UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T1775

AGREGAÇÃO DE DEFEITOS E A
TERMOLUMINESCÊNCIA DO
LiF:Mg, Ti, OH

ELISABETH MATEUS YOSHIMURA

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO PARA OBTENÇÃO DE DOUTORADO

ORIENTADORA: EMICO OKUNO

Defesa: 10/06/91

SÃO PAULO

1991

LCaldas
Aurifina Mek
Sodao Sartan
Paulo V. Credidio Assali
Guimaraes

535.356

Y65a

D

e-1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Yoshimura, Elisabeth Mateus

Agregação de defeitos e a termoluminescência do
LiF: Mg, Ti, OH. São Paulo, 1991.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Ins-
tituto de Física. Departamento de Física Nuclear
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profa. Dra. Emico Okuno

Unitermos: 1. Termoluminescência; 2. Cristais iôni-
cos; 3. Correntes termoiônicas; 4. Dipolos impureza-
vacância; 5. Agregação de defeitos; 6. Fluoreto de
lítio.

USP/IF/SBI - 23/91

Dedicatória

Ao Ezir

Agradecimentos

À Emico, mais do que pela orientação, pela dedicação, pela amizade, pela confiança e pela persistência.

Ao corpo de funcionários do IFUSP, que sempre colabora com a infraestrutura necessária ao trabalho experimental.

Ao Marião, pela dedicação de anos aos equipamentos e rotinas do laboratório.

A Agnes, Anderson, Luciano e Nancy, pela presteza e cuidado com que colaboraram na fase final da elaboração deste trabalho.

A todos os amigos, pelo apoio e solidariedade.

"AGREGAÇÃO DE DEFEITOS E A TERMOLUMINESCÊNCIA DO

LiF:Mg,Ti,OH "

Os processos de agregação de dipolos I-V (dipolos impureza divalente catiônica-vacância catiônica) em cristais de fluoreto de lítio com impurezas de magnésio, titânio e hidroxila foram estudados pelas técnicas de correntes de despolarização termicamente estimuladas e absorção óptica (nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho). Da correlação com medidas da termoluminescência (TL) desses cristais foi avaliado o papel dos dipolos e dos agregados de dipolos na emissão de luz TL. Tratamentos térmicos diversos e irradiação com raios gama foram empregados para produzir modificações na distribuição dos dipolos I-V presentes na solução sólida das amostras cristalinas.

Nas curvas de correntes termoiônicas observou-se a banda em (219 ± 2) K (aqui denominada banda B), já conhecida e devida a dipolos I-V livres no cristal, além de duas outras: a primeira (banda A), à temperatura de (200 ± 4) K, foi identificada com pequenos agregados de dipolos, possivelmente dímeros; a segunda (banda C) se manifesta a temperaturas entre 300 e 330 K, dependendo da quantidade de impurezas presente na amostra e do tratamento térmico efetuado, e está provavelmente associada a grandes agregados de defeitos, com participação de impurezas e vacâncias. Uma quarta banda foi observada (banda D), também acima da temperatura ambiente, sendo mais destacada para amostras de LiF nominalmente puro. Provavelmente está associada à relaxação de defeitos intrínsecos que se concentram próximos a deslocamentos existentes nos cristais.

As energias de ativação para a relaxação térmica das bandas foram determinadas: $E_n = 0,66$ eV, $E_m = 0,64$ eV sendo que, para as bandas C e D, os resultados obtidos apontam para a existência de uma distribuição de valores de energia de ativação, no intervalo de 0,3 a 1,0 eV. Estudos da cinética de agregação dos dipolos I-V indicam que o desaparecimento dos dipolos da solução sólida durante recozimentos isotérmicos se dá ora pela formação de dímeros, ora de trímeros, de acordo com a temperatura e o intervalo de tempo do recozimento. As energias de ativação determinadas para os dois processos são bastante similares e valem $(0,75 \pm 0,17)$ eV para dímeros e $(0,71 \pm 0,07)$ eV para a formação de trímeros.

A absorção óptica de amostras não irradiadas apresenta uma banda em 200 nm, relacionada a transições atômicas do titânio, cuja intensidade decresce com tratamentos térmicos a 100°C. Esse resultado faz supor uma participação dos íons de titânio na formação de agregados de defeitos. Para amostras irradiadas observou-se que a absorção óptica em 310 nm aumenta quando o tratamento térmico pré-irradiação inclui um recozimento a 100°C por 120 minutos após têmpera. Esta banda está associada à presença de pequenos agregados de dipolos I-V.

As medidas de absorção óptica no infravermelho não revelaram a presença de linhas de absorção devidas a íons hidroxila associados às impurezas em algumas amostras propositalmente dopadas com OH e revelaram a sua presença em cristais nominalmente livres de OH. A principal linha de absorção está centrada em 3568 cm^{-1} .

As mudanças observadas nas curvas de emissão TL de LiF com impurezas de magnésio e titânio evidenciam que as amostras submetidas a tratamentos de têmpera seguido de recozimento a 100°C por 120 minutos, responsáveis pela diminuição da concentração de dipolos I-V livres e pelo aumento considerável da concentração de pequenos e grandes agregados de dipolos, apresentam com maior intensidade o pico TL em 190°C (denominado pico V), enquanto que o tratamento de têmpera isolado ressalta um conjunto de picos TL (picos II e III) na região de 80 a 100°C . As hipóteses feitas diante desses resultados são que as armadilhas de carga responsáveis pelos picos II e III são defeitos simples, enquanto que as armadilhas relacionadas ao pico V são grandes agregados de defeitos, contendo íons de magnésio e titânio, vacâncias de íons da rede e, provavelmente, íons hidroxila.

"THERMOLUMINESCENCE AND DEFECT AGGREGATION IN LiF:Mg,Ti,OH "

Aggregation process of divalent impurity-cation vacancy dipoles (I-V dipoles) in lithium fluoride doped with magnesium, titanium and hydroxyl were studied with the techniques of thermally stimulated depolarization currents and optical absorption from near ultraviolet to near infrared regions. These results are correlated with thermoluminescent (TL) measurements in order to understand of the role of I-V dipoles and aggregates in the TL phenomenon. Changes in the dipole distribution inside the samples were attained with suitable thermal treatments and gamma irradiation.

Besides the already known free I-V dipole band at (219 ± 2) K (here named B-band), three more ionic thermocurrent bands were detected: the A-band at (200 ± 4) K, assumed to be associated with small aggregates of dipoles, probably dimers; another one, named C-band, whose temperature of maximum ranges from 300 to 330 K, according to the impurity content of the sample and the thermal treatment performed, was attributed to large agglomerates; the fourth (D) band, mainly observed in pure samples, is also displayed beyond room temperature. It is probably generated by thermal relaxations of intrinsic defects near dislocations.

The activation energies of the relaxations were evaluated: $E_A = 0.65$ eV and $E_B = 0.64$ eV. Results for C and D bands point out to a distribution of energies ranging from 0.3 to 1.0 eV.

Kinetic studies of the I-V dipoles aggregation showed two likely pathways: dimer or trimer formation, depending on the temperature and the period of the isothermal treatment. The outcomes for the activation energy evaluation were very similar for the two reactions: (0.75 ± 0.17) eV for dimer and (0.71 ± 0.07) eV for trimer formation.

Optical absorption of unirradiated samples shows a broad band at 200 nm, related to atomic transitions of titanium. The intensity of this band decays with 100°C thermal treatments, suggesting that titanium ions are involved in the aggregation process. The 310 nm absorption band, associated with small dipole aggregates, was also detected, for irradiated samples. Its height is enhanced in crystals submitted to quenching followed by annealing at 100°C for two hours.

Infrared lines due to hydroxyl-impurity aggregates were not observed in some specially doped samples but was detected in nominally OH-free crystals. The position of the most prominent peak is 3568 cm^{-1} .

TL glow curves of samples annealed at 100°C for two hours, after quenching from 400°C, which produce low I-V dipole concentration and moderate amounts of small and large aggregates, show a very intense peak V (190°C). On the other

hand, samples only quenched from 400°C, display also lower temperature peaks (from 80 to 140°C) in their glow curves.

From these results it is possible to assume that charge carrier traps which give rise to TL peaks II and III are simple defects while the trapping centers for peak V are large agglomerates, including titanium and magnesium ions, lattice vacancies and probably hydroxyl ions.

ÍNDICE

CAPÍTULO I) INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
I.1) Colocação do Problema.....	1
I.2) Proposta deste Trabalho.....	1
CAPÍTULO II) O FLUORETO DE LÍTIO.....	3
II.1) Propriedades Estruturais.....	3
II.2) Condutividade.....	4
II.3) Defeitos Criados por Irradiação.....	5
II.4) Termoluminescência do LiF.....	6
II.4.a) Introdução.....	6
II.4.b) Principais Características da TL do Fluoreto de Lítio.....	7
II.4.c) Modelos da Termoluminescência do LiF.....	8
II.5) Absorção óptica do Fluoreto de Lítio.....	9
II.6) Contribuição deste Trabalho.....	10
CAPÍTULO III) MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	12
III.1) Descrição e Tratamento das Amostras.....	12
III.1.a) Cristais Utilizados.....	12
III.1.b) Tratamentos Térmicos.....	13
III.1.c) Irradiações.....	15
III.2) Termoluminescência.....	16
III.2.a) Princípios Básicos.....	16
III.2.b) Arranjo Experimental.....	19
III.3) Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas.....	22
III.3.a) Princípios Básicos.....	22
III.3.b) Arranjo Experimental.....	25
III.4) Absorção óptica no Visível e Ultravioleta Próximo.....	27
III.4.a) Princípios Básicos.....	27
III.4.b) Arranjo Experimental.....	28
III.5) Absorção óptica no Infravermelho.....	30
III.5.a) Princípios Básicos.....	30
III.5.b) Arranjo Experimental.....	30
CAPÍTULO IV) RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE.....	32
IV.1) Absorção óptica (Visível e Ultravioleta Próximo).....	32
IV.1.a) Amostras não Irradiadas.....	32
IV.1.b) Amostras Irradiadas.....	36
IV.1.c) Conclusões.....	38
IV.2) Identificação e Comportamento das Bandas de CDTE.....	39
IV.2.a) Banda A.....	40
IV.2.b) Banda B.....	42
IV.2.c) Banda C.....	49
IV.2.d) Banda D.....	56
IV.2.e) Efeitos da Radiação nas Bandas de CDTE.....	58
IV.2.f) Defeitos Relacionados às Bandas CDTE.....	63

IV.3) TERMOLUMINESCÊNCIA.....	67
IV.3.a) Amostras com Impurezas.....	67
IV.3.b) Amostras Nominalmente Puras.....	73
IV.3.c) Conclusões.....	78
CAPÍTULO V) DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DAS BANDAS CDTE...	83
V.1) Descrição dos Métodos Utilizados para Determinar a Energia de Ativação.....	83
V.1.a) Método das Áreas.....	84
V.1.b) Método da Subida Inicial.....	85
V.2) Determinação de E e de vo.....	86
V.2.a) Método das Áreas.....	86
V.2.b) Método da Subida Inicial.....	95
V.2.c) Conclusões.....	97
V.3) Cinética de Agregação dos Dipolos I-V.....	98
V.3.a) Descrição do Método.....	98
V.3.b) Determinação da Cinética de Agregação.....	99
V.3.c) Conclusões.....	108
CAPÍTULO VI) DISCUSSÃO FINAL.....	109
VI.1) Resumo das Conclusões.....	109
VI.1.a) Identificação de Bandas CDTE.....	109
VI.1.b) Efeitos dos Recozimentos a 100°C após têmpera.....	110
VI.1.c) Efeitos de Irradiação.....	111
VI.2) Subsídios para um Modelo de Termoluminescência do LiF.....	111
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

1) INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1) Colocação do Problema

O fluoreto de lítio é um cristal fartamente empregado na dosimetria das radiações ionizantes, devido a suas propriedades termoluminescentes. O mecanismo que envolve a emissão termoluminescente não está suficientemente esclarecido, principalmente no que tange à identificação dos agentes envolvidos em cada uma das fases que a caracterizam (a saber: armadilhamento de cargas após irradiação, liberação de portadores de carga por aquecimento, recombinação radiativa de portadores de cargas de sinais contrários). Sabe-se que agregação e dissolução de defeitos estão intimamente ligados ao fenômeno da TL do fluoreto de lítio, mas desconhece-se de que forma ocorre essa ligação. O problema a resolver consiste, resumidamente, em encontrar respostas às questões: "De que forma os tratamentos térmicos usualmente empregados na dosimetria termoluminescente alteram a distribuição de defeitos relacionados a impurezas na estrutura cristalina do fluoreto de lítio? O que ocorre com esses defeitos quando o cristal é irradiado? Que papel desempenham os defeitos e a sua distribuição no processo termoluminescente?"

