) + $125^\circ\text{C}/20\text{min} + 175^\circ\text{C}/20\text{min}$;
 (d) como em (c) + $230^\circ\text{C}/20\text{min} + 275^\circ\text{C}/20\text{min}$.

O resultado inicialmente esperado para essa experiência era a destruição dos defeitos responsáveis por apenas um pico de emissão por meio de cada tratamento térmico. Mas, devido à escolha inadequada da temperatura e do tempo de duração de cada tratamento, isso não foi possível. Assim, com o primeiro tratamento térmico a 750C/20min (a curva de emissão dessa etapa não está mostrada na Fig. III-15) destruiu-se o pico 1 totalmente e o 2 parcialmente, em vez de destruir somente o pico 1. Os subsequentes tratamentos térmicos a 1000C durante 20 min (curva b da Fig. III-15) destruíram o pico 2 totalmente e os picos 3 e 4 parcialmente; a 1250C/20min parcialmente o pico 4 e a 1750C/20 min completamente o pico 4, resolvendo assim o pico 5 antes não verificado devido à superposição com o pico 4 (curva c da Fig. III-15). Temperaturas maiores de tratamentos térmicos iniciaram a destruição dos defeitos responsáveis pelo último pico detectado (pico 5). Para determinar a proporção do número de fótons que deixaram de ser emitidos devido à destruição térmica dos defeitos calculou-se novamente a intensidade TL integrada e a diferença entre a intensidade TL integrada entre curvas de emissão TL consecutivas da Fig. III-15. Os valores obtidos foram colocados na Tab. III-13.

Finalmente, para correlacionar a emissão termoluminescente com a absorção óptica dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, foi construída a Tab. III-14, onde foram colocados os valores de diferença nas intensidades TL integrada e nas DO integradas obtidas nas tabelas III-13 e III-12, respectivamente, e para complementar, o quociente entre os dois valores ($\Delta I_{TL} / \Delta \int (DO)$) que mostram a variação no número de fótons que deixaram de ser emitidos em relação ao número de defeitos destruídos.

TABELA III-13 : Valores de intensidade de emissão TL integrada e das diferenças entre dois valores de intensidade de emissão TL integrada consecutivos de $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ obtidos das curvas de emissão da Fig. III-15.

TRATAMENTO	$\int \text{ITL}$	$\Delta \int \text{ITL}$
R - X	0.459	
75°C + 100°C	0.228	0.231
125°C + 175°C	0.069	0.159
230°C + 275°C	0.032	0.037
600°C	0.000	0.032

TABELA III-14 : Valores da diferença entre intensidade TL integrada (Tab. III-13), da diferença entre DO integrada (Tab. III-12) e do quociente entre eles ($\Delta \int \text{ITL} / \Delta \int (\text{DO})$).

TRATAMENTO	$\Delta \int \text{ITL}$	$\Delta \int (\text{DO})$	$\Delta \int \text{ITL} / \Delta \int (\text{DO})$
75°C + 100°C	0.231	0.351	0.658
125°C + 175°C	0.159	0.284	0.560
230°C + 275°C	0.037	0.275	0.135
600°C	0.032	0.173	0.185

Dos valores do quociente nessa tabela conclui-se que , apesar de todos os tipos de defeitos nesse cristal apresentarem a mesma estrutura espectral de absorção óptica, a eficiência de emissão luminescente não é a mesma para os defeitos com estabilidade térmica diferente . Os defeitos responsáveis pelos picos a alta temperatura tem uma eficiência de emissão menor que os responsáveis pelos picos a baixa temperatura. Mas, a diferença na eficiência de emissão entre os defeitos não é tão grande quanto a observada no cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (V. Tab. III-11).

Um dos principais resultados esperado dessa experiência era a confirmação da hipótese sobre a baixa eficiência de emissão do defeito responsável pelo pico 1. Mas, devido a imprópria escolha da condição do tratamento térmico inicial, não foi possível obtê-lo. Essa hipótese ficará, portanto, em aberto para uma comprovação futura.

C - ESTUDO DE CENTROS FOTOCRÔMICOS EM CRISTAIS DE $\text{CaF}_2:\text{Tb}$

C. 1 - Absorção Óptica

Afim de se verificar se o cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ apresenta o efeito fotocrômico observado por outros pesquisadores (64,67), foi efetuada uma série de medidas de absorção óptica na faixa espectral de 5 Kcm^{-1} a 50 Kcm^{-1} , segundo a seguinte sequência experimental:

- a) Tratamento térmico a 600°C por 1 hora;
- b) Medida de absorção óptica;
- c) Exposição à radiação X (50KV, 25mA) durante 1 hora;
- d) Medida de absorção óptica;
- e) Exposição a fótons da região espectral do Vis ($\lambda > 400 \text{ nm}$) durante 35 min ou tratamento térmico a -75°C durante 20 min ;
- f) Medida de absorção óptica;
- g) Exposição a fótons da região espectral do UV ($\lambda = 380 \text{ nm}$);
- h) Medida de absorção óptica.

Da medida do item (b) obteve-se o espectro representado pela Fig. III-16 (a) (---), onde temos na ordenada a densidade óptica e na abscissa o número de onda (ν), que mostra estar o cristal isento de defeitos criados por anteriores exposições à radiação ionizante. A banda na região espectral do UV ($\nu_{\text{ap}} = 46,5 \text{ Kcm}^{-1}$) é, como já descrito nos capítulos precedentes, devido à primeira transição do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ do Tb^{3+} (49). A curva cheia representa o espectro obtido na etapa d) e tem estrutura semelhante às dos espectros das Figs. III-6 e III-11, com muitas bandas superpostas e com um "background" que se torna intenso na

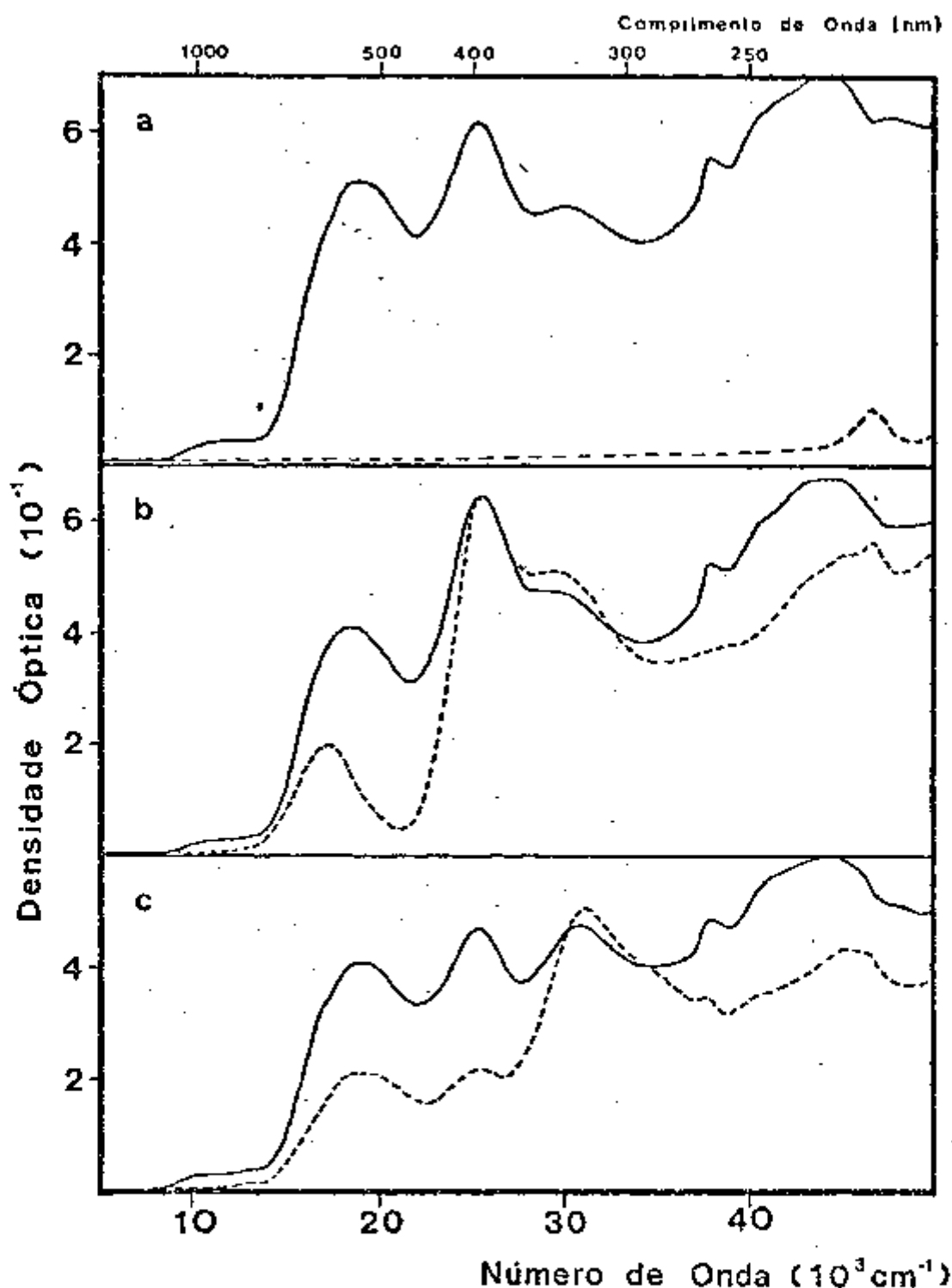


Fig. III-26: Curvas de emissão TL do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$:

- (a) exposto à radiação X (50KV, 25mA, 1h) ;
- (b) tratado termicamente (não-irradiação) a 750°C/20min;
- (c) como em (b) + tratamento óptico com λ_{UV} /5min;
- (d) como em (c) + tratamento térmico a 1350°C/20min;
- (e) como em (d) + tratamento óptico com λ_{UV} /12min;
- (f) como em (e) + tratamento térmico a 3400°C/20min;
- (g) como em (f) + tratamento óptico com λ_{UV} /14min .

Obs.: $\lambda_{UV}=380\text{nm}$.

região espectral do UV.

Após dois tipos diferentes de tratamentos da etapa ϕ) no cristal previamente exposto à radiação ionizante (etapa c), foram obtidos dois espectros com estrutura semelhante, mas com diferença na amplitude relativa das bandas quando comparadas com o obtido em b). Esses fatos podem ser constatados comparando-se os espectros da Fig. III-16 (a) (————) e os da Fig. III-16 (b) (———— e ----) obtidos após exposição a fótons da região espectral de $\lambda > 400\text{nm}$ e após tratamento térmico (750C/20min.) respectivamente.

Na Fig. III-16 (c) tem-se representados os espectros obtidos com cristais submetidos ao tratamento descrito na etapa g), partindo-se das configurações apresentadas na Fig. III-16 (b). Em outras palavras: (i) o cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ tratado opticamente (com λ_{vis}), após exposição à radiação X, é tratado opticamente (agora com λ_{UV}). O resultado é apresentado na curva cheia da Fig. III-16 (c); ii) cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ termicamente tratados (750C/20 min), após exposição à radiação X, são tratados opticamente (com λ_{UV}). O resultado é apresentado na curva tracejada da Fig. III-16 (c).

Uma comparação entre essas duas últimas curvas mostra a semelhança do estado óptico em que os cristais se encontram, e a comparação com as curvas da Fig. III-16 (b), a mudança causada no espectro óptico do cristal pela exposição a fótons da região espectral do UV. Em outras palavras: constata-se a destruição das bandas da região espectral de 20Kcm^{-1} e um aumento nas bandas da região de 25Kcm^{-1} a 32Kcm^{-1} , como um efeito do tratamento térmico ou óptico com $\lambda_{\text{vis}} > 400\text{nm}$ e a destruição das bandas formadas por esses tratamentos com concomitante aumento nas amplitudes das bandas da região espectral de 20Kcm^{-1} e entre 31Kcm^{-1} e 36Kcm^{-1} , como um efeito da exposição a fótons da região do UV.

Esse é o efeito fotocromico observado por outros pesquisadores(63,64,67).

Na Fig. III-17 são mostrados os espectros dos dois estados de cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ coloridos aditivamente, obtidos por Staebler e Schnatterly (67) e, para efeito de comparação, os resultados do presente trabalho.

Conforme a revisão feita no primeiro capítulo, o efeito fotocromico se apresenta nos cristais de CaF_2 dopados com um dos seguintes elementos de terras raras da série dos lantanídeos: La, Ce, Gd, Tb e Lu. Esse efeito é devido à formação do centro complexo denominado PC que, quando absorve fótons da região do UV, transfere um de seus dois elétrons capturados para o íon TR^{3+} isolado, produzindo assim um centro PC^+ e um íon de terra rara reduzido ao estado divalente positivo (TR^{2+}). Essa reação é reversível, sendo ativada por tratamento térmico ou por exposição a fótons da região espectral do visível. Sendo assim, de agora em diante serão designados normais os cristais contendo centro PC e ionizados os contendo centros PC^+ .

Para uma melhor averiguação do efeito da transferência foto-reversível entre o centro PC e o íon Tb^{3+} , mostrados na Fig.III-16, construiu-se a Tab. III-15, onde se tem as posições aparentes de amplitudes máximas das bandas de absorção óptica proeminentes após cada tratamento específico.

Essa posição aparente é representada pelo valor de número de onda correspondente à amplitude máxima de uma banda espectral não separada do conjunto de bandas superpostas. Na Tab. III-16, por outro lado, foram colocadas posições espectrais das bandas de absorção óptica dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ normais e ionizados, obtidas da Fig. III-17 e dos trabalhos de outros autores (64,67).

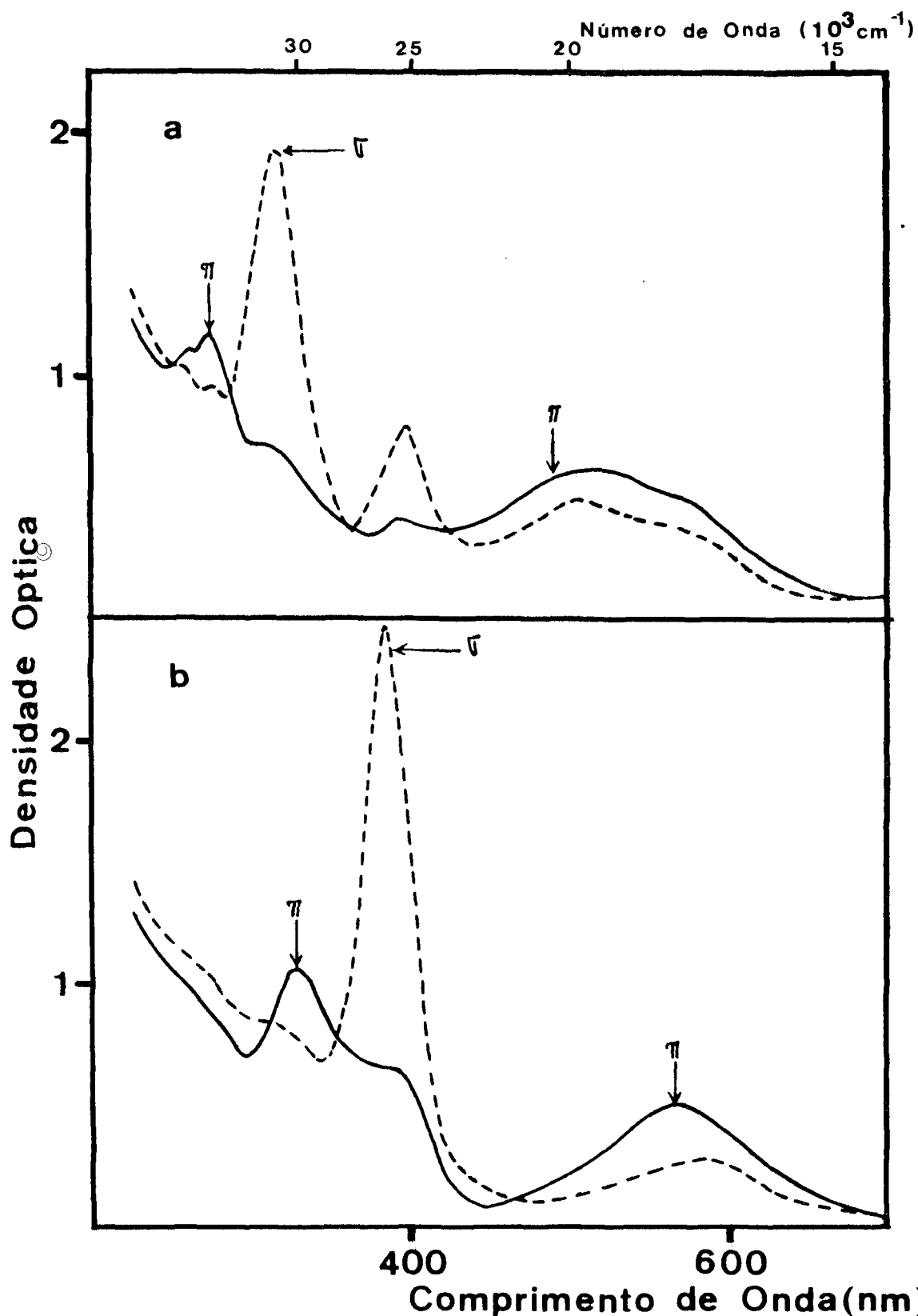


Fig. III-17: Espectros de Absorção Óptica com luz polarizada na direção paralela (—) e perpendicular (-----) à orientação dos centros fotocromicos (PC e PC⁺) do cristal de CaF₂:Tb colorido aditivamente; (Cf. ref. 64)

(a) exposto a fótons com $\lambda=3300\text{\AA}$ a 300K, polarizados na direção [112] (estado ionizado contendo centros PC⁺ orientados preferencialmente na direção [111]);

(b) exposto a fótons da região espectral do visível após a obtenção dos espectros (a) (estado normal contendo centros PC orientados preferencialmente na direção [111]).

