UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Propriedades Termoluminescentes e Ópticas de Cristais de BaF₂ Puro e Dopados

Gilberto Marcon Ferraz

SBI-IFUSP

305M8.0T3372

*Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências.*

Orientador:
Prof. Dr. Shigueo Watanabe

Comissão Examinadora:

Shigueo Watanabe

Prof. Dr. Shigueo Watanabe (IFUSP)

Profa. Dra. Ana Regina Blak (IFUSP)

Profa. Dra. Linda V. E. Caldas (IPEN)

Prof. Dr. Máximo Siu Li (IFSC-USP)

Prof. Dr. Oswaldo Baffa Filho (FFCLRP-USP)

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz

Armando Corbani Ferraz
Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo
2000

535.356
F381p
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Ferraz, Gilberto Marcon

Propriedades Termoluminescentes e Ópticas de
Cristais de BaF_2 Puro e Dopados. São Paulo, 2000.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Unitermos: 1. Termoluminescência;
2. Absorção Óptica; 3. Fluoreto de Bário;
3. BaF_2 ; 4. Terras-raras.

USP/IF/SBI-033/2000

*De tudo, ao meu amor serei atento
Antes, e com tal zelo, e sempre, e tanto
Que mesmo em face do maior encanto
Dele se encante mais meu pensamento.*

*Quero vivê-lo em cada vão momento
E em seu louvor hei de espalhar meu canto
E rir meu riso e derramar meu pranto
Ao seu pesar ou seu contentamento.*

*E assim, quando mais tarde me procure
Quem sabe a morte, angústia de quem vive
Quem sabe a solidão, fim de quem ama*

*Eu possa me dizer do amor (que tive):
Que não seja imortal, posto que é chama
Mas que seja infinito enquanto dure.*

Vinicius de Moraes, Soneto da Fidelidade

À minha esposa ADRIANA, pelo muito que fez
para que eu atingisse este objetivo, pelo carinho
que sempre nos uniu, minha admiração e meu
amor.

DEDICO ESTE TRABALHO

A G R A D E C I M E N T O S

Ao **Prof. Dr. Shigueo Watanabe**, não só por sua orientação e dedicação na condução deste trabalho, mas por todas as suas demonstrações de competência, ética e humildade que tanto marcaram minha formação profissional e humana.

Ao **Prof. Dr. Masao Matsuoka** e ao **Prof. Dr. C. M. Sunta**, pela importante colaboração e ensinamentos que possibilitaram a realização da parte experimental deste trabalho.

Ao **Dr. G. V. S. G. Acharyalu** e ao **Dr. R. V. Srikantaiah**, do Bhabha Atomic Research Centre (Índia), pela importante colaboração devido ao crescimento da maioria das amostras utilizadas neste estudo.

Ao **Dr. K. Kawano** (University of Electro-Communications, Tóquio, Japão) e ao **Dr. H. Okura** (Okayama University of Science, Okayama, Japão), por terem fornecido gentilmente as primeiras amostras de BaF_2 .

À **Profª Drª Letícia L. Campos Rodrigues** (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – SP, departamento de metrologia das radiações), pelo livre acesso que tivemos ao uso do equipamento de absorção óptica. Ainda neste sentido, devemos agradecer o apoio e a disponibilidade do amigo **Prof. Orlando Rodrigues Jr.**

À **Engª Elizabeth Somessari** e ao **Eng. Carlos Gaia da Silveira** (IPEN – SP, CTR), pela disponibilidade e dedicação dispensada às irradiações γ realizadas neste instituto.

Ao **CNPq** e à **FAPESP**, pelo apoio financeiro.

Aos **meus Pais**, por todo incentivo, carinho e confiança, que sempre foram transmitidos por seus exemplos e atitudes.

Aos amigos do departamento de Física Nuclear do IFUSP, **Chubaci, Édna, Fábio, Henrique, Jorge, José Roberto, Juan Carlos, Leôncio, Márcio, Reneu, Ricardo, Suzana e Walter**, pelo incentivo e demonstrações de apoio e generosidade nos bons e maus momentos.

“Os amigos fiéis são como o sol, que não precisa aparecer todos os dias para sabermos que ele existe”

Noé Bonfim, Calendário da Amizade

R E S U M O

Propriedades ópticas e termoluminescentes (TL) em cristais de BaF_2 não dopados (ND I, NDII e ND III), bem como dopados com 20, 50, 80, 130 e 200 ppm de Dy^{3+} , foram investigadas. Como é conhecida na literatura, a preparação de amostras puras é quase impossível. Por isso, com exceção da amostra ND I, todas as nossas amostras apresentaram em maior ou menor grau a presença de íons Ce^{3+} . A amostra ND I mostrou-se ser a mais “pura” de todas. As irradiações γ e as medidas de absorção óptica (AO) foram realizadas a temperatura ambiente.

As curvas de emissão TL das amostras ND II e III apresentaram emissões mais intensas do que a da ND I, indicando que estas possuem maior conteúdo de Ce^{3+} . A emissão TL das amostras dopadas com Dy^{3+} cresceu com a concentração até perto de 50 ppm, estacionando para concentrações acima desse valor. Foram observados picos TL nas seguintes faixas de temperatura (taxa de aquecimento: $1,7^\circ\text{C/s}$): pico 1, 70°C (apenas ND I); pico 2, $120\text{-}160^\circ\text{C}$; pico 3, $190\text{-}210^\circ\text{C}$ e pico 4, em torno de 250°C . Os picos mais intensos (2 e 3) cresceram linearmente, de 1 a 10 Gy; supralinearmente de 10 a 750 Gy e gradualmente saturaram-se após 750 Gy. A decomposição espectral desses picos TL, das amostras dopadas com Dy^{3+} , era composta pelas emissões dos íons Dy^{3+} (479 e 570 nm) e dos íons Ce^{3+} (330 nm), bem como por uma banda larga entre 350-500 nm. Esta última emissão também compôs o espectro da emissão TL das amostras não dopadas.

O espectro de AO da amostra ND I não mostrou nenhuma banda de absorção antes ou após irradiação, confirmando seu grau de pureza. Em contrapartida, os espectros de AO das amostras ND II e III e daquelas dopadas com Dy^{3+} mostraram bandas originadas por transições eletrônicas $4f^1 \rightarrow 5d^1$ dos íons Ce^{3+} e de seus aglomerados (200, 220, 245, 290 e 330 nm) antes e após irradiação. Bandas características dos íons Dy^{2+} (transições $4f^{10} \rightarrow 4f^9 5d^1$: 830, 672, 550, 440, 302, 272 e 200 nm) foram induzidas pela irradiação nos espectros de AO das amostras dopadas com Dy^{3+} . A radiação γ também induziu o aparecimento de bandas largas nos espectros de AO das amostras ND II e ND III (300, 460 e 700 nm). Provavelmente, estas bandas sejam devido aos íons Ce^{2+} , centros fotocrômicos (um íon Ce^{3+} adjacente a uma vacância de um íon F^- que armadilhou dois elétrons) e centros fotocrômicos ionizados.

Correlações entre as bandas de AO induzidas pela radiação γ e os picos TL foram encontradas devido a monitorização destas bandas após as amostras serem submetidas a sucessivos tratamentos térmicos isócronos. Foram propostos mecanismos para a emissão TL das amostras não dopadas e dos picos TL em 150 °C e 200 °C das amostras dopadas com Dy³⁺.

A B S T R A C T

Optical and thermoluminescent (TL) properties of undoped BaF₂ crystals (ND I, ND II and ND III), as well as of those doped with 20, 50, 80, 130 and 200 ppm of Dy³⁺ have been investigated. It is known in literature that the preparation of pure samples is almost impossible. Hence, the crystals here investigated contain Ce³⁺, except the ND I sample. This sample is the purest one as optical absorption (OA) and TL measurements indicated. The ⁶⁰Co gamma-irradiation and OA measurements were carried out at room temperature.

The TL glow curves of ND II and III samples presented emission intensity much larger than that of ND I, indicating that they contain larger amount of Ce³⁺ ions. The TL response of Dy-doped samples increased from 20 to 50 ppm, but from 50 ppm on it kept constant. Following TL peaks were observed (heating rate: 1.7 °C/s): peak 1, 70 °C (only ND I); peak 2, 120-160 °C; peak 3, 190-210 °C and peak 4, around 250 °C. The more intense TL peaks (2 and 3) grew linearly for dose below 10 Gy, supralinearly between 10 and 750 Gy and gradually saturated beyond 750 Gy. The emission spectra of these TL peaks in the Dy³⁺-doped samples, was composed of 479 and 570 nm bands due to Dy³⁺ and 330 nm band due to Ce³⁺ emissions, as well as a large band between 350-500 nm. This last emission was also observed in the TL emission spectra of undoped samples.

The OA spectrum of ND I sample presented hardly any absorption band, before or after irradiation. On the other hand, the OA spectra of ND II, III and Dy³⁺-doped samples showed bands arising from $4f^1 \rightarrow 5d^1$ transitions of Ce³⁺ ions and their clusters (200, 220, 245, 290 and 330 nm), before and after irradiation. Characteristic bands of Dy²⁺ ions ($4f^{10} \rightarrow 4f^9 5d^1$ transitions: 830, 672, 550, 440, 302, 272 and 200 nm) were induced by irradiation in the OA spectra of Dy³⁺-doped samples. The γ radiation also induced broad bands in the OA spectra of ND II and III samples (300, 460 and 700 nm). Probably, these bands are due to Ce²⁺, photochromic centers (a Ce³⁺ ion adjacent to a anion vacancy that has trapped two electrons) and ionized photochromic centers.

The correlations between the γ -induced OA bands and the TL peaks were found by isochronal annealings. TL emission mechanism in undoped samples due to Ce³⁺ ions and of TL peaks at 150 °C and 200 °C in Dy-doped samples have been proposed.

ÍNDICE

1	Introdução	
1.1	Considerações gerais e objetivos do presente trabalho.....	1
1.2	Cristais iônicos e estrutura de bandas de energia	3
1.3	Defeitos pontuais.....	7
1.4	Centros de cor e absorção óptica.....	12
1.4.1	Absorção óptica.....	12
1.4.2	Lei de Buger-Lambert.....	16
1.5	Termoluminescência.....	17
1.5.1	Armadilhas e centros de recombinação.....	18
1.5.2	Um modelo simples para termoluminescência.....	20
2	Termoluminescência e absorção óptica dos cristais de fluoretos de alcalino-terrosos	
2.1	Cristais de fluoretos de alcalino-terrosos.....	25
2.2	Modelos para termoluminescência dos cristais de fluoretos de alcalino-terrosos.....	26
2.3	Centros de cor em cristais de FAT.....	36
2.3.1	Centro F.....	36
2.3.2	Fotocromismo.....	39
2.3.3	Centros fotocrômicos.....	39
3	Materiais e métodos experimentais	
3.1	As amostras.....	45
3.2	Irradiação.....	48
3.3	Métodos experimentais.....	48
3.3.1	Termoluminescência.....	48
3.3.2	Absorção óptica.....	52
4	Resultados experimentais	
4.1	Termoluminescência	53
4.1.1	Curvas de emissão.....	53
4.1.2	Espectro de emissão.....	64
4.2	Absorção óptica.....	70
4.2.1	Espectros de absorção óptica antes e após irradiação γ	70
4.2.2	Espectros de absorção óptica após irradiação e tratamento térmico.....	85
5	Discussão dos resultados e conclusão	
5.1	Termoluminescência.....	102
5.2	Absorção óptica.....	108
5.3	Modelo para a termoluminescência.....	114
5.4	Conclusão.....	117
5.5	Proposições para trabalhos futuros.....	121
6	Bibliografia	122

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1) CONSIDERAÇÕES GERAIS E OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

A madeira e a pedra foram materiais imprescindíveis ao ser humano, desde a era pré-histórica. O vidro vulcânico, chamado obsidiana, em seguida, entra na vida humana com o uso da parte cortante ou pontiaguda em vários artefatos. No período egípcio, além dos vidros naturais, o homem aprendeu a produzir o vidro artificialmente e utilizá-lo na fabricação de vasilhames e objetos de ornamentação. Outro material, cuja fabricação foi dominada desde os primórdios da civilização, é a cerâmica. Como o vidro, é frágil ao esforço físico, mas é de grande utilidade pela facilidade com que os vasos de cerâmica podem ser produzidos.

O ferro, o cobre e o ouro não tardaram a fazer parte da vida do homem. Com o domínio da técnica metalúrgica, outros metais foram sendo incorporados, desempenhando um papel importante no desenvolvimento industrial dos séculos XIX e XX. Mesmo com o desenvolvimento de materiais chamados avançados, como semicondutores, cerâmicas finas e polímeros, a importância dos metais foi relativamente pouco ameaçada.

Muitos minerais naturais são encontrados dotados de colorações, motivo pelo qual, serviram desde a antiguidade como objetos de adorno. Com o desenvolvimento da civilização, os minerais passaram a ter valor comercial considerável. Eles são, em geral, cristais iônicos, entre os quais, o quartzo se destaca, não só pelo valor gemológico, mas, também pela sua importância industrial no mundo tecnológico do século XX. Outros cristais iônicos naturais, como a fluorita, o feldspato, a calcita, etc., também são utilizados na indústria.

Os cristais iônicos têm sido investigados tanto no setor industrial como no acadêmico e com o avanço da técnica de crescimento de cristais em laboratório, o estudo das propriedades ópticas, paramagnéticas, de processos termicamente estimulados e de outros fenômenos tomou um grande impulso, principalmente a partir das décadas de 40 e 50 deste século. Os haletos alcalinos e alcalino-terrosos foram intensamente estudados, assim como os cristais de óxidos, carbonatos, sulfatos e sulfetos, embora em menor grau. Milhares de trabalhos foram publicados sobre essas investigações.

O cristal de CaF_2 , tanto natural (fluorita) como sintético, tem sido estudado mais intensamente do que qualquer outro cristal de fluoreto de alcalino-terroso. O interesse sobre o cristal de BaF_2 primeiramente surgiu por ele ser isomorfo ao CaF_2 e SrF_2 , do ponto de vista da estrutura cristalina. Os raios iônicos dos íons divalentes crescem do Ca para o Ba, isto não só afeta o parâmetro da rede e o campo cristalino mas interfere em outras propriedades. Nas duas últimas décadas a aplicação de BaF_2 como um cintilador inorgânico rápido intensificou os estudos sobre os danos da radiação deste cristal.

O presente trabalho tem por objetivos estudar os seguintes aspectos de monocristais de BaF_2 crescidos em laboratório, puros e dopados com íons de terras-raras:

- (a) As propriedades ópticas (na região do infravermelho, visível e ultravioleta), visando detectar átomos e íons estranhos ao cristal, bem como defeitos intrínsecos que podem ser produzidos após irradiação γ .
- (b) As curvas de emissão termoluminescente (TL) das diversas amostras e a dependência da intensidade TL em função da dose da radiação γ .
- (c) As alterações causadas pelo aquecimento aos centros de cor identificados no item (a) e a correlação destes com os centros termoluminescentes.
- (d) A correlação entre as impurezas, especialmente Dy e Ce, com as propriedades termoluminescentes.
- (e) A proposição de um mecanismo para a emissão termoluminescente do cristal de BaF_2 .

1.2) CRISTAIS IÔNICOS E ESTRUTURA DE BANDAS DE ENERGIA

Um átomo pode tornar-se um íon carregado positivamente (cátion) ou carregado negativamente (ânion) como um resultado da perda ou ganho de elétrons de valência, para que o átomo tenha as camadas mais externas completamente preenchidas, adquirindo a configuração do gás nobre mais próximo. Quando íons com cargas opostas são aproximados, cada um tende a neutralizar sua carga pela presença de íons com carga oposta em sua vizinhança. Dessa forma, um arranjo estável e periódico é obtido, chamado cristal iônico, onde o ambiente de todos os íons similares é o mesmo e a soma de todas as cargas positivas e negativas vai a zero, para que este seja eletricamente neutro.

Figura 1.1. Representação bidimensional de alguns cristais iônicos. (a) Haleto alcalino com estrutura cristalina do tipo NaCl. (b) Haleto alcalino-terroso com estrutura cristalina do tipo Fluorita.

Podemos citar alguns exemplos de cristais iônicos:

- a) Os haletos alcalinos (ou halogenetos alcalinos) NaCl, LiF e KCl que são formados apenas por íons monovalentes.
- b) Os haletos alcalino-terrosos (ou halogenetos alcalino-terrosos) CaF₂, SrF₂ e BaF₂ que são formados por íons bivalentes e monovalentes.

Uma representação bidimensional destes cristais pode ser vista na figura 1.1.

Através da Mecânica Quântica [1, 2], sabemos que os elétrons dos átomos isolados possuem níveis de energia quantizados, isto é, eles devem ocupar estados disponíveis com valores de energia determinados. E se dois átomos aproximam-se suficientemente perto para que uma ligação possa ser formada, os níveis de energia dos elétrons mais externos (elétrons de valência) separam-se, devido à superposição dos orbitais (funções de onda) desses elétrons. Tomando como exemplo a variação da energia do elétron do íon H_2^+ em função da distância R que separa os dois prótons, podemos ver que: se a distância R for grande, em relação ao raio atômico, existem dois estados degenerados com energia $-E_I$, como é mostrado na figura 1.2. Quando R diminui, esta degenerescência é removida e quanto menor for R , maior será a separação entre os níveis. Entretanto,

Figura 1.2. Variação da energia dos estados estacionários do elétron em termos da distância R entre os dois prótons do íon H_2^+ . (extraído de [1])

a distância R não pode ser diminuída continuamente, por causa dos efeitos da repulsão eletrostática entre os dois prótons. Na realidade, esta distância tenderá a um valor que minimizará a energia dos níveis que surgiram após a remoção da degenerescência.

Considerando o exemplo acima, podemos prever de uma maneira qualitativa, os níveis de energia para o caso dos sólidos cristalinos. Em primeira aproximação, o sólido cristalino é visto como uma cadeia linear de N átomos separados por uma distância R . Então, o potencial sentido por um elétron é composto de N poços idênticos e regularmente espaçados (figura 1.3). Generalizando o resultado apresentado na figura 1-2 para o sólido cristalino, para um valor de R grande, os níveis de energia são N -vezes degenerados e esta degenerescência é removida se os átomos são aproximados. Em um sólido cristalino os átomos estão bem próximos uns dos outros, para que as ligações entre eles ocorram. Portanto, cada nível de energia irá separar-se em N níveis (ou $2N$ níveis se o spin do elétron for considerado), onde a diferença de energia entre eles é pequena, formando praticamente um “continuum”, originando então o que chamamos de banda de energia permitida.

Figura 1.3. Níveis de energia para um potencial composto por vários poços regularmente espaçados. Duas bandas permitidas são mostradas nesta figura, uma com largura Δ e outra com largura Δ' . (extraído de [1]).

Essas bandas são representadas na figura 1.3 e possuem as larguras Δ e Δ' . As bandas permitidas de energia são separadas por bandas proibidas de energia. Quanto maior a superposição dos orbitais eletrônicos, maior é a largura das bandas permitidas, conseqüentemente é esperado que a banda correspondente aos elétrons de valência seja bem larga. Esta banda recebe o nome de banda de valência.

Após as bandas permitidas e proibidas serem determinadas, o preenchimento dos níveis de energia disponíveis é decidido pela função densidade de estados:

$$N(E) = Z(E) f(E) \quad (1-1)$$

Nesta equação, $N(E)$ é a densidade de níveis de energia ocupados, $Z(E)$ é a densidade de estados de energia disponíveis e $f(E)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac, esta sendo dada por:

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_f)/kT] + 1} \quad (1-2)$$

sendo E_f o nível de Fermi ou potencial químico, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A zero absoluto, todos os estados permanecendo abaixo de E_f são preenchidos e todos acima estão vazios. Podemos fazer uma representação desta situação (figura 1.4). Por conveniência, a largura de uma banda de energia em um sólido cristalino é representada delimitando os valores máximo e mínimo de energia daquela banda.

Considerando um diagrama de bandas de energia e o nível de Fermi da função distribuição de Fermi-Dirac, podemos ter duas situações, a saber: o nível de Fermi pode permanecer dentro de uma banda permitida (a de valência), para que esta seja parcialmente preenchida ou o nível de Fermi permanecerá dentro de uma região de energia proibida que separa duas bandas, tal que as bandas abaixo de E_f sejam completamente preenchidas e aquelas acima estejam vazias. Essas duas situações podem reger o comportamento de um sólido cristalino em relação às conduções elétrica e térmica.

Figura 1.4. Diagrama das bandas de energia típica de um metal (a), semicondutor (b) e isolante (c). Sendo E_f o nível de Fermi, E_v o nível mais alto da banda de valência e E_g a largura da banda proibida logo acima da banda de valência. (extraído de [3]).

Se um campo elétrico for aplicado ao sólido cristalino, os elétrons irão adquirir uma energia extra somente se existirem níveis disponíveis não ocupados dentro do intervalo de energia que a intensidade do campo elétrico aplicado permitirá adquirir. Se esses níveis vizinhos próximos não existirem, o elétron não poderá absorver nenhuma energia e o sólido se comportará como um isolante. A mesma discussão pode ser feita para o caso da condutividade térmica. Portanto, os metais possuem um diagrama de banda de energia semelhante ao representado na figura 1.4a. Por outro lado, um isolante típico será representado por um diagrama de bandas semelhante ao da figura 1.4c, onde encontramos uma larga banda proibida (gap) entre a banda de valência e a próxima banda permitida vazia, banda esta que recebe o nome de banda de condução. A temperaturas bem acima do 0 K, é possível para alguns elétrons ganhar energia térmica suficiente para alcançar a banda de condução. A probabilidade disto ocorrer depende da temperatura e da largura da banda proibida. Os sólidos cristalinos nos quais a largura da banda proibida é pequena são chamados de semicondutores. A figura 1.4b mostra um diagrama de bandas de um semicondutor típico.