Não é um problema novo e tem sido enfrentado nas últimas décadas com a utilização de diversas técnicas experimentais, gerando resultados muitas vezes contraditórios. É natural que isso ocorra quando se tem em mãos um material que, apesar de crescido artificialmente, possui quantidades mínimas e desconhecidas de impurezas que afetam muito as propriedades termoluminescentes.

1.2) Proposta deste Trabalho

As diretrizes que pautaram a condução desta pesquisa foram voltadas principalmente para a observação direta dos agregados de defeitos virtualmente formados durante os tratamentos térmicos de preparo do material

dosimétrico para uso rotineiro. A possibilidade de realizar essa observação foi vislumbrada com o uso da técnica de correntes termoiônicas para temperaturas acima da ambiente, (até 400°C, dependendo do equipamento) pouco utilizadas até então no estudo de cristais iônicos.

A técnica de correntes de despolarização termicamente estimuladas, empregada como peça de resistência neste trabalho, é uma ferramenta importante na verificação direta do estado de agregação de defeitos em cristais por sua grande sensibilidade e alto grau de especificidade. A possibilidade de identificar novas bandas, devidas a relaxações térmicas de defeitos complexos, nas curvas de correntes de despolarização termicamente estimuladas foi a linha mestra seguida.

A correlação com medidas de absorção óptica nas regiões de luz visível, ultravioleta próximo e infravermelho enriquece a identificação dos defeitos observados e contribui para esclarecer a emissão termoluminescente.

11) O FLUORETO DE LÍCIO

11.1) Propriedades Estruturais

O fluoreto de lítio é um halogeneto alcalino, crescido artificialmente, que se cristaliza na forma cúbica de faces centradas, ou seja, cada ânion é rodeado por seis cátions em posições de vizinhos próximos. Suas principais propriedades físicas encontram-se na Tabela 11-1 (WE 71).

TABELA 11-1

Propriedades Físicas do Fluoreto de Lítio

PESO MOLECULAR	25,94
PONTO DE FUSÃO	842°C
DENSIDADE (g/cm ³)	2,635
ÍNDICE DE REFRAÇÃO (Na-D)	1,3915

Os raios iônicos (42 22) dos íons da rede do LiF valem: 0,70 para o Li⁺, e 1,33 para o F⁻, sendo de 2,008 a distância entre os íons e de 4,017 a constante da rede (22 42), medidos em angstroms. Como todos os halogenetos alcalinos, uma de suas principais características é a grande transparência à luz visível. De fato, para os cristais puros de fluoreto de lítio há uma larga faixa de comprimentos de onda entre o infravermelho distante (onde ocorre absorção de energia correspondente às vibrações dos íons da rede em torno de suas posições de equilíbrio) e o ultravioleta (transição de um elétron da banda de condução para a de valência) na qual o cristal é transparente, justificando ter sido largamente empregado como material para a confecção de "janelas" em monocromadores e espectrofotômetros, nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta próximo. Para o fluoreto de lítio os limites de transparência correspondem às seguintes energias: no ultravioleta

12,9 eV^(FO 42) (correspondente à formação de um exciton¹ e ligeiramente inferior à energia da "band gap") e, no infravermelho 37,2 meV^(SC 42).

11.2) Condutividade

A temperatura ambiente o cristal de fluoreto de lítio é um bom isolante. Sua condutividade aumenta à medida que se eleva a temperatura, devido à formação de vacâncias dos íons da rede, propiciando alternativas para o deslocamento de cargas. Cálculos de energias de ativação comprovados experimentalmente mostram que, no fluoreto de lítio puro, os defeitos principais são do tipo Schottky (forma-se igual número de vacâncias de ânions e de cátions para manter o equilíbrio de cargas). Sabe-se ainda que nos halogenetos alcalinos a mobilidade das vacâncias catiônicas é muito maior que a das aniônicas. Esse fato é particularmente legítimo no fluoreto de lítio, devido à alta mobilidade do lítio. Assim, numa primeira abordagem, supõe-se que a condução iônica do LiF puro é devida principalmente à auto-difusão dos cátions. A introdução de impurezas com valência distinta da dos íons da rede também produz vacâncias dos íons de mesmo sinal para compensação de cargas. Tanto os íons alioalantes quanto as vacâncias de compensação contribuem para o aumento da condutividade iônica na região de altas temperaturas.

A introdução de impurezas de magnésio no fluoreto de lítio acarreta que íons de Mg^{2+} se coloquem substitucionalmente em posições catiônicas (o raio iônico de $0,65 \cdot 10^{-8} cm$ para o Mg^{2+} favorece essa hipótese) com a formação de uma vacância catiônica na posição de vizinho próximo. Esse complexo impureza catiônica divalente-vacância

1. Quando da irradiação de um cristal de halogeneto alcalino com radiação ultravioleta ou com radiação ionizante um elétron do íon halogênio é transferido ao íon alcalino, mas o par de átomos neutros continua ligado por forças coulombianas atrativas e pode mover-se como tal pela rede cristalina. É a esse par que se dá o nome de exciton.

catiônica tem características de dipolo elétrico (excesso de carga positiva na impureza e carga negativa equivalente na vacância) que é costumeiramente chamado de dipolo I-V. Por serem entidades neutras de grande estabilidade, esses dipolos contribuem para uma diminuição da condutividade iônica do fluoreto de lítio numa região acima da temperatura ambiente, quando comparada à do cristal puro. A associação dos dipolos em agregados maiores (para temperaturas abaixo de aproximadamente 250°C) também diminui a condutividade do cristal.

II.3) Defeitos Criados por Irradiação

Quando da irradiação² do fluoreto de lítio, bem como de outros halogenetos alcalinos, formam-se vacâncias de ambos os íons da rede e também átomos e íons halogênicos são levados a posições intersticiais. A forma de produção desses defeitos iônicos a partir da ionização inicial (produção de elétrons e buracos) pode ser tanto via processos eletrônicos em que os elétrons e buracos liberados pela radiação são armadilhados em posições da rede ou em defeitos intrínsecos ou ainda em íons de impurezas, quanto por radiólise em que, por processos diversos, a energia eletrônica pode ser transformada em energia cinética suficiente para separar íons da rede, formando vários defeitos pontuais^(20, 22). A Fig.II-1 mostra alguns dos principais defeitos criados pela irradiação em halogenetos alcalinos, com sua nomenclatura usual. Nos cristais puros as armadilhas de elétrons mais comuns são os centros F e seus agregados (M, R, N) e as armadilhas principais de buracos são os centros²³ V, H e V_k.

2. Irradiação neste trabalho é entendida como exposição à radiação ionizante.

3. O centro F é uma vacância de fluor que aprisiona um elétron; os centros M e R são agregados de dois, e de três centros F. Centros V e V_k são, respectivamente: um buraco armadilhado numa vacância catiônica e um buraco em posição intersticial compartilhado por dois íons de halogênio, e o centro H é conjunto de dois íons halogênicos intersticiais, compartilhando um buraco na posição do halogênio na rede.

FIG. II-1 Rede cristalina de um halogeneto alcalino com defeitos induzidos por radiação (BR 47). Os quadrados significam uma vacância de ânion, os círculos cheios são elétrons, os círculos vazios são buracos, $\oplus$ é uma impureza monovalente positiva e $\otimes$ um átomo de hidrogênio.

II.4) Termoluminescência do LiF

II.4.a) Introdução

Se por um lado as propriedades físicas do fluoreto de lítio o colocam como um halogeneto alcalino típico, há um campo no qual este cristal sempre foi tratado de forma exclusiva, sem analogias com os cristais de origem similar:

trata-se da termoluminescência (TL)⁴. Provavelmente essa diferença de tratamento se deve ao amplo uso do fluoreto de lítio como dosímetro termoluminescente de radiações, e ao grande número de trabalhos inspirados por essa utilização. Em geral a emissão TL dos halogenetos alcalinos é explicada pela recombinação de átomos de halogênios intersticiais com vacâncias correspondentes, ambos produzidos pela irradiação dos cristais. A emissão luminosa ocorreria pela recombinação de elétrons e buracos aprisionados nesses centros^(4, 5). Nos modelos tradicionalmente aceitos para a TL do LiF:Mg,Ti, as entidades consideradas móveis são elétrons e buracos, que se recombinaem em um centro de ativação.

11.4.b) Principais Características da TL do Fluoreto de Lítio

A proliferação de estudos e modelos a respeito da TL do LiF:Mg,Ti se deve a algumas características marcantes e intrigantes da sua curva de emissão TL. Há um número muito grande de picos observados acima da temperatura ambiente, cujas intensidades relativas são fortemente dependentes da história térmica prévia do cristal e da dose de radiação que recebeu. Entre 50 e 450°C há pelo menos quinze picos, vários dos quais superpostos, e cujos principais parâmetros já foram determinados^(2, 4, 5).

Para as faixas de dose comuns em dosimetria da radiação e para os tratamentos térmicos usuais, predomina o chamado pico dosimétrico (normalmente denominado pico V, mas na verdade o agrupamento dos picos IV e V), com temperatura de máximo em torno de 200°C para as condições rotineiras de análise. Se o tratamento térmico prévio à irradiação for de

4. Termoluminescência (TL), em resumo, é a emissão de luz por um material quando aquecido. Essa emissão ocorre depois que o material absorve energia (em geral através de irradiação) e se dá através de um ou mais lampejos, à medida que se processa o aquecimento. Uma descrição mais detalhada do fenômeno e sua ligação com as propriedades dos materiais está no próximo capítulo.

5. A temperatura de máximo de picos TL depende da taxa com que o cristal é aquecido.

400°C por sessenta minutos seguido de resfriamento rápido, esse pico é acompanhado de 2 outros a temperaturas inferiores (picos II e III, a 100 e 120°C, respectivamente). Tratamentos térmicos a temperaturas relativamente baixas (70 a 100°C), efetuados antes ou depois da irradiação alteram a intensidade relativa desses picos, podendo até eliminar os picos na região de baixa temperatura.

Para doses muito elevadas de radiação, passa a predominar na emissão TL um conjunto de picos em temperatura bem mais alta (picos XI, XII, XIII e XIV, entre 300 e 450°C), enquanto os picos de II a V têm intensidade diminuída. Detalhes do comportamento da curva de emissão TL podem ser encontrados nas referências citadas em McK 85.

As explicações das propriedades da TL do fluoreto de lítio certamente passam pelo estudo da distribuição dos defeitos que atuam como armadilhas para as cargas liberadas pela radiação, uma vez que os tratamentos térmicos afetam essa distribuição.