Tab. III-15: Posição espectral (γ_{ap}) das bandas de absorção óptica dos espectros do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$: (a) tratado termicamente a $600^\circ\text{C}/1\text{h}$; (b) exposto à radiação X (50KV, 25mA, 30min); (c) exposto a fótons com $\lambda_{vis} > 400\text{nm}$ durante 20 min ou tratado termicamente a 750°C durante 20min após o término da irradiação com R-X; (d) exposto a fótons com $\lambda_{UV} = 380\text{nm}$ durante 15min após o término dos tratamentos de (c).

Treatamentos	Posição Espectral γ_{ap} (Kcm^{-1})									
Térmico $600^\circ\text{C}/1\text{h}$										46,5
R-X (50KV, 25mA, 30min)	11,0	15,5	17,0	18,0	20,5	25,5	30,0	38,0	41,0	
$\lambda_{vis} > 400\text{nm}$			17,0			25,5	30,0			46,5
$\lambda_{UV} = 380\text{nm}$				18,0	20,5	25,5	31,0	35,0	38,0	41,0

Tab. III-16: Posição Espectral das bandas de absorção óptica dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ coloridos por processos diferentes, nos estados ópticos original termicamente estável e ionizado, segundo outros pesquisadores* ©

Estado Óptico	Ref.	Posição Espectral ν_{ap} (Kcm^{-1})		
Original	64**	17,0	25,0	31,0
	64***	17,0	25,6	30,7
	58****	17,4	35,6	30,3
Ionizado	64**	16,9	20,0	31,7
	58****		19,2	35,7
				25,7
				37,7

* O número da coluna de referência é o mesmo do texto.

** Cristal colorido aditivamente (logo após o término do processo de coloração).

*** Cristal colorido aditivamente mas submetido a tratamentos para orientação e foto-reversão dos centros fotocromicos.

****Cristal colorido radiativamente com Raio-X a 300K.

A comparação entre os espectros das Fig. III-16 (a) e Fig. III-17 (a), ou ainda, uma comparação entre os valores da Tab. III-16, obtidos para cristais coloridos por processos diferentes (aditiva e radiativamente) mostra uma diferença substancial no que se refere ao aparecimento de um maior número de bandas no processo de coloração radiativa, relativamente ao de coloração aditiva. Isso pode ser explicado porque sabemos que (V. Cap. I) no segundo processo de coloração (aditiva) a probabilidade de formação de centros F é maior em relação ao primeiro processo (radiativa), devido à facilidade na formação de vacâncias com a formação de novas camadas superficiais (37). Isso, por sua vez, deve facilitar a formação de centros complexos como o PC, sem a formação de centros de buraco(s) que são produzidos simultaneamente aos centros de elétron(s) formados na produção radiativa de defeitos. Assim sendo, no primeiro método de coloração deve haver formação de centros de elétrons e no segundo, em adição a esses, também centros de buracos. Além disso, é sabido que, quando o cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ é submetido a processos de coloração (aditiva ou radiativa), ocorrem reduções de íons de TR^{3+} para o estado divalente, e o íon Tb^{3+} não deve ser exceção, uma vez que ele também é um elemento da série de lantanídeos.

Tendo assim a confirmação de que o cristal é realmente fotocromico, serão apresentados a seguir os resultados das experiências mais detalhadas.

C. 1.1 Switching Óptico (visível e ultravioleta)

Uma experiência, na seqüência abaixo discriminada, foi feita para a constatação da foto-reversão de elétrons entre o centro PC e o íon Tb^{3+} e também para a verificação das posições espectrais das bandas de absorção óptica provenientes das transições eletrônicas dos centros PC e PC^+ .

Seqüência Experimental:

- a) Tratamento térmico a 600°C durante 1 hora;
- b) Medida de absorção óptica;
- c) Exposição à radiação X (50KV, 25mA) durante 1 hora;
- d) Medida de absorção óptica;
- e) Exposição a fótons da região espectral do Vis
($\lambda > 400$ nm) durante t_{vis} ;
- f) Medida de absorção óptica;
- g) Exposição a fótons da região espectral do UV
($\lambda = 380$ nm) durante t_{UV} ;
- h) Medida de absorção óptica.

As medidas de absorção óptica foram efetuadas na faixa espectral entre 5 Km^{-1} e 50 Km^{-1} . Os tratamentos e as medidas dos itens e) a h) foram repetidos 6 vezes variando-se ou não os tempos de exposição t_{vis} e t_{UV} . Dessa experiência foi obtido um conjunto de espectros onde podem ser verificados os processos de transferência de elétron entre PC e Tb^{3+} em cada ciclo. Desse conjunto foram escolhidos alguns espectros que são mostrados na Fig. III-18. O espectro obtido da etapa b) (.....) mostra estar o cristal livre (pelo menos numa concentração menor que a mínima detectável por absorção óptica ou por emissão TL) dos defeitos criados pelas exposições prévias à radiação ionizante. Da etapa ex

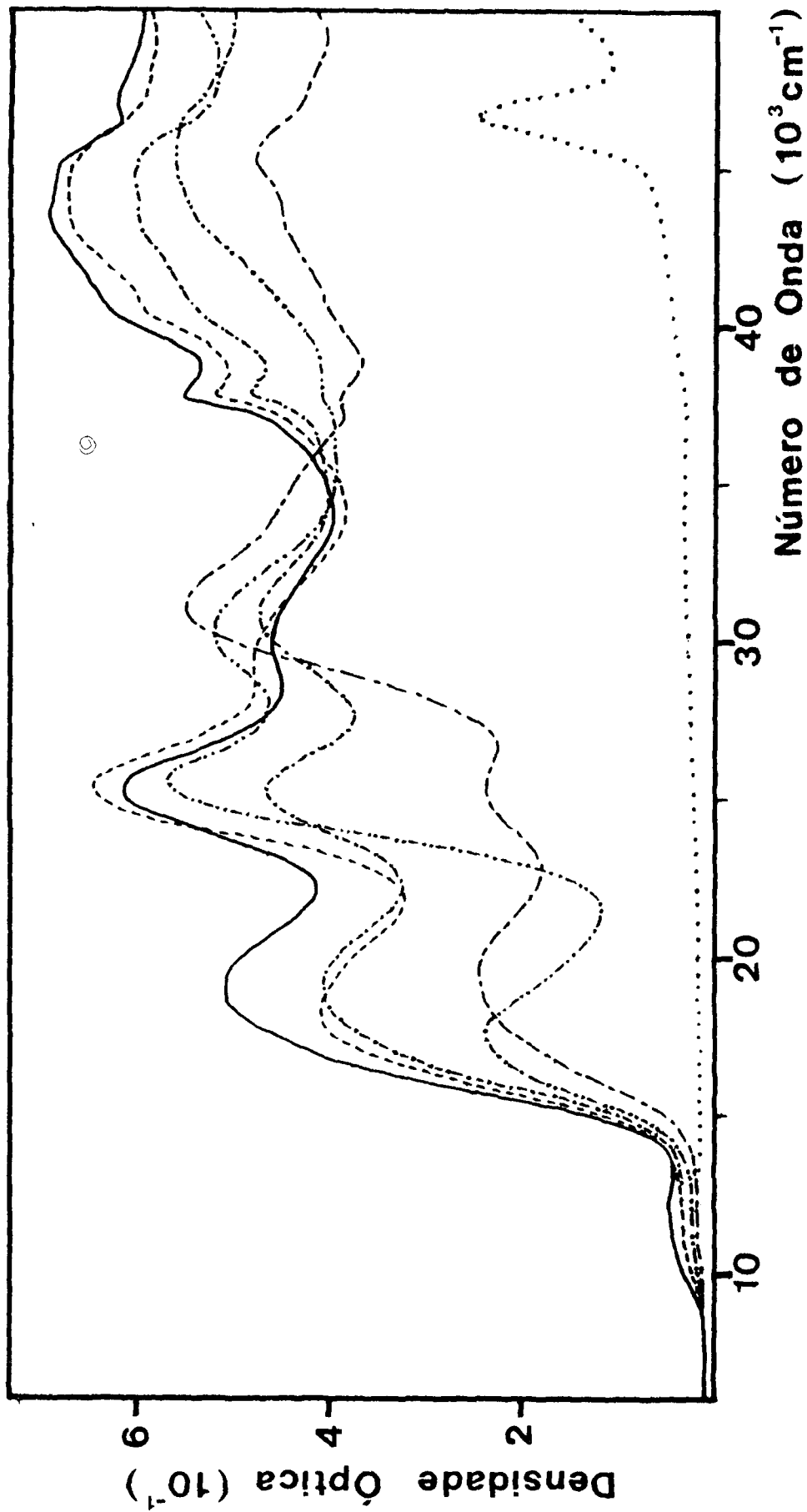


Fig. III-18: Espectros de Absorção Óptica do cristal de CaF₂:Th ; (a) exposto à radiação X (50KV, 25mA, 1h) ———; (b) tratado opticamente com $\lambda_{V_{IS}}/1,5\text{min}$ (pós-irradiação) - - - - -; (c) como em (b) + tratamento óptico com $\lambda_{UV}/1\text{min}$ - - - - -; (d) como em (c) + tratamentos ópticos com $\lambda_{V_{IS}}/10\text{min} + \lambda_{UV}/1\text{min} + \lambda_{V_{IS}}/10\text{min}$ - - - - -; (e) como em (d) + $\lambda_{UV}/10\text{min}$ - - - - -; (f) tratado termicamente a 600°C/1h. Obs.: $\lambda_{UV}=380\text{nm}$ e $\lambda_{V_{IS}}>400\text{nm}$

perimental d) foi obtido um espectro que mostra a presença de todas as bandas de absorção óptica verificadas após o mesmo tratamento das experiências precedentes (—). Por outro lado, os espectros obtidos a partir das etapas f) e h), para o primeiro ciclo de foto-reversão realizado após as etapas c) e d) para $t_{Vis} = 1,5 \text{ min}$ e $t_{UV} = 1 \text{ min}$, são também apresentados nessa mesma figura (-----e-----).

Omitindo da representação dos espectros obtidos dos ciclos de foto-reversão efetuados pela segunda até a quarta vez e também o último, são também apresentados os resultados da quinta ciclagem(-----e-----).

A soma total dos tempos de exposição a fótons da região do Vis e do UV para a obtenção desses espectros foram $t_{Vis} = 34,5 \text{ min}$ e $t_{UV} = 24 \text{ min}$, sendo a duração das últimas exposições de $t_{Vis} = 10 \text{ min}$ e $t_{UV} = 10 \text{ min}$.

Dentre muitas observações possíveis de serem feitas referentes a essa figura, salientam-se:

- 1- Diminuição, de um ciclo para outro, da amplitude do espectro de absorção óptica como um efeito global em toda a faixa espectral abrangida pela medida efetuada ($5 \text{ Kcm}^{-1} - 50 \text{ Kcm}^{-1}$)
- 2- Diminuição parcial da amplitude de algumas bandas de absorção com concomitante aumento da amplitude de outras bandas, quando sob o efeito dos tratamentos das etapas e) ou g), caracterizando o efeito fotocromico no cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$.

Sobre a segunda observação, em virtude do espectro complexo desse cristal devido à superposição de muitas bandas, para uma melhor averiguação das posições espectrais das bandas que são destruídas ou formadas, foi utilizado o método da diferença das densidades ópticas

(ΔD_0) dos espectros antes e após cada tipo de tratamento. Dessa maneira foram obtidas várias curvas com ΔD_0 na ordenada e ν (número de onda) na abscissa, contendo bandas tanto na região de ΔD_0 positiva como na de ΔD_0 negativa. Sendo essas curvas a representação do efeito causado por certo tipo de tratamento físico acarretando modificação no caráter óptico do cristal, serão mencionadas como sendo obtidas deste ou daquele tratamento particular. Comparando as curvas ($\Delta D_0 \times \nu$) obtidas segundo as várias etapas de tratamentos, notou-se que a forma geral da curva devido o tratamento óptico na região espectral do Vis, logo após o término da exposição à radiação ionizante, diferia substancialmente das curvas obtidas devido ao mesmo tratamento efetuado no cristal pré-exposto a fótons da região espectral do UV.

A análise dessas curvas pode ser feita admitindo (como será provado nas seções subsequentes) um mecanismo com dois seguintes possíveis estágios:

- 1º) Recombinação elétron-buraco com a concomitante conversão $PC^+ \rightarrow PC$
- 2º) conversão $PC^+ \rightarrow PC$

Baseado nessa suposição, representou-se nas Figs. III - 19 (a) e III-19 (b) as curvas obtidas dos tratamentos do primeiro estágio (1º ciclo de foto-reversão após término da exposição à radiação ionizante) e segundo estágio (2º ciclo de foto-reversão em diante após o término da exposição à radiação ionizante), respectivamente.

A curva em linha cheia representa o efeito da exposição a fótons da região espectral do Vis ($\lambda > 400 \text{ nm}$) e a em linha tracejada o efeito da exposição a fótons da região espectral do UV ($\lambda = 380 \text{ nm}$). Essas curvas foram obtidas dos espectros da Fig. III-18.

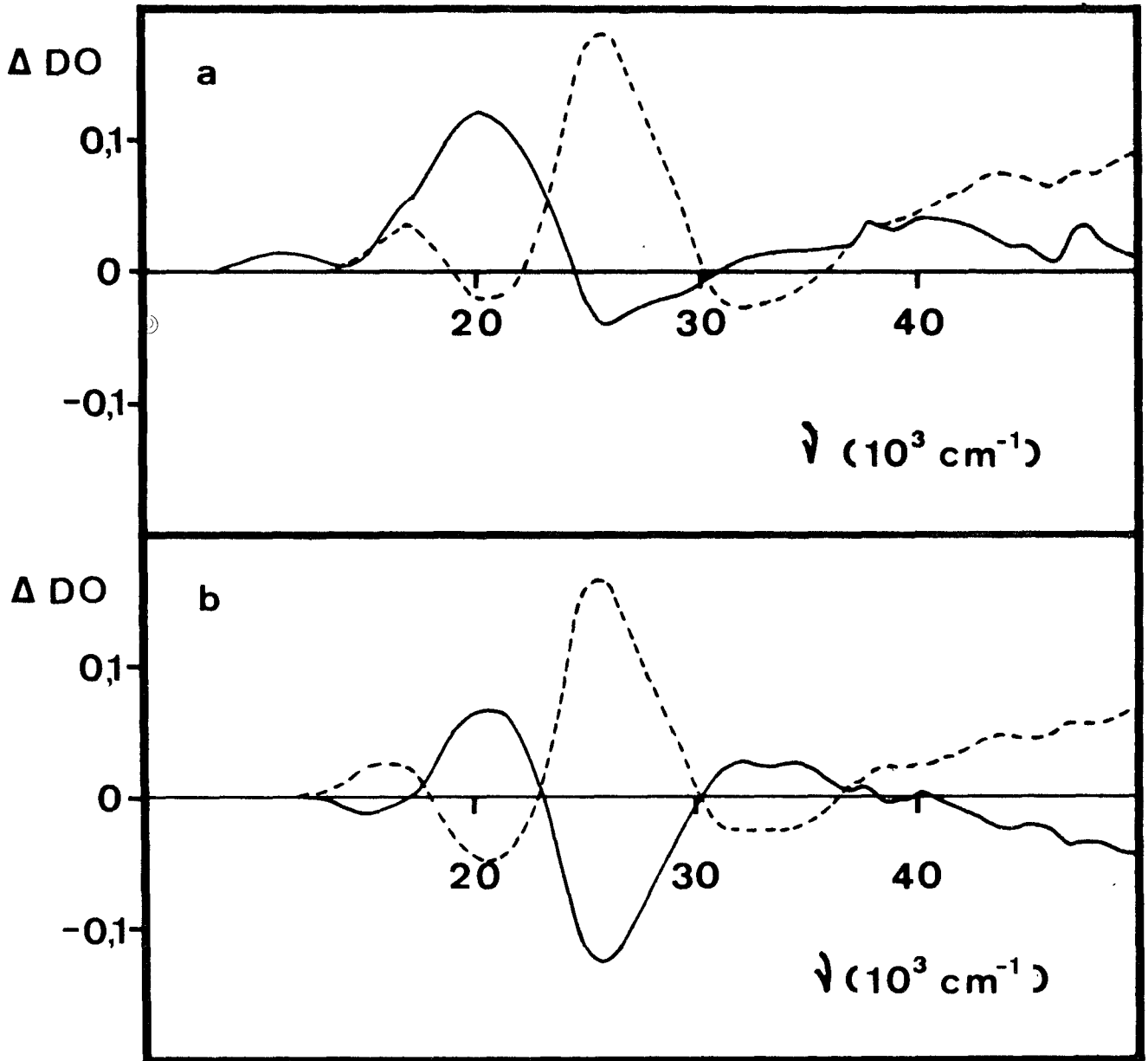


Fig. III-19: Curvas resultantes da subtração de espectros de Absorção Óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$: (a) 1- efeito do tratamento óptico com $\lambda_{\text{vis}}/1,5\text{min}$ pós-irradiação ———; 2- efeito do tratamento óptico com $\lambda_{\text{UV}}/1\text{min}$ após a obtenção da curva (a) - - - - -; (b) 1- efeito do tratamento óptico com $\lambda_{\text{vis}}/10\text{min}$ após a quarta ciclagem ———; 2- efeito do tratamento óptico com $\lambda_{\text{UV}}/10\text{min}$ após a obtenção da curva (b) - - - - - .
Obs.: $\lambda_{\text{vis}} > 400\text{nm}$ e $\lambda_{\text{UV}} = 380\text{nm}$

Curvas semelhantes às da Fig. III-19 (b) são também obtidas após cada ciclo de tratamento óptico do 2º estágio, diferindo apenas nas intensidades (ΔD) como um todo, devido ao efeito do decaimento geral da intensidade das bandas de absorção óptica e do tempo de duração dos respectivos tratamentos (t_{vis} e t_{UV}).