1.3) DEFEITOS PONTUAIS

Qualquer desvio da estrutura de uma rede periódica constitui uma imperfeição ou defeito. Muitas propriedades importantes (condutividade, cor, luminescência e etc.) são controladas tanto pelas imperfeições quanto pela

natureza da matriz cristalina [4]. Devemos agora destacar alguns defeitos pontuais mais importantes. Tendo em vista que um defeito pontual é uma imperfeição da rede cristalina que possui pequena extensão (um ou alguns parâmetros da rede).

As imperfeições mais simples são as vacâncias da rede e os íons intersticiais. Na figura 1.5 um cristal iônico (haleto alcalino) é mostrado com dois tipos de íons intersticiais. Um deles, M^+ (M = íon de metal alcalino), surge quando um cátion é removido de sua posição na rede por algum processo e colocado em uma posição inter-rede. O outro, X^- (X = íon halogênio), surge quando um ânion é similarmente deslocado. Quando se remove ou o cátion ou o ânion para uma posição intersticial cria-se um sítio vacante na rede, isto é, uma vacância de cátion ou uma vacância de ânion. O íon intersticial juntamente com sua vacância é conhecido como defeito Frenkel.

Figura 1.5. Representação bidimensional de um cristal iônico (do tipo NaCl) contendo vacâncias (quadrados). Num defeito Frenkel (a), o íon é removido para uma posição intersticial. Num defeito Schottky (b), o íon vai para a superfície do cristal.

As vacâncias em um cristal também podem ser formadas sem envolver a produção de íons intersticiais. Isto acontece quando cátions e ânions são

removidos do interior do cristal e adicionados à superfície para formar uma nova camada do cristal (figura 1.5b). Para que a neutralidade elétrica seja mantida é necessário que as concentrações de vacâncias de cátions e ânions sejam iguais. A imperfeição formada por uma vacância de cátion e uma vacância de ânion é chamada de defeito Schottky.

As vacâncias, os intersticiais e os defeitos Frenkel e Schottky são também chamados de defeitos intrínsecos, pois eles envolvem apenas constituintes da matriz cristalina. Esses defeitos surgem durante o crescimento dos cristais por razões termodinâmicas, mas também podem aparecer após irradiação intensa. Durante o processo de crescimento de um cristal, sua energia livre deve ser um mínimo para que este permaneça em equilíbrio termodinâmico a uma dada temperatura. Embora energia deva ser gasta para formar um defeito contra as forças coesivas do cristal, o aumento da entropia devido aos defeitos faz com que a energia livre tenha um valor mínimo para uma concentração definida de defeitos a uma dada temperatura [5].

A incorporação de impurezas no cristal também pode originar distorções na rede cristalina, com isso resultando na formação de defeitos chamados extrínsecos. Por exemplo, vacâncias e íons intersticiais podem ser produzidos em cristais iônicos através da incorporação de íons com valência diferente daqueles que pertencem à matriz cristalina. A figura 1.6 mostra um cristal haleto alcalino-terroso, onde alguns cátions (divalentes) foram substituídos por íons trivalentes, portanto havendo necessidade de compensação de carga elétrica. Essa necessidade leva a formação de defeitos extrínsecos.

As vacâncias, os íons intersticiais e impurezas com valência diferente da matriz cristalina apresentam carga elétrica efetiva. Por exemplo, uma vacância de cátion produz uma carga efetiva negativa e por sua vez, uma vacância de ânion produz uma carga efetiva positiva. Esta carga efetiva dos defeitos pode acarretar a associação destes defeitos bem como a captura de elétrons e buracos¹ que foram liberados para transitar dentro do cristal por algum processo. Se um cristal é irradiado com raios X, por exemplo, elétrons são removidos de alguns íons do

¹ Lembrando que um buraco é a falta de um elétron em um íon ou átomo e que o buraco comporta-se como um elétron mas possui uma carga elétrica efetiva positiva.

cristal. Assim um número igual de elétrons e buracos é formado. Muitos dos elétrons recombina-se rapidamente com os buracos, isto é, eles retornam aos íons do cristal. Se antes disto acontecer, um elétron livre desloca-se perto de um cátion intersticial (ou de uma vacância de ânion), este defeito carregado positivamente pode aprisionar (capturar) o elétron devido à atração eletrostática. Da mesma forma os buracos podem ser aprisionados por defeitos carregados negativamente, tais como vacâncias de cátions ou ânions intersticiais.

Figura 1.6. Representação plana de um cristal de haleto alcalino-terroso contendo alguns íons trivalentes (círculos em amarelo) em posições originalmente ocupadas por íons divalentes (círculos em azul). O excesso de carga positiva das impurezas trivalentes pode ser compensado por: íons negativos intersticiais, incorporação de cátions monovalentes (círculo em verde) ou vacâncias de cátions (quadrado).

Todos esses processos de criação de defeitos pontuais e o aprisionamento de elétrons e buracos pelos mesmos, podem causar alterações no diagrama de bandas de energia do cristal. As imperfeições da rede cristalina (armadilhas) levam a criação de níveis de energia permitida dentro da banda de

energia proibida (figura 1.7). Estes níveis são chamados localizados, pois os portadores de carga (elétrons ou buracos) que ocupam estes níveis estão confinados a uma região do cristal, no caso a própria imperfeição. Os níveis de energia que compõem as bandas de energia permitida são chamados delocalizados, pois os portadores de carga que ocupam estes níveis não estão confinados a nenhuma região do cristal.

Figura 1.7. Diagrama de bandas mostrando níveis de energia permitida dentro da banda proibida. Estes níveis correspondem a certos defeitos da rede cristalina: **E** representa um centro aprisionador de elétrons (•) e **B** representa um centro aprisionador de buracos (o).

A posição dos níveis localizados dentro da banda proibida depende do tipo de defeito associado a esse nível. Por exemplo, a energia necessária para liberar um elétron aprisionado em uma vacância de ânion é bem menor do que aquela requerida para libertar um elétron de valência, portanto o nível localizado correspondente à vacância de ânion está mais próximo da banda de condução do que da banda de valência e acima do nível de Fermi, pois o aprisionamento só ocorrerá se a vacância estiver vazia. Em contrapartida, um centro aprisionador de buracos situa-se próximo da banda de valência e abaixo do nível de Fermi, visto que inicialmente ele deve possuir um elétron para que este seja doado.

1.4) CENTROS DE COR E ABSORÇÃO ÓPTICA

As imperfeições da rede e impurezas podem capturar portadores de carga e tornarem-se centros de cor, isto é, podem causar alterações na aparência do cristal. Muitas vezes, cristais recém crescidos são transparentes a luz visível, mas quando irradiados com raios X ou raios γ , adquirem cor. Isto acontece devido à ocupação dos níveis de energia (das armadilhas) dentro da banda proibida pelos portadores de carga. Esses portadores de carga podem agora absorver a luz visível (com determinado comprimento de onda), tornando o cristal colorido.

Os níveis de energia e centros de cor estão intimamente relacionados com a técnica experimental *Absorção Óptica*.

1.4.1) ABSORÇÃO ÓPTICA

A absorção de energia de um feixe de luz que incide sobre um cristal ocorre quando o comprimento de onda da luz corresponde à diferença dos níveis de energia de um íon (ou átomo) deste cristal. Com isso, temos o aparecimento de uma banda de absorção no espectro óptico do cristal. A figura 1.8 mostra uma representação simplificada do arranjo experimental necessário para obtenção de um espectro de absorção óptica (AO).

Figura 1.8. Arranjo experimental simplificado para obtenção de um espectro óptico. As letras acima representam: L, fonte de luz; M, monocromador; A, amostra; D, detector; R, registro do espectro, I_i e I_f , intensidades incidente e transmitida do feixe de luz. Também são mostrados os níveis de energia e transições (hipotéticos) correspondentes ao espectro de absorção.

Em geral, as energias dos níveis dos íons no cristal podem ser determinadas pela posição das bandas de absorção no espectro óptico, estas energias são freqüentemente expressas em elétron volt (eV) ($1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$), mas para uma definição mais exata da posição das bandas de absorção é mais conveniente utilizar o comprimento de onda λ da luz que a originou (geralmente expresso em nm = 10^{-9} m) ou o número de onda $\bar{\nu}$ da mesma (geralmente expresso em cm^{-1}). Temos as seguintes relações entre as unidades das grandezas utilizadas em espectroscopia óptica:

$$E (\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda (\text{nm})} \quad e \quad \bar{\nu} (1000\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\text{nm})} \quad (1-3)$$

Enquanto que a posição das bandas de absorção é relacionada com a diferença de energia entre os níveis dos íons do cristal, suas intensidades são relacionadas com a probabilidade de ocorrência de transição entre esses níveis.

Por simplicidade, consideremos as transições ópticas de átomos isolados. Se um feixe de luz isotrópica (não polarizada) de N fótons por unidade de volume, cada um deles com energia $\hbar\omega$, incide em um átomo, a probabilidade por unidade de tempo P_{mk} que o átomo fará uma transição do estado m para o estado k é dada por [6]:

$$P_{mk} = \frac{4\pi^2 |E_k - E_m|}{3\hbar} N \left| \langle \psi_k | \hat{d} | \psi_m \rangle \right|^2 \delta(|E_k - E_m| - \hbar\omega) \quad (1-4)$$

sendo, $\langle \psi_k | \hat{d} | \psi_m \rangle = \sum_s \int \psi_k^* e \hat{r}_s \psi_m d\tau$ o elemento de matriz de dipolo elétrico, onde a soma é dada sobre todos os elétrons (carga elétrica e), ψ_k e ψ_m são soluções da equação de Schrödinger independente do tempo, com autovalores E_k e E_m respectivamente. A integral é calculada sobre todas as coordenadas eletrônicas.

A equação (1-4) é válida nas seguintes circunstâncias:

- A densidade de fótons N é pequena, somente processos lineares em N são considerados.
- Anteriormente à transição, a probabilidade do átomo estar no estado m era 1.
- Somente transições de dipolo elétrico são consideradas, portanto sendo válidas as respectivas regras de seleção.
- Todos os estados envolvidos são discretos.

A intensidade da banda de absorção que surge devido a esta transição pode ser relacionada a várias quantidades, uma delas é a quantidade adimensional intensidade do oscilador f . Esta é definida [7] como o quociente entre a probabilidade da transição que origina a banda de absorção e a probabilidade de transição de um oscilador harmônico tridimensional isotrópico no qual o número quântico vibracional n_x ou n_y ou n_z troque de 0 para 1. (O oscilador harmônico se define de modo que sua massa e sua carga sejam iguais à massa e à carga do elétron e a frequência de vibração seja igual à frequência da transição em questão). Portanto, a intensidade do oscilador para a transição descrita pela probabilidade P_{mk} acima é dada por:

$$f_{mk} = \frac{2m}{3\hbar^2 e^2} |E_k - E_m| \left| \langle \psi_k | \hat{d} | \psi_m \rangle \right|^2 \quad (1-5)$$

Uma outra quantidade importante é o coeficiente de absorção α , definido em termos da intensidade da radiação I incidente e do decréscimo desta intensidade em função da espessura x :

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} \quad (1-6)$$

assim, α pode ser escrito em função da energia $E = \hbar\omega$ do feixe incidente, por:

$$\alpha(E) = \frac{P_{mk} \cdot n_a}{N \cdot c} = \frac{4\pi^2 n_a |E_k - E_m|}{3\hbar c} \left| \langle \psi_k | \hat{d} | \psi_m \rangle \right|^2 \delta(|E_k - E_m| - E) \quad (1-7)$$

sendo n_a o número de átomos por unidade de volume e $N \cdot c$ o fluxo de fótons incidentes.

Nas expressões acima estamos supondo um feixe de luz incidente estritamente monocromático, fato este que não ocorre nas condições experimentais. Então, a probabilidade P_{mk} possui valores maiores do que zero para energias próximas da energia de transição E . Portanto é apropriado definir o coeficiente de absorção integrado I , sendo:

$$I = \int_0^\infty \alpha(E) dE = hc \int_0^\infty \alpha(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (1-8)$$

este representa a área sob a banda de absorção quando α é obtido em função de E ou $\bar{\nu}$ (espectro).

Um simples relacionamento é encontrado entre a intensidade do oscilador f_{mk} (equação 1-5) e o coeficiente de absorção integrado:

$$f_{mk} = \frac{mc}{2\pi^2 e^2 \hbar} \int_0^\infty \frac{\alpha(E)}{n_a} dE = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\bar{\nu})}{n_a} d\bar{\nu} \quad (1-9)$$

Todos os resultados obtidos até o momento estão baseados na condição do átomo ou íon estar isolado, mas se este estiver em um cristal, devemos destacar a influência gerada pelo campo cristalino, que é o potencial elétrico determinado pelas posições, cargas e natureza eletrônica dos íons da rede cristalina em equilíbrio. E em segundo lugar a simetria deste campo: as posições destes íons determinam a simetria das funções de onda envolvidas nas transições. Estes efeitos afetam a localização dos níveis de energia dos íons, bem como podem causar a separação destes. Um outro efeito importante é a influência das vibrações da rede cristalina sob os íons absorvedores, estas vibrações assistem a absorção de fótons com comprimentos de onda ligeiramente diferentes daqueles correspondentes a uma transição, portanto causam o alargamento das bandas de absorção.

1.4.2) LEI DE BUGER-LAMBERT

A definição do coeficiente de absorção α (equação 1-6) decorre da chamada Lei de Bugar-Lambert. Segundo esta lei, o decréscimo da intensidade do feixe de luz incidente ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade do feixe incidente. Então,

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha \cdot I \Rightarrow I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1-10)$$

sendo I_0 a intensidade inicial do feixe de luz incidente. A equação acima pode ser escrita como:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha x \quad \text{ou} \quad \log \frac{I_0}{I} = \alpha \cdot \log e \cdot x \quad (1-11)$$

Experimentalmente trabalhamos com as seguintes grandezas:

$$\text{Transmitância: } T = \frac{I}{I_0}$$

$$\text{Densidade Óptica ou Absorbância: } DO = A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

então a equação 1-11 torna-se:

$$A = 0,434 \cdot \alpha \cdot x = \alpha' \cdot x \quad (1-12)$$

A equação 1-12 é importante pois ela é utilizada para normalizar espectros de absorção de amostras de um mesmo cristal que possuem espessuras diferentes.

1.5) TERMOLUMINESCÊNCIA

Termoluminescência é a emissão termicamente estimulada de luz de um isolante ou semicondutor quando este absorveu previamente energia de alguma radiação. Uma característica particular da termoluminescência é que, uma vez aquecido para excitar a emissão de luz, o material não pode novamente emitir termoluminescência simplesmente pelo resfriamento e reaquecimento. Para uma nova emissão o material deve ser reexposto à radiação e em seguida aquecido.

Os princípios fundamentais que governam a produção de termoluminescência são essencialmente os mesmos daqueles que governam todos os processos luminescentes, então termoluminescência é meramente um membro de uma família grande de fenômenos luminescentes [3]. A emissão de luz acontece em um tempo característico τ_c após a absorção da radiação e este parâmetro permite subclassificar os processos de luminescência. Assim, podemos distinguir entre **fluorescência** ($\tau_c < 10^{-8}$ s) e **fosforescência** ($\tau > 10^{-8}$ s).

Em geral, emissão luminescente é explicada pela transferência de energia da radiação para os elétrons do sólido, assim excitando os elétrons de um estado fundamental E_0 para um estado excitado E_1 (transição (i) na figura 1.9a). A emissão de um fóton luminescente acontece quando um elétron excitado retorna ao seu estado fundamental (transição (ii)). Portanto, para fluorescência, o atraso entre as transições (i) e (ii) é menor do que 10^{-8} s e este processo é independente da temperatura. Por sua vez, o diagrama de níveis de energia de um material fosforescente é modificado pela presença de um nível metaestável m na banda de energia proibida (figura 1.9b). Um elétron excitado de E_0 para E_1 pode agora ser aprisionado em m , onde permanecerá até receber a energia E para retornar ao estado E_1 , e assim podendo retornar ao estado E_0 com a subsequente emissão de luz. O atraso observado na fosforescência corresponde ao tempo gasto pelo elétron na armadilha m . De argumentos termodinâmicos, pode ser mostrado que o tempo médio gasto na armadilha a uma temperatura T é dado pela equação de Arrhenius:

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (1-13)$$

sendo s uma constante chamada fator de frequência ou frequência de escape, E é a diferença de energia entre os estados m e E_1 (chamada de profundidade da armadilha), k é a constante de Boltzmann. Assim o processo fosforescente depende exponencialmente da temperatura.

Figura 1.9. Transições entre os níveis de energia envolvidos na produção de fluorescência (a) e fosforescência (b). E_0 : nível fundamental, E_1 : nível excitado, m : nível correspondente a um estado metaestável, E : diferença de energia entre o estado metaestável e o estado excitado. (retirado de [3]).

Para uma dada temperatura T , consideremos que a diferença de energia E do estado metaestável seja muito maior do que kT , então a luminescência não ocorrerá. Esta só será observada se o material for aquecido. Neste caso, a fosforescência recebe o nome de termoluminescência ou luminescência termicamente estimulada.

1.5.1) ARMADILHAS E CENTROS DE RECOMBINAÇÃO

Um fator essencial de todos os processos luminescentes é a alteração populacional dos vários estados de energia localizados. Estas alterações acontecem devido às transições eletrônicas de um estado de energia para outros. A figura 1.10 mostra vários tipos possíveis de transições para elétrons e buracos.

Figura 1.10. Transições em semicondutores e isolantes: (a) ionização, (b) e (e) aprisionamento de elétron e buraco, respectivamente, (c) e (f) liberação de elétron e buraco, respectivamente, (d) e (g) recombinação indireta e (h) recombinação direta. Os elétrons são representados pelos círculos cheios e os buracos por círculos vazios, D_e e D_b são os níveis demarcadores para elétrons e buracos, respectivamente. Os níveis entre E_c e D_e são armadilhas eletrônicas e entre D_e e E_f são centros de recombinação. Analogamente, os níveis das armadilhas de buraco estão entre E_v e D_b e os centros de recombinação estão entre D_b e E_f .

A transição (a) é a excitação de um elétron de valência de um átomo da rede cristalina para a banda de condução, em tal estado, ele pode mover-se livremente pelo cristal. Então, a transição (a) corresponde ao processo de ionização e é um resultado da absorção de energia de uma fonte externa, por exemplo radiação (raios X, raios γ , etc.). Para todo elétron livre na banda de condução um buraco livre é deixado na banda de valência. Assim a ionização cria pares de elétrons e buracos livres que se deslocam pelo cristal até que sejam aprisionados (transições (b) e (e)). Esses elétrons e buracos podem ser liberados de suas armadilhas por excitação térmica ou óptica (transições (c) e (f)), tornando-se livres novamente, até serem capturados por cargas opostas em centros de recombinação (transições (d) ou (g)). Uma segunda possibilidade para os elétrons e buracos livres é a recombinação direta (transição (h)), embora esse processo seja menos provável.

Se os mecanismos de recombinação são acompanhados de emissão de luz (transições radiativas), então temos como resultado luminescência.

Portanto, alguns níveis de energia localizados atuarão como armadilhas e outros como centros de recombinação. Os fatores reguladores destes papéis são as probabilidades de recombinação e excitação térmica (ou óptica). Portanto, um determinado nível representa uma armadilha eletrônica, se a probabilidade de liberação do elétron aprisionado for maior do que a sua probabilidade de recombinação com um buraco livre oriundo da banda de valência. Inversamente, um nível localizado será um centro de recombinação, se a probabilidade de recombinação do elétron aprisionado com um buraco for maior do que a probabilidade de liberação deste elétron. O critério apresentado é similarmente empregado para os níveis de buraco.

Esta distinção entre uma armadilha e um centro de recombinação leva a uma possibilidade que, a uma dada temperatura, existirá um nível localizado para o qual as probabilidades de transição são iguais. Tal nível, de “profundidade” D , representaria uma demarcação entre armadilhas e centros de recombinação, tal que um centro com profundidade de energia E seria uma armadilha se $E < D$ ou seria um centro de recombinação se $E > D$. Como a profundidade dos níveis localizados refere-se à diferença energética entre o nível localizado e a banda delocalizada associada (banda de condução para elétrons e banda de valência para buracos), temos um nível de demarcação para elétrons D_e , e um correspondente para os buracos, D_b . Estes níveis são representados na figura 1.10.

1.5.2) UM MODELO SIMPLES PARA TERMOLUMINESCÊNCIA

Agora, podemos discutir um modelo chamado de simples para o estudo da termoluminescência, nome este devido à hipótese de que no esquema de banda de energia apresentado na figura 1.11a, existem apenas dois níveis localizados, a armadilha de elétrons A_e e o centro de recombinação C_b , onde um buraco poderá ser capturado. A discussão a seguir é baseada na figura 1.11a, mas deve ser lembrado que também podemos ter a situação inversa, com o centro de recombinação C_e

aprisionando um elétron e um buraco aprisionado em A_b sendo liberado pelo aquecimento (figura 1.11b).

A absorção de energia da radiação (desde que ela seja maior que o gap de energia proibida do espécime) resulta na produção de elétrons livres na banda de condução e buracos livres na banda de valência (transição 1). Esses portadores de carga podem recombinar-se um com outro, ou serem aprisionados.

Figura 1.11. Modelos simples de dois níveis para termoluminescência. **(a)** Modelo em que os elétrons são liberados das armadilhas A_e por excitação térmica e recombinam-se com os buracos capturados em C_b . **(b)** Modelo em que os buracos são liberados das armadilhas A_b por excitação térmica e recombinam-se com os elétrons capturados em C_e . As transições enumeradas acima são explicadas no texto.