11.4.c) Modelos da Termoluminescência do LiF

Um bom resumo da diversidade de modelos e de interpretações da termoluminescência de fluoreto de lítio se encontra no capítulo 5 de McK 85. Aqui estão colocados dois dos modelos mais aceitos.

Mayhugh e Christy^(McK-CH 76) propuseram em 1970 um modelo para a TL do TLD-100⁷ que, com pequenas modificações, tem sido adotado por muito tempo. Segundo esse modelo um elétron, armadilhado após a irradiação do cristal, é liberado durante o aquecimento e caminha pela banda de

6. Há dois tratamentos térmicos considerados padrão^(McK 76) para o LiF de uso dosimétrico, por tornarem os resultados experimentais bastante reprodutíveis e a curva de emissão fácil de ser analisada. Ambos se iniciam com uma t^{em}pera a 400°C, sendo distinto o recozimento efetuado a seguir: 80°C por 24 horas ou 100°C por duas horas.

7. O TLD-100 é o fluoreto de lítio de uso dosimétrico, produzido pela Harshaw Chemical Co., que contém, em quantidades aproximadas, impurezas^(CAL 73) de Hg (300 ppm), Ti (10 ppm), P (250 ppm), O (9000 ppm), Si (3000 ppm), Mn (80 ppm), Al (35 ppm), Ca (25 ppm), Fe (20 ppm), Na (15 ppm).

condução até se recombinar com um dos buracos presentes num centro V_K (recombinação não radiativa), que se transforma em V_K . Por ser instável a essa temperatura, o centro se dissocia, liberando buracos para a banda de valência. São esses buracos que se recombinam com elétrons provenientes, por tunelamento, de centros F, dando origem à luz TL.

Em um artigo mais recente, Sagastibelza^(24, 25) propõe um modelo para a termoluminescência do LiF puro e do LiF de uso dosimétrico, com características semelhantes aos dos modelos adotados para outros halogenetos alcalinos. Nesse modelo parte-se da hipótese de formação simultânea de centros F e de átomos de fluor intersticiais durante a irradiação, sendo estes últimos estabilizados próximo das impurezas e deslocacões, que atuam como armadilhas. Com o aquecimento os átomos intersticiais se movem e se recombinam com os centros F, sendo que o elétron armadilhado na vacância se recombina com o buraco armadilhado no interstício, havendo emissão de luz. Taylor e Lilley^(26, 27, 28) acrescentam a esse modelo a presença de íons titânio próximos ao complexo impureza-vacância-átomo intersticial. A diferença básica entre o modelo de Mayhugh e o de Sagastibelza é que nesse último as entidades móveis são os átomos intersticiais e não os elétrons e buracos. Esse modelo é coerente com o fato de não se observar condutividade termicamente estimulada para cristais de LiF irradiados à temperatura ambiente. Também é coerente com a observação de cinética de primeira ordem já constatada para diversos picos da curva de emissão do LiF^(29, 30, 31, 32), que implica em um processo localizado, sem a passagem dos portadores de carga pela banda de condução. Argumentos a favor do modelo de Mayhugh atribuem a ausência de condutividade termicamente estimulada acima da temperatura ambiente a dificuldades experimentais intrínsecas à medida.

11.5) Absorção Óptica do Fluoreto de Lítio

A absorção óptica de cristais puros de LiF irradiados é conhecida e bem entendida (SC 42, FO 42). Os centros de elétrons F, M, R₁ e R₂ são observados mesmo com leituras de densidade óptica à temperatura ambiente. As posições dos principais centros de buracos e elétrons estão apresentadas na tabela 11.2.

TABELA 11-2

Bandas de Absorção Óptica - LiF Puro

CENTRO	ENERGIA (eV)	COMPRIMENTO DE ONDA
F	5,102 ^{a)}	(243 nm)
M	2,80 ^{b)}	(443 nm)
R ₁	4,05 ^{b)}	(306 nm)
R ₂	3,29 ^{b)}	(377 nm)
V ₁	3,56 ^{c)}	(348 nm)

a) Valores à temperatura de 4 K (FO 42).

b) Valores à temperatura ambiente (FO 42).

c) Valores à temperatura de 83 K (DA RO 91).

Quando se passa ao estudo de cristais de LiF contendo Mg e Ti como impurezas, adicionam-se às bandas intrínsecas diversas outras relacionadas à presença dos íons aliovalentes. A curva de absorção óptica se complica bastante, e a interpretação dos defeitos responsáveis pelas diversas bandas não é mais unânime. A tabela 1 da referência LAN 85, que vai reproduzida adiante, traz um resumo dessas dúvidas. Estudos de correlação entre bandas de absorção óptica e picos TL também não são conclusivos, havendo muita polêmica quanto à identificação dos defeitos responsáveis pelas armadilhas de carga dos diversos picos da curva de emissão TL.

TABELA II-3
Bandas de Absorção óptica do LiF:Mg,Ti (LAN 82)

Absorption observed in this work (nm)	Absorption observed in this work (eV)	Absorption observed by other authors ^a (nm)	Proposed models	Models proposed after this work
380	(3.25)	380 ^{c,d,e}	Mg-dipole/Ti complex ^c	Mg-dipole/Ti complex ^c
310	(4.00)	310 ^{c,d,e}	Mg-trimer/Ti complex ^c ; Z ₂ ^h	Mg-trimer/Ti complex ^c
280	(4.43)	280 ^{c,d,e}	Z ₂ ^g	Mg-related, but not Z ₂
		275 ^f	Z ₁ ^f	
245	(5.00)	245 ^{c,d,e,s}	F ^s	F
234	(5.30)			Mg-related, but not Z ₃
		225 ^{e,h,i}	Z ₃ ^h	
217	(5.71)	217 ^h	Z ₃ ^h	Mg-related, possibly Z-type
		210 ^{d,e}		
200 ^b	(6.20)	200 ^{d,e,i,j}	Ti-OH ⁱ	Ti-OH ⁱ

^a Works referred to in the text.

^b Removed by background subtraction (see text).

^c McKeever (1984b).

^d Watterich *et al* (1984).

^e Crittenden *et al* (1974).

^f Agulló-López *et al* (1982).

^g e.g. Dawson and Pooley (1969).

^h Mort (1965, 1966).

ⁱ Caldas *et al* (1983).

^j e.g. Vora *et al* (1975).

^k Nink and Kos (1976); Kos and Nink (1979).

^l Lakshmanan (1984).

II.6) Contribuição deste Trabalho

Diante de um quadro tão polêmico e intrincado, em que muitas figuras de renome da Física de Materiais já se debruçaram, a pretensão deste trabalho é contribuir para o entendimento de como se comportam os defeitos existentes na rede cristalina do fluoreto de lítio diante de tratamentos térmicos usuais no trato da termoluminescência. Com isso se espera acrescentar alguma luz na interpretação do fenômeno da termoluminescência do fluoreto de lítio.

III) MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.1) Descrição e Tratamento das Amostras

III.1.a) Cristais Utilizados

As amostras utilizadas neste trabalho são monocristais de fluoreto de lítio de duas procedências: um conjunto (OW) composto por cristais nominalmente puros, fornecidos pela Harshaw Chemical Co. clivados de um único bloco, já irradiado com 1,3 kC/kg (ou 5,0 MR) com a radiação gama de ^{60}Co para facilitar a clivagem; um outro conjunto crescido na Universidade de Utah a partir de cristais puros da Harshaw Chemical Co. (HW) e a partir de fluoreto de lítio da Backer Chemical inicialmente com 30 ppm de Mg (DF), ambos previamente tratados com ácido fluorídrico. Este último conjunto (HW e DF) é constituído de cristais nominalmente puros e cristais com impurezas de Mg (acrescentando-se MgF_2 ao substrato fundido), de Ti (introduzido ao substrato na forma de TiO_2 ou de Li_2TiO_4) e de OH (sob forma de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$). O tabela III.1 resume as concentrações nominais de impurezas das amostras à disposição. Cumpre observar que a quantidade de hidroxila presente nas amostras nem sempre corresponde à nominalmente citada.

Para utilização nas diversas experiências os cristais foram, em geral, clivados do bloco original (tipicamente de 1 a 5 mm de comprimento e seção transversal de aproximadamente 0,5 a 1 cm^2), obtendo-se amostras de espessura adequada a cada medida (de 0,2 a 1,5 mm para CDTE; e de 1 a 4 mm para absorção óptica). Os cristais puros, que oferecem muita resistência à clivagem, foram irradiados com doses altas de radiação gama antes de serem clivados.

1.Cedido gentilmente pelo Prof. S. Dwaki.

2.Amostras cedidas pelo Prof. T. G. Stoebe.

TABELA III.1

Quantidades Nominais (ppm) de Impurezas nas Amostras de LiF

	MgF_2	TiO_2	Li_2TiO_4	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
OW	-	-	-	-
DF	400	-	50	- a)
1HW	-	-	-	-
1HW	300	-	40	cont. b)
2HW	310	-	46	-
6HW	297	-	58	229 c)
7HW	300	90	-	-

a) apresentam linhas de absorção óptica no infravermelho correspondentes à hidroxila, apesar de serem nominalmente livres de OH (vide sec. IV.4).

b) cristais com contaminação nominal de OH, detectada por medidas de absorção no infravermelho (vide sec. IV.4).

c) cristais sem absorção óptica detectável no infravermelho correspondente à presença de hidroxila (vide sec. IV.4).

III.1.b) Tratamentos Térmicos

Dois tipos básicos de tratamento térmico foram efetuados nas amostras: **têmpera** que consiste no aquecimento do cristal a uma temperatura alta (400 ou 500°C no caso do LiF) seguido de um resfriamento bastante rápido (da ordem de segundos ou até um ou dois minutos); e **recozimento**, quando o cristal é mantido por um tempo longo a temperaturas não muito altas e é resfriado até a temperatura ambiente de forma mais lenta.

Os processos de têmpera a partir de 400°C foram feitos utilizando-se uma mufla Pyrotec para temperaturas de até 1200°C, que é mantida à temperatura de (400±9°C), com variação de até ±3°C na porção central da superfície útil. As amostras, acondicionadas em um recipiente de alumínio de superfície plana, foram colocadas no interior da mufla por tempos entre 20 e 60 minutos. Imediatamente após a retirada do recipiente, os cristais eram rapidamente vertidos sobre uma placa de cobre (aproximadamente 3 mm de espessura e

400 cm² de área) mantida à temperatura ambiente. Esse procedimento garante a integridade física das amostras, ao mesmo tempo em que se obtém um resfriamento até a temperatura ambiente em 1 ou 2 minutos. A temperatura a partir de 500°C é inteiramente similar, só que o forno utilizado foi fabricado no próprio Laboratório de Dosimetria³, e é equipado com um programador de temperatura que garante uma incerteza menor que 1°C na temperatura do centro do forno. Em ambos os casos o aquecimento das amostras ocorreu no ar.

Os recozimentos foram, na maior parte das vezes, realizados dentro do criostato utilizado para as medidas CDTE⁴. Foram feitos recozimentos a 50, 80, 100, 150, 200, 250 e 300°C, por tempos desde 5 até aproximadamente 2000 minutos. O controle de temperatura da amostra é feito manualmente, pela variação da tensão de alimentação do forno externo⁴ e/ou da fração do criostato coberta pelo forno, ou ainda, pela mudança da pressão de gás no criostato. A atmosfera de recozimento foi, sempre que possível, de nitrogênio rarefeito a pressões entre 0,1 mbar, com bomba mecânica de vácuo, e 8×10^{-5} mbar com bomba difusora. O aquecimento até atingir a temperatura desejada foi feito em geral com pressões maiores (em torno de 500 mbar) para diminuir o tempo necessário para tal. O resfriamento das amostras foi conseguido pela diminuição da temperatura da parede do criostato com água à temperatura ambiente ou com nitrogênio líquido por tempo muito curto. Em geral o retorno à temperatura ambiente se dá em alguns minutos.