As posições espectrais (ν) do máximo das bandas que são parcialmente destruídas ou formadas (obtidas da Fig. III-19) foram colocadas na Tab. III-17.

Dessa tabela ou das curvas da Fig. III-19 verifica-se a existência de dois tipos de bandas de absorção óptica de natureza diferente: as que tomam parte no processo de foto-reversão (bandas foto-reversíveis, isto é, destruídas por um dos tratamentos, mas formadas logo a seguir por outro tratamento), e as que não tomam parte (bandas normais), isto é, são sempre parcialmente destruídas. As bandas foto-reversíveis devem estar associadas, conforme a discussão preliminar do capítulo I, aos centros PC , PC^+ , TR^{2+} e TR^{3+} (67) e as bandas normais a outros tipos de defeitos que são produzidos pela radiação ionizante. Esses defeitos, responsáveis pelas bandas normais de absorção, devem estar presentes em concentrações consideráveis somente nas fases iniciais da experiência (1º estágio), pois a destruição dessas bandas é perceptível apenas na curva proveniente do 1º estágio (Fig. III-19 (a)). Uma vez que essas bandas denominadas normais se comportam de uma maneira não análoga às bandas foto-reversíveis, a sua análise será feita em maior detalhe nas seções subsequentes, onde se terá resultados acumulados suficientes para certificar-se da sua existência e do seu comportamento.

Uma comparação dos valores da Tab. III-17 com os da Tab. III-16, mostra que as posições espectrais de algumas bandas são coincidentes enquanto que outras não. Isso é, no entanto, um resultado já

Tab. III-17: Posição espectral (λ_{ap}) das bandas de absorção óptica destruídas e/ou formadas em cristais de $\text{CaF}_2:\text{Ib}$: pelos tratamentos ópticos (exposição a fótons da região espectral do visível ou do ultra-violeta) logo após o término da exposição à radiação X (1º estágio), e após alguns ciclos de foto-reversão (2º estágio).

Estágio	Tratamentos	Efeito	Posição Espectral λ_{ap} (Kcm^{-1})							
1º	Vis	destr.	11,0	17,0	20,0	32,0	35,0	38,0	41,0	46,5
		form.			25,0	29,0				46,5
	UV	destr.		17,0	25,0	29,0	38,0	41,0	46,5	
		form.			20,0	32,0	35,0			
2º	Vis	destr.		20,0	32,0	35,0	38,0	41,0		
		form.		16,0	25,0	29,0			46,5	
	UV	destr.		16,0	25,0	29,0			46,5	
		form.			20,0	32,0	35,0	38,0	41,0	

esperado, uma vez que os resultados da Tab. III-16 foram obtidos diretamente do espectro onde a superposição das bandas, muitas vezes, dá informação errônea da correta posição de cada uma delas, devido à superposição de gaussianas de diferentes amplitudes e meias-larguras. Nesses termos, mesmo as posições das bandas obtidas das curvas de diferença entre os espectros podem estar deslocadas de suas posições reais, pois mesmo nessas curvas não podem ser obtidas as bandas sem superposição.

No entanto, como poderá ser verificado por meio das experiências mostradas a seguir, esses resultados são suficientes para uma análise qualitativa do fenômeno em estudo.

C. 1.2- Switchings Térmico e Óptico (UV)

Uma experiência, seguindo a mesma sequência de tratamentos da experiência anterior, foi elaborada substituindo-se apenas o tratamento da etapa e) de óptico por térmico a temperaturas que variaram de 750°C a 3500°C durante aproximadamente 20 minutos. Essa experiência teve como objetivo observar a semelhança dos efeitos que o tratamento óptico ($\lambda_{vis} > 400\text{nm}$) e o tratamento térmico ($T \sim 7000^\circ\text{C}$) provocam no cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ exposto à radiação ionizante (ou que se encontra no estado ionizado) em maior detalhe relativamente à experiência anterior (Fig. III-16) e, também, para estudar o efeito do tratamento térmico a temperaturas maiores que as normalmente usadas ($T \sim 1000^\circ\text{C}$) nos estudos do efeito fotocromico nesse cristal (67,60).

Os espectros obtidos após os tratamentos correspondentes às etapas a) e c) da experiência anterior são semelhantes aos obtidos após os mesmos tratamentos na experiência precedente e estão representados na Fig. III-20 (..... e ———).

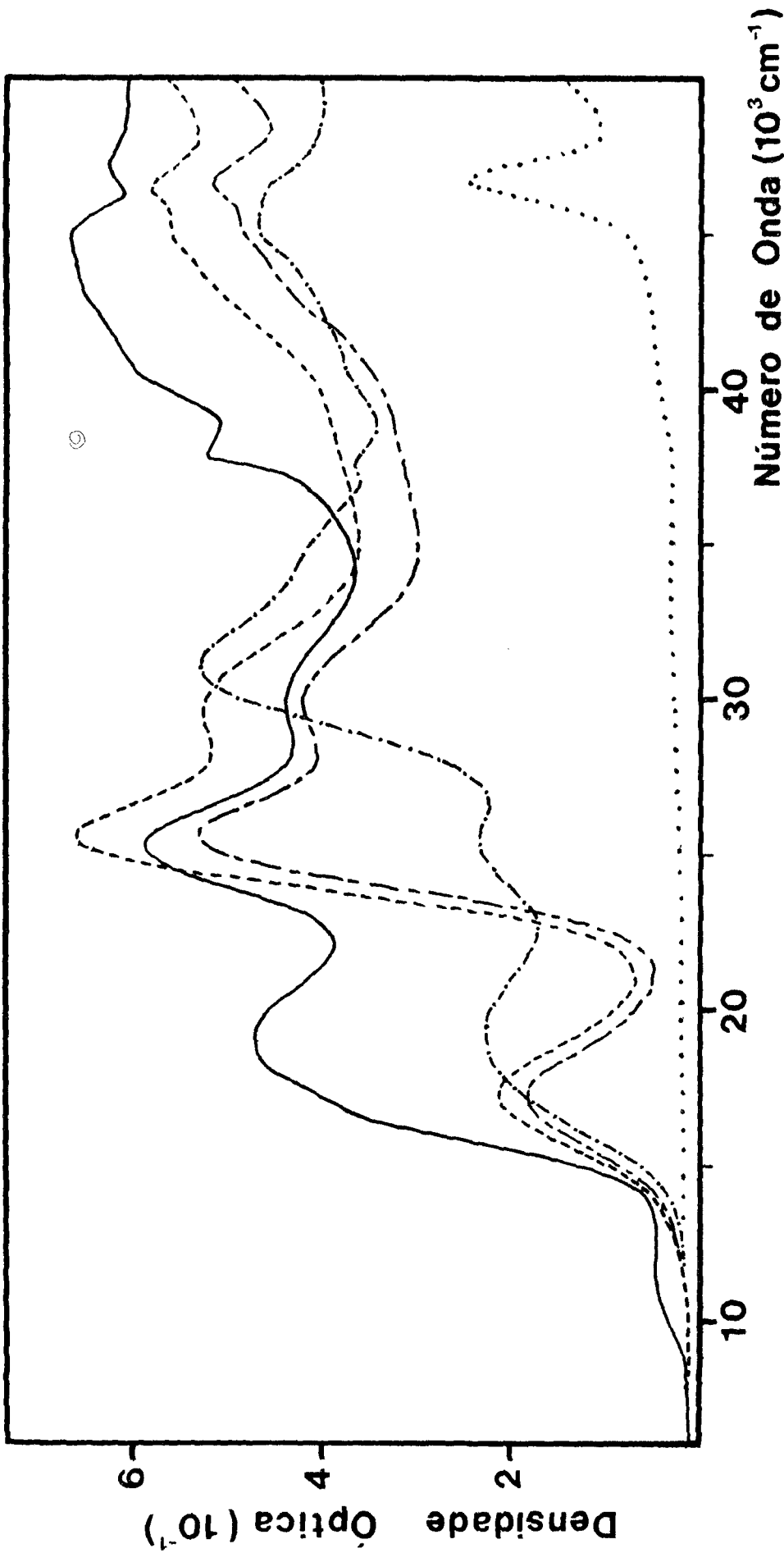


Fig. III-20: Espectros de Absorção Óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Th}$: (a) exposto à radiação X (50KV, 25mA, 1h) ———; (b) tratado termicamente (não-irradiação) a 750°C/20min-----; (c) como em (b) + tratamento óptico com $\lambda_{UV}=380\text{nm}/12\text{min}$ -----; (d) como em (c) + tratamento térmico a 1200°C/20min-----; (e) como em (d) + tratamento óptico com $\lambda_{UV}=380\text{nm}/12\text{min}$ + tratamento térmico a 3400°C/20min.....

Após a exposição do cristal à radiação X, foi efetuado um tratamento térmico a 750°C durante 20 minutos, obtendo-se um espectro com estrutura semelhante à do espectro da etapa f) da experiência anterior (Fig. III-20:-----). Nessa figura também se encontra o espectro obtido para o cristal exposto a fótons da região espectral do UV ($\lambda = 380\text{nm}$), durante 12 minutos, após a etapa precedente da experiência (-----). O conjunto desses dois espectros é semelhante ao da Fig. III-18(----- e -----), mostrando que o tratamento térmico a 750°C é mais eficiente para provocar o efeito fotocromico que aquele tratamento óptico (exposição a fótons da região do Vis). Após a obtenção desses espectros, se for repetido o tratamento térmico a uma temperatura idêntica ou próxima à do primeiro tratamento, obtém-se um espectro com estrutura de banda semelhante à do espectro obtido após os primeiros tratamentos. Isso pode ser visto no espectro que representa o cristal tratado a 1250°C durante 20 minutos (.....), após a obtenção dos espectros acima mencionados. Nesta etapa da experiência, a temperatura do tratamento térmico foi elevada para 1500°C. Verificou-se assim, que o espectro do cristal voltou a ter estrutura semelhante à do espectro representado pela linha traço-ponto, mas também houve um decaimento muito acentuado na amplitude geral do espectro. Nessa etapa, se o cristal é exposto a fótons de $\lambda = 380\text{nm}$, pode ainda ser observado o fenômeno de transferência. Mas, se o tratamento térmico for feito à temperatura de 3500°C, há uma destruição generalizada de todas as bandas presentes, resultando em um espectro (.....) semelhante ao obtido após tratamento térmico a 6000°C/1h. Nessas condições, a exposição do cristal a fótons de $\lambda = 380\text{nm}$ não proporciona nenhuma mudança perceptível no espectro de absorção óptica. Apesar disso, pela técnica de medidas mais sensíveis, como a da emissão termoluminescente, verificou-se, como será apresentado mais adiante, uma transferência de elétrons dos níveis mais energéticos (mais afastados da banda de condução) da banda proibida para os menos energéticos.

Porém, esse efeito conhecido como transferência de elétron por UV(75) tem diferenças fundamentais em sua forma em relação ao processo de transferência que ocorre no efeito fotocromico.

Generalizando, as curvas da Fig. III-20 mostram que dependendo do tratamento ao qual o cristal é submetido, os espectros de absorção óptica se transformam de uma maneira semelhante às transformações mostradas pelas curvas da Fig. III-18. Assim sendo as bandas de absorção óptica que participam do efeito fotocromico causado por esse par de tratamentos (têrmico e óptico UV), devem ser as mesmas que participam do mesmo efeito causado por tratamentos da experiência C. 1.1 (exposição a fótons do Vis e do UV). Para certificar-se disso, aplicou-se o método de diferença dos espectros nas curvas da Fig. III-20, obtendo-se assim as curvas da Fig. III-21 (a) para o tratamento têrmico a 75°C durante 20 minutos (—) e óptico com $\lambda = 380$ nm durante 12 minutos (- - - - -), logo após o término da exposição do cristal à radiação X; as curvas da Fig. III-21 (b), para os mesmos tratamentos (têrmico 150°C/20min e óptico 380nm/12 min), mas após ter sido o cristal sujeito aos primeiros tratamentos; a curva da Fig. III-21 (c), que mostra o efeito do tratamento têrmico a temperaturas relativamente altas (350°C/20 min) no cristal no estado ionizado.

Dessas curvas nota-se, como no caso da Fig. III-19, que no primeiro tratamento existem maior número de bandas destruídas em relação ao do segundo tratamento do mesmo tipo (têrmico), após exposição à radiação. Conseqüentemente, observa-se que existem pelo menos dois tipos de bandas: as que são foto-reversíveis e as que não o são. Além disso, neste caso, em adição às curvas da Fig. III-19, existe a curva da Fig. III-21 (c) que traz informação sobre o efeito do tratamento têrmico a temperaturas elevadas (350°C) sobre o cristal no estado ionizado, mostrando ser completamente diferente dos outros (- 100°C).

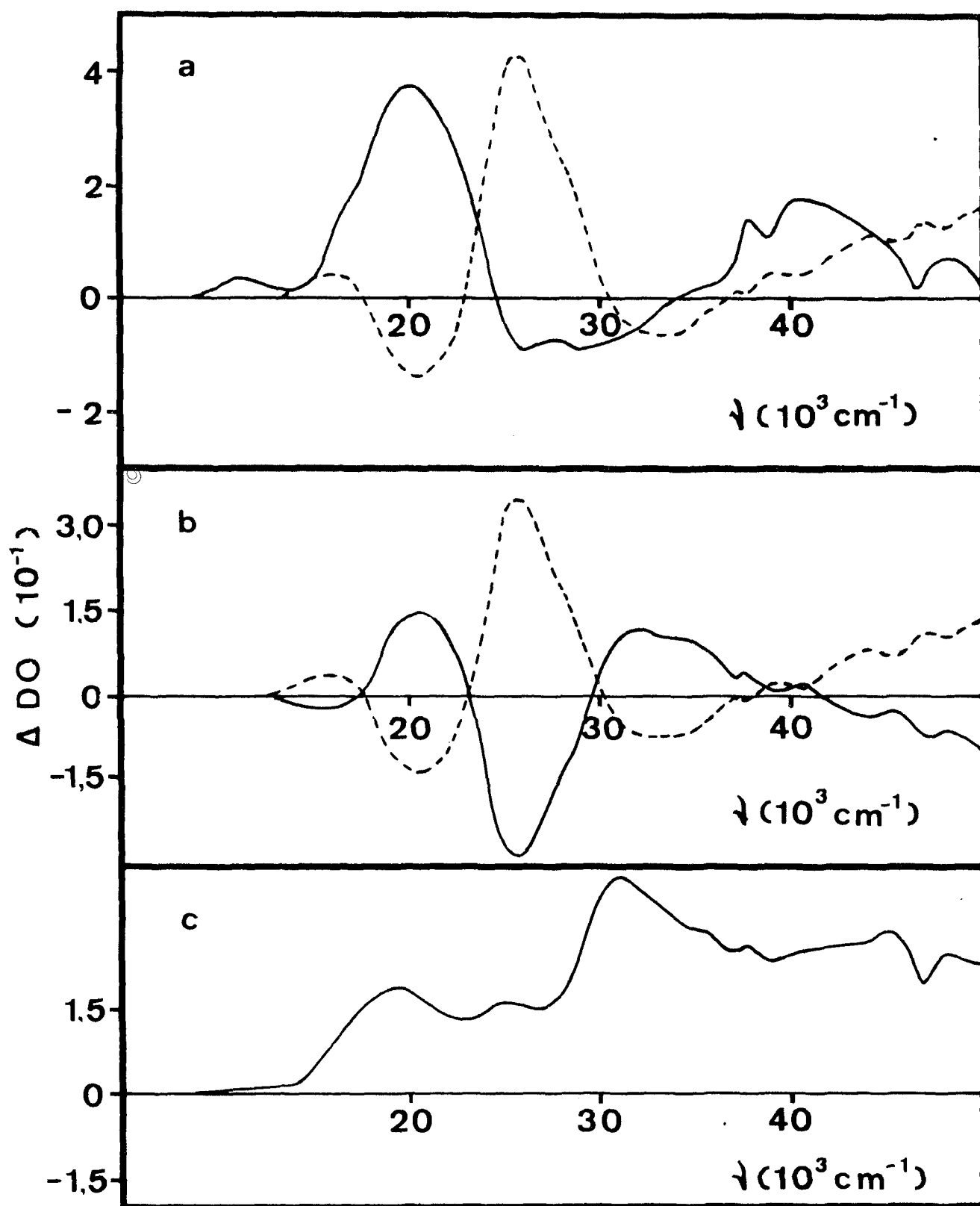
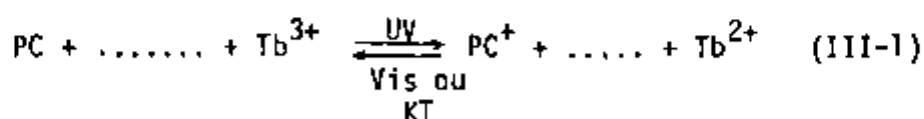


Fig. III-21: Curvas resultantes da subtração de espectros de Absorção Óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Th}$: (a) 1- efeito do tratamento térmico (pós-irradiação) a $750^\circ\text{C}/20\text{min}$ ———; 2- efeito do tratamento óptico com $\lambda_{UV}/12\text{min}$ após a obtenção da curva (a1) - - - - -; (b) 1- efeito do tratamento térmico a $1200^\circ\text{C}/20\text{min}$ após a obtenção da curva (a2) ———; 2- efeito do tratamento óptico com $\lambda_{UV}/12\text{min}$ após a obtenção da curva (b1) - - - - -; (c) efeito do tratamento térmico a $3500^\circ\text{C}/20\text{min}$ após a obtenção da curva (b2).