Recombinação direta de elétrons e buracos cruzando a banda proibida é muito menos provável do que o processo indireto. Assim, para que haja recombinação, os buracos precisam ser aprisionados primeiro pelos centros de recombinação C_b (transição 5). Recombinação acontece através da aniquilação dos buracos aprisionados pelos elétrons livres (transição 4). Neste caso, a transição de recombinação é considerada radiativa, portanto luminescência acontecerá.

Por outro lado, os elétrons livres também são aprisionados no nível A_e (transição 2), assim, para que a luminescência ocorra os elétrons aprisionados precisam receber a energia E para serem liberados para a banda de condução.

Como consequência, a emissão luminescente é atrasada por um tempo médio τ , dado pela equação de Arrhenius (eq. 1.13), e reescrita aqui como:

$$p = \tau^{-1} = s \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1-14)$$

sendo p a probabilidade por unidade de tempo de liberação de um elétron da armadilha A_e . Todos os outros termos permanecem definidos como antes.

Para uma dada temperatura T_0 (temperatura de irradiação), se a profundidade da armadilha A_e for muito maior do que kT_0 , então o elétron permanecerá aprisionado por um longo período. Ao mesmo tempo, deve existir uma população de buracos aprisionados em C_b . Como o nível de Fermi E_f está situado abaixo de A_e e acima de C_b , estas populações de elétrons e buracos aprisionados representam um estado de não-equilíbrio. O retorno ao equilíbrio pode ser acelerado aumentando a temperatura do espécime, isto aumentará a probabilidade de liberação das armadilhas e os elétrons agora serão liberados para a banda de condução (transição 3). Termoluminescência ocorrerá quando os elétrons livres recombinarem-se com os buracos aprisionados em C_b .

A intensidade termoluminescente $I(t)$ em um instante t durante o aquecimento é proporcional à taxa de recombinação de buracos e elétrons no centro de recombinação C_b . Se n_b é a concentração dos buracos aprisionados, então:

$$I(t) = -\frac{dn_b}{dt} \quad (1-15)$$

Durante a realização do experimento, a intensidade termoluminescente, em geral, não é apresentada em função do tempo, mas em função da temperatura. O gráfico *intensidade luminescente versus temperatura* é conhecido como *curva de emissão TL*. Na figura 1.12 é apresentada a curva de emissão TL de $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ (TLD-400, Harshaw) que aparentemente apresenta um único pico TL próximo de 250°C após irradiação γ . Em um experimento deste tipo a temperatura é aumentada como uma função linear do tempo, $T = T_0 + \beta \cdot t$, sendo β definida como a taxa de aquecimento dada por $\beta = \frac{dT}{dt}$.

Figura 1.12. Curva de emissão TL de $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ após irradiação γ e taxa de aquecimento 25°C/min. (retirado de [8]).

Devemos destacar algumas propriedades das curvas de emissão. Em primeiro lugar, a temperatura (T_m) na qual a intensidade da emissão é máxima relaciona-se com a profundidade da armadilha E . Portanto, uma curva de emissão com vários picos TL significa que o espécime possui diferentes armadilhas, cada uma com seu valor próprio de profundidade E . Em segundo lugar, a área (ou a altura) do pico TL é proporcional ao número de armadilhas preenchidas durante a irradiação, isto é, ela é proporcional à dose de radiação dada ao espécime.

Figura 1.13. Espectro de emissão do pico TL de $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ em torno de 250°C . A banda observada corresponde a transição eletrônica $^4\text{G} - ^6\text{S}$ do dopante Mn^{2+} . (retirado de [8]).

Para obtermos informação a respeito dos centros de emissão é necessário um outro tipo de medida, chamada *decomposição espectral da emissão TL* ou *espectro da emissão TL*. Usualmente, é feita uma varredura em uma faixa de comprimentos de onda em uma dada temperatura da curva de emissão (ou sobre uma faixa estreita de temperaturas). O espectro da emissão TL para o pico em torno de 250°C de CaF₂:Mn é mostrado na figura 1.13 e corresponde a emissão característica do dopante Mn²⁺.

CAPÍTULO 2

TERMOLUMINESCÊNCIA E ABSORÇÃO ÓPTICA DOS CRISTAIS DE FLUORETOS ALCALINO-TERROSOS

2.1) CRISTAIS DE FLUORETOS ALCALINO-TERROSOS

Neste trabalho estudamos os cristais de BaF_2 que juntamente com CaF_2 e SrF_2 compõem o grupo dos fluoretos alcalino-terrosos (RF_2 , sendo R = íon metal alcalino-terroso). Todos deste grupo (exceto BeF_2 e MgF_2) cristalizam em uma estrutura similar àquela do CaF_2 , mineral encontrado na natureza conhecido como **Fluorita**. A estrutura cristalina do tipo Fluorita pode ser visualizada como um arranjo cúbico dos íons F^- onde os íons R^{2+} estão no centro de cubos alternados (Figura 2.1).

Figura 2.1. Estrutura cristalina do tipo Fluorita. O parâmetro da rede cristalina é representado por a .

Para estes fluoretos, o parâmetro de rede depende basicamente do raio do cátion, aumentando à medida que o metal alcalino-terroso torna-se maior, como pode ser visto na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Algumas propriedades dos cristais de fluoretos alcalino-terrosos.

Cristal	Raio iônico do cátion (Å) ^a	Parâmetro da rede cristalina (Å) ^b	Largura da banda proibida (eV) ^b	Densidade (g/cm ³) ^b
CaF ₂	1,06	5,46	12,2	3,18
SrF ₂	1,27	5,80	11,4	4,24
BaF ₂	1,43	6,20	10,6	4,83

^a retirado de [9].

^b retirado de [10].

Estes cristais apresentam baixa solubilidade, natureza não higroscópica e são facilmente orientados, pois são clivados com facilidade ao longo dos planos [1 1 1].

Um fato interessante em relação aos cristais BaF₂ foi a descoberta desses cristais na natureza. Seu aparecimento foi reportado em 1974 em uma mina de ouro chamada Carlin Mine no município de Eureka, no estado norte-americano de Nevada. Os cristais naturais de BaF₂ recebem o nome **Frankdicksonita** (Frankdicksonite), mas sua ocorrência é muito rara [11].

2.2) MODELOS PARA TERMOLUMINESCÊNCIA DOS CRISTAIS DE FLUORETOS ALCALINO-TERROSOS

Dos cristais de fluoretos alcalino-terrosos (FAT), o CaF₂ sempre foi o mais estudado, primeiramente por ser encontrado na natureza com relativa abundância em várias partes do mundo e em segundo lugar, por causa de suas aplicações como um dos primeiros materiais para laser e como fósforo termoluminescente muito sensível para dosimetria. Uma terceira razão está no fato de se obter, com relativa facilidade, um monocristal de CaF₂ crescido em laboratório. Portanto, uma boa parte das informações apresentadas neste texto

refere-se a este cristal. Isto não nos traz problemas, pois os modelos existentes para CaF_2 podem ser aplicados possivelmente aos seus isomorfos SrF_2 e BaF_2 .

A fluorita há muito tempo é conhecido como um material termoluminescente. Segundo McKeever [3], alquimistas medievais já sabiam de uma “rocha” que emitia luz quando aquecida. Pouco depois da primeira observação científica da termoluminescência de diamantes por Robert Boyle em 1663, Elsholtz observou, em 1676, uma luminescência similar em fluorita. Em 1867, Becquerel relatou a emissão de luz da fluorita aquecida. O estudo da termoluminescência induzida por radiação no laboratório, foi praticamente iniciada por Marie Curie (1904) em seu trabalho de doutoramento. Ela relatou que a termoluminescência de certos fósforos naturais, dentre eles a fluorita, era restaurada pela ação da radiação de Rádio. Na década de 20, Wick e colaboradores estudaram a termoluminescência induzida por raios X e feixe de elétrons em fluorita e em vários fósforos naturais e sintéticos [3].

Com o desenvolvimento das pesquisas sobre os cristais de CaF_2 , a influência dos íons de terras-raras nas propriedades ópticas e termoluminescentes (TL) foi sendo descoberta. Os íons trivalentes de terras-raras (TR) substituem os íons Ca^{2+} na rede cristalina, o que devido à lei da neutralidade de carga elétrica exige uma compensação. Bleaney *et al.* [12] mostraram em $\text{CaF}_2:\text{Nd}$ e $\text{CaF}_2:\text{U}$ que essa compensação de carga elétrica se dá pela presença de um íon F^- extra em uma posição intersticial vazia, próximo ao íon de impureza. Os raios dos íons de TR não diferem muito do raio de Ca^{2+} e são facilmente incorporados na rede cristalina como substitutos aos íons Ca^{2+} . A figura 2.2 mostra um íon de TR^{3+} e as posições intersticiais possíveis para o íon F^- compensador.

No início da década de 60, Görlich *et al.* [13-15] e Fong [16] foram os primeiros a estudar a termoluminescência de monocristais sintéticos de CaF_2 dopados com íons de TR. Em 1967, Merz e Pershan [17, 18] registraram as curvas de emissão TL e os espectros de absorção óptica e da emissão TL de monocristais sintéticos de CaF_2 dopados com os treze íons de lantanídeos, na faixa de temperatura entre 77 e 400 K. As curvas de emissão TL não variaram muito de uma amostra para outra, em relação à posição dos picos, isto é, a temperatura na qual as emissões aconteceram não dependiam das impurezas particulares.

Figura 2.2. Uma seção da rede cristalina do tipo fluorita, cujo centro é ocupado por uma impureza trivalente (círculo em verde). Os círculos em amarelo denotam os íons F^- mais próximos da impureza, enquanto que os círculos em azul são os cátions da rede. Os círculos abertos são posições intersticiais (primeiros e segundos vizinhos da impureza) que podem ser ocupadas por um ânion intersticial. (retirado de [10]).

Foram observados picos TL em torno de 101, 113, 125, 150, 190, 244, 330 e 383 K, usando uma taxa de aquecimento constante $\beta = 2$ K/min.. Em contrapartida, a intensidade e a decomposição espectral desses picos variaram de uma amostra para outra. A luz TL emitida era característica de cada dopante TR, sendo devido à fluorescência dos íons TR^{3+} em sítios cúbicos (para as emissões abaixo da temperatura ambiente) e em sítios tetragonais (para TL acima da temperatura ambiente).

Esses autores sugeriram o seguinte modelo para os picos TL abaixo da temperatura ambiente: durante a irradiação (77K) os elétrons dos íons F^- são liberados para a banda de condução e são então capturados pelas armadilhas TR^{3+} (ocupando sítios cúbicos) que, assim passam a ser TR^{2+} . Os respectivos buracos livres são aprisionados por pares de íons F^- , formando os íons moleculares F_2^-

(centros V_K , veja figura 2.4). Durante o aquecimento, os centros de buraco tornam-se livres para difundirem-se através do cristal. Se um buraco aproxima-se de um íon TR^{2+} , ele captura o elétron extra, deixando o íon TR^{3+} em um estado excitado. O decaimento deste íon para o estado fundamental resulta na termoluminescência observada. Os vários picos TL observados abaixo da temperatura ambiente envolvem diferentes configurações do íon molecular F_2^- , pois estes centros, após recombinação com um elétron, levam ao relaxamento dos íons F^- da rede em posições não distorcidas, deixando os íons TR^{3+} em um ambiente cúbico. O modelo proposto por eles não tentou descrever a configuração real do centro de buraco associado a cada emissão TL.

Merz e Pershan presumiram que os picos TL acima da temperatura ambiente aconteceram devido à difusão dos átomos F^0 intersticiais. Eles propuseram que durante o aquecimento, os átomos F^0 intersticiais podem mover-se pelo cristal (isto pode ser visto como a liberação dos buracos aprisionados), assim, quando estes se aproximam dos íons TR^{2+} , ocorre uma recombinação que restabelece de um lado, os íons F^- intersticiais, e de outro, os íons TR^{3+} em um estado excitado (TR^{3+*}) que durante a transição ao estado fundamental, emite a luz TL. Este centro emissor possui simetria tetragonal devido à presença do íon F^- na vizinhança do íon TR^{3+} . Arkhangelskaya [19] também fez uma suposição sobre a difusão dos átomos F^0 intersticiais para explicar a termoluminescência acima da temperatura ambiente observada por ele em monocristais de CaF_2 dopados com íons TR.

Tzalmona e Pershan [20] confirmaram o modelo descrito acima, para os picos TL observados abaixo da temperatura ambiente, para os cristais BaF_2 e SrF_2 . Eles utilizaram medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e conseguiram identificar os centros de buraco correspondentes a cada pico TL de baixa temperatura. Isto pode ser visualizado através da figura 2.3, onde é feita uma comparação entre a curva de emissão TL para BaF_2 e a estabilidade térmica dos centros de buraco. A figura 2.4 apresenta um modelo para o novo centro de buraco, o centro V_H (também chamado por outros autores centro H), além do já conhecido na época, centro V_K . Um outro centro de buraco foi identificado, o centro V_K' (ou também chamado V_{KA}). Este centro é muito similar ao centro V_K , sendo

também orientado ao longo da direção [100], mas é perturbado por uma carga negativa local, tal como um íon monovalente (por exemplo Na^+) que substitui um íon Ba^{2+} . Esta perturbação o torna mais estável termicamente do que o centro V_K . Neste mesmo trabalho, Tzalmona e Pershan identificaram emissões TL de baixas temperaturas originadas por íons TR localizados em sítios com simetrias inferiores à cúbica, principalmente trigonal. Isto também foi observado por Lucks e Stolov [21], que utilizaram cristais de BaF_2 e SrF_2 dopados com Gd^{3+} e

Figura 2.3. (a) Gráfico da intensidade do sinal EPR em função da temperatura para os três centros paramagnéticos encontrados em $\text{BaF}_2:\text{Tm}$. (b) Idem ao item (a) para BaF_2 não dopado. (c) Curva de emissão TL para $\text{BaF}_2:\text{Tm}$. (retirado de [20]).

Figura 2.4. Modelo para os centros V_K e V_H em cristais FAT. Pontos cheios representam os íons F^- e os pontos vazios representam os centros $(\text{F}_2)^-$. (retirado de [20]).

Dy^{3+} , X irradiados a 77 K. Eles ressaltaram que os íons TR^{2+} criados durante a irradiação são mais estáveis em sítios cúbicos e trigonais do que naqueles tetragonais, devido a maior separação entre o íon TR e seu compensador de carga elétrica.

Beaumont *et al.* [22] realizaram um extenso trabalho envolvendo medidas de AO, EPR e TL de monocristais CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 não dopados e dopados com Tm^{3+} , irradiados por raios X a 77 K. Neste artigo, as bandas AO dos centros V_K foram identificadas, correlacionando o dicroísmo induzido nos espectros EPR e AO através da iluminação do cristal com luz polarizada. Além do centro V_K , foram observados outros três centros de buraco, os centros V_H , V_{KA} e $V_{KA'}$ (estes centros são os mesmos identificados por Tzalmona e Pershan). O centro V_H ocorreu em $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{SrF}_2:\text{Tm}$ e $\text{BaF}_2:\text{Tm}$. O centro V_{KA} foi observado em $\text{SrF}_2:\text{Tm}$ e $\text{BaF}_2:\text{Tm}$. Apenas em $\text{BaF}_2:\text{Tm}$ o centro $V_{KA'}$ foi encontrado, este centro de buraco é similar ao V_{KA} , mas apresenta um decaimento térmico diferente (ele é menos estável do que V_{KA}).

A termoluminescência das amostras dopadas com Tm foi investigada na faixa de temperaturas entre 77 e 300K. Houve uma correlação geral entre o decaimento dos centros de buraco observados e a presença de picos TL, sendo a melhor correlação aquela obtida para $\text{BaF}_2:\text{Tm}$. No entanto, Beaumont *et al.* tiveram que supor a existência de centros de buraco não-paramagnéticos para explicar todas as emissões TL e a estabilidade térmica dos íons Tm^{2+} (a fração de íons Tm^{2+} que sobreviveram ao aquecimento dos cristais irradiados a 77 K até a temperatura ambiente, foi de 90% em CaF_2 , 50% em SrF_2 e 10% em BaF_2). Esses autores presumiram que os centros não-paramagnéticos poderiam ocorrer devido ao aprisionamento de dois buracos e que este fato influenciaria a estabilidade térmica dos íons Tm^{2+} , pois esta estabilidade diminui abruptamente com o aumento da constante da rede cristalina, sugerindo que a interação dos buracos com os íons Tm^{2+} aumenta em detrimento da formação dos centros não-paramagnéticos (suposto aprisionamento de dois buracos), provavelmente decorrente da menor superposição das funções de onda dos buracos com o aumento da constante da rede.

O espectro das emissões TL citadas acima apresentou além das emissões características dos íons Tm^{3+} , uma banda larga e assimétrica na região

ultravioleta, com máximo em 280 nm para $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, 300 nm para $\text{SrF}_2:\text{Tm}$ e 310 nm para $\text{BaF}_2:\text{Tm}$. Esta luminescência também foi observada nos cristais não dopados e corresponde à luminescência de recombinação do centro V_K com um elétron.

Figura 2.5. Comparação do espectro da emissão TL de CaF_2 natural com os espectros obtidos das amostras de CaF_2 dopado com íons de TR. Temperatura na qual os espectros foram obtidos: CaF_2 natural, 100°C; $\text{CaF}_2:\text{Gd}$, 50°C e demais amostras entre 50 e 100°C. (retirado de [23] e [24]).

Sunta [23] investigou a termoluminescência induzida pela irradiação γ a temperatura ambiente de dezoito diferentes amostras naturais de CaF_2 (Fluoritas de diferentes colorações). Suas medidas indicaram grande variação na intensidade dos picos TL de uma amostra para outra, em contra partida, a posição destes picos praticamente era constante. Em média, os máximos das emissões TL foram encontrados em 75, 150, 250, 300, 350, 440 e 500°C para uma taxa de aquecimento de 20°C/min. As propriedades espectrais destas emissões também foram estudadas e revelaram uma série de linhas de emissão características dos diversos íons TR^{3+} existentes nas amostras. Para confirmar este fato, Sunta comparou os espectros TL de amostras sintéticas de CaF_2 dopados com um único íon TR com aqueles das amostras naturais. A figura 2.5 mostra esta comparação.

Figura 2.6. Diferentes tipos de centros de buraco estáveis a temperatura ambiente. (a) Modificação do centro V_K , é íon molecular F_2^- com ligação dobrada adjacente a uma vacância Ca^{2+} (estável até 330 K [25]). (b) Modificação do centro V_K , o buraco aprisionado é compartilhado por um par de íons F^- intersticiais próximos, alinhados na direção $\langle 110 \rangle$. Este complexo é um agregado formado por dois íons TR^{3+} (estável até aproximadamente 330 K [26]). (c) Um íon O^{2-} (que substitui um íon F^-) adjacente a um íon TR^{3+} [27]. O íon O^{2-} armadilha um buraco, tornando-se O^- .

O mecanismo TL acima da temperatura ambiente, para CaF_2 natural, foi discutido por Sunta da seguinte forma: alguns íons TR^{3+} atuam como armadilhas eletrônicas durante a irradiação, pois são reduzidos ao estado divalente. Desde que as temperaturas das emissões TL são independentes dos dopantes individuais, o aquecimento deve causar a liberação de buracos dos centros relacionados com a rede cristalina, estes buracos recombina-se com os íons TR^{2+} , gerando íons TR^{3+} em estado excitado, que em seguida, relaxam para o estado fundamental, emitindo a luz TL. Neste mesmo artigo, Sunta apresentou medidas de termoluminescência fototransferida que reafirmaram o mecanismo acima, isto é, que os picos TL acima da temperatura ambiente devem ser do tipo buraco. A figura 2.6 apresenta alguns centros de buraco que podem existir acima da temperatura ambiente [8, 23]. Muitos desses centros são do tipo V_K modificados, isto é, centros V_K estabilizados pela presença de um defeito ou impureza com carga negativa, em relação à rede cristalina. Outros centros de buraco que não foram considerados por Sunta são os átomos de flúor (F^0) e moléculas de flúor (F_2^0) em posições intersticiais [28], estes são muito prováveis, desde que: a) muitos centros de buraco estáveis acima da temperatura ambiente não são paramagnéticos [20, 22]. b) em cristais de FAT, defeitos Frenkel são predominantes na subrede dos ânions e o excesso de carga positiva introduzido pelas impurezas TR^{3+} , geralmente é contrabalançado por íons F^- intersticiais, que atuam como armadilhas de buraco durante a irradiação [10, 17]. c) a formação de uma molécula de flúor a partir de dois átomos abaixa a energia do sistema por aproximadamente 1,5 eV [28].

Para as emissões TL dos cristais de CaF_2 , acima da temperatura ambiente, não é conhecida a configuração real dos centros de buraco correspondentes aos picos TL, exceto para o pico TL de CaF_2 natural observado em 500°C . Sunta correlacionou este pico TL com o centro de buraco O^- [23], este é formado por um buraco aprisionado em um íon O^{2-} que substituiu um íon F^- da rede cristalina adjacente a um íon TR^{3+} (figura 2.6c).

Nas décadas de 80 e 90, o interesse sobre os cristais de BaF_2 foi reacendido pela descoberta deste cristal como um bom cintilador inorgânico rápido [29]. Conseqüentemente, o estudo sobre o mecanismo dos danos da radiação ionizante em BaF_2 tornou-se importante [30 - 32] e medidas TL foram empregadas

para esse fim, devido à alta sensibilidade desta técnica para a observação de defeitos em cristais [33, 34].