Foram também efetuados recozimentos a 100°C fora do criostato, numa estufa FABBE para temperaturas até 300°C, que é mantida a (100 ± 5) °C continuamente (com variação de ± 1 °C para uma posição fixa da amostra). O resfriamento dos cristais é feito retirando-se o recipiente de recozimento da estufa e colocando-o, ainda com as amostras, sobre uma

3. Desenvolvido por Keizo Yukimitu.

4. Veja item III.3.b) adiante.

superfície de madeira à temperatura ambiente. Note-se que, neste caso, os recozimentos são realizados no ar.

III.1.c) Irradiações

As irradiações das amostras de fluoreto de lítio utilizadas neste trabalho foram sempre efetuadas com radiação gama, à temperatura ambiente, e ocorreram em diversos arranjos experimentais, de acordo com a exposição requerida. Para as exposições menores foi utilizada uma fonte de ^{60}Co sob a responsabilidade do Laboratório de Dosimetria, com atividade de 10,8 GBq (ou 292 mCi) em 27/01/91, que fornece taxas de exposição de 0,611 mC/(kg h) (ou 2,37 R/h) a 40 cm. O sistema de irradiação compõe-se de uma blindagem de chumbo que é aberta manualmente através de uma manivela existente na parte superior, expondo a fonte e fornecendo um feixe colimado com 24° de abertura total no plano horizontal. Uma mesa de irradiação com superfície de isopor serve de apoio e de referência para a colocação das amostras.

Outro sistema de irradiação, para exposições bastante altas, possui uma fonte de ^{60}Co utilizada na esterilização de alimentos, da Embrarad[®]. A atividade da fonte à época das irradiações era de 25,9 PBq (700 kCi). Consegue-se com o arranjo experimental disponível obter exposições na faixa entre 0,2 C/kg e 0,2 kC/kg. Esse arranjo foi utilizado nas irradiações de cristais puros para facilitar a clivagem.

Para exposições intermediárias dois outros arranjos de irradiação foram utilizados. O primeiro deles consiste em uma fonte de ^{137}Cs do Instituto de Ciências Biomédicas da USP⁴, cuja taxa de exposição empregada foi de 0,753 mC/(kg s) (ou 2,92 R/s). O segundo sistema, novamente do Laboratório de Dosimetria do IFUSP, compõe-se de uma fonte de ^{60}Co , com colimador ajustável, que fornece uma taxa

5.O acesso a esse sistema de irradiação foi propiciado pelo Prof. Dirceu Vizeu.

6.A Professora Ísis Abrahanson, que é uma das responsáveis pelo equipamento, permitiu nosso acesso.

de exposição máxima de $0,0679 \text{ mC}/(\text{kg s})$ (ou $0,263 \text{ R/s}$) na superfície de saída do colimador.

Para as diversas irradiações as amostras foram embaladas em sacos plásticos ou de papel apropriados e colocadas atrás de uma placa de lucite com espessura suficiente para garantir o equilíbrio eletrônico⁷ no interior dos cristais.

As irradiações são aqui caracterizadas em termos de exposição, e não de dose absorvida, porque, na faixa de energia das radiações gama utilizadas, a saber, 660 e 1250 keV, a deposição de energia no cristal por unidade de exposição é praticamente constante para o fluoreto de lítio⁸.

III.2) Termoluminescência

III.2.a) Princípios Básicos

A termoluminescência (TLM) é um fenômeno conhecido desde o final do século passado mas que só passou a ser estudado com maior intensidade na segunda metade deste século. Trata-se da emissão de luz por um material quando aquecido. Essa luz difere da incandescência pelo fato de ocorrer a uma temperatura fixa, extinguindo-se a seguir e por possuir comprimento de onda bem menor que o da emissão térmica correspondente àquela temperatura. Além disso, a simples repetição do aquecimento do material após resfriamento não produz, em geral, nova emissão de luz. Mais

7. O equilíbrio eletrônico ocorre num material irradiado quando o número de cargas produzidas pela radiação fora do meio e que nele penetram é igual ao número de cargas que saem do material após serem liberadas nele. Se a energia da radiação é baixa, o equilíbrio existe logo na superfície. Para os raios gama do ^{60}Co e ^{137}Cs , são necessários respectivamente 5 e 4 milímetros de lucite. A espessura requerida para atingir equilíbrio eletrônico é substituída por um meio de características semelhantes (no caso, lucite), para que a irradiação ocorra de maneira uniforme no material.

8. Uma exposição de 1 R ($0,258 \text{ mC/kg}$) de raios gama do ^{137}Cs ou do ^{60}Co equivale a $0,0081 \text{ Gy}$ de dose absorvida pelo LiF (ou CaF_2).

uma discrepância ocorre em diversos materiais que, após um primeiro lampejo, emitem outro em temperatura mais alta e que até pode ter outra cor.

A TL é uma propriedade que se manifesta em muitos cristais naturais e artificiais e que vem sendo empregada para a dosimetria das radiações há algum tempo. Isso por que a incidência de radiação ionizante produz nesses materiais estados excitados estáveis à temperatura ambiente, mas que se desexcitam pela emissão de luz quando o material atinge temperaturas mais altas.

Uma explicação simples para o processo de emissão termoluminescente passa pela identificação de três etapas, que estão ilustradas na Fig. III-1, que se utiliza do modelo de bandas de energia:

- 1) Irradiação do material TL, com a conseqüente deposição de parte da energia nele incidente. Como resultado da interação entre o material e a radiação, formam-se íons positivos e negativos (transição 1 na figura) que podem caminhar pelo material provocando novas ionizações;

FIG. III-1) Estrutura de bandas de um cristal iônico ilustrando um modelo simples de termoluminescência (MCK 65).

ii) formação de estados metaestáveis pelo aprisionamento das cargas livres (transições 2 e 5 na figura) em sítios apropriados (armadilhas), nos quais as cargas estão em equilíbrio à temperatura da irradiação;

iii) aquecimento controlado do material até temperaturas que permitem a liberação de pelo menos uma parte das cargas (transição 3 da figura) já aprisionadas e a consequente recombinação de cargas de sinais opostos (transição 4) com emissão de luz de intensidade crescente que atinge um máximo, passando a decrescer até a extinção.

Em geral, um entendimento mais aprofundado do fenômeno só é conseguido com o estudo simultâneo de diversas propriedades do material que permitem identificar quais são as cargas móveis em cada etapa, quais dos átomos presentes no material são responsáveis pela existência das armadilhas de carga, em que local ou em que centro do material ocorre a emissão de luz. O que se sabe em geral é que as impurezas existentes em quantidade diminuta nos cristais iônicos respondem por grande parte do mecanismo TL, atuando na forma de armadilha e/ou no papel de centro de recombinação.

As medidas de TL, obtidas na forma de uma curva de emissão^o fornecem parte das explicações:

a) a temperatura em que ocorre a emissão máxima de luz é característica da armadilha existente no cristal. Supõe-se que a uma temperatura T a probabilidade p de ocorrer a liberação de uma carga armadilhada por unidade de tempo obedece a uma equação de Arrhenius:

$$p(T) = s \exp(-E/kT) \quad \text{III-1)}$$

em que E é a energia de ativação do processo, identificada com a "profundidade da armadilha", k é a constante de Boltzmann, e s é uma constante denominada fator de frequência. A intensidade da

9. Curva de emissão TL é o gráfico da luz emitida em função da temperatura da amostra.

luz emitida para cada temperatura é proporcional à taxa de recombinação de cargas. Existem vários modelos de cinética para esse processo, que podem ser vistos, por exemplo, no capítulo 2 da referência McK 85. Formas de obtenção dos valores de E e g , a partir dos resultados experimentais também são encontrados nessa referência, e são bastante similares aos usados neste trabalho (capítulo V) para o processo de CDTE.

b) O comprimento de onda da luz emitida pode identificar o centro de recombinação de cargas.

c) O estudo da cinética de emissão de luz pode esclarecer a relação existente entre o centro de armadilhas e o centro de recombinação de cargas. Pode haver liberação e recombinação em regiões próximas, sem que as cargas passem pela banda de condução (processo localizado) ou passando pela banda de condução, caso em que há probabilidade de a carga liberada voltar à armadilha original provocando um "atraso" na emissão de luz, que se manifesta por uma pico mais alargado.

De qualquer forma, o número de centros envolvidos na emissão termoluminescente é muito pequeno e contribui muito pouco para a modificação de outras propriedades do cristal, tornando difícil uma correlação com outras técnicas.

III.2.b) Arranjo Experimental

O aparelho leitor TL cujo esquema é visto na Fig. III-2 (ver 86) é um equipamento montado no Laboratório de Dosimetria do Instituto de Física, a partir de um projeto anterior (ver 75). Ele consta de uma câmara de leitura na forma de uma gaveta à qual está adaptada uma prancheta metálica (liga de platina com baixa emissão de luz quando aquecida) onde se apóia e se aquece a amostra a ser lida. Por intermédio de um orifício na parte lateral da câmara injeta-se um fluxo baixo e contínuo de nitrogênio gasoso,

para evitar a TL espúria. A abertura da gaveta permite a retirada e colocação manual de amostras. Sobre a gaveta está montado um suporte para filtros ópticos e o sensor luminoso, e todo o sistema é protegido da luz ambiente. Na parte posterior da gaveta há uma pequena fonte de luz que serve de referência ao sensor luminoso quando se abre a gaveta.

O aquecimento da prancheta é feito por uma corrente alternada (60 Hz) que passa diretamente pela prancheta. A taxa de aquecimento da amostra é controlada por um programador de temperatura¹⁰ que fornece taxas lineares de aquecimento¹¹ entre 1 e 28 K/s. As taxas são mantidas constantes por meio de interrupções da passagem de corrente. A temperatura da prancheta é medida com um termopar tipo K (Chromel Alumel com sensibilidade em torno de 0,04 mV/K na faixa de temperatura de trabalho) cujo sinal é enviado ao programador e comparado a uma referência pré-estabelecida. Vale aqui a observação de que a temperatura efetivamente medida é a da prancheta, pois nela se encontra soldada a ponta do termopar. Essa temperatura é tão mais próxima da temperatura real da amostra quanto menor for a massa desta e quanto menor for a taxa de aquecimento. Além disso, para cristais com maiores dimensões, a discrepância de temperatura entre a prancheta e o cristal aumenta com a elevação da temperatura.

A luz emitida pela amostra passa por um filtro óptico adequado (em nosso caso um filtro azul Corning 4-70 com alta transmitância entre 330 e 700 nm) e incide no fotocatodo de uma válvula fotomultiplicadora EMI 9789B, devidamente alimentada por uma fonte de tensão ORTEC 656 ou Tectrol TCH3000.

10. Desenvolvido pelo Prof. Masao Matsuoka.

11. Para este trabalho todas as leituras foram efetuadas à taxa de 1 K/s

FIG.111-2) Sistema Leitor TL. 1)Estabilizador de tensão, 2)Registrador de duas penas, 3)Eletrômetro, 4)Fonte de Corrente, 5)Fonte de Alta Tensão, 6)Multímetro Digital, 7)Válvula Fotomultiplicadora, 8)Filtro de Luz, 9)Colimador Luminoso, 10)Amostra Termoluminescente, 11)Prancheta de aquecimento, 12)Termopar, 13)Sistema de Aquecimento, 14)Controlador de Temperatura.