Obs. $\lambda_{UV} = 380\text{nm}$

Para facilitar a averiguação dos comportamentos das bandas foi construída a Tab. III-18, onde se tem as posições das bandas destruídas ou formadas em cada tipo de tratamento a que o cristal foi submetido após exposição à radiação ionizante.

A comparação entre as curvas da Fig. III-19 (a e b) e Fig. III-21 (a e b) ou entre as posições espectrais das bandas foto-reversíveis (Tab. III-17 e III-18) mostra que existem ao todo 9 bandas de absorção óptica na faixa espectral medida, tomando parte nesse processo. Dessas nove, a banda com amplitude máxima em aproximadamente $46,5 \text{ Kcm}^{-1}$ é a correspondente à transição conhecida como do Tb^{3+} (49). Do restante das bandas, conforme o estudo teórico feito por Alig (69) sobre as energias envolvidas nas transições eletrônicas dos centros PC e PC^+ , existem três bandas correspondentes a transições do PC e três do PC^+ . Como já mencionado, essas bandas foram identificadas por Staebler e Schnatterly (67) (V. Fig. III-17 e Tab. III-16) pelas medidas ópticas de dicroísmo linear e pelas medidas magneto ópticas de dicroísmo circular. Dessa forma, 7 das 9 bandas devem corresponder a transições já conhecidas. Como a banda situada na posição espectral de $\nu_{\text{ap}} = 46,5 \text{ Kcm}^{-1}$ é do Tb^{3+} , das 8 restantes deve ser feita a identificação para se saber quais são as bandas de absorção devido ao centro PC e quais ao centro PC^+ . Para isso, deve-se observar, em primeiro lugar, quais dessas bandas são destruídas pela exposição a fótons da região espectral do UV. Essas bandas devem corresponder a bandas devidas ao centro PC, admitindo o seguinte processo anteriormente proposto (67)



Das figuras III-19 (b) e III-21 (b) observa-se que as bandas destruídas pelo tratamento ($\lambda_{\text{UV}} = 380\text{nm}$) do segundo estágio são

Tab. III-18: Posição espectral (λ_{ap}) das bandas de absorção óptica destruídas e/ou formadas em cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ pelos tratamentos térmicos (T) e ópticos (λ_{UV}) logo após o término da exposição à radiação X (1ª está - gio); pelos tratamentos térmicos ou ópticos após alguns ciclos de foto-reversão (2ª estágio); pelo tra - tamento térmico a temperatura mais alta que a normalmente usada para o efeito de foto-reversão.

Estágio	Tratamentos	Efeito	Posição Espectral λ_{ap} (Kcm^{-1})						
1ª	T	destr.	11,0	17,0	20,0	35,0	37,7	40,5	
	(75°C/20min)	form.		25,5	29,5			46,5	
	$\lambda_{UV}=380\text{nm}$	destr.	16,0	20,5	25,5	29,5		46,5	
		form.		20,5	32,0	35,0	37,7	40,5	
2ª	T	destr.		20,5	32,0	35,0	37,7	40,5	
	(125°C/20min)	form.	16,0	25,5	29,5			46,5	
	$\lambda_{UV}=380\text{nm}$	destr.	16,0	25,5	29,5			46,5	
		form.		20,5	32,0	35,0	37,7	40,5	
3ª	T	destr.	16,0	20,5	25,5	29,5	32,0	37,7	40,5
	(350°C/20min)	form.						46,5	

as bandas das posições espectrais de $16,0 \text{ Kcm}^{-1}$, $25,5 \text{ Kcm}^{-1}$ e $29,5 \text{ Kcm}^{-1}$. Essas devem então ser as bandas devidas ao centro PC .

Por outro lado, as bandas de absorção formadas pela exposição ao UV ou destruídas por tratamento térmico (ou exposição ao Vis) devem ser absorções devidas ao centro PC^+ e íons de Tb^{2+} , também admitindo o mecanismo da equação (III-1). Analisando novamente as Fig. III-19 (b) e Fig. III-21 (b), observa-se que as bandas posicionadas em $20,0 \text{ Kcm}^{-1}$, $32,0 \text{ Kcm}^{-1}$, $35,0 \text{ Kcm}^{-1}$, $37,7 \text{ Kcm}^{-1}$ e $40,5 \text{ Kcm}^{-1}$, são as formadas pelo tratamento óptico (UV) e destruídas pelo tratamento térmico ou óptico (Vis). Dessas 5 bandas, somente 3 devem corresponder às absorções de centro PC^+ . Para a identificação de quais delas são as bandas devidas ao centro PC^+ , foi construída a Tab. III-19, onde foram colocados os valores das posições espectrais das bandas que tomam parte na foto-reversão (obtidas nas tabelas III-17 e III-18) e também, para fins de comparação as posições espectrais conhecidas (67) das bandas de absorção dos centros PC e PC^+ .

Nota-se que as posições espectrais das bandas que correspondem a transições de centros PC estão em concordância razoável com os valores já publicados. Por outro lado, as bandas observadas no cristal ionizado estão em número maior que as bandas identificadas como sendo devidas à absorção de centros PC^+ . Admitindo que as posições das bandas de absorção do centro PC^+ são as três que se aproximam melhor dos resultados conhecidos, as bandas posicionadas aproximadamente em $37,7 \text{ Kcm}^{-1}$ e em $40,5 \text{ Kcm}^{-1}$ devem corresponder às absorções de Tb^{2+} , uma vez que nesse processo de foto-reversão, conforme o mecanismo da equação (III-1) são os íons Tb^{2+} os formados juntamente com os centros PC^+ .

TABELA III-19 : Valores de ν_{ap} (número de onda) das bandas observadas que participam da foto-reversão e das bandas identificadas como sendo as dos centros PC e PC⁺

ESTADO DO CRISTAL	CENTRO (PC OU PC ⁺) PREDOMINANTE NO CRISTAL	POS. DAS* BANDAS (Kcm ⁻¹)	POS. DAS BANDAS OBSERVADAS (Kcm ⁻¹)
NORMAL	PC	17	16
		25,5	25,5
		30,7	29,5
IONIZADO	PC ⁺	20,0	20,5
		31,7	32,5
		35,7	35,0
			37,7
			40,5

*Os valores das posições espectrais das bandas desta coluna foram obtido da ref. (67)

Esse resultado está, portanto, de acordo com o mecanismo proposto para o processo de foto-reversão, mas não explica porque ocorre a ionização do Tb²⁺ quando o cristal é exposto a fótons da região espectral do visível. Para explicar esse fato, propõe-se a existência de uma banda de absorção desse mesmo íon na posição espectral de 20,0Kcm⁻¹, uma vez que as curvas das figuras III-19 (b) ou III-21 (b) mostram haver uma composição de bandas nessa região. Mas, por meio de técnicas de me-

didas utilizadas no presente trabalho é muito difícil a sua identificação, uma vez que tanto a destruição quanto a formação deste íon (Tb^{2+}) são acompanhados pela diminuição ou pelo aumento da concentração do centro PC^+ , que apresenta uma banda na mesma região espectral.

Sobre o terceiro estágio do tratamento térmico ($T = 3500^{\circ}C$), da Fig. III-21 (c) observa-se que todas as bandas acima identificadas são destruídas, com exceção da banda devida ao Tb^{3+} ($46,5 \text{ Km}^{-1}$) que é regenerada.

Isso pode ser constatado também nos espectros da Fig. III-11, obtidos da experiência feita para observar o comportamento do espectro de absorção óptica do cristal, em função dos tratamentos térmicos a diferentes temperaturas. Mas, além disso, dessa experiência pode-se concluir que o centro termicamente mais estável neste cristal é o centro PC. Essa afirmação poderia ter sido feita levando-se em conta somente o fato de que um tratamento térmico a $1000^{\circ}C$, que destrói os centros PC^+ e oxida os íons Tb^{2+} , auxilia a formação do centro PC, o que indica ser esse centro estável a temperaturas próximas de $1000^{\circ}C$.

Analisando paralelamente os resultados do tratamento térmico a uma temperatura relativamente alta ($3500^{\circ}C$) das duas experiências observa-se um resultado muito importante, que é a existência da regeneração da banda devida ao Tb^{3+} , com a destruição do centro PC. Esse resultado justifica o modelo desse centro proposto por Allig (69): um complexo contendo um íon de TR^{3+} vizinho de uma vacância circundado por dois elétrons distribuídos num orbital tipo molecular, que não permite a ocorrência de transição do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$, normalmente observados nos íons de TR^{3+} isolados.

Tendo sido identificadas as bandas foto-reversíveis e estudado qualitativamente o mecanismo de destruição térmica dos defeitos

criados pela radiação ionizante, falta ainda a identificação das bandas normais, mencionadas anteriormente.

Para certificar-se da existência e da destruição em maior proporção das bandas normais nos primeiros tratamentos a que o cristal é submetido pós exposição à radiação X, qualquer que seja o tratamento (óptico ou térmico), e para estudar o mecanismo da destruição e formação dos defeitos com a exposição prolongada dos cristais a fótons da região espectral do ultra-violeta, foi efetuada uma experiência na seguinte sequência:

- a) Tratamento térmico a 600°C durante 1 hora;
- b) Medida de absorção óptica;
- c) Exposição à radiação X (50KV, 25mA);
- d) Medida de absorção óptica;
- e) Exposição a fótons da região espectral do UV (λ_{UV}) durante t_{UV} ;
- f) Medida de absorção óptica.

As medidas de absorção óptica foram efetuadas na faixa espectral entre 5Kcm^{-1} e 50Kcm^{-1} . Das etapas a) a d) foram obtidos espectros semelhantes aos obtidos nas mesmas etapas das experiências precedentes. (Fig. III-22:..... e _____). As etapas e) e f) foram repetidas para λ_{UV} e t_{UV} variado, obtendo-se assim vários espectros com a mesma estrutura, mas com diferentes amplitudes relativas. Desses espectros tem-se representado na Fig. III-22 o obtido após a exposição do cristal a $\lambda_{UV}=380\text{nm}$ e $t_{UV}=10\text{min}$ (---), logo após o término da exposição à radiação ionizante). Após a obtenção desse espectro o cristal foi submetido a outros tratamentos ópticos nas seguintes condições e sequência:

- 1) $\lambda_{UV}=320\text{nm}$ e $t_{UV}=15\text{min}$; 2) $\lambda_{UV}=300\text{nm}$ e $t_{UV}=20\text{min}$;

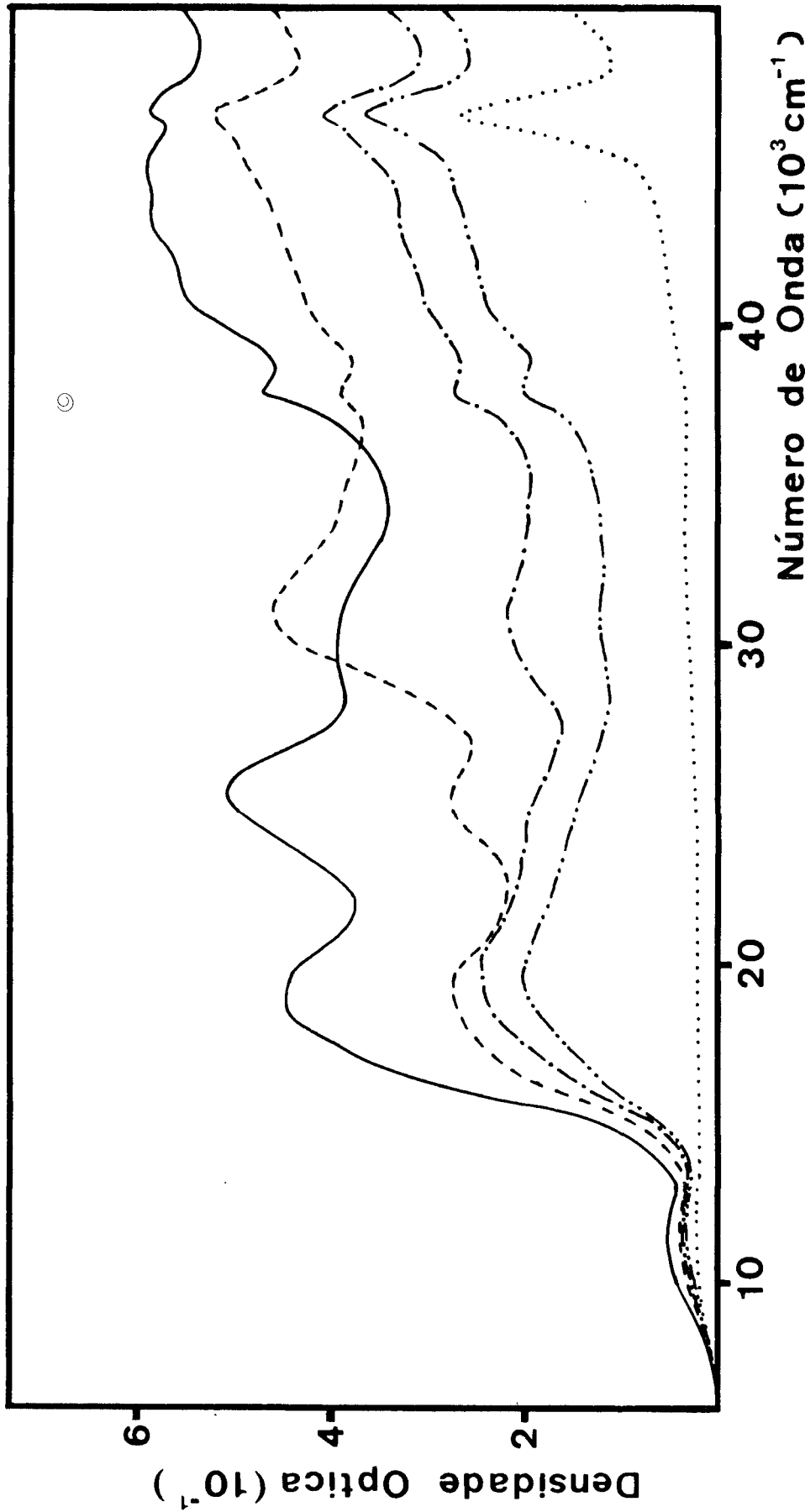


Fig. III-22: Espectros de Absorção Óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Th}$: (a) exposto à radiação X (50KV, 25mA, 1h) ———; (b) tratado opticamente (luz-irradiação) com $\lambda_{ij} = 380\text{nm}/10\text{min}$ -----; (c) como em (b) + tratamento óptico com $\lambda_{ij} = 320\text{nm}/15\text{min}$, $300\text{nm}/20\text{min}$ e $265\text{nm}/30\text{min}$ -----; (d) como em (c) + tratamento óptico com $\lambda_{ij} = 265\text{nm}/1\text{h}$, $245\text{nm}/30\text{min}$ e $245/1\text{h}$ -----; (e) tratamento térmico a $600^\circ\text{C}/1\text{h}$

3) $\lambda_{UV} = 265\text{nm}$ e $t_{UV} = 30\text{min}$; 4) $\lambda_{UV} = 265\text{nm}$ e $t_{UV} = 60\text{min}$;

5) $\lambda_{UV} = 245\text{nm}$ e $t_{UV} = 30\text{min}$; 6) $\lambda_{UV} = 245\text{nm}$ e $t_{UV} = 60\text{min}$.