Shi *et al.* [34] estudaram a termoluminescência, acima da temperatura ambiente, de monocristais de BaF_2 dopados com alguns íons TR (Dy, Ce e Eu) após irradiação com raios X. Eles encontraram para $\text{BaF}_2\text{:Dy}$ (1% em massa) um pico TL largo em 103°C e para $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ (1%) um único pico TL em 145°C . A curva de emissão das amostras dopadas com Eu (0,1%) poderia ser resolvida em três picos, em 90, 125 e 160°C , mas sua intensidade era extremamente baixa. A taxa de aquecimento empregada nessas medidas foi de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Os espectros das emissões TL das amostras $\text{BaF}_2\text{:Dy}$ e $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ continham as linhas de emissão características dos íons Dy^{3+} (480, 580, 668 e 745 nm) e Ce^{3+} (302 e 322 nm), respectivamente. Não foi possível medir o espectro das emissões TL da amostra dopada com Eu.

Shi *et al.* propuseram o seguinte modelo para a termoluminescência observada por eles:

Na rede cristalina de BaF_2 , um íon TR^{3+} substitui um íon Ba^{2+} . Defeitos com carga negativa devem então ocorrer próximos aos íons TR^{3+} , para que seja mantida a neutralidade de carga elétrica. Tais centros podem ser formados por íons F^- intersticiais ou vacâncias de íons Ba^{2+} , que podem aprisionar buracos após a irradiação. Os estados de valência dos íons TR podem mudar no processo TL de duas formas:

- (1) ($\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{2+}$) Durante a excitação (raios X), os íons TR^{3+} atuam como armadilhas eletrônicas e convertem-se para TR^{2+} . Com o aquecimento, os íons TR^{2+} tornam-se TR^{3+} em estado excitado após a captura de um buraco liberado para a banda de valência, e assim, ocorrendo as emissões dos íons TR^{3+} .
- (2) ($\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{4+}$ ou $\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$) Durante a excitação, os íons TR^{3+} podem ser fotoionizados para produzirem TR^{4+} . Os elétrons fotoionizados podem ser aprisionados em vacâncias dos íons F^- , formando centros F. O aquecimento da amostra causa a liberação dos elétrons dos centros F, que são capturados pelos íons TR^{4+} , assim, retornando ao estado trivalente, mas em um estado excitado. Conseqüentemente, a transição desses íons para o estado fundamental origina a luz TL.

Estes autores atribuíram o processo TL (1) para a amostra BaF₂:Dy e o processo TL (2) para as amostras BaF₂:Ce e BaF₂:Eu (ocorrendo a troca de valência Eu²⁺ ↔ Eu³⁺). O processo TL (2) apóia-se na existência de centros F após irradiação, entretanto, esta hipótese não foi comprovada experimentalmente.

Resumidamente, podemos finalizar esta seção, admitindo que o processo TL dos cristais de FAT, abaixo da temperatura ambiente, está parcialmente ou até satisfatoriamente esclarecido, pois foram estabelecidas várias correlações entre os centros de buraco e os respectivos picos TL. Entretanto, este processo TL, para os picos acima da temperatura ambiente, ainda apresenta vários questionamentos.

2.3) CENTROS DE COR EM CRISTAIS DE FAT

2.3.1) Centro F

Nas décadas de 30 a 60, os centros de cor foram intensamente investigados nos cristais de haletos alcalinos, devido a uma série de motivos: a) estrutura cristalina simples; b) a facilidade com que são obtidos em laboratório na forma de monocristais razoavelmente puros; c) são facilmente coloridos por radiação ionizante, a baixas temperaturas ou a temperatura ambiente [5, 6].

O estudo dos centros de cor nos cristais de FAT foi uma consequência natural dos estudos realizados nos cristais de haletos alcalinos, mas seu desenvolvimento foi desacelerado pela falta de qualidade dos monocristais disponíveis, problema este que só foi solucionado na década de 60 [10].

Em 1934, Mollwo [35] investigou as propriedades ópticas de CaF₂ natural colorido aditivamente e relatou a existência de bandas AO em 375 e 525 nm após a coloração, essas bandas foram chamadas respectivamente de α e β .

A primeira descrição das bandas AO produzidas pela irradiação X de monocristais sintéticos de CaF₂ foi dada por Smakula [36], em 1950. Ele encontrou um espectro de quatro bandas para os cristais irradiados (580, 400, 335 e 224 nm),

diferindo das bandas α e β de Mollwo. Isto gerou na época uma grande controvérsia a respeito das bandas de AO provenientes dos centros F ⁽¹⁾.

Scouler e Smakula [37] mostraram que a intensidade do espectro de quatro bandas poderia ser melhorada pela dopagem com ítrio (Y). Em 1963, O'Connor e Chen [38] realizaram medidas de Absorção Óptica em cristais de FAT purificados e dopados com Y após irradiação com elétrons (2,5 MeV a temperatura ambiente). Um espectro de quatro bandas foi encontrado para todos os cristais dopados, para $\text{CaF}_2\text{:Y}$ em 580, 400, 335 e 225 nm; para $\text{SrF}_2\text{:Y}$ em 625, 480, 400 e 250 nm e para $\text{BaF}_2\text{:Y}$ em 670, 550, 460 e 270 nm. Estas absorções nos cristais purificados eram muito pequenas, até negligenciáveis. Então, O'Connor e Chen propuseram que o espectro de quatro bandas era devido aos íons Y divalentes criados pela redução dos íons Y trivalentes após irradiação. O espectro de Smakula será mais discutido na seção 2.3.3.

O conhecimento detalhado da estrutura e das correspondentes bandas ópticas dos centros F em cristais de FAT só começou com o avanço da técnica EPR na década de 60. Arends [39] identificou os espectros EPR de CaF_2 e BaF_2 sintéticos obtidos após coloração aditiva como pertencentes ao centro F e os correlacionou com as bandas ópticas em 375 nm para CaF_2 e 660 nm para BaF_2 (respectivas bandas α). No momento é apropriado citar que: a) a banda α dos cristais de FAT é uma superposição de bandas provenientes dos centros F, centros M ⁽²⁾ e outros agregados de centros F e a banda β é predominantemente uma absorção do centro M. b) os cristais de FAT não dopados expostos a radiação ionizante a temperatura ambiente tornam-se bem menos coloridos do que os cristais de haletos alcalinos e que quanto mais puro o cristal, menor é a indução de bandas ópticas [10].

Continuando o estudo sobre centros F, Görlich e Ullman [40] investigaram cristais de FAT sintéticos, dopados com íons alcalino-terrosos ($\text{CaF}_2\text{:Sr}$ ou Ba, $\text{SrF}_2\text{:Ca}$ ou Ba e $\text{BaF}_2\text{:Sr}$) após irradiação X a 84 K ou coloridos aditivamente. Eles reportaram a existência de uma nova banda AO, correspondente

¹ Centro F nos cristais de FAT é um único elétron armadilhado em uma vacância do íon flúor.

² Um centro M é composto por um par de centros F.

ao que eles chamaram de centro F_{AE} . Neste centro, o tetraedro que envolve o centro F é formado por três cátions da rede e um íon alcalino-terroso estranho a rede cristalina. Esta substituição causa um deslocamento da banda F da seguinte forma: se a impureza expande a rede cristalina, um deslocamento para comprimentos de onda maiores é observado. Alternativamente, se a impureza contrai a rede, um deslocamento para comprimentos de onda menores acontece. Estes efeitos são mais facilmente perceptíveis em SrF_2 e BaF_2 :

a) banda F em SrF_2 : 434 nm; banda F_{AE} em $SrF_2:Ba$ (10 mol %): 458 nm.

b) banda F em BaF_2 : 611 nm; banda F_{AE} em $BaF_2:Sr$: 545 nm.

Bandas AO largas e intensas em 540 nm foram observadas nos espectros dos cristais BaF_2 levemente dopados com íons TR^{3+} por Vakhidov [41], após irradiação γ a 77 K. Neste estudo, Vakhidov concluiu que esta banda é devido a centros aprisionadores de elétrons, muito provavelmente centros F. Esta interpretação está de acordo com o ponto de vista de Görlich e Ullman, apresentado acima, pois como os íons TR^{3+} são menores do que íons Ba^{2+} , eles causam uma contração local da rede cristalina, deslocando a absorção do centro F para comprimentos de onda menores.

2.3.2) Fotocromismo

A discussão do espectro de quatro bandas citado anteriormente (espectro de Smakula) envolve o fenômeno chamado fotocromismo. Muitos sólidos inorgânicos como os cristais de óxidos, de haletos e vidros apresentam mudança da coloração quando iluminados com luz de comprimento de onda apropriado. Esse fenômeno, que recebeu o nome de fotocromismo, envolve apenas transferências eletrônicas.

Um dos primeiros materiais fotocromicos estudado foi o SrTiO_3 dopado com íons de metal de transição, que substituem o íon Ti^{4+} . O dopante mais usual é o íon Fe^{3+} , que se converte em Fe^{4+} por irradiação com luz ultravioleta [42]. Esse processo envolve a transferência de um elétron do íon Fe^{3+} a uma vacância de oxigênio, vacância esta produzida para garantir a neutralidade de carga devido a substituição do íon Ti^{4+} pelo íon Fe^{3+} :

A iluminação, em seguida, com luz de comprimento de onda apropriado, regenera Fe^{3+} e $[\text{O}^{2-}]$ e o cristal recupera as características da absorção óptica inicial.

O cristal de CaF_2 dopado com íons de terras-raras também constitui um ótimo material fotocromico.

2.3.3) Centros Fotocromicos

Na seção 2.3.1, foi citado que o espectro de Smakula poderia corresponder aos íons Y^{2+} [38], entretanto, esta interpretação era errônea, na realidade, este espectro corresponde a um centro muito mais complicado, chamado centro fotocromico. Um modelo para este centro será dado a seguir.

Figura 2.7. Espectros de absorção óptica dos monocristais CaF_2 dopados com Y, La, Ce, Gd, Tb ou Lu. As curvas obtidas a 300 K foram deslocadas para cima em 0,5 unidade. As intensas bandas AO observadas em (b) e (d) são provenientes dos íons Ce^{3+} e Tb^{3+} respectivamente e estavam presentes nestes espectros anteriormente a coloração aditiva. (retirado de [43]).

Staebler e Schnatterly [43] mostraram que os espectros AO de CaF_2 contendo íons La, Ce, Gd, Tb ou Lu após coloração aditiva eram muito similares ao de quatro bandas obtido para o cristal dopado com Y, como pode ser visto na figura 2.7.

Na época, era conhecido que esses cristais exibiam um efeito fotocromico, isto é, sua cor era reversivelmente mudada sob exposição à luz. O efeito foi atribuído a uma transferência eletrônica fotorreversível entre um íon TR e um centro de cor fotocromico produzido pela coloração aditiva. Se a luz UV for absorvida pelo centro fotocromico, este transfere um elétron para um íon TR^{3+} isolado (tornando-se TR^{2+}). O processo é revertido termicamente ou pela absorção de luz visível pelo íon TR^{2+} . Staebler e Schnatterly através de seus estudos sobre o dicroísmo óptico dos centros fotocromicos, conseguiram identificar estes centros. O modelo proposto por eles é um complexo que compreende um íon TR^{3+} adjacente a uma vacância do íon F^- que aprisionou dois elétrons, como ilustrado na figura 2.8. Este modelo também foi confirmado por medidas EPR através dos estudos de Anderson e Sabisky [44].

Figura 2.8. Representação do centro fotocromico proposto por Staebler e Schnatterly. Este é formado por um íon TR^{3+} (T) e um centro F' (uma vacância do íon F^- na qual dois elétrons estão aprisionados, embora estes elétrons podem ser parcialmente delocalizados sobre o dopante TR). Os vértices do cubo representam os ânions da rede cristalina. (retirado de [45]).

Nem todos os íons TR^{3+} dão origem aos centros fotocromicos, a maioria reduz sua valência para o estado divalente sob irradiação ou coloração aditiva. A tabela 2.2 apresenta os centros predominantes induzidos por diferentes métodos de coloração aplicados aos cristais de FAT dopados com íons de terras-raras.

Tabela 2.2. Centros dominantes nos cristais de FAT dopados, produzidos após coloração. (retirado de [45]).

Dopantes	Irradiação X ou γ	Coloração Aditiva
Y	PC♦	PC♦
La	D† (PC‡)	PC
Ce	D† (PC‡)	PC
Pr	D	D
Nd	D	D
Sm	D	D
Eu	D	D
Gd	PC‡	PC
Tb	PC‡	PC
Dy	D	D
Ho	D	D
Er	D	D
Tm	D	D
Yb	D	D
Lu	PC‡♦	PC♦

D, produção de íon divalente.

PC, produção de centro fotocromico.

† não efetiva a temperatura ambiente, requer baixas temperaturas (77K).

‡ somente efetivo a temperatura ambiente.

♦ os centros PC são formados, mas o comportamento fotocromico só é efetivo a baixas temperaturas.

Um fato importante relacionado com o comportamento dos íons TR apresentado acima é o papel do orbital 5d desses íons. Todos os íons TR divalentes que são obtidos via redução possuem configuração fundamental $4f^n$ e todos os íons TR^{3+} que são convertidos em centros fotocromicos, teriam configuração $4f^n5d^1$ se fossem reduzidos para TR^{2+} , o mesmo acontecendo para Y^{3+} , cuja configuração para Y^{2+} é $4d^1$ [10].

Agora, podemos apresentar alguns estudos que relacionam os centros fotocromicos com alguns picos TL observados em CaF_2 . Jassemnejad e McKeever [46] investigaram as propriedades ópticas e termoluminescentes de monocristais

CaF₂:Ce (0,5 mol%), irradiados por raios γ a temperatura ambiente. Eles observaram que:

a) a irradiação induziu o aparecimento de bandas AO correspondentes aos íons Ce²⁺ em simetria cúbica, centros fotocromicos e centros fotocromicos ionizados (que perderam um elétron). b) as bandas AO dos íons Ce²⁺ e dos centros fotocromicos ionizados desapareceram após tratamento térmico a 150°C (Isto também pôde ser induzido por iluminação com luz visível de 500 nm). c) as bandas dos centros fotocromicos desapareceram a aproximadamente 350°C (Estas bandas são reduzidas por iluminação com luz UV de 388 nm). d) a curva de emissão TL apresentou dois picos compostos, com máximos em ~130 e 350°C ($\beta = 120^\circ\text{C}/\text{min.}$), correspondendo com as temperaturas de desaparecimento das bandas AO citadas acima. e) Os espectros de emissão TL, fotoluminescência e luminescência de raios X eram todos similares e mostraram uma pequena emissão em 290 nm (emissão de recombinação ($e^- + V_K$)) e um intenso duplete característico dos íons Ce³⁺ (320 e 340 nm).

Jassemnejad e McKeever propuseram o modelo abaixo para a produção TL acima da temperatura ambiente em CaF₂:Ce. Neste modelo, foi utilizada a seguinte notação: PC, centro fotocromico e PC⁺ centro fotocromico ionizado.

Devemos citar que eles consideraram que o pico próximo a 150 °C é causado pela liberação térmica do elétron dos íons Ce²⁺, e uma parte da luz proveniente da recombinação ($e^- + V_K$) é absorvida pelos íons Ce³⁺, excitando-os, o excesso de energia é liberado através da luz TL. Este modelo está em oposição ao modelo proposto por Sunta [23], que diz que os picos TL de CaF₂, acima da temperatura ambiente, são decorrentes da liberação térmica dos buracos. Para a emissão TL

próxima a 350°C eles propuseram que ela poderia acontecer devido à recombinação entre os centros PC e centros intersticiais F^0 , pois este tipo de recombinação também poderia gerar a emissão de 290 nm, que por sua vez, também seria absorvida pelos íons Ce^{3+} originando a emissão dubleto.

Dantas [24] e Dantas *et al.* [47], pesquisaram as propriedades ópticas e termoluminescentes de CaF_2 natural (Fluorita verde, proveniente de Santa Catarina – Brasil), irradiada intensamente por raios γ a temperatura ambiente. Eles relataram o aparecimento do espectro de quatro bandas de Smakula (225, 335, 400 e 580 nm), mais uma banda intensa em 263 nm nos espectros AO após irradiação. Através de sucessivos tratamentos térmicos, eles relacionaram a banda AO de 263 nm com o pico TL observado a aproximadamente 150°C e a bandas em 580 e 400 nm (as mais intensas do espectro de Smakula) com o pico TL a 270°C. Eles também propuseram que os primeiros picos TL acima da temperatura ambiente poderiam ter surgido devido à recombinação dos centros de buraco F^0 (átomos de flúor intersticiais) com os íons TR^{2+} presentes nas amostras. No caso, foram supostas diferentes posições para o centro F^0 , cada configuração teria uma energia determinada para sua liberação térmica, isto é, para tornar-se móvel.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS

E

MÉTODOS

EXPERIMENTAIS

3.1) AS AMOSTRAS

As amostras de BaF₂ utilizadas no presente trabalho foram crescidas no Bhabha Atomic Research Centre (BARC - Mumbai, Índia) utilizando a técnica Bridgman à alto vácuo (5×10^{-4} Pa). Devido à colaboração dos pesquisadores Dr. G. V. S. G. Acharyalu e Dr. R. V. Srikantaiah recebemos as seguintes amostras:

1ª remessa	2ª remessa	3ª remessa
BaF ₂ (não dopado II)	BaF ₂ :Ce (1.000 ppm)	BaF ₂ (não dopado III)
BaF ₂ :Eu (1.000 ppm)	BaF ₂ :Ce (6.000 ppm)	BaF ₂ :Dy (20 ppm)
BaF ₂ :Sm (1.000 ppm)	BaF ₂ :Ce (10.000 ppm)	BaF ₂ :Dy (50 ppm)
BaF ₂ :Tm (1.000 ppm)		BaF ₂ :Dy (80 ppm)
BaF ₂ :Dy (1.000 ppm)		BaF ₂ :Dy (130 ppm)
BaF ₂ :Dy (6.000 ppm)		BaF ₂ :Dy (200 ppm)
BaF ₂ :Dy (10.000 ppm)		

As concentrações nominais indicadas acima foram obtidas pela razão da quantidade (em mg) adicionada do dopante (fluoretos de terras raras) pela quantidade de BaF₂ no material a ser fundido no equipamento de crescimento de cristais. Os monocristais possuíam a forma cilíndrica com as seguintes dimensões: 1,0 cm (diâmetro) x 5,0 cm (altura).

Além destas amostras, obtivemos uma amostra de BaF₂ altamente pura. Esta era destinada para detectores cintiladores e foi adquirida da empresa Oyokoken Ind. Co. Ltd. (OKEN - Japão). Esta amostra será chamada de BaF₂ (não dopado I).

Com o auxílio de um estilete, todas as mostras foram submetidas a um processo de clivagem. As lâminas obtidas possuíam espessuras que variavam de 1,0 a 2,0 mm. As melhores lâminas foram selecionadas para as medidas de Absorção Óptica (AO), estas foram polidas com alumina sobre lixas d'água e feltro, nesta ordem de processo. Todo cuidado foi tomado no processo de polimento para

que as faces das lâminas ficassem planas e paralelas. As lâminas excedentes foram trituradas para as medidas de Termoluminescência (TL). A tritura foi realizada em almofariz com um pilão, ambos de porcelana, e os grãos obtidos foram selecionados através de duas peneiras para que tivessem a dimensão entre 0,074 e 0,177mm. Eles são suficientemente grandes para não aderirem em utensílios de manuseio e apresentam máxima sensibilidade TL.

Para verificar a qualidade dos monocristais em investigação e do processo de clivagem, algumas lâminas foram selecionadas para serem analisadas por difração de raios X. Os resultados são apresentados na figura 3.1, onde vemos que os difratogramas são todos semelhantes e mostram picos nos mesmos ângulos, indicando as mesmas distâncias interplanares. Distâncias essas, que concordam muito bem com os valores mostrados no arquivo do International Centre for Diffraction Data para BaF₂ (ficha nº 04-0452). Pudemos também confirmar a orientação das amostras, pois todas as reflexões observadas correspondem aos planos paralelos ao plano de clivagem [1 1 1].

3.2) IRRADIAÇÃO

As amostras, tanto na forma em pó como em lâminas, eram preparadas para serem irradiadas do mesmo modo. Primeiramente eram colocadas em um pequeno envelope de papel e este era colocado em um saco plástico preto que era selado para proteger as amostras da luz durante e após irradiação.

Todas as irradiações foram efetuadas a temperatura ambiente expondo os saquinhos plásticos à radiação gama de ⁶⁰Co. As irradiações eram realizadas em uma fonte panorâmica pertencente ao IPEN – S. Paulo que permite a irradiação simultânea de todas as amostras. A temperatura das amostras durante as irradiações não sofria grandes elevações pois a taxa de dose empregada era de 0,55 kGy/h (Maio/99).

Figura 3.1. Espectros de difração de raios X de algumas amostras (na forma laminar). Os índices de Miller dos planos refletorres são mostrados no topo da figura, juntamente com a respectiva distância interplanar em Å.

3.3) MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.3.1) TERMOLUMINESCÊNCIA

A figura 3.2 ilustra esquematicamente o arranjo experimental utilizado para a realização das medidas das curvas de emissão TL e de sua decomposição espectral. Este aparelho foi montado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da USP [48, 49].

As amostras irradiadas são colocadas na parte central de uma placa de platina (panela) que é aquecida pela passagem de corrente elétrica cuja intensidade é governada por um controlador de temperatura. A temperatura da panela é monitorada por um termopar (tipo K, chromel-alumel) cuja tensão é enviada ao controlador de temperatura, para que este assegure a taxa de aquecimento linear (ou hiperbólica), e ao registrador.