Não houve preocupação com a medida do espectro da luz emitida, já que da literatura se sabe que esse espectro não se modifica muito para cristais de LiF:Mg,Ti submetidos a vários tratamentos térmicos e irradiados sob diversas condições (TO 82, MEK 84), ficando entre 400 e 500 nm a emissão máxima para os diversos picos TL. A tensão de alimentação da fotomultiplicadora é escolhida para obter a melhor relação sinal/ruído possível para a intensidade de luz emitida pela amostra. A corrente de saída da fotomultiplicadora é conduzida a um eletrômetro Keithley 610C com precisão de leitura de 10^{-14} A na escala mais sensível. A saída analógica desse instrumento (de 0 a 3 V) é enviada a um dos canais de um registrador de duas penas ECB RB102. No outro canal do registrador introduz-se diretamente o sinal do termopar. Com esse sistema obtém-se curvas de corrente da fotomultiplicadora contra temperatura (em mV) na faixa da temperatura ambiente até 520°C .

As amostras para leitura TL são pequenos pedaços de cristal, em geral obtidos como subproduto das clivagens. Não foi feita qualquer pulverização ou granulometria, havendo pedaços de diversos tamanhos. Com esta escolha de amostras fica difícil comparar com precisão a sensibilidade¹² relativa de amostras distintas, mas não se introduz qualquer efeito decorrente da manipulação das amostras na emissão de luz TL. O uso de amostras pequenas também torna mais confiáveis os valores de temperatura obtidos.

III.3) Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas

III.3.a) Princípios Básicos

Esta técnica, introduzida por C. Bucci e R. Fieschi (RU 44, RU 44) e mais tarde descrita por diversos autores (TU 80, CAP 75), se presta ao estudo de materiais que

12. Sensibilidade TL entendida como intensidade de luz emitida por unidade de dose absorvida, por unidade de massa do material.

contenham defeitos com característica dipolar, que não contribuem para a condutividade iônica do cristal. Esses defeitos se devem, em geral, a compensações locais de carga devido à introdução de impurezas aliovalentes em posições substitucionais na rede cristalina. Em linhas gerais o método esquematizado na Fig.III-3 (CDU-CAP 44), se resume a:

FIG.III-3) Esquema de uma leitura CDTE. a) Campo elétrico, temperatura e corrente em função do tempo. b) Representação esquemática da distribuição de dipolos no interior do cristal nas diversas fases do processo.

1) alinhar os "dipolos" existentes no material com a direção de um campo elétrico externo bastante intenso, a uma temperatura de polarização T_p (intervalo (2) na figura).

2) reduzir a temperatura ainda com o campo aplicado até uma temperatura de congelamento T_c , suficientemente baixa para que a "organização" obtida não se perca por agitação térmica (fase (3) na FIG.III-3);

3) finalmente, após a retirada do campo, elevar controladamente a temperatura com a medida simultânea da corrente elétrica. Quando a temperatura do cristal for suficiente para que os entes dipolares se movimentem, volta a ocorrer uma orientação ao acaso. A despolarização que ocorre dá origem a uma corrente crescente no início, que passa por um máximo à temperatura T_M e cai novamente com o aumento da temperatura, formando uma banda de corrente (fase (4) da figura)

Em geral, se os defeitos são dipolos simples distribuídos no cristal de forma aleatória, e se a concentração deles é suficientemente pequena de modo que as interações mútuas possam ser desprezadas, obtém-se uma curva de corrente em função da temperatura na forma de um pico de Debye (DA SILVA, 1964), com um máximo na temperatura T_M . A área sob a curva de corrente se relaciona diretamente com a concentração de dipolos no cristal.

A temperatura de polarização (T_p) deve ser aquela na qual os defeitos tenham suficiente mobilidade. O tempo de polarização deve ser muito maior que o tempo de relaxação dos dipolos àquela temperatura para garantir que uma fração considerável dos dipolos se alinhe com o campo. Assim, se T_p é pouco superior à temperatura T_M , um tempo de três minutos é suficiente, ou seja, a polarização por tempos maiores não aumenta a área sob a banda de CDTE (DA SILVA, 1964). Inversamente, a temperatura de "congelamento" T_c deve ser bastante baixa, de

forma que, nessa temperatura, o tempo de relaxação dos entes dipolares envolvidos seja muito grande.

III.3.b) Arranjo Experimental

O equipamento, montado no Laboratório de Dosimetria do IFUSP e já descrito anteriormente (V. 4, #4), consta basicamente de um criostato de aço inoxidável que tem sua atmosfera controlada por um sistema de vácuo com bombas difusora e mecânica e uma válvula para injeção de nitrogênio gasoso ultrapuro. O gás é utilizado para propiciar variações controladas de temperatura. A tampa do criostato possui aberturas para passagem de condutores de corrente e tensão e para um termopar. Ainda preso à tampa existe um conjunto de hastes que sustenta o par de eletrodos de alumínio ao qual se ligam os fios de corrente e de tensão e o termopar. Um dos eletrodos está aterrado e é nele que se prende sob pressão o termopar isolado eletricamente entre duas finas lâminas de mica. Durante todo o processo de polarização e leitura a amostra fica presa entre os dois eletrodos que exercem sobre ela uma pequena pressão para que não escorregue.

Para aplicar os campos elétricos de aproximadamente 1000 V/mm utiliza-se uma fonte de tensão Tectrol TCH3000 que fornece até 3000 V (2 mA) de tensão contínua, positiva ou negativa, com precisão de 5 V. Um resistor de proteção contra curto-circuitos está adaptado à fonte. Uma curva de calibração da saída da fonte feita com um multímetro aferido é utilizada para o conhecimento dos valores reais da tensão aplicada.

A corrente é medida diretamente por um eletrômetro digital Keithley 616 (ou Keithley 617) com sensibilidade de 10^{-14} A e com saída analógica de 0 a 2 V. Parte das medidas foi efetuada com a saída do eletrômetro ligada a um dos dois canais de um registrador gráfico ECB RB102, e parte com a conexão feita a uma placa conversora análogo-digital STD

5012 instalada em um microcomputador PC-XT Itautec¹², com aquisição direta em tempo real.

A diferença de potencial nos terminais do termopar tipo J (Ferro Constantan) é medida com um multímetro digital Keithley 160B, com precisão de leitura de 0,01 mV. Também aqui a saída do multímetro é enviada a um canal do registrador gráfico ou à placa conversora. A sensibilidade do termopar utilizado varia de 0,03 mV/K a 0,05 mV/K na faixa de temperaturas entre a vaporização do nitrogênio e 400 K, respectivamente. A ponta de referência do termopar é mantida em gelo fundente.

O aquecimento e o resfriamento da câmara se dão, respectivamente, pela colocação de um pequeno forno cilíndrico fabricado no Laboratório de Dosimetria ou de um recipiente com nitrogênio líquido externamente, circundando o criostato. Assim, a parede do criostato tem sua temperatura alterada e a atmosfera interior conduz a diferença de temperatura à parte interna e à amostra. Com o arranjo experimental em questão obtém-se patamares de temperatura constante desde 88 até 700 K. A manutenção da temperatura de polarização T_p por alguns minutos é conseguida com combinações diversas de pressão interna da câmara e de temperatura da parede externa do criostato. Note-se que a pressão interna deve também garantir que não ocorra ruptura dielétrica durante a aplicação do campo.

A câmara de leitura de CDTE também foi utilizada para realizar tratamentos térmicos nas amostras, a pressões rarefeitas. Consegue-se manter a temperatura com incerteza de ± 2 K, na faixa acima da temperatura ambiente, através do ajuste manual da tensão de alimentação do forno.

As taxas de aquecimento para leitura da CDTE não estão programadas, mas, com rotinas já estabelecidas consegue-se boa linearidade para taxas entre 0,05 e 0,15 K/s. As pressões utilizadas para a elevação controlada da temperatura e medida da CDTE estão em torno de 0,15 mbar

13. Software desenvolvido por Mario Ernesto Giraldo Valerio.

à temperatura de vaporização do nitrogênio. O resfriamento das amostras, após a polarização, é feito com pressões bem mais elevadas (ao redor de 500 mbar à temperatura ambiente), de forma que se conseguem taxas de resfriamento tão rápidas quanto 1 K/s.

Com o sistema de vácuo utilizado obtém-se pressões em torno de 10^{-7} bar. O cristal permanece nessa atmosfera entre as leituras uma vez que as baixas pressões previnem a deposição de impurezas e vapor d'água no cristal, nos eletrodos e nos condutores. Evita-se assim o surgimento de sinais espúrios durante a leitura da corrente.

III.4) Absorção óptica no Visível e Ultravioleta Próximo

III.4.a) Princípios Básicos

A técnica de absorção óptica muito tem contribuído para o desenvolvimento da Ciência dos Materiais (FD 42, 43), e de grande importância para a identificação e quantificação de centros de defeitos que possuem níveis de energia excitáveis por iluminação. As amostras, em geral apresentam cor aparente.

Quando um feixe de luz monocromática de intensidade I_0 incide sobre um meio material, sabe-se que parte dessa luz é refletida, parte é transmitida e parte é absorvida dentro do material, promovendo transições eletrônicas. Eliminando-se os efeitos da reflexão, se a amostra não é muito espessa, há uma queda exponencial da intensidade do feixe (que passa a um valor I ao emergir da amostra) com a espessura de amostra atravessada, ou, de forma equivalente, com o número ou com a concentração de centros absorvedores de luz presentes na amostra. Dessa forma, a absorbância (ou densidade óptica), definida como

$$A = \log(I_0/I) \quad \text{III-2)}$$

se relaciona diretamente com a espessura da amostra e com a concentração de centros absorvedores presentes nela. A constante de proporcionalidade entre a absorbância e a

espessura da amostra é denominada coeficiente de absorção óptica ou coeficiente de extinção.

III.4.b) Arranjo Experimental

As medidas de absorção óptica foram realizadas com um espectrofotômetro Carl Zeiss DMR21, de duplo feixe, monocromador de prisma, que abranje a faixa de 4000 cm^{-1} a 54000 cm^{-1} (ou de 2500 a 185 nm). Utilizou-se sempre o ar como referência, ajustando-se a absorbância zero com dois porta-amostras idênticos colocados um no feixe de referência e outro no feixe de medida. Como parte do feixe de luz incidente é refletida pela superfície da amostra e essa reflexão não é compensada pela presença de uma amostra similar na referência, a "absorbância" medida não é zero mesmo nas regiões em que não há efetivamente absorção de luz pelo cristal. Há um valor de "fundo", que varia de amostra para amostra, e que define uma linha base praticamente constante com a variação do comprimento de onda e que, em cada caso, foi descontada dos valores de absorbância lidos nas regiões de bandas.

O equipamento fornece opção para medidas tanto de absorbância (que foram utilizados neste trabalho) quanto de transmitância¹⁴ em função do número de onda. A saída é gráfica, através de um sistema registrador acoplado ao equipamento. A escala mais sensível em absorbância fornece uma precisão de leitura de $0,001$. Um sistema de abertura automática de fendas modifica a quantidade de luz incidente nos detetores para que a relação sinal/ruído se mantenha, fazendo com que a resolução em número de onda varie ao longo do espectro. O ganho dos detectores pode ser ajustado manualmente, de forma que não se perca precisão nas medidas de número de onda. É claro que com o aumento do ganho piora a relação sinal/ruído e as leituras de absorbância ficam menos precisas. Com o compromisso entre esses dois parâmetros foi estabelecida uma rotina que garante que a

¹⁴Transmitância (T) é a razão entre as intensidades dos feixes emergente e incidente na amostra: $T = I/I_0$.

resolução do sistema em comprimento de onda é sempre inferior a 0,5 nm, mesmo ao final da região do ultravioleta. Na região do visível e infravermelho esses valores caem para alguns décimos de angstrom.