Omitindo os espectros obtidos das exposições 1), 2), 4) e 5), na Fig. III-22 são mostrados espectros obtidos após etapas 3) e 6) das exposições (--- e ---), por serem somente nessas etapas que tornam-se visíveis os efeitos da exposição prolongada a fótons da região do UV. Para melhor avaliar os efeitos desses tratamentos ópticos, a análise foi efetuada através das curvas de subtração dos espectros, mostradas na Fig. III-23.

○

Da curva da Fig. III-23 (a), que corresponde ao efeito do 1º tratamento óptico a $\lambda_{UV} = 380\text{nm}$ e $t_{UV} = 10\text{min}$, sobre o cristal exposto à radiação ionizante, observa-se, como era de se esperar, a formação das bandas do centro PC^+ nas posições espectrais $32,0\text{Kcm}^{-1}$ e $35,0\text{Kcm}^{-1}$ e a destruição das bandas do centro PC. Mas, em contraste com o resultado esperado, nota-se a destruição das bandas devido a Tb^{2+} e a não formação da banda devido a PC^+ na região espectral do Vis ($\nu_{ap} = 20,0\text{Kcm}^{-1}$). Das curvas das Fig. III-23 (b) e III-23 (c) verifica-se que os tratamentos ópticos subsequentes destroem indiscriminadamente todas as bandas, exceto a banda de Tb^{3+} que é aumentada em amplitude e as bandas de Tb^{2+} da região espectral do UV ($38,9\text{Kcm}^{-1}$ e $41,0\text{Kcm}^{-1}$) que se mantêm praticamente inalteradas (V. também a Fig. III-22).

Essas observações indicam que, na primeira etapa do tratamento óptico com $\lambda_{UV} = 380\text{nm}$, ocorre a ionização do PC para formar novos centros PC^+ , que nas etapas subsequentes de tratamentos são destruídos para regenerar os íons Tb^{3+} ; estes íons admitem transições eletrônicas para os primeiros níveis excitados de configuração 5d e, para esse tipo de tratamento (exposição a fótons da região espectral do UV) pode ser estabelecida a ordem (crescente) de estabilidade dos centros conhecidos, como sendo PC, PC^+ e Tb^{2+} .

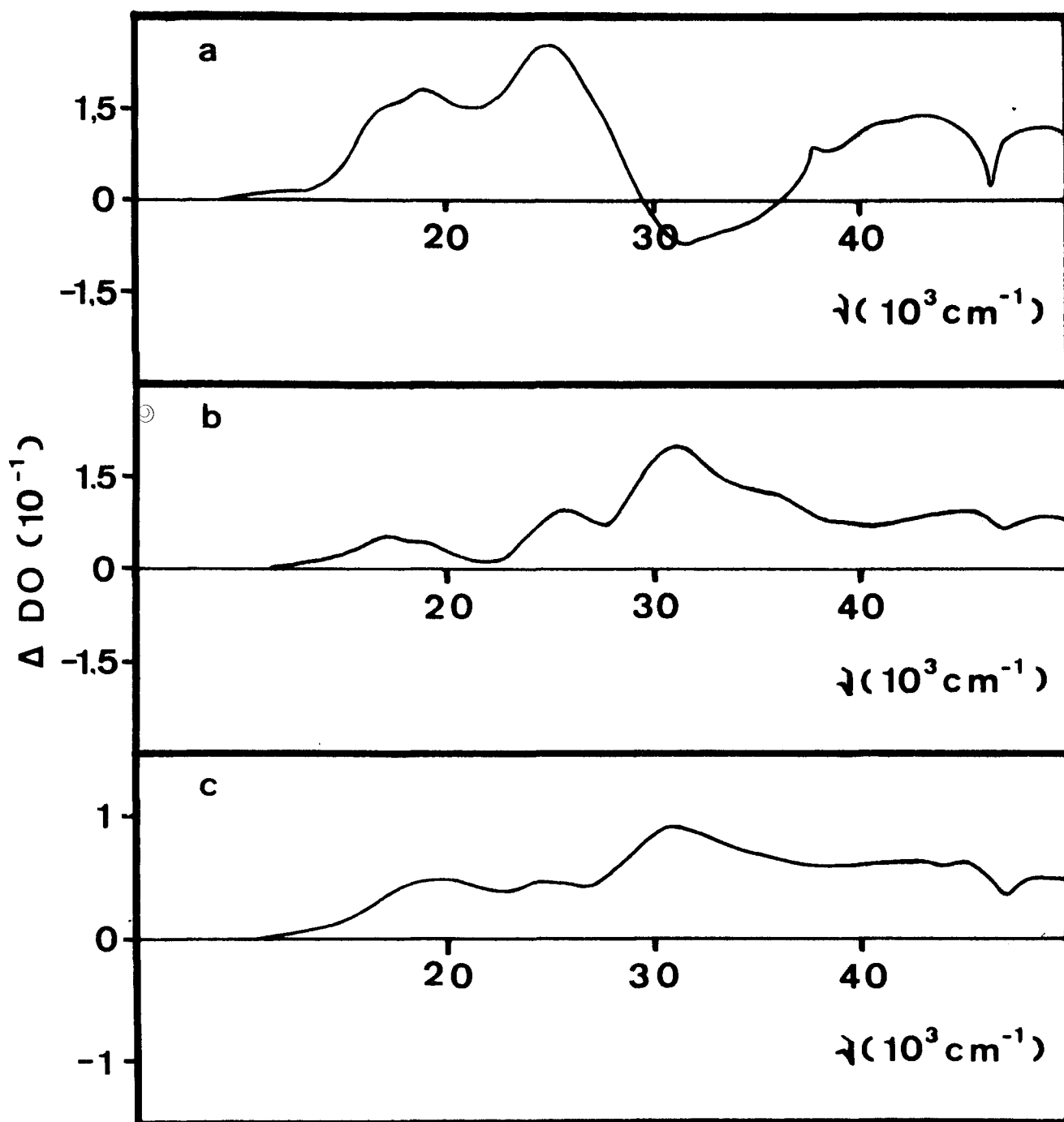


Fig. III-23: Curvas resultantes da subtração de espectros de absorção óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Th}$ exposto à radiação X:

- (a) efeito do tratamento óptico (nões-irradiação) com $\lambda_{UV} = 380\text{nm}/10\text{min}$;
- (b) efeito do tratamento óptico (após a obtenção da curva (a)) com $\lambda_{UV} = 320\text{nm}/15\text{min}$;
- (c) efeito do tratamento óptico (após a obtenção da curva (b)) com $\lambda_{UV} = 265\text{nm}/1\text{h} + 245\text{nm}/30\text{min} + 245/1\text{h}$.

A destruição do centro PC^+ pode se dar de duas maneiras: com liberação de um elétron, isto é, ionização, deixando assim um complexo Tb^{3+} - vacância, indo o elétron liberado recombinar-se no centro de buraco, ou com dissociação do complexo $Tb^{3+} - F$ com a reconstituição da rede normal, isto é, um átomo de fluor intersticial vem ocupar a posição da vacância e se oxida com aprisionamento do elétron em sobra. Para determinar qual dos dois processos é o real, ou talvez ambos, devem ser feitas experiências com técnicas de medidas que possam detectar as anisotropias dos centros, pois se a destruição de centros PC^+ é feita pela ionização, o centro Tb^{3+} - vacância deve apresentar orientações preferenciais, dando assim um tipo de espectro que difere do do íon de Tb^{3+} isolado.

Essa experiência não foi feita nesse trabalho, mas levando-se em conta o balanceamento local das cargas, acha-se mais provável a destruição do PC^+ com o segundo processo, isto é, dissociação do complexo. Com os resultados acima pode-se complementar o resultado da experiência do efeito de tratamentos térmicos (C.1.2), de que o centro PC^+ também é constituído de Tb^{3+} , mas que para esses íons, nesta forma complexa, são proibidas as transições eletrônicas do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$.

Outro resultado muito importante, brevemente mencionado acima, sobre a destruição das bandas de absorção óptica do Tb^{2+} no primeiro tratamento óptico, que conforme o mecanismo proposto não deveria ocorrer, parece confirmar a suposição inicialmente feita na análise dos resultados das experiências C. 1,1 e C. 1,2, de que no primeiro estágio de tratamentos pós-exposição à radiação X , existiam duas reações ocorrendo simultaneamente: a recombinação elétron-buraco que oxidando Tb^{2+} forma íons de Tb^{3+} , e a transferência foto-reversível de elétron entre centro PC e Tb^{3+} . Dessa forma, pode ser explicada a destruição das bandas de Tb^{2+} como sendo devida à desigualdade nas proporções de reações de forma

ção e de destruição dos íons de Tb^{2+} , decorrente da existência, em concentração relativamente alta, de Tb^{2+} com o seu anticentro no primeiro estágio dos tratamentos.

Essa suposição, se certa, pode vir a explicar as diferenças encontradas nos efeitos dos tratamentos térmicos ou ópticos (Vis e UV) dos 19 e 29 estágios, sobre a existência das bandas normais (as que são sempre destruídas), como sendo as bandas de absorção óptica dos centros de buraco(s) correspondentes a centros de elétrons Tb^{2+} .

Assim sendo, conclui-se ser interessante o estudo mais detalhado das bandas normais. Com esse propósito, a partir das curvas das Figs. III-19(a), III-21(a) e III-23(a), foi construída a Fig. III-24(a), para poder comparar os efeitos dos diferentes tipos de tratamentos no cristal logo após a exposição à radiação X. Das curvas das Fig. III-19 e Fig. III-21 foram construídas Figs. III-24(b) e III-24(c), respectivamente, com intuito de se observar a diferença nos tratamentos ópticos (Vis) e térmicos dos primeiro e segundo estágios.

Conforme o mecanismo proposto, da comparação das curvas da Fig. III-24(a) na faixa entre $13Kcm^{-1}$ e $20Kcm^{-1}$ deveriam ser observados: semelhança na estrutura entre as curvas (2) e (3) que correspondem aos efeitos dos tratamentos térmico ($750C/20min$) e óptico ($\lambda_{VIS} > 400nm/1,5 min$) e uma característica oposta na estrutura das curvas (3) e (1) ou (?) e (2), pois a curva (1) é o efeito do tratamento óptico ($\lambda_{UV} = 380nm/15min$).

O primeiro efeito é observado mas o segundo não, no sentido de que existe destruição das bandas na região do Vis ($8,0Kcm^{-1} < \nu_{ap} < 20,0Kcm^{-1}$) das bandas correspondentes às transições de Tb^{2+} na curva (1).

Por outro lado, a comparação entre a curva cheia e a curva tracejada tanto da Fig. III- (b) quanto da Fig. III-24(c) deveria mostrar a semelhança na estrutura em

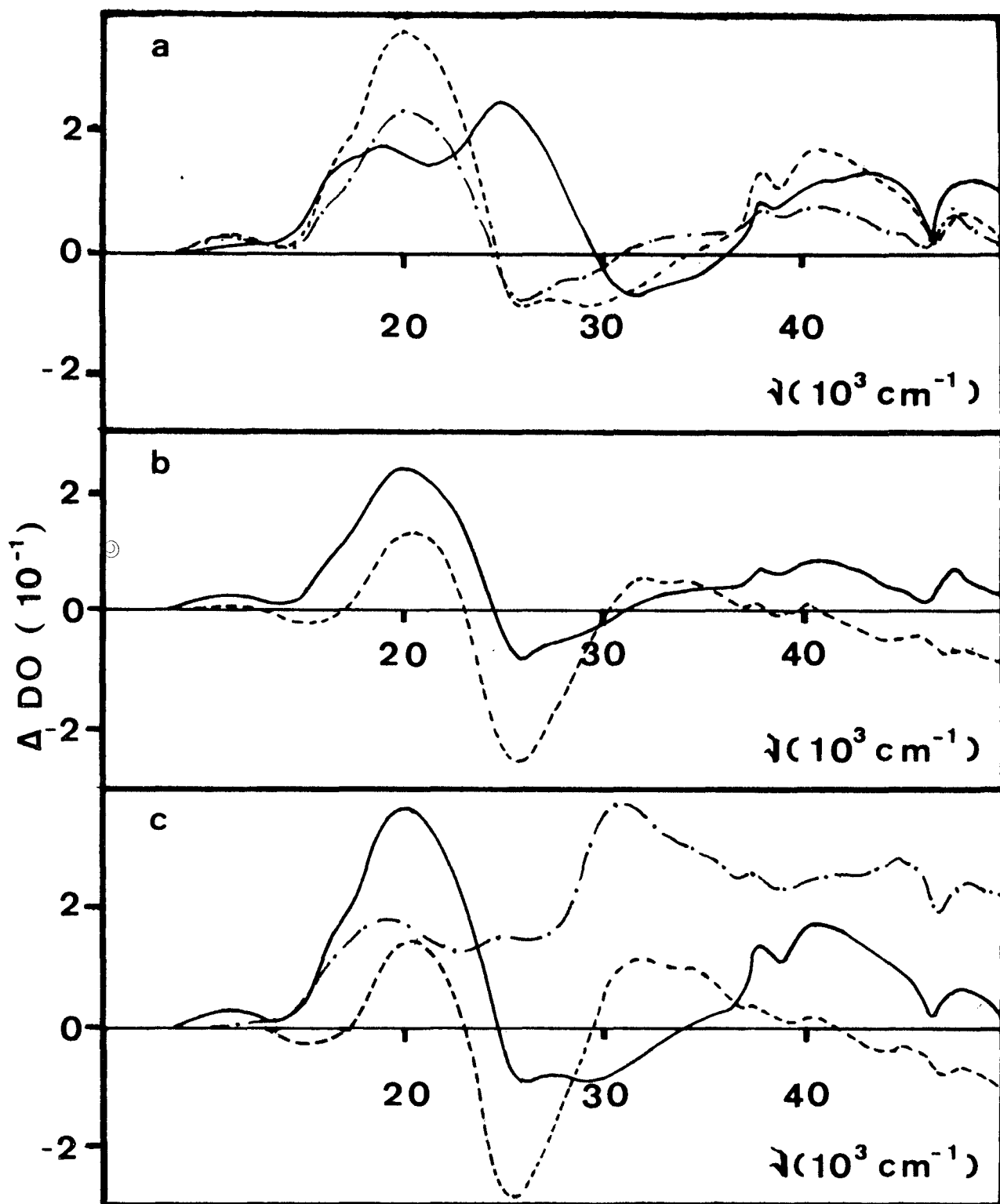


Fig. III-24: Curvas resultantes da subtração de espectros de absorção óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ exposto à radiação X :

- (a) 1-efeito do tratamento óptico (pós-irradiação) com $\lambda_{UV}/15\text{min}$ ———;
 2-efeito do tratamento térmico (pós-irradiação) a $750^\circ\text{C}/20\text{min}$ - - - - -;
 3-efeito do tratamento óptico (pós-irradiação) com $\lambda_{Vis}/1,5\text{min}$ - · - · - ·;
- (b) 1-efeito do tratamento óptico (pós-irradiação) com $\lambda_{Vis}/1,5\text{min}$ ———;
 2-efeito do tratamento óptico (após 40º ciclo) com $\lambda_{Vis}/10\text{min}$ - - - - -;
- (c) 1-efeito do tratamento térmico (pós-irradiação) a $750^\circ\text{C}/20\text{min}$ ———;
 2-efeito do tratamento térmico (após 20º ciclo) a $1500^\circ\text{C}/20\text{min}$ - - - - -;
 3-efeito do tratamento térmico (após 30º ciclo) a $3500^\circ\text{C}/20\text{min}$ - · - · - ·.

toda faixa espectral onde a medida foi feita. No entanto verifica-se que existe uma diferença no comportamento das duas curvas na região espectral do Vis ($13,0 \text{ Kcm}^{-1} < \nu < 20,0 \text{ Kcm}^{-1}$).