A luz emitida pela amostra passa por um sistema óptico que é constituído por uma lente e um monocromador (UNICROM 100 da FUNBEC). O feixe de luz que sai do monocromador não é exatamente monocromático, no feixe emergente estão presentes comprimentos de onda $\lambda = \left(\lambda_o \pm \frac{\Delta\lambda}{2} \right)$ nm, sendo λ_o o comprimento de onda indicado no mostrador e $\Delta\lambda$ a largura de banda, esta depende das dimensões da fenda utilizada e de λ_o .

Em nossas medidas utilizamos uma fenda de 1,1 mm de largura e 10 mm de altura e varremos a faixa espectral entre 200 e 800 nm. Para estas características e se $\lambda_o = 800$ nm, temos $\Delta\lambda = 10,0$ nm, e se $\lambda_o = 200$ nm, temos $\Delta\lambda = 9,0$ nm. Portanto, parece bem razoável considerar simplesmente que a luz emergente do monocromador possui comprimento de onda $\lambda = (\lambda_o \pm 5,0)$ nm.

Figura 3.2. Esquema da instrumentação utilizada para medidas das curvas de emissão TL e de sua decomposição espectral. As partes assinaladas representam: 1.válvula fotomultiplicadora, 2.monocromador, 3.motor de passo, 4.base e suportes metálicos, 5.gaveta que contém a panela de aquecimento e 6.lente.

Um motor de passo controla o bastão de varredura para que a faixa espectral desejada seja percorrida empregando-se uma taxa de varredura apropriada (1, 5, 10, 15 ou 20 nm/s).

Figura 3.3. Curva de sensibilidade absoluta da fotomultiplicadora HAMAMATSU 551S e curva de sensibilidade relativa do monocromador UNICROM 100 (retirado de [24, 49]).

A luz emergente do monocromador é detectada por uma válvula fotomultiplicadora HAMAMATSU 551S que possui sensibilidade entre 190 e 800nm sendo a faixa de maior sensibilidade entre 300 e 350 nm. A figura 3.3 mostra a curva de sensibilidade absoluta da fotomultiplicadora HAMAMATSU 551S e a curva de sensibilidade relativa do monocromador UNICROM 100. A gaveta

contendo a panela de aquecimento, o sistema óptico e o sistema detector foram acondicionados em uma câmara escura.

A corrente elétrica gerada pela fotomultiplicadora é enviada ao eletrômetro (Keithley Instruments – modelo 610C) que a converte em tensão, esta é registrada simultaneamente com o sinal do termopar através do registrador ECB RB202.

Neste único aparelho podemos efetuar três medidas diferentes, dependendo do ajuste do monocromador:

- a) Curvas de emissão TL: toda luz emitida pela amostra (todos os comprimentos de onda) é detectada pela fotomultiplicadora. Para isto, basta fixarmos o monocromador na posição (000).
- b) Curvas de emissão TL monocromáticas: apenas a luz de um determinado comprimento de onda é detectada pela fotomultiplicadora. Para isto, devemos fixar o monocromador para o comprimento de onda desejado (nnn).
- c) Espectro de emissão TL ou decomposição espectral da emissão TL: a luz emitida pela amostra é separada em seus diferentes comprimentos de onda. Basta ajustarmos o monocromador para o início da faixa espectral a ser analisada e acionarmos o controlador do motor de passo para executar a varredura desejada durante a emissão TL.

Para a realização de nossas medidas de espectro de emissão TL empregamos a taxa de aquecimento mais lenta disponível em nosso aparelho (0,9 °C/s) e a taxa de varredura 20 nm/s. Estas medidas foram realizadas durante o máximo da emissão TL, em um intervalo de tempo de 20 s, para assegurar que a intensidade da luz incidente no monocromador fosse praticamente constante durante toda a medida.

Os tratamentos térmicos que serão citados durante a apresentação dos resultados foram realizados no próprio aparelho de leitura TL. Esta decisão foi tomada pois as propriedades termoluminescentes (intensidade, posição do pico TL, etc.) são muito dependentes da taxa de aquecimento empregada durante a realização da experiência. Portanto, todos os tratamentos térmicos foram efetuados com a mesma taxa de aquecimento utilizada durante as medidas das curvas de

emissão TL das amostras para que a comparação dos resultados não seja prejudicada. Utilizamos este tipo de tratamento térmico em duas situações:

a) Para retirada do pico TL inicial após irradiação, com isso pudemos registrar melhor um pico TL menos intenso que ocorria em uma temperatura mais alta.

b) Após as medidas de AO serem feitas para diferentes doses de irradiação gama, as bandas observadas precisavam ser estudadas em função da temperatura para comparação com os resultados das medidas TL. Então, as lâminas foram submetidas a sucessivos tratamentos térmicos, neste caso, além de aquecer as lâminas até uma temperatura limite, elas foram mantidas a esta temperatura durante 1 minuto. Cada tratamento foi realizado 2 vezes para cada face das lâminas para garantir que toda a amostra tenha alcançado a temperatura desejada.

3.3.2) ABSORÇÃO ÓPTICA

Para obtenção dos espectros de absorção óptica (AO) nas regiões do infravermelho próximo, visível e ultravioleta próximo utilizamos um espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu modelo UV 2101 PC operando com o sistema óptico Esfera Integradora. Este espectrofotômetro pertence ao IPEN – São Paulo e é capaz de registrar espectros desde 900 nm e que podem estender-se até 200 nm operando com um sistema de feixe duplo, um incidindo na amostra e o outro em um meio de referência. No presente trabalho o meio de referência foi o ar e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Toda a operação e aquisição de dados são realizadas através de um computador.

Devemos mencionar que para cada amostra investigada foi selecionada uma única lâmina de monocristal e esta foi utilizada em todas as medidas de absorção óptica (para doses crescentes e após sucessivos tratamentos térmicos). Este procedimento evita os problemas causados por uma eventual distribuição não uniforme do dopante no volume do monocristal. Assim, podemos comparar diferentes espectros de uma mesma amostra sem a necessidade de normalização em relação à concentração do dopante, nem da espessura da amostra.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

EXPERIMENTAIS

4.1) Termoluminescência

4.1.1) Curvas de Emissão

Começaremos com a apresentação das curvas de emissão TL das amostras recebidas na primeira e segunda remessas para a dose de radiação γ de 2 kGy. Estas curvas são mostradas nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3. O aparelho leitor TL trabalhou com uma taxa de aquecimento de 0,9 °C/s.

Notamos dessas figuras que as curvas de emissão TL variam muito em intensidade de amostra para amostra, e em menor grau na posição dos picos. Devemos destacar que as amostras dopadas com Dy foram as mais intensas, mesmo para as concentrações mais altas. Para uma mesma concentração nominal do dopante (1000 ppm), podemos dizer que as amostras mais sensíveis à radiação γ (em relação à amostra não dopada II) foram: BaF₂:Dy (40x), BaF₂:Ce (4x) e BaF₂:Tm (3x). Em contrapartida, as amostras dopadas com Sm, Eu, Ce (6000 ppm), Ce (10000ppm) e as não dopadas I e II, apresentaram as menores intensidades.

A baixa sensibilidade à radiação γ das amostras não dopadas e daquela dopada com Eu (única amostra cujo dopante tinha valência 2+) já era esperada, pois estas amostras crescem com um número reduzido de defeitos na rede cristalina por não haver necessidade de compensadores de carga elétrica que surgem devido à presença de impurezas terras-raras trivalentes. No caso das amostras altamente dopadas com Ce, sabemos que as altas concentrações afetam a eficiência da emissão TL, pois favorecem a aglomeração dos complexos formados pelos dopantes e seus respectivos compensadores de carga, estes aglomerados podem interferir no processo TL.

Outro efeito causado pelas altas concentrações é o alargamento e a junção dos picos TL, isto é claramente visto na figura 4.2. Analisando as amostras dopadas com Dy, vemos que os picos TL para a amostra com 1000 ppm já são bem superpostos e tornam-se um único pico para as mais altas concentrações. Isto é devido ao fato do pico de 100 °C crescer muito mais rapidamente que o de 125 °C e este se torna escondido.

Figura 4.1. Curvas de emissão TL das amostras não dopadas (I e II) e dopadas com Eu e Sm após irradiação γ de 2kGy e taxa de aquecimento $\beta = 0,9$ °C/s.

Devido à sua maior sensibilidade à radiação γ e em virtude das complicações introduzidas pelas altas concentrações nos resultados TL, não permitindo uma interpretação ou identificação mais simples do comportamento das amostras, foi pedida uma terceira remessa de amostras dopadas com Dy cujas concentrações fossem mais baixas. Essas novas amostras juntamente com as não dopadas I e II foram mais extensivamente estudadas.

Figura 4.2. Curvas de emissão TL das amostras dopadas com Dy e Tm após irradiação γ de 2kGy e taxa de aquecimento $\beta = 0,9^\circ\text{C/s}$.

Figura 4.3. Curvas de emissão TL das amostras dopadas com Ce após irradiação γ de 2kGy e taxa de aquecimento $\beta = 0,9$ °C/s.

Figura 4.4. a) Curvas de emissão TL das amostras da terceira remessa para várias doses de irradiação γ e taxa de aquecimento $\beta = 1,7^\circ\text{C/s}$.

Figura 4.4. b) Curvas de emissão TL das amostras da terceira remessa para várias doses de irradiação γ e taxa de aquecimento $\beta = 1,7^\circ\text{C/s}$.

Figura 4.5. Curvas de emissão TL das amostras não dopada I (a) e não dopada II (b) após diferentes doses de irradiação γ e taxa de aquecimento $\beta = 1,7^\circ\text{C/s}$.

As curvas de emissão TL das amostras da terceira remessa para várias doses de irradiação γ são mostradas nas figuras 4.4a) e 4.4b). Na figura 4.5 as mesmas são apresentadas para as amostras não dopadas I e II. Analisando estas figuras devemos ressaltar a grande diferença entre as intensidades das amostras chamadas não dopadas (I, II e III). Quando comparamos estas intensidades fica evidenciado o fato que a única amostra livre de impurezas é a não dopada I (ND I), isto também será confirmado pelas medidas de absorção óptica. A emissão das amostras dopadas com Dy é ainda mais intensa, como era esperada, mas esta melhora da intensidade parece saturar após 50 ppm de Dy.

Outro fato interessante é o deslocamento dos picos TL com a incorporação dos íons Dy. Notamos dois picos mais intensos nas curvas de emissão das figuras 4.4 a) e b), estes picos aproximam-se com o aumento da concentração de Dy, através da tabela 4.1 isto pode ser visto mais claramente .

Tabela 4.1. Temperatura correspondente à intensidade máxima dos picos TL das amostras investigadas após irradiação γ e aquecidas a uma taxa de 1,7 °C/s.

Amostra	(T $\pm$ σ_m) °C			
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
BaF ₂ (ND I)	69 $\pm$ 2	130 $\pm$ 1	184 $\pm$ 1	
BaF ₂ (ND II)		142 $\pm$ 1		235 $\pm$ 1
BaF ₂ (ND III)		118 $\pm$ 1	207 $\pm$ 2	
BaF ₂ :Dy (20ppm)		142 $\pm$ 1	201 $\pm$ 3	
BaF ₂ :Dy (50ppm)		146 $\pm$ 1	200 $\pm$ 3	250 $\pm$ 1
BaF ₂ :Dy (80ppm)		151 $\pm$ 2	197 $\pm$ 2	255 $\pm$ 1
BaF ₂ :Dy (130ppm)		152 $\pm$ 2	198 $\pm$ 1	250 $\pm$ 1
BaF ₂ :Dy (200ppm)		157 $\pm$ 2	197 $\pm$ 1	255 $\pm$ 1

Obs.: σ_m corresponde ao desvio padrão do valor médio obtido.

O pico 1 foi observado apenas na amostra não dopada I (ND I) (amostra mais pura), sendo este bem instável, podendo desaparecer após algumas horas depois da irradiação. O pico mais intenso em todas as amostras foi o pico 2 e o segundo mais intenso foi o pico 3. Também como um comportamento geral, o pico 4 possuía uma baixíssima intensidade e tornava-se encoberto pelo pico 3 para as doses mais altas. O pico 3 também mostrou uma superposição com o pico 2. Esta superposição aumentava com a concentração de Dy e com a dose, então algumas amostras foram selecionadas (BaF₂:Dy (20, 80 e 200ppm)) para uma nova série de medidas, na qual as amostras após irradiação foram aquecidas até 175°C para remoção do pico 2 e em seguida a leitura TL foi realizada. Nessa nova série de medidas os picos 3 e 4 puderam ser registrados mais nitidamente e suas posições confirmadas em torno de 200 e 250 °C, respectivamente. A figura 4.6 mostra as curvas de emissão TL das amostras selecionadas para a dose de 500 Gy após a remoção do pico 2.

Figura 4.6. Curvas de emissão TL destacando os picos 3 e 4 das amostras selecionadas para as medidas TL após tratamento térmico para remoção do pico 2. (Dose de 500 Gy e taxa de aquecimento de $\beta = 1,7^\circ\text{C/s}$).

Para uma melhor avaliação do comportamento da intensidade TL das amostras da terceira remessa, foram feitos os gráficos de intensidade TL dos picos 2 e 3 destas amostras em função da dose de irradiação γ absorvida por elas. Estes gráficos são mostrados na figura 4.7, de onde notamos que todas as curvas apresentam três etapas: a) no trecho inicial, entre 1 e 10 Gy, elas apresentam um comportamento linear. b) para doses intermediárias, entre 10 e 750 Gy, uma forte supralinearidade é observada. c) as curvas tendem a saturação para as doses acima de 750 Gy.

Figura 4.7. Gráfico da intensidade TL ($I_{\text{máxima}}$) em função da dose de irradiação γ para as amostras não dopada III e dopadas com Dy (3ª remessa) (as barras de erros correspondem ao desvio padrão do conjunto de medidas).

Notamos que as curvas do pico 3 após remoção do pico 2 seguem a mesma tendência das curvas do pico 3 anteriores a remoção, apresentando apenas uma queda de intensidade devido à diminuição da influência do pico 2 sob o pico 3. As três etapas citadas anteriormente (linearidade, supralinearidade e saturação) são mantidas para os mesmos limites de dose já mencionados no parágrafo anterior.

Figura 4.8. Gráfico da intensidade TL ($I_{máxima}$) em função da dose de irradiação γ para as amostras não dopadas I e II (as barras de erros correspondem ao desvio padrão do conjunto de medidas).

O comportamento da intensidade TL em função da dose de irradiação γ para o pico mais intenso das amostras não dopadas I e II também foi estudado e é mostrado na figura 4.8. Na faixa de dose estudada, a amostra não dopada II apresenta supralinearidade a partir de 10 Gy e tende a saturar sua emissão após 500 Gy, tendo um comportamento semelhante àqueles apresentados na figura 4.7. Para a amostra não dopada I, podemos destacar apenas que esta satura sua emissão em torno de 100 Gy.

4.1.2) Espectro de Emissão

Através do espectro de emissão dos picos TL podemos obter informações muito importantes a respeito dos centros de recombinação. Primeiramente, apresentaremos os espectros de emissão das amostras não dopadas I e II (figura 4.9) e em seguida os espectros de emissão das amostras não dopada III e dopadas com Dy da terceira remessa (figura 4.10).

A luz emitida pela amostra não dopada I durante o pico 2 é composta por uma banda larga cujo máximo está em 350 nm e sua meia largura é 70 nm. Provavelmente esta banda seja originada por uma recombinação intrínseca da rede cristalina, devido ao alto grau de pureza da amostra. Já a amostra não dopada II apresenta uma decomposição espectral de seu pico TL mais complicada: uma banda larga com máximo em 338 nm e meia largura de 77 nm é observada na figura 4.9, acreditamos que esta seja uma superposição da banda intrínseca citada anteriormente com uma emissão característica dos íons Ce^{3+} (observada em outras amostras em torno de 330 nm). Juntamente a esta banda, temos pequenas bandas superpostas em 410, 480, 530 e 570 nm. As bandas situadas em 480 e 570 nm provavelmente são devido aos íons Dy^{3+} , conforme estudo realizado por Sunta [23].

Podemos notar que o espectro TL da amostra não dopada II (figura 4.9) é muito similar ao espectro TL do pico 3 das amostras citadas na figura 4.10, neste, as bandas originadas pelos íons Dy^{3+} são mais intensas, como é esperado para as amostras dopadas com este íon.

Ainda sobre a figura 4.10, podemos evidenciar três fatores principais na decomposição espectral do pico 2 das amostras dopadas com Dy da terceira remessa. São eles: a emissão característica dos íons Ce^{3+} (330nm), as emissões características dos íons Dy^{3+} (479 e 570nm) e uma banda larga (350-450 nm) entre as emissões de Ce^{3+} e Dy^{3+} . Observamos também algumas pequenas bandas em 380, 415, 435 nm (provavelmente devido às emissões características do íon Tb^{3+} [23]) e 520 nm (provavelmente devido à emissão característica de algum íon de terra-rara).

Figura 4.9. Espectro de emissão do pico TL mais intenso (pico 2) das amostras não dopada I e não dopada II.

Figura 4.10. Espectro de emissão TL dos picos mais intensos das amostras não dopada III e dopadas com Dy^{3+} .

Analisando melhor a porção do espectro do pico 2 entre 350 e 450 nm, podemos notar que esta porção do espectro aumenta sua intensidade à medida que a concentração de Dy aumenta até o limite de 50 ppm, após este valor de concentração a intensidade desta porção diminui e as emissões características dos íons de terras-raras tornam-se mais evidentes. Para ajudar na interpretação destes resultados, os espectros das amostras dopadas com 50 ppm e 200 ppm de Dy foram subtraídos e o resultado foi comparado com o espectro de emissão da amostra não dopada I. Estes resultados são apresentados na figura 4.11 e indicam uma grande similaridade entre a subtração dos espectros e o espectro de emissão da amostra não dopada I, com exceção das porções negativas que surgiram devido às emissões dos íons Dy^{3+} serem mais intensas na amostra com 200 ppm do que naquela com 50 ppm de Dy.

Figura 4.11. Comparação entre o espectro de emissão da amostra não dopada I e a subtração do espectro da amostra com 50 ppm pelo espectro da amostra com 200 ppm de Dy.

Figura 4.12. Espectro de emissão do pico TL situado em 100°C de uma amostra de BaF₂ dopada com 1000 ppm de Dy³⁺.

A figura 4.12 mostra o espectro de emissão do pico TL em 100°C (figura 4.2) da amostra BaF₂:Dy (1000 ppm). Para esta amostra, apenas as emissões características dos íons Dy³⁺ são observadas.

As emissões características dos íons de terras-raras Dy³⁺ e Tb³⁺ são devido às transições eletrônicas entre os diferentes níveis de energia da camada 4f: $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (480 nm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (580 nm) para Dy³⁺, $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (390 nm), $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ (420 nm) e $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ (445 nm) para Tb³⁺. Conforme o estudo de Visser *et al.* [50], o espectro de emissão de cristais BaF₂:Ce, quando excitados com raios X a temperatura ambiente, apresenta um duplete geralmente em 305 e 325 nm, estas emissões envolvem transições eletrônicas entre o nível inferior da camada 5d ($^2D_{3/2}$) e os níveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ da camada 4f do Ce³⁺, respectivamente. Em nossos espectros, a emissão dos íons Ce³⁺ aparece apenas em 330 nm. A designação desta emissão pode ser confirmada pelo espectro de emissão de um pico TL a 100°C (figura 4.3) de uma amostra de BaF₂ dopada com 1000 ppm de Ce, apresentado na figura 4.13, onde vemos que este espectro é composto

principalmente pela emissão situada em 330 nm e possui a mesma forma observada nos espectros TL da figura 4.10.

Figura 4.13. Espectro de emissão do pico TL em 100°C da amostra $\text{BaF}_2:\text{Ce}$

4.2) Absorção Óptica

4.2.1) Espectros de Absorção Óptica antes e após irradiação γ .

Primeiramente, apresentaremos na figura 4.14 os espectros de absorção óptica (AO) das amostras não dopadas e dopadas com Dy (terceira remessa) sem nenhum tratamento prévio, recém obtidas após clivagem e polimento.

As amostras são perfeitamente transparentes na faixa de comprimento de onda de 900 a 400 nm, por isso a figura 4.14 destaca apenas a porção ultravioleta de seus espectros de absorção. Isto também indica que a valência dos íons Dy nas amostras dopadas é trivalente, pois o estado divalente apresenta uma

Figura 4.14. Espectro de absorção das amostras não dopadas e dopadas com Dy³⁺ antes da irradiação (corrigidos para as diferentes espessuras).

série de bandas desde a região do ultravioleta até início do infravermelho. Comparando estes espectros, percebemos que a amostra não dopada I possui menos impurezas e/ou defeitos oriundos do processo de crescimento do que qualquer outra amostra. As outras amostras apresentam bandas de absorção em torno de 330, 290, 240, 220 e 200 nm.

Figura 4.15. Porção ultravioleta do espectro de absorção da amostra dopada com 1000 ppm de Ce^{3+} antes e após irradiação γ . Os dois espectros foram subtraídos e o resultado é comparado com o espectro da amostra não dopada III (Os espectros foram corrigidos para as diferentes espessuras) .

Para auxiliar a análise das bandas observadas na figura 4.14, a amostra de $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (1000 ppm) também foi investigada por absorção ótica antes e após irradiação γ . Estes resultados são comparados com o espectro da amostra não dopada III e são apresentados na figura 4.15. Nesta figura, vemos duas bandas intensas em torno de 290 e 200 nm e uma bem menor em

245 nm no espectro da amostra dopada com Ce não irradiada. Notamos no espectro da amostra dopada com Ce após ter sido irradiada (figura 4.15 – espectro B) o aparecimento de uma pequena banda entre 350 – 310 nm, um pequeno aumento da banda de 290 nm e o alargamento da banda próxima a 200 nm. Na mesma figura temos a subtração do espectro após irradiação pelo espectro da amostra não irradiada, assim vemos que o alargamento da banda em torno de 200 nm é devido principalmente ao crescimento de uma banda situada em torno de 217 nm. A banda em torno de 290 nm pouco variou.