Os porta-amostras utilizados são placas metálicas retangulares com orifícios circulares de 2 ou de 4 mm de diâmetro. Essas placas são encaixadas em suportes com ranhuras que por sua vez são colocados dentro do compartimento de amostras. Os cristais são fixados ao porta-amostra com uma fita adesiva de dupla face colante. As medidas foram sempre realizadas à temperatura ambiente.

Quando as medidas de absorção óptica tiveram por objetivo a detecção das variações introduzidas em uma amostra por tratamento térmico ou irradiação, procurou-se manter a mesma região da amostra no caminho do feixe luminoso nas diversas medidas efetuadas, para evitar que singularidades porventura existentes na amostra mascarassem os resultados. Sempre que as dimensões da amostra permitiram utilizou-se o porta-amostras com orifício maior, para obter uma medida mais representativa do comportamento da amostra como um todo. Para cristais sem defeitos visíveis a olho nu na superfície, mudanças da posição da amostra no feixe, com o mesmo porta-amostra, acarretam uma variação menor que 2% nas leituras efetuadas.

Também foi utilizado neste trabalho um espectrofotômetro Cary 2315, do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica¹⁵. As características do equipamento são bastante similares, mas incluem maior sensibilidade (fundos de escala de absorbância entre 0,05 e 4,0), registro de absorbância em função do comprimento de onda, manutenção automática da resolução em comprimento de onda (em 1 nm em nossas medidas) e desconto automático de linha base (com referência no ar).

15. Agradecemos a toda a equipe do laboratório, chefiada pelo Prof. Adney Melges de Andrade pela permissão de uso.

III.5) Absorção óptica no infravermelho

III.5.a) Princípios Básicos

Os princípios do método são os mesmos da absorção óptica no visível. Na região do infravermelho próximo, os halogenetos alcalinos não possuem linhas de absorção intrínsecas, já que as absorções características das vibrações da rede cristalina ocorrem para energias bem menores, na região do infravermelho distante (Fig. 4a) (faixa de comprimentos de onda de 30 a 300×10^{-4} m). Assim, o que se observa na faixa de 2 a 25×10^{-4} m é a presença de modos localizados introduzidos por impurezas substitucionais por possuírem massa e/ou constante de acoplamento diferentes das do íon original da rede.

III.5.b) Arranjo Experimental

Para as medidas de absorção óptica na região do infravermelho utilizamos um espectrofotômetro JASCO IR700, que opera na faixa de 5000 a 400 cm^{-1} (2000 a 25000 nm), com exatidão de 4 cm^{-1} a 2 cm^{-1} , dependendo da região de números de onda. Uma fenda movimentada por motor passo a passo pode ser programada por rotinas existentes no próprio sistema para manter a resolução constante em número de onda ao longo do espectro. É um espectrofotômetro de duplo feixe, com monocromador composto por um conjunto de redes de difração e de filtros de interferência, detecção por termopar em vácuo, fonte de "luz" de liga metálica aquecida, que fornece valores de transmitância e de absorbância em função do número de onda. Faz desconto automático de linha base, realiza diversas operações matemáticas com os valores medidos (derivação, "alisamento", subtração de espectros, mudanças de escala, etc.). Possui um monitor colorido que permite visualizar e manipular os espectros antes da gravação em papel por um registrador gráfico de grande precisão que completa o sistema.

As amostras cuja absorção óptica se quer medir são fixadas a uma placa de alumínio com orifício circular de 3 mm, concêntrico com a porção útil do feixe. Esse porta-

amostra é encaixado em uma moldura fixa ao compartimento de amostras, e uma placa similar é colocada na posição de referência. O ajuste de absorbância nula é feito para um valor escolhido de número de onda (em geral 4000 cm^{-1}), com os dois porta-amostras vazios colocados em suas posições.

As medidas foram sempre efetuadas à temperatura ambiente, o que praticamente inviabiliza o uso da faixa entre 400 e 1000 cm^{-1} para as amostras em estudo, devido à agitação térmica. Além disso, os coeficientes de absorção óptica do fluoreto de lítio são muito elevados nessa faixa de números de onda, exigindo a utilização de amostras extremamente finas ($\sim 10^{-4}\text{ cm}$).

IV) RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE

IV.1) Absorção Óptica (Visível e Ultravioleta Próximo)

IV.1.a) Amostras não irradiadas

As amostras com impurezas de titânio, introduzido durante o crescimento tanto na forma de TiO_2 como na de Li_2TiO_4 , apresentam uma banda de absorção óptica, centrada em (200 ± 2) nm, ilustrada na Fig. IV-1. Essa banda, que é bastante larga à temperatura ambiente, se manifesta mesmo sem irradiação da amostra. Não há aparente modificação tanto na posição quanto na intensidade da banda pela irradiação da amostra. Ocorre que a sua observação se torna dificultada pela presença da banda F (intensa e centrada em 247 nm) nas amostras irradiadas.

De estudos da literatura (WAGNER, 1971, RO 71) sabe-se que essa absorção luminosa é devida a uma transição atômica ($3d \rightarrow 4s$) do titânio, que ocorre em quaisquer dos estados eletrônicos que o titânio assume na rede cristalina do LiF (Ti^{3+} ou Ti^{4+}). Também se esperaria (WAGNER) o aparecimento de uma banda devida a íons de Ti^{3+} centrada em 660 nm, que, no entanto, não ocorreu. Os íons titânio normalmente se introduzem na rede dos halogenetos alcalinos na forma Ti^{4+} , mas, dependendo da presença de outras impurezas (como o oxigênio e os íons hidroxila) podem permanecer na forma Ti^{3+} . Através das leituras de RSE (ressonância de spin eletrônico) de algumas amostras não irradiadas, verificou-se a ausência de íons Ti^{3+} , o que é coerente com a não observação da banda de absorção óptica no visível.

O comportamento da banda em 200 nm para amostras com diferentes concentrações de titânio e de magnésio submetidas a recozimentos a $100^\circ C$ por tempos diversos pode ser avaliado na Fig. IV-2, que apresenta o coeficiente de absorção óptica de diversos cristais em função do tempo de recozimento.

FIG.IV-1) Espectro de absorção óptica de amostra não irradiada de fluoreto de lítio com impurezas de magnésio e titânio, apresentando a banda em 200 nm.

FIG.IV-2) Coeficiente de absorção óptica em 200 nm para diversos cristais não irradiados de fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio, em função do tempo de recozimento a 100°C, após têmpera.

O instante inicial mostrado na figura corresponde à realização de um processo de têmpera com resfriamento em placa metálica. Alguns dos pontos apresentados no gráfico correspondem a médias de diversas leituras equivalentes de absorção óptica, enquanto que outros correspondem a uma única leitura. A retirada e recolocação da amostra no porta-amostra em tomadas de dados distintas acarreta uma variação entre 0,005 e 0,01 nos valores de densidade óptica, dependendo da qualidade da superfície da amostra. O

coeficiente de absorção óptica foi obtido pela divisão da leitura de absorbância pela espessura da amostra¹.

Como comportamento geral que se depreende da figura IV-2, há uma diminuição significativa e sistemática da intensidade dessa banda para tempos relativamente curtos (150 a 200 minutos) de recozimento a 100°C e uma queda mais lenta para tempos longos, com uma quase estabilização em torno de 80% do valor inicial. A amostra com maior teor de titânio, além de apresentar uma queda inicial mais rápida na altura da banda, mostra uma ligeira tendência de aumento no valor do coeficiente de absorção óptica na parte final do gráfico.

Outra conclusão que se obtém da observação da figura IV-2 é a de que a intensidade da banda de absorção óptica em 200 nm é maior para amostras com maior quantidade de titânio, como se esperava. Essa afirmação no entanto merece um reparo ao se observar a Fig. IV-3 que apresenta o coeficiente de extinção para uma amostra mais espessa que as anteriores, que foi recozida a 100°C, após têmpera, sem ser retirada do porta-amostra. Os valores do coeficiente de absorção neste caso são significativamente mais baixos que os de amostra similar do gráfico anterior e também inferiores aos observados em amostras com menor quantidade de titânio. Esta constatação pode indicar uma não linearidade entre a densidade óptica e a espessura do cristal², que poderia ser explicada pela existência de inhomogeneidades na concentração de titânio ao longo do bloco cristalino. Convém salientar que a concentração de titânio em amostras de fluoreto de lítio não é de fato uniforme no bloco cristalino, havendo uma maior concentração na ponta do cristal mais próxima do início do crescimento^(20 71). Esse

1. Supôs-se, como de hábito, que existe proporcionalidade entre a densidade óptica e a espessura do cristal.

2. A proporcionalidade entre absorbância e caminho óptico percorrido na amostra é consequência da hipótese de que as interações entre o feixe de luz e o material ocorrem de maneira independente, tendo cada fóton igual probabilidade de interagir com os centros absorvedores.

gradiente de concentração ao longo da direção de crescimento poderia explicar em parte as variações observadas no coeficiente de absorção óptica. De qualquer forma, as amostras cujos coeficientes de absorção óptica se encontram na Fig.IV-2 possuem espessuras bastante semelhantes, corroborando assim a afirmação de que o aumento da concentração de íons titânio nas amostras intensifica a absorção de luz em 200 nm.

FIG.IV-3) Coeficiente de absorção óptica em 200 nm para um cristal não irradiado de LiF:Mg,Ti como função do tempo de recozimento a 100°C, após têmpera. Amostra mais espessa que as analisadas na figura IV.2 e que foi recozida no próprio porta-amostra.

IV.1.b) Amostras Irradiadas

A irradiação de cristais de fluoreto de lítio provoca o aparecimento de diversas bandas de absorção óptica no visível e no ultravioleta, várias de natureza intrínseca (FR 48) e outras atribuídas à presença dos íons Mg (MA 70, CAL 82, MCK 85, LAN 85). Não se tem até hoje um quadro completo da origem de diversas das bandas observadas, como visto no capítulo II.

Como se sabe da literatura, as bandas existentes nas regiões anterior e posterior à banda F só são separadas se a amostra é seletivamente iluminada (MA 70) após a irradiação, ou com o auxílio de técnicas de deconvolução muito delicadas (LAN 85, KOB 79) (ajuste de 6 bandas em um espectro em que se distinguem a olho nu apenas 2 ou 3), que torna o ajuste da curva experimental quase impossível se os dados não contam com uma aquisição via computador. À temperatura ambiente, a separação entre bandas é ainda menos nítida, a menos da banda F, que se destaca muito. Assim a banda em 225 nm aparece como um alargamento e aumento da intensidade da banda atribuída ao titânio (200 nm). As bandas em 310 nm e 380 nm têm em geral baixa intensidade e se encontram numa região de comprimentos de onda em que a banda F ainda possui grande intensidade, dificultando a medida da absorbância. Dessa forma os resultados aqui apresentados se reportam basicamente às modificações introduzidas nos espectros de absorção óptica pelos diferentes tratamentos térmicos pré-irradiação efetuados nas amostras.

i) **Tempera:** para todas as amostras só se observam a banda F (247 nm) e a banda em 200 nm, apesar de se utilizar exposições de até 40,8 C/kg (158 kR).

ii) **Recozimento a 100°C por 120 min:** neste caso se consegue observar, além das bandas já citadas, uma banda fraca em 310 nm, mais intensa para amostras com maior teor de magnésio, e que não mantém sua intensidade quando a amostra permanece à

temperatura ambiente por tempos longos após a irradiação². Com uma têmpera posterior à irradiação desaparecem as bandas em 310 e 247 nm, restando a banda em 200 nm, bastante aumentada, provavelmente devido à contribuição de uma banda em 225 nm.