A semelhança entre as curvas (2) ou (3) e (1) da Fig. III-24 (a) e a diferença entre as curvas (1) e (2) das Figs. III-24 (b) e III-24 (c) observadas na mesma região espectral, indicam em primeiro lugar a existência de bandas que se comportam diante dos tratamentos térmicos e ópticos (Vis e UV) de uma maneira semelhante, como já verificado nas análises anteriores. Apesar de ser difícil a determinação das posições espectrais exatas dessas bandas, devido às superposição de muitas bandas de absorção óptica de meia largura e amplitudes diferentes e do comportamento monotônico dessas bandas diante dos vários tipos de tratamentos é de se supor que são bandas de absorção óptica devido aos centros que não são influenciados por esses tratamentos. Um bom candidato é sem dúvida o centro de buraco, apesar de não estar identificada nenhuma banda devida a centros de buraco(s) nessa região do espectro de absorção óptica. Inclusive, contrariando os resultados obtidos por alguns autores (62,67), que dizem ser as bandas dessa região devidas a íons de Tb^{2+} , porque sendo ela devida a centro de buraco não deve haver aumento na sua concentração com os tratamentos térmicos e ópticos (Vis e UV), mas somente a destruição devido a recombinação elétron-buraco ocasionada pela agitação térmica ambiental (ou a temperaturas mais altas) até a sua concentração diminuir em proporção tal que a reação do tipo foto-reversão se tornar relativamente maior que essa.

A última confirmação desse fato deverá vir dos resultados das experiências efetuadas com o emprego da técnica de medida de emissão termoluminescente, que serão a seguir apresentadas.

C. 2 - Termoluminescência

Em paralelo às experiências descritas nas seções precedentes (C. 1.1 e C. 1.2) foram efetuadas medidas de emissão termoluminescente, obtendo-se assim alguns resultados que complementam as discussões provenientes dos resultados anteriores.

C. 2.1 - Switching Óptico (visível e ultravioleta)

A fim de correlacionar o fenômeno da termoluminescência apresentado por cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ com os efeitos fotocromicos foi elaborada uma experiência na sequência a seguir discriminada:

- a) Tratamento térmico a 600°C durante 1 hora;
- b) Medida de emissão TL;
- c) Exposição à radiação X (50KV/25 mA) durante 1 hora;
- d) Medida de emissão TL;
- e) Exposição a fótons da região espectral do visível ($\lambda > 400\text{nm}$) durante t_{vis} ;
- f) Medida de emissão TL;
- g) Exposição a fótons da região espectral do ultravioleta ($\lambda = 380\text{ nm}$) durante t_{UV} ;
- h) Medida de emissão TL.

As medidas de emissão TL foram efetuadas na faixa entre temperatura ambiente e 500°C com velocidade de aquecimento representada na Fig. III-25 (a). Como na experiência da seção C. 1.1, as etapas e) a h) foram repetidas para diferentes t_{vis} e t_{UV} , obtendo-se assim várias curvas de emissão TL, das quais as representativas estão mostradas na Fig. III-25, onde se tem, na ordenada, intensidade da emissão em unidades arbitrárias e na abscissa, o tempo. O cristal tratado termicamente a

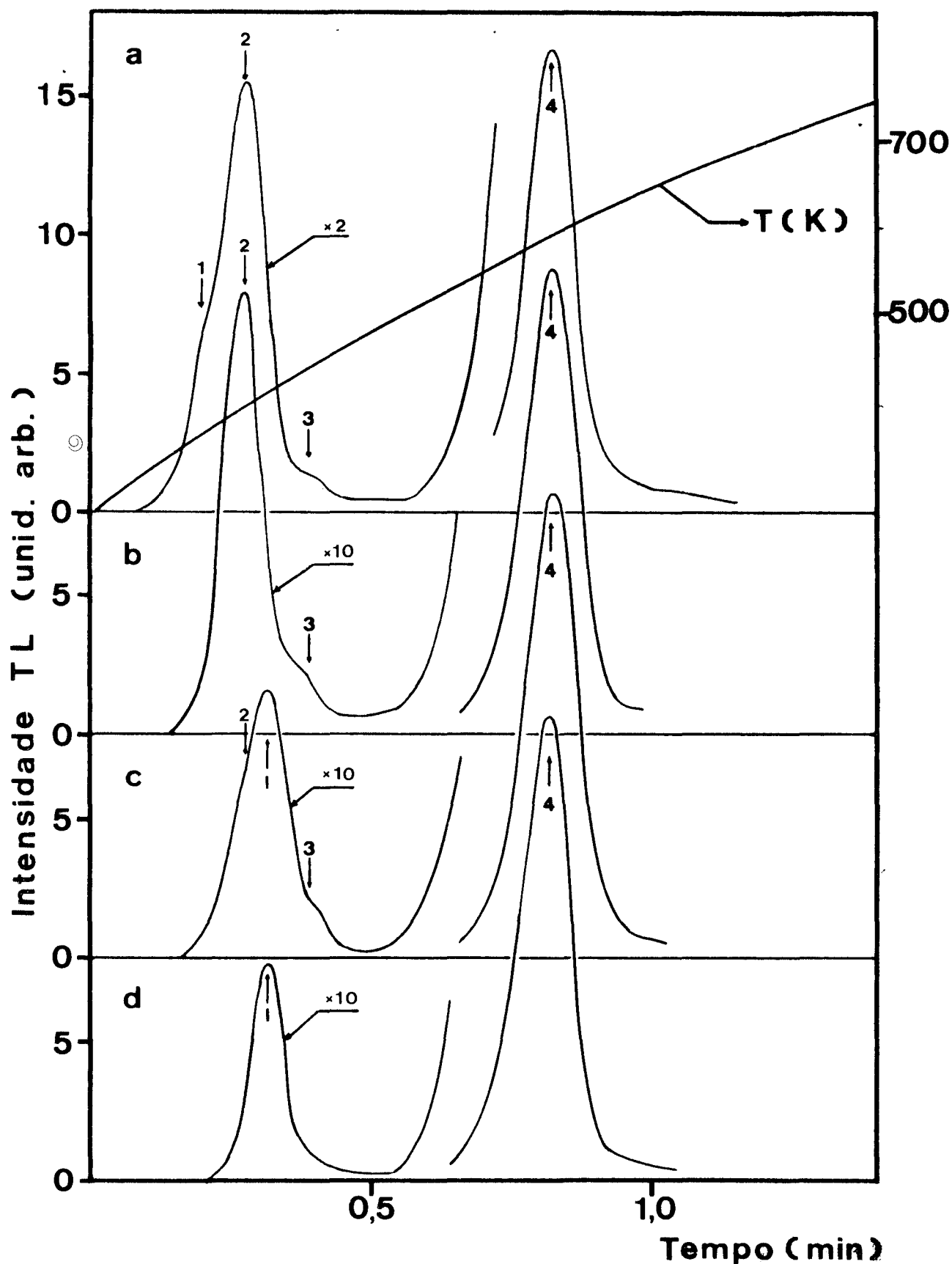


Fig. III-25: Curvas de emissão TL do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Th}$:
 (a) exposto à radiação X (50KV, 35mA, 1h); (b) tratado termicamente (pós-irradiação) com $\lambda_{vis} > 400\text{nm}/11\text{min}$; (c) como em (b) + tratamento óptico com $\lambda_{UV} = 380\text{nm}/10\text{min}$; (d) como em (c) + tratamento óptico com $\lambda_{vis} > 400\text{nm}/10\text{min}$.

600°C durante 1 hora, como nas experiências precedentes, mostrou estar isento de defeitos criados pela exposições prévias à radiação ionizante. Da etapa d) obteve-se uma curva de emissão TL (Fig. III-25 (a)) com estrutura semelhante à das obtidas nas experiências mencionadas na secção B.1 para os mesmos tratamentos (exposição à radiação X). Das curvas obtidas após o tratamento da etapa e) foi escolhida aquela que corresponde a $t_{vis} = 11 \text{ min}$ (Fig. III-25 (b)), por tornar-se perceptível a diferença nas amplitudes relativas somente para $t_{vis} > 11 \text{ min}$ (para $t_{vis} < 11 \text{ min}$ observou-se também diferenças nas amplitudes relativas, porém, menor que o limite de erro experimental ($\pm 10\%$)). A curva da Fig. III-25 (c) foi obtida dos cristais opticamente tratados com $\lambda_{UV} = 380 \text{ nm}$ durante 20 minutos, após a obtenção da curva da Fig. III-25 (b). Na Fig. III-25 (d), representou-se a curva de emissão TL obtida dos cristais expostos a fótons da região espectral do visível durante 20 minutos, após os tratamentos a que o cristal foi submetido para proporcionar a curva da Fig. III-25(c).

Da Fig. III-25 (a) observa-se que o cristal no estado em que todos os defeitos (possíveis de serem criados por esse processo de coloração) estão presentes, apresentam estrutura com amplitudes máximas, na faixa de temperatura em que as medidas foram realizadas, nas seguintes temperaturas: 80°C (pico 1), 120°C (pico 2), 160°C (pico 3), 330°C (pico 4). Da comparação dessa com a curva da Fig. III-25(b) observa-se que houve uma destruição acentuada dos primeiros dois picos de emissão TL, sem a destruição dos outros picos (devido ao fato já mencionado no capítulo II sobre a diferença na espessura e na transparência dos monocristais em que as medidas de TL foram realizadas, que causam variações nas intensidades das curvas de emissão TL como um todo, foi feita a normalização em relação ao último pico mais intenso, que deve apresentar menor fading, e sem a mudança nas temperaturas desses picos. Mas após expo

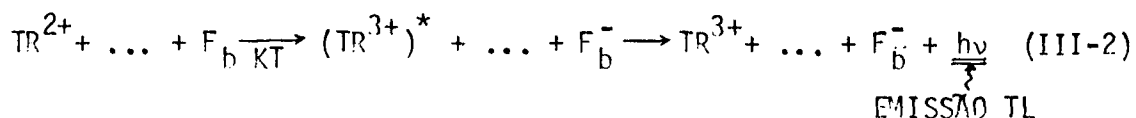
sição desse cristal a fótons da região espectral do UV verifica-se a mudança na posição do pico (Fig. III-25(c)). Isso porém, como será mostrado adiante, não é na realidade um deslocamento do pico, mas sim a observação de pico já existente desde o início que tornou-se detectável devido a dois possíveis fatores: diminuição na intensidade dos dois primeiros picos que davam superposições tais que não havia a possibilidade de observá-lo separadamente, e aumento na intensidade desse pico como um efeito da exposição a fótons do UV. Isso mostra que na realidade existe mais um pico de emissão na posição de $T=140^{\circ}\text{C}$ (para a mesma velocidade média de aquecimento $400^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Prosseguindo a análise das curvas, passando para a Fig. III-25(d), observa-se a diminuição na amplitude do pico a $T=140^{\circ}\text{C}$ (pico I).

Resumindo, do conjunto das curvas da Fig. III-25, os seguintes resultados podem ser salientados:

- (a) diminuição nas amplitudes dos picos 1, 2 e 3 para qualquer tipo de tratamento óptico (visível ou ultra-violeta);
- (b) aumento na amplitude do pico I com a exposição do cristal a fótons da região espectral do ultra-violeta ($\lambda_{UV}=380\text{m}\mu$);
- (c) diminuição na amplitude do pico I com exposição do cristal a fótons da região espectral do visível ($\lambda_{vis} > 400\text{m}\mu$)

O resultado citado em (a) traz uma consequência muito importante: a confirmação da existência de um processo em paralelo ao da foto-reversão, que é o de recombinação elétron-buraco, no primeiro estágio do tratamento, porque conforme o mecanismo convencional proposto para emissão TL nos cristais de CaF_2 dopados com TR^{3+} , que po-

de ser representado pela equação



onde F_b e F_b^- representam "traps" de buraco preenchido e vazio, respectivamente, se dá de uma maneira irreversível (a menos que seja novamente exposto à radiação ionizante). E, estando os picos de emissão TL decorrente desse processo na região de temperaturas relativamente baixas, mesmo à temperatura ambiente a probabilidade da ocorrência desse processo é relativamente alta, diminuindo rapidamente as concentrações de elétrons e buracos que podem se recombinar. Consequentemente, o número de defeitos responsáveis por esses picos de emissão diminui rápida e irreversivelmente à temperatura ambiente após a exposição do cristal à radiação X. Lembrando-se de que as bandas de absorção óptica normais observadas nas experiências C.1.1 e C.1.2, tem esse mesmo comportamento, confirma-se a suposição feita no final da seção precedente, de que as bandas normais da região espectral do visível ($14,0 \text{ Kcm}^{-1}$ - $20,0 \text{ Kcm}^{-1}$) são as bandas devidas a centros de buraco(s), que uma vez destruídas não são regeneradas pelos tratamentos ópticos efetuados no cristal para a verificação da foto-reversão.

Dos resultados (b) e (c), apesar de não serem muito convincentes, tentativamente pode-se associar ao pico I a destruição do centro PC^+ , admitindo-se o mecanismo de foto-reversão anteriormente proposto, pois só assim pode-se explicar o aumento na sua amplitude, seletivamente causado pelo tratamento óptico (UV):

Como nessa experiência não houve possibilidade de verificar o ciclo completo da transferência foto-reversível, e também devido à baixa eficiência do efeito fotocromico com estes tratamentos, como já verificada na comparação entre a experiência C.1.1 e C.1.2, discussões de-

talhadas desse efeito serão feitas após a apresentação dos resultados da próxima experiência.

C.2.2 - Switchings Térmico e Óptico (ultra-violeta)

Para complementar os estudos feitos até o momento sobre o efeito fotocromico, foi efetuada uma experiência com sequência e tipos de tratamentos térmico e óptico ($\lambda_{UV} = 380 \text{ nm}$) idênticos aos da experiência C.1.2, substituindo-se apenas as técnicas de medidas de absorção óptica pela de emissão termoluminescente. A repetição dos tratamentos térmico e óptico (UV) foi feita nas mesmas condições das da experiência C.1.2.

Dos cristais expostos à radiação X (50KV, 25mA) durante uma hora, obteve-se a curva da Fig. III-26(a), que mostra estar o cristal nas mesmas condições das do cristal submetido ao mesmo tratamento na experiência C.2.1. As curvas b a g dessa mesma figura foram obtidas dos cristais tratados nas condições e na sequência a seguir discriminadas:

- a) termicamente a aproximadamente 110°C durante 20 minutos (curva b), após o término da exposição à radiação X;
- b) ópticamente com fótons da região espectral do UV ($\lambda_{UV} = 380 \text{ nm}$) durante 5 minutos (curva c);
- c) termicamente a aproximadamente 135°C durante 20 minutos (curva d);
- d) opticamente com fótons da região espectral do UV

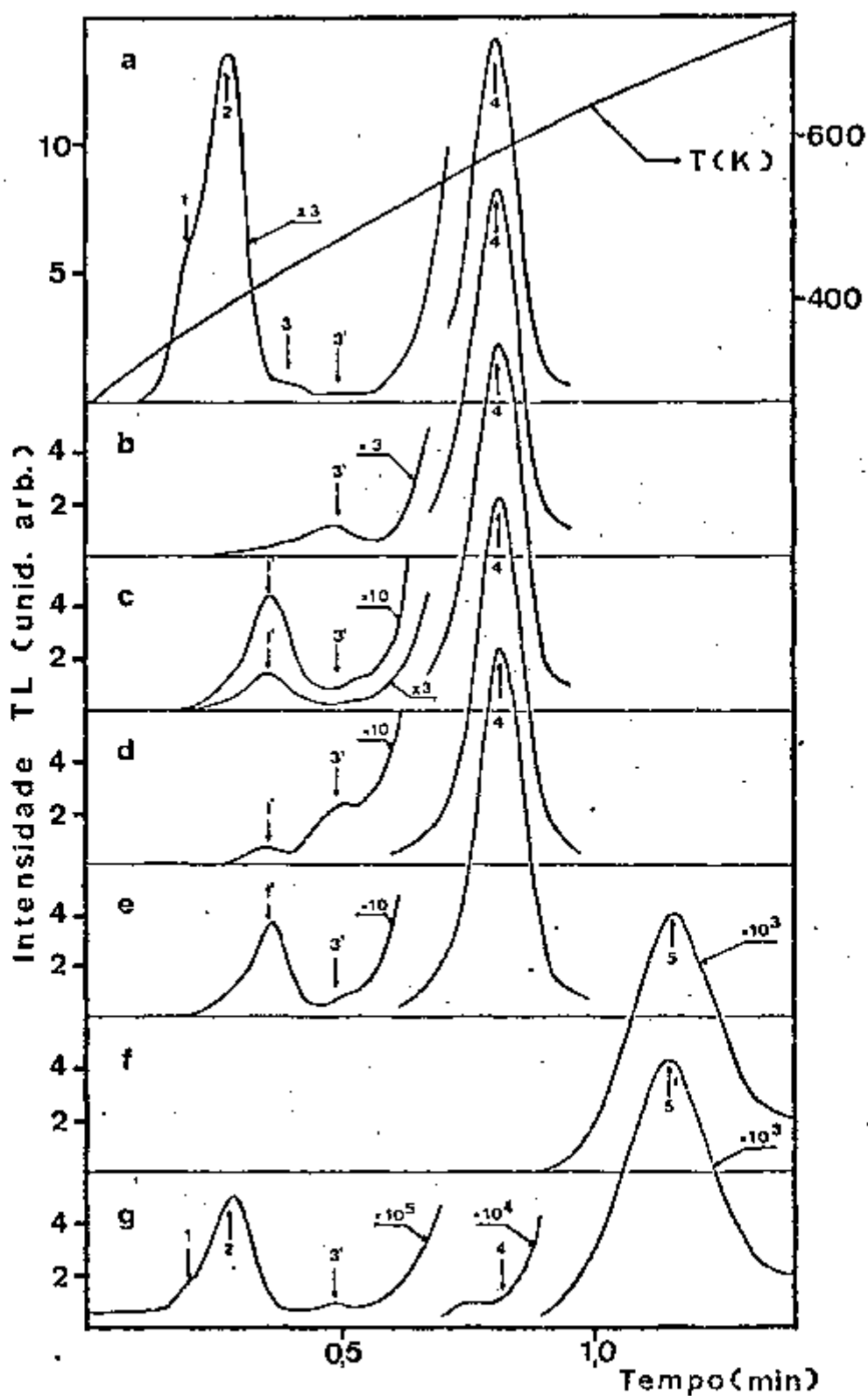


Fig. III-16: Espectros de Absorção Óptica do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$:

- (a) 1-tratado termicamente a $600^\circ\text{C}/1\text{h}$ -----;
 2-exposto à radiação X (50KV, 25mA, 30min) -----;
- (b) 1-tratado termicamente (pós-irradiação) a $750^\circ\text{C}/20\text{min}$ -----;
 2-tratado opticamente (pós-irradiação) com $\lambda_{\text{vis}}/20\text{min}$ -----;
- (c) 1-como em (b1) + tratamento óptico com $\lambda_{\text{UV}}/15\text{min}$ -----;
 2-como em (b2) + tratamento óptico com $\lambda_{\text{UV}}/15\text{min}$ -----;

$$(\lambda_{UV} = 380 \text{ nm})$$

e) termicamente a aproximadamente 340°C durante 20 minutos (curva f)

f) ópticamente com fótons da região espectral do UV ($\lambda_{UV} = 380 \text{ nm}$) durante 14 minutos (curva g).