Comparando o espectro da amostra não dopada III (figura 4.15) e das amostras da figura 4.14 (exceto BaF₂ não dopada I), vemos que estes espectros possuem as mesmas bandas da amostra BaF₂:Ce antes de ser irradiada e as bandas em 217 e 330 nm que surgem após irradiação. Portanto, tudo indica que as bandas observadas na figura 4.14 sejam relacionadas com os íons Ce³⁺. No próximo capítulo faremos uma discussão bem mais detalhada deste assunto.

Após apresentação dos espectros de AO das amostras não irradiadas, precisamos mostrar o efeito da irradiação γ sobre as mesmas. Apresentaremos nas próximas figuras (4.16 até 4.23) os espectros de absorção de todas as amostras não dopadas e dopadas com Dy (terceira remessa) após serem irradiadas com diferentes doses de radiação γ .

Podemos notar através da figura 4.16 que alterações no espectro da amostra não dopada I após irradiação são imperceptíveis mesmo para as doses mais altas. Isso é coerente com a pouca eficiência do processo TL desta amostra. Aqui temos dois fatos: a pouca sensibilidade da técnica de Absorção Óptica (AO) e que em cristais de FAT muito puros os centros de cor estáveis a temperatura ambiente são dificilmente formados.

Para a amostra não dopada II (figura 4.17) as alterações de seus espectros de AO após irradiação são evidentes, temos o aparecimento de duas bandas, uma larga em torno de 500 nm e outra mais definida centrada em 680nm.

Figura 4.16. Espectro de absorção da amostra não dopada I após irradiação γ .

Figura 4.17. Espectro de absorção da amostra não dopada II após irradiação γ .

A radiação γ induz o desaparecimento das bandas em 330 e 290 nm e a diminuição da banda em 220 nm.

A irradiação da amostra não dopada III causa o aparecimento de várias bandas (figura 4.18), elas estão centradas em 300, 460 e 690 nm. Também é observado um aumento de intensidade das bandas próximas de 200 nm, uma sutil diminuição da banda em 290 nm e o desaparecimento da banda em 330 nm.

Os espectros das amostras dopadas com Dy apresentam as mesmas alterações após irradiação (figuras 4.19 até 4.23), mas as bandas que surgem devido à irradiação γ são diferentes daquelas observadas nas amostras não dopadas II e III. Nos espectros das amostras dopadas com Dy vemos o surgimento de bandas de AO em torno de 830, 672, 550, 440, 302, 272 e 200 nm todas devido às transições eletrônicas $4f^{10} - 4f^9 5d^1$ dos íons Dy^{2+} submetidos a um campo cristalino cúbico (O_h) [17, 51]. Observamos também uma diminuição da banda em 220 nm.

Todas as alterações de intensidade das bandas AO, em função da dose de radiação γ a qual as amostras não dopada III e as dopadas com Dy (terceira remessa) foram submetidas, são visualizadas mais facilmente através dos gráficos das figuras 4.24 e 4.25 (as intensidades TL e das bandas de AO foram normalizadas em relação à intensidade correspondente a 10 Gy). Para as amostras dopadas com Dy, as bandas em 672, 440 e 272 nm foram escolhidas para representar o comportamento dos íons Dy^{2+} que surgem após irradiação. Para a amostra não dopada III as bandas 300, 460 e 690 nm são mostradas. Notoriamente todas estas bandas aumentam suas intensidades para doses crescentes e tendem lentamente a uma saturação para as doses mais altas (2 e 4 kGy), como fazem, em linhas gerais, as curvas de crescimento das intensidades TL. A intensa supralinearidade das emissões TL, para a faixa de doses investigadas (> 10 Gy), pode ter evitado o paralelismo entre as curvas de crescimento das bandas AO e resposta TL. Conforme McKeever [3], este fato é explicado se admitirmos que a supralinearidade é devido a ocorrências durante o aquecimento da amostra e não durante a irradiação.

Nas figuras citadas acima, também são representadas as bandas não induzidas pela irradiação γ em 290, 240, 220 e 200 nm, todas relacionadas com os íons Ce^{3+} . Essas bandas não sofrem grandes alterações à medida que a dose é aumentada. Para a amostra não dopada III, a banda em 290 nm sofre um pequeno decréscimo, indicando que houve uma diminuição no número de íons Ce^{3+} após irradiação. Aqui é apropriado citar que a banda em 290 nm sofre a influência de uma das bandas induzidas pela irradiação, aquela em torno de 300 nm. Portanto, após irradiação, a intensidade absoluta em 290 nm, não diz respeito apenas aos íons Ce^{3+} , então, utilizamos como uma medida da intensidade da banda em 290 nm a diferença entre as intensidades em 290 e 270 nm (altura da banda em relação a 270 nm).

Figura 4.18. Espectros de absorção da amostra não dopada III após irradiação γ .

Figura 4.19. Espectro de absorção da amostra BaF₂:Dy (20 ppm) após irradiação γ .

Figura 4.20. Espectros de absorção da amostra BaF₂:Dy (50 ppm) após irradiação γ .

Figura 4.21. Espectros de absorção da amostra BaF₂:Dy (80 ppm) após irradiação γ .

Figura 4.22. Espectros de absorção da amostra BaF₂:Dy (130 ppm) após irradiação γ

Figura 4.23. Espectros de absorção da amostra BaF₂:Dy (200 ppm) após irradiação γ .

Figura 4.24. Gráfico das intensidades TL (×) e AO (⊙) em função da dose de radiação γ para as amostras: **a)** BaF₂ (não dopado III), **b)** BaF₂:Dy (20 ppm) e **c)** BaF₂:Dy (50 ppm). As intensidades foram normalizadas em relação a intensidade correspondente a 10 Gy. As intensidades TL correspondem aos picos 2 (curva em preto) e 3 (curva em vermelho).

Figura 4.25. Gráfico das intensidades TL (×) e AO (⊙) em função da dose de radiação γ para as amostras: **a)** BaF₂:Dy (80 ppm), **b)** BaF₂:Dy (130 ppm) e **c)** BaF₂:Dy (200 ppm). As intensidades foram normalizadas em relação a intensidade correspondente a 10 Gy. As intensidades TL correspondem aos picos 2 (curva em preto) e 3 (curva em vermelho).

Figura 4.26. Espectros de AO da amostra BaF₂:Dy (1000 ppm) após irradiação γ .

Para auxiliar-nos na discussão dos resultados e servir de comparação para as amostras da terceira remessa, mostramos na figura 4.26 alguns espectros de AO da amostra BaF₂:Dy (1000 ppm) após irradiação γ .

Na figura acima podemos notar que a irradiação γ induz o surgimento de novas bandas de absorção que também aparecem nos espectros das amostras dopadas com Dy da terceira remessa irradiadas. Estas bandas correspondem aos íons Dy²⁺ isolados, cujos comprimentos de onda já foram citados anteriormente. Observamos também o desaparecimento das bandas em 330 e 290 nm. O que está ocorrendo em 200 nm deve ser visto com mais cuidado, pois neste comprimento de onda, existe a superposição de dois efeitos: a diminuição de uma banda relacionada com íons Ce³⁺ e o surgimento de uma banda relacionada com íons Dy²⁺, por isso, primeiramente ocorre uma diminuição da banda em 200 nm e após 600 Gy o seu progressivo crescimento. Com exceção de algumas bandas AO relacionadas com os íons Ce³⁺, a radiação γ causa os mesmos efeitos nas amostras dopadas com Dy, tanto da terceira remessa como naquela com 1000 ppm.

4.2.2) Espectros de Absorção Óptica após irradiação e tratamento térmico.

Podemos notar mais facilmente a relação das bandas de AO com o processo TL medindo o espectro de AO das amostras irradiadas após sucessivos tratamentos térmicos. Para as amostras da terceira remessa, esses resultados são mostrados nas figuras 4.27 até 4.32 (alguns espectros foram suprimidos para que a superposição das curvas não prejudicasse a clareza das figuras).

Para a amostra não dopada III essas medidas são apresentadas na figura 4.27. Nela podemos observar que a banda larga em torno de 460 nm não desaparece igualmente, primeiro a porção entre 500 e 650 nm tem sua intensidade diminuída, com o aumento da temperatura. A banda próxima a 700 nm também diminui, mas de uma forma mais lenta. As maiores alterações são observadas após 152 °C (após o pico TL 2). Todas as bandas induzidas pela irradiação desaparecem antes de 269°C. As bandas em torno de 200 nm têm um ligeiro aumento de intensidade até 152 °C. Para as temperaturas mais altas, elas tornam-se menos intensas com mínimo em 269 °C (após pico TL 3). Estas bandas voltam a crescer com o ressurgimento da banda de 330nm observada em 327 °C. Os resultados para as amostras dopadas com Dy (terceira remessa) são mostrados nas figuras 4.28 até 4.32. Onde em linhas gerais, observamos o mesmo comportamento das bandas de AO em função da temperatura dos tratamentos térmicos. Primeiramente, as bandas devido aos íons Dy^{2+} diminuem suas intensidades à medida que a temperatura se aproxima da temperatura do pico TL 2 (144 °C) e desaparecem completamente após 204 °C. Após 104 °C surgem novas bandas de AO em torno de 300, 450, 505 e 700 nm (iguais as encontradas na amostra não dopada III). Estas bandas crescem até 144 °C e desaparecem após 204 °C (após pico TL 3). As bandas em torno de 200 nm e 330 nm apresentam o mesmo comportamento descrito para a amostra não dopada III.

Com o intuito de racionalizar os dados obtidos nesta série de medidas, algumas bandas ou regiões do espectro de AO foram selecionados e construímos os gráficos intensidade das bandas de AO em função da temperatura do tratamento térmico e comparamos com os picos TL observados para as mesmas amostras após

2 kGy e taxa de aquecimento 1,7 °C/s. Estes gráficos são mostrados nas figuras 4.33 até 4.38.

Para a amostra não dopada III selecionamos as intensidades em 690, 505 e 440 nm para representar a parte mais estável do espectro induzido pela irradiação, pois como vemos na figura 4.33, estas bandas desaparecem apenas após o pico TL 3. A intensidade em 625 nm representa a parte do espectro que decai com o surgimento do pico TL 2. A intensidade em 290 nm representa uma parte dos íons Ce^{3+} presentes na amostra. Para as amostras dopadas com Dy foram selecionadas apenas as duas bandas mais intensas (272 e 672 nm) devido aos íons Dy^{2+} induzidos pela irradiação, pois todas as outras bandas correspondentes a esses íons comportam-se similarmente. Também foram selecionadas as intensidades das bandas de AO em 505 e 290 nm. Como citado anteriormente para a amostra não dopada III, a banda em 290 nm é devido a uma parte dos íons Ce^{3+} presentes nas amostras. As novas bandas de AO que surgem após o tratamento térmico a 104 °C (300, 450, 505 e 700 nm) são representadas pelo gráfico da banda de 505 nm, pois esta é a porção do espectro que possui a menor superposição com as bandas dos íons Dy^{2+} .

Figura 4.27. Espectros de AO da amostra BaF₂ (não dopado III) após 4kGy e sucessivos tratamentos térmicos.

Figura 4.28. Espectros de AO da amostra BaF₂:Dy³⁺ (20 ppm) após 4kGy e sucessivos tratamentos térmicos.

Figura 4.29. Espectros de AO da amostra BaF₂:Dy³⁺ (50 ppm) após 4kGy e sucessivos tratamentos térmicos.

Figura 4.30. Espectros de AO da amostra BaF₂:Dy³⁺ (80 ppm) após 4kGy e sucessivos tratamentos térmicos.

Figura 4.31. Espectros de AO da amostra $\text{BaF}_2:\text{Dy}^{3+}$ (130 ppm) após 4kGy e sucessivos tratamentos térmicos.

Figura 4.32. Espectros de AO da amostra $\text{BaF}_2:\text{Dy}^{3+}$ (200 ppm) após 4kGy e sucessivos tratamentos térmicos.

Figura 4.33. a) Intensidade das bandas de AO após irradiação em função da temperatura dos sucessivos tratamentos térmicos para BaF₂ (não dopado III). As intensidades foram normalizadas em relação a intensidade da amostra apenas irradiada (4 kGy). b) Curva de emissão TL da mesma amostra para 2 kGy.

Figura 4.34. a) Intensidade das bandas de AO após irradiação em função da temperatura dos sucessivos tratamentos térmicos para BaF₂:Dy³⁺ (20 ppm). As intensidades foram normalizadas em relação a intensidade da amostra apenas irradiada (4 kGy). b) Curva de emissão TL da mesma amostra para 2 kGy.

Figura 4.35. a) Intensidade das bandas de Ao após irradiação em função da temperatura dos sucessivos tratamentos térmicos para BaF₂:Dy³⁺ (50 ppm). As intensidades foram normalizadas em relação a intensidade da amostra apenas irradiada (4 kGy). b) Curva de emissão TL da mesma amostra para 2 kGy.

Figura 4.36. a) Intensidade das bandas de AO após irradiação em função da temperatura dos sucessivos tratamentos térmicos para $\text{BaF}_2:\text{Dy}^{3+}$ (80 ppm). As intensidades foram normalizadas em relação a intensidade da amostra apenas irradiada (4 kGy). b) Curva de emissão TL da mesma amostra para 2 kGy.

Figura 4.37. a) Intensidade das bandas de AO após irradiação em função da temperatura dos sucessivos tratamentos térmicos para BaF₂:Dy³⁺ (130 ppm). As intensidades foram normalizadas em relação a intensidade da amostra apenas irradiada (4 kGy). b) Curva de emissão TL da mesma amostra para 2 kGy.

Figura 4.38. a) Intensidade das bandas de AO após irradiação em função da temperatura dos sucessivos tratamentos térmicos para BaF₂:Dy (200 ppm). As intensidades foram normalizadas em relação a intensidade da amostra apenas irradiada (4 kGy). b) Curva de emissão TL da mesma amostra para 2 kGy.

Na figura 4.39 são mostrados alguns espectros de AO da amostra dopada com Dy (1000 ppm) após irradiação γ e sucessivos tratamentos térmicos (todas as curvas não são mostradas para não prejudicar a clareza da figura). Esse procedimento para esta amostra foi realizado anteriormente ao efetuado para as amostras da terceira remessa e portanto apresenta algumas diferenças. Primeiramente, esta amostra foi irradiada até 100 kGy e os tratamentos térmicos não foram efetuados no próprio aparelho de leitura TL, foram realizados em um forno convencional onde controlávamos apenas a temperatura limite, não tínhamos controle sob a taxa de aquecimento. Portanto, podemos comparar apenas o comportamento desta amostra com o das amostras da terceira remessa.

Figura 4.39. Espectros de AO da amostra BaF₂:Dy (1000 ppm) após 100 kGy e sucessivos tratamentos térmicos.

Figura 4.40. a) Intensidade das bandas de AO após irradiação em função da temperatura dos sucessivos tratamentos térmicos para BaF₂:Dy (1000 ppm). As intensidades foram normalizadas em relação a intensidade das bandas após irradiação γ (100 kGy). b) Curva de emissão TL da mesma amostra para 2 kGy e taxa de aquecimento 1,7°C/s.

Com os resultados que originaram a figura 4.39 construímos o gráfico da intensidade das bandas de AO após irradiação γ em função da temperatura dos sucessivos tratamentos térmicos, este gráfico é apresentado na figura 4.40 juntamente com a curva de emissão TL da mesma amostra após 2 kGy e taxa de aquecimento de 1,7°C/s. Nela podemos notar que as bandas de Dy^{2+} (272, 440, 550 e 672 nm) diminuem à medida que a temperatura aproxima-se de 100°C e sofrem uma drástica queda após o segundo pico TL. Estas bandas desaparecem completamente após 250°C. As figuras 4.39 e 4.40 são importantes, pois elas mostram que todas as bandas de AO devido aos íons Dy^{2+} (200, 272, 302, 440, 550, 672 e 830 nm) decaem similarmente durante a emissão dos primeiros picos TL e que nenhuma nova banda de AO é observada durante estas emissões, enquanto que nas amostras dopadas com Dy^{3+} da terceira remessa, temos o aparecimento das bandas em 300, 450, 505 e 700 nm que surgiram após tratamento térmico a 100 °C, devido à influência do co-dopante Ce^{3+} .

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

5.1) Termoluminescência

Durante a análise dos resultados das medidas de termoluminescência, percebemos a variação da intensidade TL das diversas amostras estudadas. Comparando as curvas de emissão TL das amostras não dopadas I, II e III (figuras 4.1, 4.4 e 4.5) e daquelas dopadas (figuras 4.2, 4.3 e 4.4) podemos perceber a influência das impurezas na eficiência do processo TL. As amostras não dopadas II e III apresentaram emissões TL mais intensas do que a não dopada I, por possuírem quantidades apreciáveis de Ce^{3+} , apesar de serem nominalmente puras. A presença dessa impureza é inferida dos espectros de AO observados na figura 4.14. Como explicado no capítulo 2, a incorporação de íons de TR^{3+} como substitutos dos íons Ba^{2+} traz a necessidade de compensação de carga elétrica, isto induz o aparecimento de uma série de defeitos na rede cristalina, tais como íons F^- intersticiais (que deixam vacâncias na rede), vacâncias de cátions e a incorporação de íons O^{2-} nas posições dos íons F^- da rede. Estes defeitos podem aprisionar portadores de carga elétrica (elétrons ou buracos) e assim, participar na criação de centros de cor e de TL.

Também observamos variação de intensidade TL dentro do grupo das amostras dopadas, para uma mesma concentração de dopante. Os ativadores Dy^{3+} , Ce^{3+} e Tm^{3+} foram os mais eficientes, merecendo destaque os íons Dy^{3+} . Os íons de terras raras Dy^{3+} e Tm^{3+} costumam ser citados como os melhores dopantes para o processo TL em cristais de FAT [8] e para outros cristais também, como o CaSO_4 [52]. Nambi *et al.* [52] sugeriram que esta melhor eficiência dos íons Dy^{3+} e Tm^{3+} estaria ligada a seus raios iônicos (por possuírem o raio iônico muito próximo ao do Ca^{2+} (em CaSO_4)). No entanto, quando olhamos os resultados para os cristais de CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 , estes dopantes apresentam a melhor eficiência para o processo TL, independentemente do cátion da rede. Assim, apenas a semelhança entre os raios iônicos do dopante e do cátion da rede não é suficiente para explicar este fato.

As figuras 4.2 e 4.3 mostram as curvas de emissão TL após 2 kGy das amostras altamente dopadas (1000, 6000 e 10000 ppm) com Dy^{3+} e Ce^{3+} , respectivamente. As amostras dopadas com Ce apresentam um único pico TL que

se desloca de 105 °C para 78 °C quando a concentração varia de 1000 para 10000 ppm de Ce^{3+} , ao mesmo tempo em que sua intensidade diminui drasticamente. As amostras dopadas com Dy^{3+} , exibem um comportamento completamente diferente, pois a posição dos picos TL observados praticamente permanece inalterada e as intensidades aumentam com a variação da concentração de Dy^{3+} . Notamos que a intensidade TL do cristal dopado com 1000 ppm de Dy^{3+} é 10 vezes maior do que aquele dopado com 1000 ppm de Ce^{3+} . Essa razão cresce acentuadamente para 6000 ppm e 10000 ppm de Dy^{3+} . Segundo McKeever [3] e Marfunin [53], a intensidade luminescente, de um cristal dopado, passa por um máximo para concentrações do ativador que podem variar de 0,1 a 1% (de 1000 ppm a 10000 ppm). Esse limite depende do mecanismo de interação entre os íons ativadores do mesmo tipo. A aniquilação da luminescência, segundo Marfunin [53], pode ser causada pela transferência de energia ressonante multipolo não radiativa (Figura 5.1) que é altamente favorecida devido à proximidade entre os íons ativadores (alguns parâmetros da rede) em cristais altamente dopados.

Figura 5.1. Representação de uma transferência de energia multipolo não radiativa. A diferença de energia entre os níveis de emissão (1 – 2) é muito próxima da diferença de energia da transição não radiativa (3 – 4). (retirado de [53])

As informações fornecidas pela decomposição espectral dos picos TL serão discutidas a seguir. Primeiramente, estamos inclinados a considerar que a banda larga em torno de 350 nm encontrada no espectro do pico 2 da amostra não dopada I (figura 4.9) seja decorrente de uma recombinação de elementos que restitua a configuração inicial da rede cristalina, pois para esta amostra não são esperadas muitas impurezas (o que foi confirmado através dos espectros de AO, antes e após irradiação (figuras 4.14 e 4.16)) e por que esta emissão aparece nos

espectros de todas as amostras estudadas neste trabalho. A figura 4.11 pode confirmar que esta emissão também faz parte do espectro da emissão TL das amostras dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa). Outro fato que corrobora esta interpretação, é a diminuição da intensidade desta parte do espectro (350 - 500 nm) das amostras mais dopadas com Dy^{3+} (figura 4.10), pois vários trabalhos sobre as propriedades luminescentes de BaF_2 dopado com terras raras [54 – 56 e 34] relatam a diminuição da emissão devido ao restabelecimento da rede cristalina (do tipo $V_k + e^-$) em favor da emissão do dopante, quando a concentração deste aumenta. Uma confirmação dessa mudança dos centros de recombinação também é dada pela figura 4.12, que mostra o espectro de emissão do pico TL em 100°C de uma amostra de BaF_2 dopada com 1000 ppm de Dy^{3+} . Para esta amostra, apenas as emissões características dos íons Dy^{3+} são observadas.