IV.1.c) Conclusões

O fato da intensidade da banda em 200 nm sofrer alterações para tratamentos que sabidamente alteram a distribuição de defeitos presentes nos cristais é um forte indício de que há participação do titânio nos agregados ou precipitados produzidos durante os recozimentos. A tendência de aumento da intensidade da banda para tempos muito longos observada na amostra com mais impurezas de titânio pode indicar um início de dissolução de agregados anteriormente formados.

A banda em 310 nm se destaca para amostras recozidas, confirmando a interpretação de McKeever, que a atribui a pequenos agregados de dipolos I-V, provavelmente trímeros^(McK 64).

3.0 efeito de desvanecimento da banda de absorção óptica pode ser creditado tanto à temperatura ambiente quanto à iluminação ambiente.

IV.2) Identificação e Comportamento das Bandas de CDTE

Foram efetuadas leituras de CDTE de amostras de fluoreto de lítio com diversas concentrações de impurezas. De acordo com os tratamentos térmicos e de irradiação realizados e com os parâmetros de leitura empregados, diversas bandas foram detectadas. Para este estudo destaca-se a presença de quatro delas, cujo comportamento sistemático propiciou uma análise adequada. Em ordem de temperaturas crescentes, tem-se:

Banda A: centrada em (200 ± 4) K, com baixa intensidade, mais proeminente em cristais com alta dopagem de magnésio e que sofrem tratamento térmico para envelhecimento⁴. Em geral encontra-se muito próxima da banda B, tornando difícil uma análise quantitativa mais acurada.

Banda B: centrada em (219 ± 2) K, de intensidade intermediária, tem presença marcante em cristais que sofrem tratamento de têmpera e que possuem altas dopagens de Mg.

Banda C: sua posição de máximo varia em uma faixa entre 300 e 330 K, de acordo com o tratamento térmico ou irradiação sofridos pela amostra e também com a quantidade de impurezas presentes no cristal. Possui grande intensidade e é comum nas amostras com impurezas.

Banda D: sua temperatura de máximo ocorre na faixa de 320 a 350 K. Frequentemente é encontrada nos cristais puros ou com pequena quantidade de impurezas, após tratamento de têmpera. Sua presença é muitas vezes encoberta pela banda C,

4. Diz-se que o tratamento térmico provoca envelhecimento do cristal quando ele é feito em temperaturas baixas relativamente à temperatura de têmpera, mas superiores à ambiente, por tempos longos. Se o número de defeitos simples presentes no cristal é superior à concentração de equilíbrio à temperatura de envelhecimento, esses defeitos vão saindo da solução, formando agregados, precipitados ou outras fases no cristal.

tornando sua análise mais difícil, principalmente nos cristais impuros.

IV.2.a) Banda A

Esta banda, apesar da baixa intensidade, é observada frequentemente, ainda que a temperatura de polarização seja bem superior à sua temperatura de máximo. Cristais dopados e sem qualquer tratamento térmico apresentam-na, bem como amostras nas quais se tenham efetuado recozimentos relativamente longos. Na Fig.IV-4 vêm-se exemplos dessa banda, com pequena contribuição da banda B na parte final (temperaturas mais altas).

FIG.IV-4) Curva de CDTE de uma amostra de fluoreto de lítio submetida a três tratamentos térmicos distintos (conforme a legenda), destacando a banda A.

A figura seguinte (FIG.IV-5) mostra como varia a intensidade de máximo da banda em uma sequência de leituras, mantidas as condições de polarização e leitura, tendo a amostra permanecido dentro da câmara à temperatura ambiente entre leituras sucessivas.

BANDA A LiF (400ppm Mg, 50ppm Ti)

FIG.IV-5) Intensidade da banda A em uma sequência de leituras de CDTE de uma amostra mantida à temperatura ambiente.

Nota-se que há dificuldades em estabelecer um comportamento sistemático da intensidade da banda, talvez porque durante a própria leitura de CDTE, quando se atingem temperaturas de até 60°C, se altere o processo de dissolução/agregação dos entes relacionados com essa banda.

De qualquer forma, para recozimentos longos à temperatura de 100°C a banda A é mensurável, mesmo quando a banda B já não é mais detectável. Para certos tratamentos há uma autêntico "sobe-e-desce" entre as duas bandas, aparentando um processo de troca ainda durante a leitura. Nos gráficos da Fig. IV-4 se nota um pouco esse fenómeno.

IV.2.b) Banda B

A observação dessa banda é facilitada em leituras de CDTE efetuadas após polarização com T_p bastante próxima da temperatura de máximo da banda. A pintura da superfície da amostra com grafite também favorece o seu estudo. Tais fatos não significam que a banda não seja detectável em outras condições: a banda B pode ser observada mesmo quando a polarização é efetuada acima da temperatura ambiente, desde que a amostra não tenha sofrido recozimentos por tempos muito longos. Muitas vezes a banda foi observada mesmo quando o campo elétrico foi mantido em uma faixa de temperaturas muito superior à do aparecimento da banda (por exemplo, entre 273 e 320 K). Nesses casos, no entanto, a altura da banda foi pouco reproduzível sem dúvida porque a taxa de resfriamento da amostra não foi mantida nas diversas leituras. Os resultados que estão aqui relatados foram obtidos sob várias condições de polarização, mas sempre tomando o cuidado de padronizar os parâmetros de importância para cada estudo específico.

Na Fig. IV-6 vê-se a banda B para uma amostra de LiF:Mg,Tl . A altura da banda varia linearmente com o campo elétrico aplicado, e a temperatura de máximo não se altera com a intensidade do campo, tampouco com a temperatura e com o tempo de polarização. Nos cristais que sofrem tratamento de têmpera esta banda é bastante intensa. À medida que são feitos recozimentos a temperaturas inferiores por diversos tempos, a altura da banda diminui. A posição da banda em temperatura, no entanto, não se altera.

FIG. IV-6) Banda B de uma amostra de fluoreto de lítio com Mg e Ti, após tratamento de têmpera.

Esses resultados podem ser visualizados na curva inferior da Fig. IV-7, que resume o comportamento da altura da banda B com recozimentos a 100°C por até 400 minutos, sendo que o instante inicial corresponde a uma têmpera a 400°C com resfriamento em metal.

RECOZIMENTOS APÓS TÊMPERA (100°C)

LiF (400ppm Mg, 50ppm Ti)

FIG.IV-7) Altura das bandas B e C em função do tempo de recozimento a 100°C, após têmpera.

O estudo do decaimento da banda B com recozimentos a temperaturas pouco acima da ambiente é prejudicado pelo efeito da própria temperatura ambiente. Para temperaturas a partir de 30°C na sala de medidas, observou-se uma queda de aproximadamente 50% na altura da banda após 400 horas (16,7 dias) de armazenamento dentro da câmara de leitura a essa temperatura (Fig.IV-8). Assim, os resultados aqui apresentados sofreram correção, quando cabível, para os tempos de armazenamento a temperatura ambiente alta. Felizmente a grande maioria das medidas foi efetuada em ambiente com temperatura controlada entre 18 e 22°C, onde não se percebe o decaimento mencionado.

FIG. IV-8) Altura da banda B em função do tempo de armazenamento à temperatura ambiente de 30°C, após têmpera.

Foram feitos também recozimentos a temperaturas de 50 e 80°C em cristais de fluoreto de lítio submetidos a tratamento de têmpera. A variação da altura da banda B com o tempo de recozimento nessas duas temperaturas está representada nas figuras IV-9 e IV-10.

FIG. IV-9) Altura das bandas B e C em função do tempo de recozimento à temperatura de 50°C, após têmpera.

RECOZIMENTOS APÓS TÊMPERA (80°C)

LIF (400ppm Mg, 50ppm TI)

FIG. IV-10) Altura da banda B em função do tempo de recozimento à temperatura de 80°C.

Finalmente a Fig. IV-11 apresenta as alturas da banda B quando a amostra sofre recozimentos por tempos diversos a temperaturas de 80, 100, 150, 200, 250 e 300°C em sequência. Nota-se que, quando a temperatura de recozimento é aumentada depois de um longo tratamento a temperaturas menores, há primeiramente um acréscimo na altura da banda, atingindo um valor máximo para tempos curtos, voltando a diminuir novamente. A altura máxima que se observa é diferente para cada temperatura de recozimento aumentando gradativamente com o aumento da temperatura. A altura inicial (correspondente à têmpera) é recuperada com recozimentos a 300°C.

FIG.IV-11) Altura das bandas B e C em uma sequência de leituras em que se realizaram, sucessivamente, recozimentos a 80, 100, 150, 200, 250 e 300°C por tempos diversos. Os pontos assinalados com os algarismos de 1 a 6 indicam o início de cada recozimento.

IV.2.c) Banda C

A característica marcante desta banda é a sua grande extensão (em largura e altura). Em todos os cristais com impurezas de magnésio e titânio, com qualquer história térmica ou de irradiação, polarizações a temperaturas acima de 0°C produzem o aparecimento desta banda. A região de temperaturas em que ela se manifesta, no entanto, é fortemente dependente do tratamento recebido pela amostra e também da quantidade de impurezas presentes no cristal. Para uma dada amostra a temperatura de máximo, no entanto, não depende do tempo nem da temperatura de polarização. Na Fig.IV-12 vêem-se alguns exemplos dessa banda e das modificações introduzidas pelos tratamentos térmicos. Por tratar-se de uma banda muito larga, que ocorre numa região de temperaturas na qual as taxas de aquecimento do sistema leitor, apesar de serem constantes em cada medida, são pouco reproduzíveis entre diferentes leituras, torna-se mais fácil e mais confiável a sua análise através do exame da área subtendida pela curva de corrente contra temperatura do que da intensidade de corrente propriamente dita. Um reforço para a opção pela análise da área sob a banda é a probabilidade de que uma banda tão larga seja resultado da sobreposição de várias bandas próximas, cuja distribuição pode mudar, de leitura para leitura, até com a taxa de aquecimento (T.M.S.).

FIG. IV-12) Curva de CDTE destacando a banda C de uma amostra com Mg e Ti. As curvas foram obtidas após tratamentos térmicos distintos, conforme a legenda.

Dado um conjunto de parâmetros fixos, ou seja, amostra, tratamento térmico e temperatura de polarização, o comportamento da área sob a banda é bastante regular com a tensão de polarização. Como se vê no gráfico da Fig. IV-13, a área cresce linearmente com o campo elétrico aplicado, como se espera de uma entidade dipolar.

FIG.1V-13) Comportamento da área subentendida pela banda C com o campo elétrico aplicado.

O efeito de recozimentos a 100°C , após têmpera, na posição da banda C e na área subentendida por ela pode ser visto na Fig. IV-14, que reforça o que já foi visto na figura IV-12. Os pontos que aparecem ao final das curvas dessa figura foram obtidos após uma clivagem da amostra inicial, que passou de 0,875 mm para 0,285 mm de espessura, mantendo-se o campo elétrico aplicado. O fato de a amostra mais delgada apresentar banda de CDTE de mesma área que a mais espessa é uma garantia de que o fenômeno se deve a fatores volumétricos e não superficiais. Também se percebe que a temperatura de máximo independe da espessura da amostra.

O efeito dos recozimentos a 100°C no valor de T_m se repete para recozimentos a outras temperaturas (80, 100, 150, 200 e 250°C) como mostra o gráfico da Fig. IV-15. Nele estão expostos os valores da temperatura de máximo (T_m) da banda C de uma única amostra ao longo de anos de medida, sendo a amostra retirada e recolocada na câmara diversas vezes (são 77 medidas ao todo), comprovando que a mudança descrita na posição da banda não se deve a falta de reprodutibilidade do sistema de leitura de CDTE. Nota-se claramente que há algumas mudanças bruscas de T_m que ocorrem quando se realiza um tratamento térmico de têmpera, enquanto que recozimentos sucessivos trazem modificações mais suaves na temperatura de máximo. As temperaturas T_m mais baixas são obtidas após a têmpera, e as temperaturas T_m mais altas são as observadas nas amostras sem qualquer tratamento ou após recozimentos longos a temperaturas baixas (até aproximadamente 150°C), ou seja, com muitos agregados de defeitos e, provavelmente também com grandes aglomerados.