Comparando-se as curvas a e b, verifica-se que o primeiro tratamento (têrmico) destruiu quase totalmente os dois primeiros picos de emissão presentes na curva de emissão TL obtida dos cristais logo após exposição à radiação ionizante. Esse é um comportamento previsível, uma vez que esses picos são estáveis somente até temperaturas próximas das do tratamento têrmico efetuado (110°C). O conjunto das curvas b e e mostra o efeito dos tratamentos ópticos, que é o da regeneração de picos de emissão TL destruídos pelo tratamento têrmico precedente. Esse efeito faz lembrar o efeito fotocromico observado no estudo de absorção óptica desse cristal (secção C. 1.1 e C. 1.2).

Sobre as curvas f e g, que mostram o efeito dos tratamentos têrmicos a 350°C e óptico ($\lambda_{UV} = 380 \text{ nm}$) subsequente, e que apresentam um pico de emissão TL na região de temperaturas onde antes não era observado, deve-se salientar que foram obtidas com sensibilidade do aparelho aumentada de três ordens de grandeza em relação à sensibilidade em que foram obtidas as outras curvas. Assim sendo, é de se supor que esse pico, apesar de não ter sido verificado nas medidas anteriores, já estava presente desde o início. Sabe-se, inclusive, que cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ também apresentam picos de emissão TL a temperaturas próximas a 600°C (5).

Apesar da intensidade de emissão relativamente baixa, nessa etapa da experiência, que corresponde à etapa em que se observa a destruição generalizada de todas as bandas de absorção sem a regeneração de bandas numa escala detectável pelas medidas de absorção óptica, mesmo com exposição posterior a fótons da região do UV (experiência C. 1.2), observa-se a regenera

ção dos picos destruídos termicamente (curva q). Verifica-se também, de imediato, que existe uma diferença do processo de regeneração observado nas curvas b a e, que é a formação de estrutura semelhante à da curva de emissão obtida logo após a exposição à radiação X (curva a), diferindo apenas na intensidade, que agora é 10^4 vezes menor. Esse é, portanto, o efeito conhecido como transferência de elétron por ultra-violeta, brevemente discutido na seção precedente (C.1.2). Esse é um efeito já conhecido e existe um mecanismo proposto: os fótons com comprimento de onda de aproximadamente 360 mμ - comprimento de onda em que se tem maior eficiência nesse tipo de transferência (75)-, quando incidem sobre o cristal contendo elétrons aprisionados em níveis energeticamente mais altos, transfere-os para níveis mais baixos numa distribuição semelhante à distribuição de captura causada pela radiação ionizante (75). Mas nesse processo o preenchimento se dá somente nos defeitos já existentes, com elétrons procedentes de um tipo de centro, o que é diferente no caso do processo de irradiação que libera elétrons da banda de valência e preenche não só os defeitos (níveis) já existentes no cristal como também os defeitos criados pela própria radiação ionizante, daí a grande diferença observada na intensidade de emissão TL. Esse efeito tem sido estudado, em vista da sua utilidade no campo da dosimetria UV (75,76). No entanto, como o objetivo do presente trabalho é o estudo da correlação entre absorção óptica e emissão termoluminescente, e uma vez que esse efeito se dá abaixo do limite de detecção por medidas espectrofotométricas de absorção óptica, não foi efetuado nenhum estudo em detalhes.

Prosseguindo a análise dos resultados, torna-se conveniente a enumeração dos picos de emissão TL das curvas da Fig. III-26, como foi feito na análise da Fig. III-25, como segue: pico 1 (80°C), pico 2 (120°C), pico 3 (160°C), pico I' (155°C) - em analogia ao pico I da Fig. III-25, pico 3' (215°C), pico 4 (330°C) e pico 5 (450°C).

O pico 3, que é detetado quase que totalmente superposto pelo pico 2, pode ser observado em todas as etapas da experiência anterior (Fig. III-25), mas nessa figura só foi possível observá-lo nitidamente na curva obtida logo após a exposição à radiação ionizante (Fig. III-26). Isso pode ser devido a dois motivos: a destruição do defeito responsável por esse pico com o tratamento térmico a que o cristal foi submetido, e existência desse pico com intensidade muito baixa tal que a sua superposição com o pico I' e pico 3' não permite sua resolução.

O pico 3' (Fig. III-26), também de intensidade relativamente baixa, não deve ter sido detetado nas curvas da Fig. III-25 devido à destruição incompleta dos defeitos responsáveis pelos primeiros picos mais íntensos. Isso pode ser concluído, uma vez que esse pico, mesmo nas curvas da Fig. III-26, só é detectado após a não detecção quase completa dos primeiros picos (curva b).

Um resultado muito importante, que provem da comparação das curvas das figuras III-25 e III-26, é o do deslocamento do pico I' em relação a pico I, para região de temperaturas mais elevadas (170°C 185°C).

Esse efeito pode ser devido ao seguinte:

- (a) diferença nas velocidades de aquecimento para a obtenção das curvas da Fig. III-25 e da Fig. III-26.
- (b) diferença na espessura das amostras tal que haja gradiente de temperatura entre 2 faces da amostra ocasionando detecção de um mesmo pico de emissão com amplitudes máximas em diferentes temperaturas (73).
- (c) Ocorrência da deformação do campo cristalino nas proximidades do defeito responsável pela emissão .

através da migração de vacâncias ou intersticiais, que se torna possível somente com o tratamento de natureza térmica, levando-o a uma configuração mais energética.

Calculou-se, com o uso da equação que relaciona a temperatura T_m correspondente à amplitude máxima do pico com a velocidade β de aquecimento (72) e da equação para a determinação da energia de ativação térmica (77), que um aumento de 150°C em T_m acarretaria um valor de β 2,5 vezes maior que o obtido experimentalmente.

As amostras usadas para essas medidas de emissão TL, foram obtidas da quebra aleatória de um cristal de dimensão maior, a fim de diminuir a intensidade de emissão TL (V. Cap. II); a espessura das amostras usadas não eram portanto uniformes. Sendo assim, é bem provável que seja a hipótese (b) o motivo do deslocamento nas posições dos picos. Mas, por outro lado, se essa hipótese for a correta, deveria ter sido verificado um deslocamento generalizado nas posições de todos os picos de emissão. Consequentemente, não há prova suficiente para se concluir com certeza se é a diferença na espessura das amostras a causa no deslocamento dos picos de emissão TL.

Sobre a última hipótese, para se obter informações conclusivas, devem ser feitas medidas adicionais com técnicas mais sofisticadas, que podem dar diferentes resultados com a mudança, por exemplo, da simetria local do centro luminescente.

Esse efeito tem sido verificado em cristais de CaF_2 natural por outros pesquisadores, se bem que em condições experimentais diferentes das do presente trabalho (78,79), sem uma conclusão convin-

cente sobre o motivo dessa discrepância.

Qualquer que seja a hipótese correta, (b) ou (c), significa que os picos I e I' são originados na destruição térmica de um mesmo defeito. Esse resultado é reforçado pelo comportamento idêntico que ambos os picos apresentam sob efeito do mesmo tipo de tratamento a que o cristal é sujeito.

Esses picos estariam então relacionados a um só tipo de defeito: ou centro PC^+ ou íon Tb^{2+} . Em outras palavras, os defeitos responsáveis pelo pico I e pelo pico I' são destruídos pela exposição a fótons da região espectral do Vis e pelo tratamento térmico, respectivamente, e novamente formados sob o efeito da exposição do cristal a fótons da região espectral do UV. Esse efeito, comparado com os estudos feitos na secção precedente com a utilização da técnica de medidas de absorção óptica, corresponde à destruição e à formação dos pares PC^+ e Tb^{2+} . Portanto, esses picos são provenientes da emissão luminescente da destruição de um único tipo de centro que pode ser o centro PC^+ ou o íon Tb^{2+} . Sobre o processo em que ocorre essa emissão, para determinar o centro luminescente (PC^+ ou Tb^{2+}), é conveniente lembrar-se de que o espectro de emissão TL obtido desse cristal (secção A. 2) era o correspondente a transições eletrônicas de Tb^{3+} ; sendo assim, é de se supor que na transferência termicamente estimulada de elétron de Tb^{2+} para o centro PC^+ ocorra excitação eletrônica do íon Tb^{3+} formado pela oxidação de Tb^{2+} , ou do íon Tb^{3+} pertencente ao centro complexo PC^+ . Mas, como já visto nos estudos de absorção óptica, os íons de Tb^{3+} pertencentes ao complexo PC^+ não apresentam suas transições eletrônicas características ($4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$); consequentemente, nesse processo também não deve ocorrer emissão característica de Tb^{3+} . Dessa maneira, chega-se à conclusão de que o centro luminescente para o pico I ou I' é o anti-centro Tb^{2+} do centro PC^+ , e

propõe-se o seguinte mecanismo para a emissão: quando o cristal é aquecido a uma temperatura em que a ligação do elétron aprisionado no íon Tb^{2+} se torna instável, ele é liberado para ser re-aprisionado no seu anti-centro que é o centro PC^+ (pode ainda ocorrer a oxidação do íon Tb^{2+} devido à recombinação de elétron no centro de buraco formado inicialmente pela radiação ionizante e vice-versa), mas o íon Tb^{3+} resultante dessa reação ocupa um estado eletrônico excitado que se desexcita emitindo fótons com energias características de suas transições eletrônicas.

Dos resultados das experiências anteriores (B.2 e C.12) no caso de efeito fotocromico, com a destruição de centro PC^+ deve haver a formação do centro PC, que tem maior estabilidade térmica. Mas a uma temperatura mais alta que a da quebra de estabilidade do par PC^+ e Tb^{2+} , o centro PC também se torna instável e inicia-se uma fase de destruição para reconstituir a rede no estado inicial (sem esses defeitos). Sobre o mecanismo da destruição do centro PC, como já mencionado anteriormente, não foi possível fazer um estudo detalhado. Mas, levando-se em conta que para formar tanto o centro PC como o centro PC^+ pelo processo de coloração radiativa, partindo-se de uma rede perfeita, deverá ocorrer formação simultânea de centros de buraco(s), na fase da destruição desses centros, para reconstituir o estado cristalino inicial deverá haver forçosamente a recombinação de elétron e buraco. Analisando os resultados obtidos nesse trabalho com o cristal de $CaF_2:Tb$ ou ainda dopados com outros elementos de terras raras (V. Seção A. 2), a recombinação de elétron com buraco quando se dá no centro de elétron que envolve um íon de TR, normalmente pode-se observar uma emissão proveniente da desexcitação eletrônica desse íon. Partindo-se da hipótese que o centro PC é formado por um íon de TR^{3+} e que na destruição desse centro Tb^{3+} torna-se isolado, é de se esperar uma emissão luminescente devido à recombinação de elétrons e buracos.

Se isso é o que acontece, em princípio deveria se observar certas diferenças (aumento ou diminuição) nas amplitudes de certos picos de emissão (a uma temperatura maior que a correspondente a do pico I') devido aos tratamentos térmicos ou ópticos (Vis) e ópticos (UV). Mas uma análise mais detalhada leva a concluir que, mesmo havendo um pico de emissão correspondente ao centro PC (ex: pico I', centro PC⁺), não haverá mudanças perceptíveis de sua amplitude dentro da margem de erro experimental. A destruição de centros PC⁺ tem como consequência a formação de novos centros PC, reconstituindo-se assim a concentração inicial desse centro (antes de ser exposto a fótons do UV). Consequentemente, a amplitude do pico de emissão é invariante em relação ao estado que o cristal ocupa (normal ou ionizado). Sendo assim, é muito difícil a identificação do pico de emissão TL correspondente à destruição de centro PC. No entanto, como após tratamentos térmicos a temperaturas relativamente altas (T ~340°C), isto é, após a destruição do pico 4, não se observa o efeito fotocromico (formação preferencial do pico I' com exposição a fótons da região espectral do UV), nota-se que a existência desse pico de emissão (pico 4), ou ainda, a existência dos níveis de defeitos responsáveis por esse pico de emissão, é um fator primordial para que a transferência foto-reversível seja possível. Dessa maneira, pode-se concluir que o pico 4 é detectado correspondentemente à destruição térmica do centro PC.

A identificação dos defeitos responsáveis pelos picos de emissão TL correspondentes à destruição de PC⁺ (pico I' ou pico I) e de PC (pico 4) é assim completada.

IV • CONCLUSÕES

Os principais resultados referentes às medidas espectrofotométricas de absorção óptica, espectrofluorimétricas, espectrofotométricas de termoluminescência e emissão termoluminescente em monocristais de CaF_2 dopados individualmente com íons de Terras Raras e Y, e em monocristais duplamente dopados com Dy e Tb, mostram que:

1 - Os cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ ou $\text{CaF}_2:\text{Y}$ podem ser classificados em 3 grupos conforme a variação na estrutura das bandas de absorção óptica com a exposição à radiação ionizante:

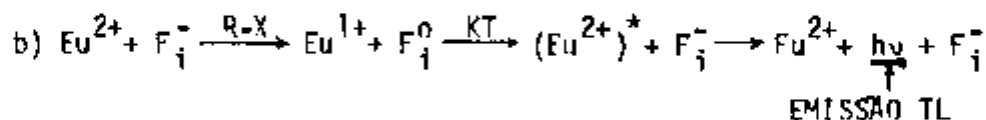
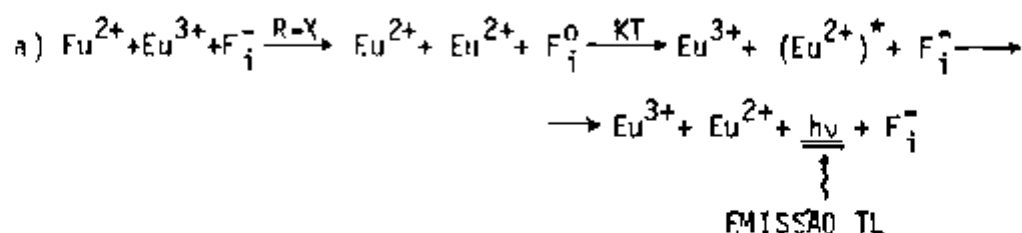
1a) $\text{CaF}_2:\text{Ce}$, $\text{CaF}_2:\text{Pr}$ e $\text{CaF}_2:\text{Tb}$: apresentam bandas de absorção óptica antes da exposição à radiação; a exposição à radiação reduz as amplitudes dessas bandas além de provocar o aparecimento de novas bandas de absorção óptica;

1b) $\text{CaF}_2:\text{Nd}$, $\text{CaF}_2:\text{Sm}$, $\text{CaF}_2:\text{Gd}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, $\text{CaF}_2:\text{Er}$, $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ e $\text{CaF}_2:\text{Y}$: são apresentadas bandas de absorção óptica após exposição à radiação;

1c) $\text{CaF}_2:\text{Eu}$: apresenta as mesmas bandas com amplitudes aproximadamente iguais antes e após a exposição à radiação.