Zakharov *et al.* [33] encontraram em BaF_2 após irradiação γ , a temperatura ambiente, um pico TL a 150°C e um bem menos intenso a 240°C (taxa de aquecimento: 0,5°C/s). Suas amostras foram consideradas puras, pois eram destinadas para cintiladores. A decomposição espectral do primeiro pico TL indicou uma banda larga que poderia ser considerada como uma superposição de uma banda com máximo em 330 nm e uma outra mais intensa com máximo em 370 nm. Esta última (370 nm) foi interpretada como decorrente da recombinação de centros V_{KA} com centros aprisionadores de elétrons. Esta interpretação foi sugerida pela observação do espectro de emissão de um pico TL abaixo da temperatura ambiente, composto por uma banda larga cujo máximo estava situado em 370 nm, que segundo Ershov *et al.* [57], envolvia centros V_{KA} .

O restabelecimento da rede cristalina pode ser obtido por outras formas além da recombinação de elétrons com os centros V_k modificados. Uma outra possibilidade é a recombinação de íons F^- intersticiais com suas vacâncias da rede.

Figura 5.2 Intensidade das linhas de emissão de Dy^{3+} durante o pico TL 2 e a intensidade da banda de AO em 672 nm (Dy^{2+}) após irradiação γ (2 kGy) em função da concentração nominal de Dy^{3+} das amostras não dopada III e dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa). A intensidade das emissões TL foi medida conforme indicado no canto superior direito desta figura e foi normalizada em relação à intensidade da amostra não dopada III.

A figura 5.2 mostra a intensidade das emissões TL e da banda de AO em 672 nm das amostras não dopada III e dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa) em função da concentração nominal de Dy^{3+} . Desta figura podemos notar que a intensidade das emissões TL características de Dy^{3+} e a quantidade de íons Dy^{2+} que surgem após irradiação comportam-se como funções crescentes em relação à concentração deste dopante, fato este já esperado. As curvas de crescimento da intensidade das emissões em 480 e 570 nm não coincidem pois a intensidade em 480 nm sofre influência da emissão que se estende entre 350 e 500 nm, enquanto que aquela em 570 nm é praticamente devido à emissão dos íons Dy^{2+} .

Informações mais significativas são retiradas da figura 5.3, esta mostra a intensidade das emissões TL e a área das bandas de AO relacionadas com os íons Ce^{3+} em função da concentração nominal de Dy^{3+} . Primeiramente, percebemos um acentuado crescimento da emissão de Ce^{3+} , para o pico TL 2, quando a concentração de Dy^{3+} também aumenta. Deve-se notar que a área das bandas de AO relacionadas com Ce^{3+} diminui, mas mesmo assim, as emissões de Ce^{3+} crescem. Então, provavelmente esteja ocorrendo uma interação (transferência de energia) entre os íons Dy^{3+} e Ce^{3+} .

Figura 5.3 Intensidade das linhas de emissão a 333 nm (Ce^{3+}), a 350 nm e a 480 nm (Dy^{3+}) em função da concentração nominal de Dy^{3+} para as amostras não dopada III e dopadas com Dy (3ª remessa). A área das bandas de AO relacionadas com os íons Ce^{3+} (entre 200 e 350 nm da figura 4.14), antes da irradiação γ , também é apresentada em função da concentração nominal do dopante. As indicações (2) e (3) na legenda desta figura significam pico TL 2 e pico TL 3, respectivamente. A intensidade das linhas de emissão e a área das bandas de AO foram normalizadas em relação aos dados da amostra não dopada III.

Figura 5.4. Diagrama parcial dos níveis de energia para Ce^{3+} e Dy^{3+} (retirado de [58]). A seta pontilhada representa uma possível transferência de energia de um íon Dy^{3+} excitado para um íon Ce^{3+} , que originará uma das transições radiativas indicadas por setas contínuas.

A transferência de energia entre os íons Dy^{3+} e Ce^{3+} pode ocorrer da seguinte forma: Após recombinação de um buraco com Dy^{2+} , este retorna a configuração trivalente, mas em um estado 4f excitado qualquer (figura 5.4), se houver proximidade suficiente, esta energia poderá ser transferida para um elétron do íon Ce^{3+} . Este elétron após perder energia via fônons chegará à base da camada 5d e a luminescência ocorrerá após a transição para o estado fundamental. Este processo é chamado por Marfunin [53] como mecanismo não ressonante e não radiativo de transferência de energia. Caso a transferência de energia não aconteça, a energia de excitação do Dy^{3+} é dissipada via fônons até que o elétron chegue ao nível fluorescente $^4F_{9/2}$, de onde ocorrerá uma das possíveis transições radiativas que dão origem às bandas de emissão deste íon.

As emissões TL decorrentes do pico 3 comportam-se diferentemente daquelas observadas para o pico 2. Na figura 5.3 vemos que a intensidade das emissões a 333, 350 e 480 nm, para o pico TL 3, diminui à medida que a concentração de Dy^{3+} aumenta, até 130 ppm, após esse valor a intensidade destas bandas sofre um aumento. As emissões de Ce^{3+} e a 350 nm parecem depender da quantidade inicial de Ce^{3+} presente nas amostras, pois elas apresentam um comportamento similar ao da área das bandas de AO relacionadas com íons Ce^{3+} .

5.2) Absorção Óptica

A figura 4.14 mostra os espectros de AO de todas as amostras não dopadas e daquelas dopadas com Dy (3ª remessa). Estes espectros apresentam muitas bandas na região do ultravioleta (UV), que segundo a comparação com o espectro da amostra dopada com 1000 ppm de Ce (figura 4.15), estão relacionadas aos íons Ce^{3+} . De acordo com o trabalho de Loh [9] em cristais de FAT dopados com Ce^{3+} , as bandas em 290 e 200 nm, para BaF_2 a temperatura ambiente e a 77 K, correspondem às transições eletrônicas $4f^1 \rightarrow 5d^1$ dos íons Ce^{3+} em um campo cristalino tetragonal ($Ce^{3+} : F^- (C_{4v})$), devido ao íon F^- (compensador de carga) localizado em um sítio vizinho mais próximo (primeiro vizinho) (figura 5.5 (a)). E a banda de 245 nm corresponde ao agrupamento desses centros. Manthey [59] identificou as bandas de absorção do centro $Ce^{3+} : F^- (C_{4v})$ no $CaF_2 : Ce^{3+}$ (banda mais intensa em 314 nm, a 4K). Em seu estudo, Manthey também identificou as bandas de absorção de um centro que era constituído por um íon de Ce^{3+} em um ambiente trigonal (C_{3v}), devido à presença do compensador de carga F^- em um sítio de segundo vizinho (figura 5.5 (b)). Este centro será representado por $Ce^{3+} : F^- (C_{3v})$ e sua banda mais intensa foi observada em 312 nm, a 4 K. Devemos ressaltar que Manthey distinguiu as bandas de AO desses centros tetragonais e trigonais, pois suas medidas foram realizadas a 4 K. Para temperaturas mais altas, 77 K por exemplo, essas bandas superpõem-se. Os centros tetragonais e trigonais podem existir em proporções diferentes, dependendo do parâmetro da rede cristalina do cristal de FAT. Vários estudos [60 - 63] mostraram que, em CaF_2 os centros $Ce^{3+} : F^- (C_{4v})$ ocorrem em um número muito maior do que aqueles trigonais e em BaF_2 ,

os centros $\text{Ce}^{3+} : \text{F}^-$ (C_{3v}) são muito mais prováveis do que aqueles tetragonais. Uma situação intermediária é encontrada em SrF_2 .

Figura 5.5. Representação dos centros formados pelas impurezas TR^{3+} e seus respectivos compensadores de carga em cristais de FAT com estrutura do tipo fluorita. (a) centro de simetria tetragonal, $\text{TR}^{3+} : \text{F}^-$ (C_{4v}). (b) centro de simetria trigonal, $\text{TR}^{3+} : \text{F}^-$ (C_{3v}).

Apoiando-nos nas informações descritas acima, podemos analisar os espectros de AO das amostras não dopada II, não dopada III e dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa) que estão na figura 4.14 (antes da irradiação). Estes espectros são o resultado da superposição de várias bandas que envolvem os íons Ce^{3+} , sendo aquelas situadas em 290 e 200 nm devido aos íons Ce^{3+} compensados localmente pelos íons F^- , provavelmente formando em sua maior parte centros trigonais, mas sem descartar a existência de centros tetragonais. Todos esses centros podem formar dímeros ou grupamentos superiores, que podem originar as bandas

observadas em 220, 245 e 330 nm (estas bandas também foram encontradas no espectro de BaF₂:Ce (1000 ppm) após irradiação (figura 4.15 (B))).

Os efeitos causados pela irradiação são mais facilmente notados nas amostras não dopada III e dopadas com Dy (3ª remessa) (figuras 4.18 até 4.23) do que nas amostras não dopadas I e II (figuras 4.16 e 4.17). O espectro de AO da amostra não dopada I confirma a alto grau de pureza desta amostra e o fato que centros de cor, em cristais de FAT puros, não são estáveis a temperatura ambiente. Conseqüentemente, temos uma eficiência TL muito baixa.

Através do espectro de AO da amostra não dopada III, podemos notar o efeito da irradiação em amostras que contenham apenas íons Ce³⁺. Para uma análise mais completa, devemos considerar os espectros da figura 4.18 (espectros de AO após sucessivas doses de radiação γ) e da figura 4.27 (espectros de AO após 4 kGy e sucessivos tratamentos térmicos), pois as bandas de AO que surgem após irradiação sofrem algumas superposições que foram retiradas após os tratamentos térmicos. Os íons Ce³⁺ podem comportar-se de maneira diferente sob irradiação, por exemplo, sua valência pode mudar para o estado divalente (redução para Ce²⁺), mas também é sabido que podem aprisionar um buraco e mudar para o estado tetravalente (Ce⁴⁺). Além dessas possibilidades, os íons Ce³⁺ podem formar os chamados centros fotocrômicos: complexos que envolvem um íon Ce³⁺ adjacente a uma vacância de íon F⁻ que aprisionou dois elétrons [43 – 46]. Segundo Jassemnejad e McKeever [46], que estudaram CaF₂:Ce, a radiação γ induz principalmente o surgimento de íons Ce²⁺ e dos centros fotocrômicos de Ce³⁺ (PC). Os centros fotocrômicos de Ce³⁺ ionizados (PC⁺) também são formados, mas em número reduzido em relação aos anteriores. Os íons Ce²⁺ e os centros PC⁺ desaparecem após o primeiro pico TL (130 °C) e os centros PC desaparecem apenas após o segundo pico TL (350 °C). Supondo que isto também seja verdade para nossa amostra não dopada III, podemos reconhecer as bandas de AO devido aos centros fotocrômicos de Ce³⁺ como aquelas que permanecem nos espectros de AO após o tratamento térmico a 152 °C e desaparecem após 269 °C (após pico TL 3). Assim, os centros fotocrômicos de Ce³⁺ teriam bandas de AO em 300, 450, 505 e 700 nm. As bandas de AO correspondentes aos íons Ce²⁺, com a superposição das bandas dos

centros PC^+ , podem ser obtidas através da subtração dos espectros de AO após 4 kGy e após irradiação e tratamento térmico a 152 °C. Esta subtração é

Figura 5.6. Espectros de AO da amostra não dopada III (ND III) após irradiação (4 kGy) e após irradiação e tratamento térmico (152 °C). A diferença desses espectros é comparada com o espectro de AO da amostra altamente dopada com Ce após ser irradiada. (Os espectros foram corrigidos para as diferentes espessuras)

mostrada na figura 5.6, onde também é apresentado o espectro de AO da amostra $BaF_2:Ce$ (1000 ppm) após irradiação γ (2 kGy). Comparando esses espectros, podemos notar que são bastante semelhantes e assim inferir que a irradiação γ induziu na amostra $BaF_2:Ce$ (1000 ppm) apenas o aparecimento dos íons Ce^{2+} . Estes íons, então, possuem bandas de AO em torno de 415, 500 e 625 nm. Até o momento, não encontramos nenhuma referência na literatura que tenha apresentado as bandas de AO dos íons Ce^{2+} e dos centros fotocromicos relacionados com os íons Ce^{3+} em cristais de BaF_2 . Adicionalmente, Shi *et al.* [34] observaram uma banda larga que se estendia de 400 a 600 nm (máximo em 500 nm) no

espectro de AO de uma amostra de BaF₂:Ce (10000 ppm) após irradiação com raios X e atribuíram-na aos íons Ce⁴⁺. Este espectro é similar ao de nossa amostra BaF₂:Ce (1000 ppm) após irradiação γ , mas como citado acima, nossa interpretação é que ele corresponda aos íons Ce²⁺, que surgem devido ao aprisionamento de um elétron pelos íons Ce³⁺, contradizendo a conclusão de Shi *et al.*

Após irradiação γ , observamos nos espectros das amostras dopadas com Dy³⁺ (3ª remessa) o surgimento de bandas de AO em torno de 830, 673, 550, 440, 302, 272 e 200 nm, todas devido às transições $4f^{10} \rightarrow 4f^9 5d^1$ dos íons Dy²⁺ submetidos a um campo cristalino cúbico (O_h) [17, 51]. Estes surgem como resultado do aprisionamento de um elétron pelos íons Dy³⁺ que estão distantes dos compensadores de carga elétrica (íons F⁻ intersticiais) durante a irradiação. Os íons Dy³⁺ são armadilhas eletrônicas estáveis, muito eficientes a temperatura ambiente por causa desta mudança de valência. Apesar das amostras dopadas com Dy (figuras 4.19 até 4.23) possuírem quantidades mensuráveis de Ce³⁺, as bandas decorrentes das armadilhas eletrônicas envolvendo os íons de Ce (PC, PC⁺ e Ce²⁺) não foram observadas (com exceção da amostra BaF₂:Dy (20 ppm) que indica a presença destas bandas superpostas às bandas de Dy²⁺). Indicando que as armadilhas eletrônicas agora são desempenhadas pelos íons Dy³⁺. Portanto, os íons Dy³⁺ são armadilhas eletrônicas preferenciais ou mais eficientes do que os íons Ce³⁺ durante a irradiação. Esse melhor aprisionamento de elétrons, causa por sua vez, uma maior estabilização dos centros de buraco, conseqüentemente, temos uma melhora da eficiência TL (que é facilmente percebida, se compararmos a intensidade TL da amostra dopada com apenas 20 ppm de Dy com a da amostra não dopada III (figura 4.4a)).

A amostra dopada com Dy³⁺ (1000 ppm) também foi investigada após irradiação (figura 4.26) e percebemos que as bandas de AO que surgem em decorrência da irradiação são as mesmas observadas para as amostras dopadas com Dy³⁺ da 3ª remessa.

Através da monitorização das bandas de AO induzidas pela irradiação γ , após os sucessivos tratamentos térmicos, encontramos algumas relações entre

as bandas de AO e os picos TL. Para a amostra não dopada III, encontramos um comportamento complexo de seu espectro de AO no decorrer dos tratamentos térmicos, como citado anteriormente. Da mesma análise anterior, inferimos que o pico TL 2 pode estar relacionado com os íons Ce^{2+} e os centros PC^+ . Os centros PC podem estar envolvidos com o pico TL 3. Analisando os resultados para as amostras dopadas com Dy^{3+} da 3ª remessa (figuras 4.28 até 4.32 e 4.34 até 4.38), notamos que as bandas de AO dos íons Dy^{2+} decaíram acentuadamente durante a emissão do pico TL 2 e extinguíram-se após a emissão do pico TL 3.

Alguns fatos nos chamaram atenção nos espectros das amostras dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa) citados acima. Primeiramente, notamos que as armadilhas eletrônicas envolvendo os íons Ce não apareceram nos espectros de AO destas amostras após irradiação, mas os íons Ce^{3+} participaram da emissão do pico TL 2 (figura 4.10), isto confirma nossa suposição sobre a existência de uma transferência de energia entre os íons Dy^{3+} e Ce^{3+} .

Em segundo lugar, devemos ressaltar que não encontramos bandas de AO que poderiam ser atribuídas aos centros de buraco que precisam existir após a irradiação para contrabalançar os centros de elétron. As bandas de AO induzidas pela irradiação foram atribuídas aos íons Dy^{2+} , Ce^{2+} , centros PC e PC^+ , estes surgiram após o aprisionamento de elétrons durante a irradiação.

Em terceiro lugar, foi o aparecimento de novas bandas (300, 450, 505 e 700 nm) nos espectros de AO destas amostras após o tratamento térmico a 100 °C. Estas bandas atingiram a máxima intensidade na temperatura do pico TL 2 e não foram observadas nos espectros de AO da amostra altamente dopada com Dy^{3+} (1000 ppm), em contrapartida, foram encontradas nos espectros de AO da amostra não dopada III irradiada. Conforme discussão anterior, estas bandas podem estar relacionadas com os centros PC, indicando com isto, que o pico TL 3 das amostras dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa) também está relacionado com os centros PC e que estes são formados durante o processo de emissão do pico TL 2. Não temos ainda uma idéia nítida do mecanismo que dá origem a esses centros PC, pois

precisamos maiores informações a respeito dos centros de buraco que participam da emissão dos picos TL.

5.3) Modelo para a Termoluminescência

Conseguimos identificar as bandas correspondentes aos centros que aprisionaram os elétrons livres durante a irradiação, nada foi observado que possa ser atribuído aos centros aprisionadores de buraco. No capítulo 2, foram apresentados alguns centros de buraco, estáveis acima da temperatura ambiente (Figura 2.6), além destes, também podemos considerar os íons F^- intersticiais (F^-_i) como armadilhas de buraco em potencial, aliás estamos inclinados a considerar esta hipótese, pois os átomos de flúor intersticiais (F^0_i) que surgem após o aprisionamento de um buraco parecem ser mais estáveis termicamente do que os centros V_k modificados conhecidos. Devemos lembrar que os centros F^0_i podem ter diferentes estabilidades térmicas, dependendo de sua localização (figura 2.2). Além dos centros F^0_i , conforme citado no capítulo 2, podemos ter a formação de moléculas de flúor intersticiais (centros F^0_{2i}).

As vacâncias dos íons F^- da rede (indicadas por $\square$) também foram incluídas em nosso modelo, pois através delas poderemos ter o restabelecimento da rede cristalina através da recombinação com os íons F^-_i e a formação dos centros PC observada em todas as amostras da terceira remessa.

Propomos para as **amostras não dopadas II e III** (possuem impurezas de Ce^{3+}):

Pico TL 2:

Irradiação: Cristal ($Ce^{3+} + F^-_i$) $\Rightarrow$ raios $\gamma \Rightarrow Ce^{2+} +$ centro PC + centro $PC^+ + F^0_i + \square$

Leitura TL: calor $\Rightarrow F_i^0$ (móveis) + Ce^{2+} + $\square \Rightarrow (Ce^{3+})^* + F_i^- + \square \Rightarrow Ce^{3+} + F_i^- + \square +$

luz TL (330 nm) $\Rightarrow Ce^{3+} +$ restabelecimento da rede + luz TL (350 nm).

Obs.: Os centros PC não participam do processo TL durante a emissão do pico 2 e os centros PC^+ podem participar do processo acima através do restabelecimento da rede recombinação-se com os íons F_i^- .

Propomos para as **amostras dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa)** (possuem o dopante Dy^{3+} e impurezas de Ce^{3+}):

Pico TL 2:

Irradiação: Cristal ($Dy^{3+} + Ce^{3+} + F_i^-$) $\Rightarrow$ raios $\gamma \Rightarrow Dy^{2+} + F_i^0 + \square$

Para estas amostras poderemos ter a emissão apenas dos íons Dy^{3+} ou ocorrer a transferência de energia para os íons Ce^{3+} próximos e a sua correspondente emissão.

Leitura TL:

F_i^0 (móveis) + $Dy^{2+} + Ce^{3+} + \square \Rightarrow$

a) sem transferência de energia $Dy \Rightarrow Ce$

$\Rightarrow (Dy^{3+})^* + F_i^- + \square + Ce^{3+} \Rightarrow$

$\Rightarrow Dy^{3+} + F_i^- + \square + Ce^{3+} +$ luz TL (470 e 580 nm) $\Rightarrow$

$\Rightarrow Dy^{3+} +$ restabelecimento da rede + luz TL + Ce^{3+}
(350 nm)

b) com transferência de energia $Dy \Rightarrow Ce$

$\Rightarrow (Dy^{3+})^* + Ce^{3+} + F_i^- + \square \Rightarrow$

$\Rightarrow Dy^{3+} + (Ce^{3+})^* + F_i^- + \square \Rightarrow$

$\Rightarrow Dy^{3+} + Ce^{3+} +$ luz TL + $F_i^- + \square \Rightarrow$
(330 nm)

$\Rightarrow Dy^{3+} + Ce^{3+} +$ restabelecimento da rede + luz TL
(350 nm)

Para a amostra **não dopada I**, apesar de ser a mais pura de nossas amostras, sempre é esperada a presença de alguma impureza. Em especial, os íons de terras-raras ou íons de metais alcalinos monovalentes. Assim, após irradiação, poderemos ter uma pequena quantidade de armadilhas de elétron, F_i^0 , e vacâncias de íons F^- da rede. Com o aquecimento, temos o restabelecimento da configuração inicial da rede cristalina e a correspondente emissão em 350 nm.

Propomos para a amostra **não dopada III**:

Pico TL 3: centros PC + $2F_i^0$ (ou $1F_{2i}^0$) $\Rightarrow$ $(Ce^{3+})^*$ + F_i^- + restabelecimento da rede +

Obs.: Os centros F_i^0 participantes deste processo são mais estáveis termicamente do que aqueles que participaram durante a emissão do pico TL 2.

Propomos para o pico TL 3 das **amostras dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa)** um mecanismo similar ao apresentado acima, apenas ressaltando o fato que os centros PC nestas amostras não são formados logo após a irradiação, mas surgem durante a emissão do pico TL 2. Para explicar as fracas emissões em 480 e 570 nm no espectro de emissão deste pico TL, é muito provável que exista íons Dy^{2+} que não foram aniquilados durante a emissão do pico TL 2, estes podem agora recombinar-se com os buracos e originar as emissões características de Dy^{3+} .

5.4) Conclusões

Após a discussão dos resultados podemos tirar as seguintes conclusões:

- a) Os ativadores mais eficientes foram os íons Dy^{3+} , Ce^{3+} e Tm^{3+} , em especial os íons Dy^{3+} .
- b) As amostras não dopadas e aquelas dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa) apresentam picos TL nas seguintes faixas de temperatura (taxa de aquecimento: $1,7\text{ }^{\circ}\text{C/s}$): pico 1, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (apenas não dopada I); pico 2, $120\text{-}160\text{ }^{\circ}\text{C}$; pico 3, $190\text{-}210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pico 4, em torno de 250°C .
- c) Dos picos TL citados anteriormente, os picos 2 e 3 são os mais intensos e cresceram linearmente entre 1 e 10 Gy, supralinearmente entre 10 e 750 Gy e gradualmente saturaram-se após 750 Gy.
- d) A decomposição espectral dos picos 2 e 3, das amostras dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa), era composta pelas emissões características dos íons Dy^{3+} (480 e 570 nm) e dos íons Ce^{3+} (330 nm), bem como por uma banda larga entre 350-500 nm. Esta última também fazia parte do espectro de emissão TL de todas as amostras não dopadas. A emissão em 330 nm também compunha os espectros de emissão TL das amostras não dopadas II e III.
- e) Através das medidas de AO e do espectro de emissão TL das amostras dopadas com Dy (3ª remessa), pudemos detectar a existência de uma transferência de energia dos íons Dy^{3+} para os íons Ce^{3+} , durante a emissão do pico 2 das amostras dopadas com Dy^{3+} .
- f) Os espectros de AO da amostra não dopada I indicaram que esta amostra pode ser considerada como aquela mais pura do conjunto de amostra.
- g) Os espectros de AO daquelas amostras crescidas na 3ª remessa, e da amostra não dopada II, indicaram a presença de íons Ce^{3+} compensados localmente por íons F^{-} e de seus aglomerados (200, 220, 245, 290 e 330 nm).

- h) A irradiação γ induziu o aparecimento de bandas de absorção devido às transições $4f^{10} \rightarrow 4f^9 5d^1$ dos íons Dy^{2+} (830, 672, 550, 440, 302, 272 e 200 nm) nas amostras dopadas com Dy^{3+} e induziu bandas largas (300, 460 e 700 nm) nos espectros de AO das amostras não dopadas II e III, provavelmente por causa da superposição das bandas devido aos íons Ce^{2+} , centros fotocrômicos (centros PC) e centros fotocrômicos ionizados (centros PC^+).
- i) Não foi encontrada nenhuma banda de AO nos espectros das amostras investigadas neste trabalho que pudesse ser atribuída aos centros de buraco que precisam existir após irradiação γ para contrabalançar os centros de elétron.
- j) A figura 4.24 mostra que os fatores que levam as emissões TL serem supralineares, não são criados durante a irradiação, mas ocorrem durante o aquecimento.
- k) Da monitorização das bandas de AO (induzidas pela irradiação γ) após as amostras serem submetidas a sucessivos tratamentos térmicos isócronos, temos que algumas superposições foram retiradas após a emissão do pico TL 2, assim foi possível inferir sobre a posição das bandas de AO dos íons Ce^{2+} em cristais de BaF_2 como sendo 415, 500 e 625 nm. Podemos também inferir sobre as bandas de AO dos centros fotocrômicos relacionados com Ce^{3+} , como sendo aquelas situadas em 300, 450, 505 e 700 nm.
- l) Para as amostras dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa) as bandas dos íons Dy^{2+} decaem durante a emissão do pico TL 2 e provavelmente durante a emissão do pico TL 3. Durante a emissão do pico TL 2 foi observado o aparecimento de novas bandas de AO que provavelmente são devido à formação de centros fotocrômicos que envolvem as impurezas Ce^{3+} .
- m) As bandas de AO dos centros fotocrômicos decaem durante a emissão do pico TL 3 de todas as amostras da 3ª remessa, dopadas ou não.
- n) Os seguintes modelos para as emissões TL observadas para as amostras não dopadas e dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa) foram propostos:

Para as amostras não dopadas II e III:

Pico TL 2:

Irradiação: Cristal ($\text{Ce}^{3+} + \text{F}^{-}_i$) $\Rightarrow$ raios $\gamma \Rightarrow \text{Ce}^{2+} + \text{centro PC} + \text{centro PC}^+ + \text{F}^0_i + \square$

Leitura TL: calor $\Rightarrow \text{F}^0_i$ (móveis) + $\text{Ce}^{2+} + \square \Rightarrow (\text{Ce}^{3+})^* + \text{F}^{-}_i + \square \Rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{F}^{-}_i + \square + \text{luz TL (330 nm)} \Rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{restabelecimento da rede} + \text{luz TL (350 nm)}$.

Obs.: Os centros PC não participam do processo TL durante a emissão do pico 2 e os centros PC^+ podem participar do processo acima através do restabelecimento da rede recombinação-se com os íons F^{-}_i .

Para as amostras dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa):

Pico TL 2:

Irradiação: Cristal ($\text{Dy}^{3+} + \text{Ce}^{3+} + \text{F}^{-}_i$) $\Rightarrow$ raios $\gamma \Rightarrow \text{Dy}^{2+} + \text{F}^0_i + \square$

Para estas amostras poderemos ter a emissão apenas dos íons Dy^{3+} ou ocorrer a transferência de energia para os íons Ce^{3+} próximos e a sua correspondente emissão.

Leitura TL:

F^0_i (móveis) + $\text{Dy}^{2+} + \text{Ce}^{3+} + \square \Rightarrow$

a) sem transferência de energia $\text{Dy} \Rightarrow \text{Ce}$

$\Rightarrow (\text{Dy}^{3+})^* + \text{F}^{-}_i + \square + \text{Ce}^{3+} \Rightarrow$

$\Rightarrow \text{Dy}^{3+} + \text{F}^{-}_i + \square + \text{Ce}^{3+} + \text{luz TL (470 e 580 nm)} \Rightarrow$

$\Rightarrow \text{Dy}^{3+} + \text{restabelecimento da rede} + \text{luz TL (350 nm)} + \text{Ce}^{3+}$

b) com transferência de energia $\text{Dy} \Rightarrow \text{Ce}$

$\Rightarrow (\text{Dy}^{3+})^* + \text{Ce}^{3+} + \text{F}^{-}_i + \square \Rightarrow$

$\Rightarrow \text{Dy}^{3+} + (\text{Ce}^{3+})^* + \text{F}^{-}_i + \square \Rightarrow$

$\Rightarrow \text{Dy}^{3+} + \text{Ce}^{3+} + \text{luz TL (330 nm)} + \text{F}^{-}_i + \square \Rightarrow$

$\Rightarrow \text{Dy}^{3+} + \text{Ce}^{3+} + \text{restabelecimento da rede} + \text{luz TL (350 nm)}$

Para a amostra **não dopada I**, apesar de ser a mais pura de nossas amostras, sempre é esperada a presença de alguma impureza. Em especial, os íons de terras-raras ou os íons de metais alcalinos monovalentes. Assim, após irradiação, poderemos ter uma pequena quantidade de armadilhas de elétron, F^0_i , e vacâncias de íons F^- da rede. Com o aquecimento, temos o restabelecimento da configuração inicial da rede cristalina e a correspondente emissão em 350 nm.

Para a amostra **não dopada III**:

Obs.: Os centros F^0_i participantes deste processo são mais estáveis termicamente do que aqueles que participaram durante a emissão do pico TL 2.

Para o pico TL 3 das **amostras dopadas com Dy^{3+} (3ª remessa)** um mecanismo similar ao apresentado acima, apenas ressaltando o fato que os centros PC nestas amostras não são formados logo após a irradiação, mas surgem durante a emissão do pico TL 2. Para explicar as fracas emissões em 480 e 570 nm no espectro de emissão deste pico TL, é muito provável que exista íons Dy^{2+} que não foram aniquilados durante a emissão do pico TL 2, estes podem agora recombinar-se com os buracos e originar as emissões características de Dy^{3+} .

5.5) Proposições para trabalhos futuros

- a) Submeter nossas amostras a tratamentos térmicos a altas temperaturas (acima de 500 °C) e no ar, antes que elas sejam irradiadas, para que haja incorporação de O^{2-} e assim criar outra possibilidade de compensação de carga elétrica dos íons de TR. Em seguida, estudar as propriedades ópticas e termoluminescentes antes e após os tratamentos térmicos e irradiação.
- b) Realizar estudos de emissão TL fototransferida em nossas amostras para tentar identificar os centros de buraco.
- c) Estudar as propriedades ópticas de nossas amostras a 77 K após irradiação na mesma temperatura, para confirmar a posição das bandas devido aos íons Ce^{2+} .
- d) Estudar as propriedades do fotocromismo de nossas amostras.
- e) Realizar medidas do espectro de emissão TL de alta resolução, para que seja possível identificar a simetria dos centros luminescentes.
- f) Estudar as propriedades ópticas e termoluminescentes do trio de cristais de FAT (CaF_2 , SrF_2 e BaF_2) dopados com íons Ce^{3+} . (cristais crescidos em um único lote)
- g) Estudar as propriedades ópticas e termoluminescentes de BaF_2 dopados com Dy^{3+} , crescidos em um único lote, cobrindo uma faixa extensa de concentrações, por exemplo, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Cohen-Tannoudji, C., Bernard, D., Laloë, F.. *Quantum Mechanics (I and II)*, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [2] Eisberg, R. e Resnick, R.. *Física Quântica*, Editora Campus Ltda, Rio de Janeiro, 1979.
- [3] McKeever, S. W. S.. *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, capítulos 1, 2 e 4, 1985.
- [4] Kittel, C.. *Introdução à Física do Estado Sólido*, Editora Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, capítulo 17, 1978.
- [5] Schulman, J. H. and Compton, W. D.. *Color Centers in Solids*, Pergamon Press, New York, capítulos 1 e 2, 1962.
- [6] Fowler, W. B.. *Physics of Color Centers*, Academic Press, New York, capítulos 1 e 2, 1968.
- [7] Levine, I. N.. *Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, capítulo 7, 1975.
- [8] Sunta, C. M.. A review of thermoluminescence of calcium fluoride, calcium sulphate and calcium carbonate. *Radiation Protection Dosimetry*, **8**, 25-44, 1984.
- [9] Loh, E.. Ultraviolet absorption spectra of Ce^{3+} in alkaline-earth fluorides. *Phys. Rev.*, **154**, 270-76, 1967.
- [10] Hayes, W.. *Crystals with the Fluorite Structure*, Clarendon Press, Oxford, capítulos 1,2,5, 6 e 7, 1974.
- [11] Roberts, W. L., Campbell, T. J., Rapp Jr., G. R.. *Encyclopedia of Minerals*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [12] Bleaney, B., Llewellyn, P. M., Jones, D. A.. Paramagnetic resonance of uranium ions. *Proc. Phys. Soc.*, **B69**, 858-60, 1956.
- [13] Görlich, P., Karras, H., Lehman, R.. Über die optischen eigenschaften der erdalkalihalogenide vom flußspat-typ (I). *Phys. Stat. Solidi*, **1**, 389-440, 1961.
- [14] Görlich, P., Karras, H., Lehman, R.. Über die optischen eigenschaften der erdalkalihalogenide vom flußspat-typ (II). *Phys. Stat. Solidi*, **1**, 525-53, 1961.

- [15] Görlich, P., Karras, H., Köthe, A., Kühne, K.. Thermolumineszenzmessungen an CaF_2 -kristallen. *Phys. Stat. Solidi*, **1**, 366-85, 1961.
- [16] Fong, F. K.. Gamma-induced divalent dysprosium in calcium fluoride. *J. Chem. Phys.*, **41**, 245-54, 1964.
- [17] Merz, J. L. and Pershan, P. S.. Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride I. *Phys. Rev.*, **162**, 217-35, 1967.
- [18] Merz, J. L. and Pershan, P. S.. Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride II. *Phys. Rev.*, **162**, 235-47, 1967.
- [19] Arkhangelskaya, V. A.. Thermal bleaching of subtractive coloring due to divalent rare-earths in fluorite-type crystals. *Opt. Spectrosc.*, **18**, 46-49, 1965.
- [20] Tzalmona, A. and Pershan, P. S.. Irradiation damage in SrF_2 and BaF_2 . *Phys. Rev.*, **182**, 906-13, 1969.
- [21] Lucks, R. K. and Stolov, A. L.. X-ray luminescence and thermoluminescence of SrF_2 and BaF_2 crystals activated by Gd^{3+} and Dy^{3+} ions. *Opt. Spectrosc.*, **29**, 170-73, 1970.
- [22] Beaumont, J. H., Hayes, W., Kirk, D. L., Summers, G. P.. An investigation of trapped holes and trapped excitons in alkaline earth fluorides. *Proc. Roy. Soc. London A*, **315**, 69-97, 1970.
- [23] Sunta, C. M.. Thermoluminescence of natural CaF_2 and its applications. *Proc. 3rd Int. Conf. on Luminescence Dosimetry*, Ed. V. Mejdahl, Risø, Denmark, 392-409, 1971.
- [24] Dantas, N. O., *Propriedades Ópticas e Termoluminescentes do CaF_2 natural sob irradiação intensa*. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física – USP, 1993.
- [25] Sierro, J.. Paramagnetic resonance of the V_F center in CaF_2 . *Phys. Rev.*, **138**, 648A-650A, 1965.
- [26] Hall, T. P. P., Leggeat, A., Twidell, J. W.. The structure of some trapped hole centres in CaF_2 - II. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **3**, 2352-58, 1970.
- [27] Weber, M. J. and Bierig, R. W.. Paramagnetic resonance and relaxation of trivalent rare-earth ions in calcium fluoride. *Phys. Rev.*, **134**, 1492-1503, 1964.
- [28] Lisitsyn, V. M., Lisitsyna, L. A., Kalinin, M. I., Reiterov, V. M., Fedorov, V. A.. Thermal stability of color centers in MF_2 crystals. *Opt. Spectrosc.*, **43**, 539-41, 1977.

- [29] Laval, M., Moszynski, M., Allemand, R., Cormoreche, E., Guinet, P., Odru, R., Vacher, J.. Barium fluoride - inorganic scintillator for subnanosecond timing. *Nucl. Instr. And Meth.*, **206**, 169-76, 1983.
- [30] Halliburton, L. E. and Edwards, G. J.. Radiation damage mechanisms in scintillators materials: applications to BaF₂ and CeF₃. *Proc. Scintillator Phosphor Mat. Symposium*, San Francisco, USA, 423-34, 1994.
- [31] Mu, G., Lingyan, C., Jie, D., Kaihua, X., Gang, C., Shaoxia, R., Fengyin, Z.. The radiation effect mechanism of some rare-earth doped BaF₂ crystals. *Proc. Scintillator Phosphor Mat. Symposium*, San Francisco, USA, 441-46, 1994.
- [32] Shaoxia, R., Gang, C., Fengyin, Z., Yanning, Z.. The effect of impurities on the radiation damage of barium fluoride crystal. *Proc. Scintillator Phosphor Mat. Symposium*, San Francisco, USA, 435-40, 1994.
- [33] Zakharov, G. N., Kkhudro, Kh., Mel'chakov, E. N., Rodnyl, P. A., Yanovskil, V. V.. Radiation defects and thermoluminescence of barium fluoride. *Sov. Phys. Solid State*, **34**, 803-04, 1992.
- [34] Shi, C., Xie, Z., Deng, J., Dong, Y., Yang, X., Hu, Y., Tian, Y., Kan, Y., Chen, G.. Thermoluminescence of BaF₂:RE (Ce, Dy, Eu) crystals. *J. Electron Spect. and Related Phenomena*, **79**, 87-90, 1996.
- [35] Mollwo, E.. Electron conduction and colour centres in fluorspar. *Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen*, **1**, 79-89, 1934.
- [36] Smakula, A.. Color centers in calcium fluoride and barium fluoride crystals. *Phys. Rev.*, **77**, 408-09, 1950.
- [37] Scouler, W. J. and Smakula, A.. Coloration of pure and doped calcium fluoride crystals at 20 °C and – 190°C. *Phys. Rev.*, **120**, 1154-61, 1960.
- [38] O'Connor, J. R. and Chen, J. H.. Color centers in alkaline earth fluorides. *Phys. Rev.*, **130**, 1790-91, 1963.
- [39] Arends, J.. Color centers in additively colored CaF₂ and BaF₂. *Phys. Stat. Solidi*, **7**, 805-15, 1964.
- [40] Görlich, P. and Ullmann, P.. Absorption investigations on alkaline earth fluoride mixed crystals. *Phys. Stat. Solidi (B)*, **50**, 577-84, 1972.
- [41] Vakhidov, Sh. A., Kaipov, B., Tavshunskii, G. A., Gapparov, N.. Absorption spectra induced by gamma rays in BaF₂-TRF₃ crystals. *Opt. Spectrosc.*, **40**, 635-36, 1976.

- [42] Agullo-Lopez, F., Catlow, C. R. A., Townsend, P. D.. *Point Defects in Materials*, Academic Press, London, capítulo 5, 1988.
- [43] Staebler, D. L. and Schnatterly, S. E.. Optical studies of a photochromic color center in rare-earth doped CaF_2 . *Phys. Rev. B*, **3**, 516-26, 1971.
- [44] Anderson, C. H. and Sabisky, E. S.. EPR studies of photochromic CaF_2 . *Phys. Rev. B*, **3**, 527-36, 1971.
- [45] Catlow, C. R. A.. Radiation damage and photochromism in the alkaline earth fluorides. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.*, **12**, 969-88., 1979.
- [46] Jassemnejad, B. and McKeever, S. W. S.. Photo-reversible charge transfer processes and thermoluminescence in $\text{CaF}_2\text{:Ce}$. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 323-28, 1987.
- [47] Dantas, N. O., Watanabe, S., Chubaci, J. F. D.. Optical absorption bands in fluorites by heavy gamma irradiation. *Nucl. Instr. and Meth in Phys. Research B*, **116**, 269-73, 1996.
- [48] Matsuoka, M.. *Propriedades dosimétricas do Quartzzo natural Brasileiro e sua aplicação na Geocronologia*. Tese de Livre Docência apresentada ao Instituto de Física – USP, 1992.
- [49] Mittani, J. C. R.. *Mecanismo de emissão TL do pico de 310°C no Feldspato Potássico*. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física – USP, 1998.
- [50] Visser, R., Dorenbos, P., van Eijk, C. W. E., Meijerink, A., Blasse, G., den Hartog, H. W.. Energy transfer processes involving different luminescence centres in $\text{BaF}_2\text{:Ce}$. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 1659-80, 1993.
- [51] Loh, E.. $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ spectra of rare-earth ions em crystals. *Phys. Rev.*, **175**, 533-36, 1968.
- [52] Nambi, K. S. V., Bapat, V. N., Ganguly, A. K.. Thermoluminescence of CaSO_4 doped with rare earths. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.*, **7**, 4403-15, 1974.
- [53] Marfunin, A. S.. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*, Springer-Verlag, Berlin, capítulo 5, 1979.
- [54] Becker, J., Zimmerer, G., Shi, C.. Anion- and cation-type energy transfer in $\text{BaF}_2\text{:Dy}$. *J. Lumin.*, **72-74**, 906-08, 1997.

- [55] Dorenbos, P., Visser, R., van Eijk, C. W. E., Hollander, R. W., den Hartog, H. W.. X-ray and gamma ray luminescence of Ce^{3+} doped BaF_2 crystals. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research*, **A310**, 236-39, 1991.
- [56] Dorenbos, P., Visser, R., Hollander, R. W., van Eijk, C. W. E., den Hartog, H. W.. The effects of La^{3+} and Ce^{3+} dopants on the scintillation properties of BaF_2 crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids*, **119-121**, 87-92, 1991.
- [57] Ershov, N. N., Zakharov, N. G., Reiterov, V. M., Rodnyi, P. A.. Formation of excitons during interactions of radiation-induced defects in fluorite-type crystals. *Opt. Spectrosc.*, **52**, 222-24, 1982.
- [58] Weber, M. J.. *CRC Handbook of Laser Science and Technology*, CRC Press, Boca Raton, vol. 1, section 2, 1982.
- [59] Manthey, J.. Crystals field and site symmetry of trivalent cerium ions in CaF_2 : The C_{4v} and C_{3v} centers with interstitial-fluoride charge compensator. *Phys. Rev B*, **8**, 4086-98, 1973.
- [60] Corish, J., Catlow, C. R. A., Jacobs, P. W. M., Ong, S. H.. Defects aggregation in anion-excess fluorites. Dopant monomers and dimers. *Phys. Rev. B*, **25**, 6425-38, 1982.
- [61] Kitts, E. L., Ikeya, M., Crawford Jr, J. H.. Reorientation kinetics of dipolar complexes in Gadolinium-doped alkaline-earth fluorides. *Phys. Rev. B*, **8**, 5840-46, 1973.
- [62] Andeen, C. G., Fontanella, J. J., Wintersgill, M. C., Welcher, P. J., Kimble, R. J., Matthews Jr, G. E.. Clustering in rare-earth-doped alkaline earth fluorides. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.*, **14**, 3557-74, 1981.
- [63] Mou, W. and McClure, D. S.. Effect of a local charge compensator on trapping cross-section and photoionization energy of impurities in a crystal. *J. Lumin.*, **60-61**, 592-94, 1994.