- 2 - Todos os cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ estudados não apresentam bandas de absorção óptica devidas a transições eletrônicas do tipo $4f^n \rightarrow 4f^n$, nem antes nem após a exposição à radiação X.
- 3 - As bandas de absorção óptica apresentadas por cristais do grupo (1a) antes da irradiação são provenientes de transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ do respectivo íon de TR^{3+} dopante.
- 4 - A maioria das bandas de absorção óptica dos cristais irradiados é proveniente de transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ dos íons de TR reduzidos ao estado divalente.
- 5 - O cristal de CaF_2 nominalmente puro não apresenta bandas de absorção óptica à temperatura ambiente nem antes nem após a exposição à radiação ionizante, devido à instabilidade dos defeitos eletrônicos nessa temperatura.
- 6 - As posições espectrais das bandas de emissão TL não são dependentes da temperatura da medida, mas as suas amplitudes são. Essa emissão é proveniente de transições eletrônicas do tipo $4f^n \rightarrow 4f^n$ dos respectivos íons de TR^{3+} dopantes, exceto em $\text{CaF}_2:\text{Ce}$, $\text{CaF}_2:\text{Pr}$ e $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ em que as transições responsáveis são do tipo $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$.
- 7 - Para um mesmo cristal, o espectro de emissão fluorescente é idêntico ao espectro de emissão TL quanto à posição espectral das bandas, por ser proveniente das mesmas transições eletrônicas.
- 8 - A presença de bandas adicionais no espectro de emissão fluorescente em relação ao espectro de emissão TL nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Gd}$ e $\text{CaF}_2:\text{Er}$ é atribuída à presença de impurezas no material de partida, e nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ à diferença no processo de excitação.

- 9 - É válido um dos seguintes mecanismos de emissão TL para os cristais de $\text{CaF}_2:\text{Eu}$:



Esses mecanismos são justificados pela identificação das bandas de emissão TL e fluorescente de $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ com as transições eletrônicas do íon de Eu^{2+} .

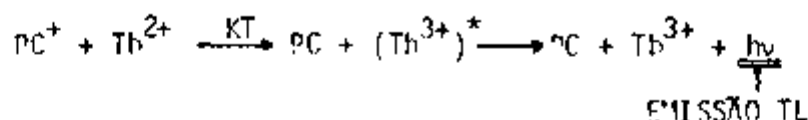
- 10 - A densidade óptica integrada dos espectros de absorção óptica e a intensidade termoluminescente integrada da curva de emissão TL dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ e $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ variam de uma forma semelhante, que consiste numa etapa inicial com um rápido incremento e uma etapa posterior com tendência à saturação.
- 11 - A produção TL depende linearmente do número de centros absorvedores para a exposição à radiação X de 50 KV e 25 mA entre aproximadamente 100s a 2000s para $\text{CaF}_2:\text{Dy}$, entre aproximadamente 10^3 s e 10^4 s para $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ e entre 100s e 4000s para $\text{CaF}_2:\text{Tb}$.
- 12 - O mecanismo de emissão TL de cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}$ (TR: Tb, Dy ou Ho) para temperaturas acima da ambiente é idêntico ao já proposto para temperaturas abaixo da ambiente:
- $$\text{TR}^{3+} + \text{F}_i^- \xrightarrow{\text{R-X}} \text{TR}^{2+} + \text{F}_i^0 \xrightarrow{\text{KT}} (\text{TR}^{3+})^* + \text{F}_i^- \longrightarrow \text{TR}^{3+} + \underbrace{h\nu}_{\text{EMISSÃO TL}} + \text{F}_i^-$$
- 13 - O efeito fotocromico causado pelo tratamento térmico a temperaturas próximas de 1000°C em cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ expostos à radiação X

proven da formação de centros complexos denominados PC e PC^+ e não de múltipla dopagem.

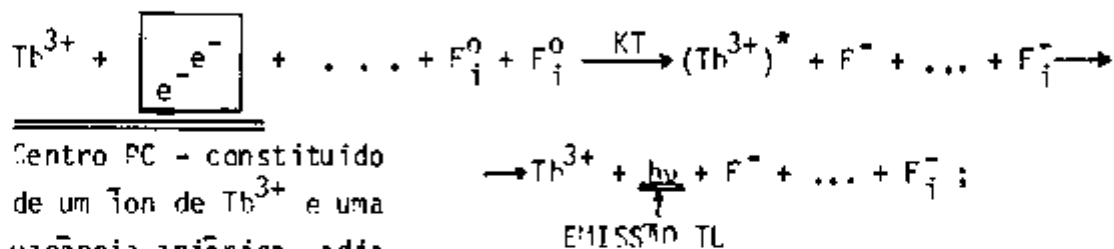
- 14 - A eficiência de emissão TL dos defeitos responsáveis pelos picos de emissão TL da região de temperaturas entre ambiente e 1750C da curva de emissão é menor que a correspondente à da região entre 1750C e 5000C, tanto para cristal de $CaF_2:Dy$ como para o de $CaF_2:Ho$.
- 15 - O tratamento óptico com fótons da região espectral do visível produz em cristais de $CaF_2:Th$ coloridos radiativamente uma mudança no espectro de absorção óptica semelhante à mudança produzida por tratamento térmico a temperaturas próximas a 1000C. Uma exposição posterior a fótons da região espectral do UV causa uma nova mudança no espectro de absorção óptica; essas mudanças caracterizam o efeito fotocromico.
- 16 - No espectro de absorção óptica obtido do cristal de $CaF_2:Th$ está presente um número maior de bandas de absorção que no espectro obtido do cristal colorido aditivamente.
- 17 - Exposições sucessivas do cristal de $CaF_2:Th$ colorido radiativamente a fótons das regiões espectrais do Vis e do UV causam reconversão nos espectros de absorção óptica, mas a densidade óptica como um todo diminui com o aumento do número de ciclos.
- 18 - O tratamento térmico a 750C é mais eficiente para produzir efeito fotocromico em cristais de $CaF_2:Th$ do que o tratamento óptico com fótons da região espectral do visível. No processo de ciclagem do efeito fotocromico é verificada uma diminuição das amplitudes do espectro como um todo, devido à existência do processo de recombinação elétron-buraco.

- 19 - Em cristais de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ expostos à radiação X, tratamentos térmicos a temperaturas maiores ou igual a 350°C ocasionam uma destruição generalizada de todos os defeitos, tal que após esse tratamento não é possível observar o efeito fotocromico.
- 20 - Existem bandas de absorção óptica que participam do switching térmico e óptico (UV) e óptico (Vis e UV), e as que não. As bandas que não participam do switching foram denominadas bandas normais e são destruídas em proporções substancialmente maiores no primeiro tratamento após a exposição à radiação. As bandas de absorção óptica que participam do switching são devidas a transições dos centros PC , PC^+ ou Tb^{2+} .
- 21 - Existem bandas de absorção óptica devidas às transições de Tb^{2+} posicionadas em $37,2 \text{ Kcm}^{-1}$, $40,5 \text{ Kcm}^{-1}$ e na região de 20 Kcm^{-1} .
- 22 - Tanto o centro PC como o centro PC^+ tem como constituinte um íon de Tb , mas para esse íon as transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ não podem ser observadas.
- 23 - Os defeitos, na ordem decrescente de suas estabilidades térmicas, presentes no cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ exposto à radiação, são: PC , Tb^{2+} e PC^+ . Os defeitos, na ordem decrescente da estabilidade sob o efeito da exposição a fótons da região espectral do UV pós-radiação X do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Tb}$, são: Tb^{2+} , PC^+ e PC .
- 24 - Existem bandas de absorção óptica na região espectral de 20 Kcm^{-1} devidas a centros de buracos.
- 25 - O pico de emissão TL associado à destruição térmica do centro PC^+ é o pico detectado à temperatura de 140°C (pico I) ou à de 155°C (pico I'). O mecanismo para a emissão TL dos defeitos responsáveis

por esse pico de emissão \bar{e} :



- 26 - O pico de emissão TL correspondente à destruição térmica do centro PC é o pico situado à temperatura de 330°C (pico 4). O mecanismo nesse processo é :



Centro PC - constituído de um íon de Tb^{3+} e uma vacância aniônica adjacente, contendo 2 elétrons desimparelhados distribuídos em orbitais tipo molecular.

Um átomo de fluor intersticial aniquila uma vacância aprisionando um dos elétrons. O outro elétron é aprisionado pelo íon Tb^{3+} mas, como a temperatura é alta, o íon de Tb^{2+} é instável, ocorrendo assim uma rápida recombinação com o buraco aprisionado em outro íon de fluor intersticial. Nessa recombinação, o íon Tb^{3+} é deixado no estado excitado, do qual se desexcita emitindo fótons.

- 27 - A transferência de elétrons por IV é responsável pela reconversão dos picos de emissão TL detectados a temperaturas entre ambiente e 330°C, após a destruição térmica dos centros PC presentes no cristal de $CaF_2:Tb$ exposto à radiação X.

R E F E R E N C I A S

- (1) K. Przibram; "Irradiation Colours and Luminescence" (Pergamon Press - London, 1956) - Cap. 12
- (2) P.P. Sorokin e M.J. Stevenson, IBM J. Res. Develop. 5(1961)56
- (3) Z.J. Kiss, Pys. Today 23(1970)42
- (4) J. Turkevich, "Annual Progress Report" (Princeton University - COO-3029-13, 1974)
- (5) K.S.V. Nambi, "Thermoluminescence: Its understanding and applications" Informação IEA 54 CPRD-AMD 1 (1977)
- (6) J.M. Hodby, in "Crystals with The Fluorite Structure", Ed. W. Hayes (Clarendon Press - Oxford, 1974) - Cap. I
- (7) H.J. Harries e D.F.C. Morris, Acta Cryst. 12(1959)657
- (8) G.W. Rubloff, Phys. Rev. B5(1972)662
- (9) T. Tomiki e T. Miyata, J. Phys. Soc. Japan 19(1969)658
- (10) J.H. Schulman e W.D. Compton, "Color Centers in Solids" (Pergamon Press, 1963)
- (11) A.B. Lidiard, in "Crystals with The Fluorite Structure", Ed. W. Hayes (Clarendon Press - Oxford, 1974)
- (12) E. Mollwo, in ref. 1
- (13) A. Smakula, Phys. Rev. B27(1950)408
- (14) F. Luty, Z. Phys. 134(1953)
- (15) W. Bontinck, Physica 24(1958)639
- (16) W.J. Scouler e A. Smakula, Phys. Rev 120(1960)1154
- (17) D. Messner e A. Smakula, Phys. Rev. 120(1960)1162
- (18) H. Karras, Phys. Stat. Sol. 1(1961)68
- (19) H. Karras, Phys. Stat. Sol. 1(1961)160

- (20) P. Görlich, H. Karras e R. Lehmann, Phys. Stat. Sol., 1(1961)389
- (21) P. Görlich, H. Karras e R. Lehmann, Phys. Stat. Sol., 1(1961)525
- (22) W. Hayes e J.W. Twidell, J. Chem. Phys., 35(1961)1521
- (23) J. Arends, Phys. Stat. Sol., 7(1964)805
- (24) J.H. Beaumont e W. Hayes, Proc. Roy. Soc., A309(1969)41
- (25) W. Hayes e J.P. Stott, Proc. Roy. Soc., A301(1967)313
- (26) B.C. Cavenett, W. Hayes, I.C. Hunter e A.M. Stonenham, Proc. Roy. Soc., A309(1969)53
- (27) G.A. Tanton, R.A. Shatas e J.E. Williams, J. Chem. Phys., 49(1968) 5532
- (28) W. Hayes, R.F. Lambourn e P.H.S. Smith, J. Phys. C: Solid St. Phys., 3(1970)1797
- (29) W.C. Collins, Phys. Stat. Sol., (b)56(1973)291
- (30) W. Hayes e R.F. Lambourn, Phys. Stat. Sol., (b)57(1973)693
- (31) J.H. Beaumont, A.L. Harmer e W. Hayes, J. Phys. C: Solid St. Phys., 5(1972)257
- (32) J.H. Beaumont, D.L. Kirk e G.P. Summers, Proc. Roy. Soc., A315(1970)69
- (33) R.F. Marzke e R.L. Mieser, Phys. Rev., 182(1969)453
- (34) T.P.P. Hall, A. Leggett e J.M. Twidell, J. Phys. C: Solid St. Phys., 3(1974)196
- (35) G.H. Dieke, "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals", Ed. H.M. Crosswhite e H. Crosswhite, (Interscience Publishers, 1968)
- (36) B.G. Wybourne, "Spectroscopic Properties of The Rare Earths", Interscience Publishers - New York, 1965)
- (37) F.K. Fonn, in "Progress in Solid State Chemistry", Ed. H. Reiss (Pergamon Press, 1967) Vol.3, Cap.4
- (38) Z.J. Kiss, J. Chem. Phys., 38(1963)1476
- (39) W. Low, Phys. Rev., A134(1964)1479
- (40) M.J. Meber e R.M. Rierin, Phys. Rev., A134(1964)1492
- (41) J.M. Baker, W. Hayes e M.C.M. O'Brien, Proc. Roy. Soc., A254(1960) 273

- (42) P.A. Forrester e C. F. Hempstead, Phys. Rev. 126(1962)923
- (43) R.W. Ward e P.W. Whippey, Can. J. Phys. 51(1973)382
- (44) P. Caro, "Structure Electronique des Elements de Transition" (Presses Universit  de France, 1976)
- (45) P.P. Sorokin, in "Quantum Electronics II", Ed. P. Grevet e N. Bloembergen, (Columbia Univ. Press - New York, 1964) p.985
- (46) E. Loh, Phys. Rev. 147(1966)332
- (47) V.P. Bholia, J. Lum. 9(1974)121
- (48) V.P. Bholia, J. Lum. 10(1975)185
- (49) A.A. Kaplyanskii, V.N. Medvedev e P.P. Feofilov, Opt. & Spectr. 14(1963)351
- (50) E. Banks e P. Wagner, J. Chem. Phys. 44(1966)713
- (51) M. Schlesinger e C.T. Kwan, Phys. Rev. B3(1971)2852
- (52) J. Makovsky, Phys. Lett. 19(1966)647
- (53) H. Nara e M. Schlesinger, Phys. Rev. B3(1970)58
- (54) D. Curie, "Luminescence in Crystals" (Methuen & Co. Ltd - London, 1963)
- (55) C.C. Klick, in "Point Defects in Solids", Ed. J.H. Crawford e L. M. Slifkin (Plenum Press, 1972) Vol.1 - Cap.5
- (56) D. McClure e Z.J. Kiss, J. Chem. Phys. 39(1963)3251
- (57) J.L. Merz e P.S. Pershan, Phys. Rev. 162(1967)217
- (58) J.L. Merz e P.S. Pershan, Phys. Rev. 162(1967)235
- (59) W. Hayes e D.L. Staebler, in "Crystals with the Fluorite Structure", Ed. W. Hayes, (Clarendon Press - Oxford, 1974)
- (60) D.L. Staebler e Z.J. Kiss, Bull. Am. Phys. Soc. 12(1967)670
- (61) D.L. Staebler e Z.J. Kiss, Appl. Phys. Lett. 14(1969)93
- (62) P. Görlich, H. Karras, G. K titz e R. Rauch, Phys. Stat. Sol. 27(1968)109
- (63) P. Görlich, H. Karras, W. Ludke, H. Mothes e R. Reimann, Phys. Stat. Sol. 3(1963)478
- (64) D.L. Staebler e S.E. Schnatterly, Phys. Rev. B3(1971)516
- (65) C.H. Anderson e E.S. Sabisky, Phys. Rev. B3(1971)527
- (66) R.C. Alig, Phys. Rev. B3(1971)536

- (67) B. Welber, J. Appl. Phys. 36(1965)9
- (68) B. Welber, J. Chem. Phys. 42(1965)4262
- (69) J.T. Randall e M.H.F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. A184(1945)366
- (70) Z. Chvoj e P. Pokorny, Czech. J. Phys. B28(1978)446
- (71) S.L.D. Rao, "Proceedings of the National Symposium on Thermo-luminescence and Its Applications", Reactor Research Centre Kalpakkam, Madras (1975), p.591
- (72) L. Prado, Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica, (1978)
- (73) A.A. Kaplyanskii e P.P. Feofilov, Opt. & Spectr. 13(1962)129
- (74) M. Schlesinger e P.W. Whippey, Phys. Rev. 171(1968)361
- (75) C.M. Sunta, "Third International Conference on Luminescence Dosimetry", Risø, Denmark (1971)
- (76) E. Okuno, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1971)
- (77) K.S.V. Nambi, V.H. Bapat e A.K. Ganguly, J. Phys. C: Solid St. Phys. 7(1974)4403
- (78) H.A. Weakliem e Z.J. Kiss, Phys. Rev. 157(1967)177
- (79) T.S. Piper, J.P. Brown e D.S. McClure, J. Chem. Phys. 56(1967)1353
- (80) K.S.V. Nambi, Tese de Doutorado, Gujarat University (1974)
- (81) J.L. Sommerdijk, A. Brile e A.W. de Jager, J. Lum. 9(1974)288
- (82) J. Kiessling e A. Schamann, Phys. Stat. Sol. (a)32(1975)459
- (83) P. Gbriich, H. Karras, G. Kötitz e P. Ullmann, Phys. Stat. Sol. 23(1967) 313
- (84) M. Schlesinger e P.W. Whippey, Phys. Rev. 177(1969)563