FIG.IV-14) Comportamento da área sob a curva de CDTE e da temperatura de máximo (T_m) da banda C com o tempo de recozimento a 100°C, após têmpera.

FIG.IV-15) Temperatura de máximo da banda C para um conjunto de medidas de uma única amostra de fluoreto de lítio com magnésio e titânio, ao longo de anos de medidas. Os diversos tratamentos realizados estão descritos nas legendas.

Os recozimentos a diversas temperaturas, efetuados após têmpera, afetam também a altura da banda C. Há uma elevação inicial da altura da banda para tempos relativamente curtos de recozimento, seguida de um ligeiro decréscimo ou estabilização. Exemplos podem ser vistos nas figuras IV-9, IV-10 e IV-7, em que se apresentam as alturas da banda em função do tempo de recozimento a 50, 80 e 100°C, respectivamente. Quando se eleva progressivamente a temperatura de recozimento em leituras sucessivas, como se vê na Fig. IV-11, há um aumento gradativo da altura da banda até recozimentos a 150 ou 200°C, uma brusca queda quando a temperatura atinge os 250°C, recuperada a seguir para tempos longos e temperaturas mais altas (300°C). Alerta-se porém para o fato de que talvez a análise das alturas não seja adequada para concluir muito a respeito da intensidade da banda C, devido à mudança de forma que ocorre com esses recozimentos.

Quanto à influência da quantidade de impurezas nas propriedades da banda C, nota-se que amostras puras não possuem essa banda. Amostras mais dopadas com magnésio apresentam-na com maior intensidade e a temperaturas mais elevadas. A tabela a seguir mostra as modificações nas temperaturas da banda C, para amostras com diferentes quantidades de impurezas, com tratamento de têmpera e com envelhecimento longo.

TABELA IV-1
TEMPERATURA DA BANDA C (K) E IMPUREZAS (ppm)

Ti	Mg	300	310	400	TRAT ^a
46			300 $\pm$ 2 322 $\pm$ 2		TP VL
50				316 $\pm$ 4 325 $\pm$ 5	TP VL
90		305 $\pm$ 3 318 $\pm$ 1			TP VL

a) Tratamentos térmicos: TP = têmpera; VL = envelhecimento longo.

IV.2.d) Banda D

Não foi feito um estudo sistemático da intensidade desta banda por requerer polarizações em temperaturas acima de 80°C, que certamente prejudicam o estudo das outras bandas. Além disso, para amostras com impurezas, a banda C está sempre presente na leitura de CDTE, encobrindo em boa parte a subida da banda D e dificultando muito a análise. Houve também muitas vezes o truncamento do aquecimento bem abaixo da temperatura correspondente à banda D para evitar influência da temperatura de leitura nas experiências em andamento. Mesmo assim é importante salientar que, para um conjunto de parâmetros mantidos fixos (amostra, tratamento do cristal, campo elétrico, temperatura e tempo de polarização), a posição dessa banda não se altera. Já com respeito à altura da banda nada pode ser dito, visto que as polarizações foram sempre efetuadas em temperaturas bem abaixo da temperatura de máximo da banda.

Exemplos de manifestação dessa banda são mostrados na figura IV-16, para uma amostra nominalmente pura e para uma amostra com magnésio e titânio (neste caso também se nota a banda C).

FIG.IV-16) Curva de CDTE destacando a banda D nos seguintes casos: curva superior, amostra dopada, recozida a 100°C por 419 minutos, após têmpera; curva central, amostra pura irradiada, clivada, recozida a 100°C por 135 minutos e 400°C por 8 minutos; curva inferior, amostra pura com têmpera (400°C por 60 minutos) após irradiação e clivagem.

IV.2.e) Efeitos da Radiação nas Bandas de CDTE

Para verificar o efeito da radiação gama nas bandas de CDTE foram feitas irradiações de diversas amostras submetidas a tratamentos de têmpera e de têmpera seguida por recozimentos a 100°C por 120 minutos ou 940 horas (uma única amostra) com exposições entre 4,6 e 40,8 C/kg (18 e 158 kR). As alterações que ocorrem em cada uma das bandas de CDTE são peculiares a cada uma e estão descritas a seguir, começando pela banda mais proeminente.

BANDA C: A consequência mais notável é o deslocamento da banda para temperaturas maiores quando o cristal é irradiado. Esse fato ocorre sistematicamente e independe do tratamento térmico pré-irradiação, como se vê nas figuras IV-17 e IV-18 (também se nota nos últimos pontos da figura IV-15) para dois cristais distintos, submetidos a tratamentos térmicos diferentes. Os deslocamentos mínimos são de 5 K, mas chegam a alcançar 15 K. Há também uma diminuição da altura e da área subentendida pela banda C quando a amostra é irradiada, o que também pode ser percebido na Fig. IV-17. Dentro da faixa de exposições utilizada no trabalho, não há correlação entre a exposição de radiação gama recebida pela amostra e a magnitude do efeito produzido, tanto em posição quanto em área sob a banda. Talvez as exposições utilizadas sejam muito altas, e se tenham observado condições extremas.

5. Não foram feitas correções nos valores de T_M para as variações nas taxas de aquecimento em cada leitura, mas pode-se assegurar que o efeito ocorre porque se conseguem valores de T_M maiores nas amostras irradiadas, mesmo que a leitura seja feita com taxa de aquecimento mais lenta que a da leitura de amostra não irradiada.

FIG.IV-17) Curvas de CDTE destacando a banda C de um cristal de fluoreto de lítio com impurezas de Mg e Ti submetido a tratamento de têmpera seguido de 100°C por 120 minutos. Curva superior sem irradiação, curva inferior exposto a 4,6 C/kg (18 kR) após o tratamento térmico.

FIG.IV-18) Curvas de CDTE destacando a banda C de um cristal de fluoreto de lítio com impurezas de Mg e Ti submetido a tratamento de tempera seguido de 100°C por 940 horas. Curva superior sem irradiação, curva inferior exposto a 4,6 C/kg (18 kR) após o tratamento térmico.

BANDAS A e B: O efeito da irradiação na banda B depende do tratamento térmico efetuado na amostra: a irradiação faz com que a altura da banda B diminua se a amostra for pré-tratada somente com têmpera, e, por outro lado, aumente se a amostra for recozida a 100°C antes da irradiação. Já para a banda A as alterações devidas à irradiação se dão de forma inversa ao que ocorre com a banda B. A figura IV-19 ilustra bem o que ocorre, apesar da baixa intensidade das duas bandas. O resultado da irradiação sobre as duas bandas pode ser resumido na observação de que há uma aparente conversão de uma banda na outra: a banda mais proeminente diminui e a mais débil é reforçada.

Quanto à banda D não foi possível observar qualquer modificação sistemática nem na sua posição nem na sua intensidade com a exposição à radiação gama.

FIG.IV-19) Curvas de CDTE destacando as bandas A e B de um cristal de fluoreto de lítio com impurezas de Mg e Ti submetido a tratamento de têmpera seguido de 100°C por 940 horas. Curva superior sem irradiação, curva inferior exposto a 4,6 C/kg (18 kR) após o tratamento térmico.

IV.2.f) Defeitos Relacionados às Bandas CDTE

A figura IV-20 (CAP 82) mostra vários defeitos possíveis de ocorrer em halogenetos alcalinos dopados com impurezas divalentes positivas. Dos defeitos lá expostos vários possuem momento de dipolo, sendo portanto passíveis de mensuração pela técnica de CDTE.

FIG. IV-20) Exemplos de defeitos que ocorrem em halogenetos alcalinos com impurezas metálicas divalentes. A vacância catiônica; B impureza divalente; C e D dipolos I-V; E, F, G, H, L e I dímeros; M trímero; N pentâmero e O fase de Suzuki (CAP 82).

Das bandas aqui analisadas, só a banda B tem identificação confirmada na literatura. LaJ e Bergé (LaJ 47) apresentam uma banda isolada de CDTE em 220 K para amostras de fluoreto de lítio dopado com qualquer uma das diversas impurezas divalentes que utilizaram (Mg, Ni, Co, Mn, Cd e Sr) e identificam-na com dipolos I-V. Diversos autores também apresentam essa banda (YU 88, MEK 88, CAP 91) não havendo qualquer discordância quanto ao fato de que a banda B é devida a dipolos I-V e, no caso específico deste trabalho, dipolos magnésio-vacância de lítio. A diminuição da altura da banda com os diversos recozimentos deve ser atribuída à agregação dos dipolos em complexos de dipolos, sejam eles dímeros, trímeros ou agregados maiores. O aumento da temperatura de recozimento produz uma dissolução parcial dos agregados existentes, elevando a concentração de dipolos livres em equilíbrio (CAP 75) como se viu na Fig. IV-11. O efeito da irradiação também é esperado, já que os elétrons liberados pela radiação no cristal podem ser atraídos pelo íon de Mg^{2+} , liberando a vacância de lítio que passa a caminhar pela rede. Quando a irradiação se dá sobre um cristal já envelhecido, contendo pequenos agregados de dipolos, a destruição de um dos dipolos do agregado pode liberar os outros que voltam à solução sólida (por exemplo, a retirada de uma vacância de lítio de um trímero pode liberar dois dipolos que voltam a contribuir para a banda B em uma leitura CDTE posterior). Um artigo recente (CAP 90) cita também uma banda devida a dipolos I-V-V (Ti^{3+} compensado por duas vacâncias aniônicas) em 230 K aproximadamente, em amostras dopadas com Ti ou com Ti e Mg, que não foi observada neste trabalho.

Uma banda na região de alta temperatura (320 K), em cristais dopados com Ti na forma de $Li_{1-x}TiF_6$, é apresentada por Capelletti (CAP 91) que a atribuiu à

atmosfera de Cottrell⁴. Não há referência ao comportamento da temperatura de máximo dessa banda, nem da sua altura, com recozimentos similares aos aqui utilizados. No entanto, a banda citada naquele artigo desaparece, juntamente com a devida a dipolos I-V-V, quando o cristal é submetido a um longo tratamento a 800°C em atmosfera úmida. A sugestão dos autores é que se formem oclusões envolvendo íons titânio, hidrogênio e oxigênio além dos íons da rede, às expensas dos íons anteriormente próximos às deslocções. Vassilikou^(Vas 84) relata o surgimento de uma banda similar ($T_M = 315$ K) em fluoreto de lítio com impurezas de berílio, que atribui à presença de fase de Suzuki^(Su 55, Su 61).

Analisando o comportamento da banda C, a proposta deste estudo, já manifestada em artigo anterior^(Vas 84), é que ela é devida ao movimento de reorientação de uma entidade dipolar muito grande (formada por um agregado de muitos íons e vacâncias) que muda de forma, aumentando de tamanho (manifestando-se a temperaturas mais altas), se a amostra é envelhecida ou se é dopada com maior quantidade de magnésio. Os dipolos I-V que estejam em excesso na solução sólida são retirados da solução durante os recozimentos, contribuindo para o aumento do número e do tamanho desses agregados. Recozimentos acima de 200°C parecem começar a tornar menor esse agregado pois sua temperatura de máximo torna a diminuir, ao mesmo tempo em que o número de dipolos livres cresce. A irradiação do cristal parece sempre contribuir para o aumento do tamanho dos agregados, deslocando T_M para valores maiores, talvez pela adição aos

6. Atmosfera de Cottrell é uma nuvem de defeitos (vacâncias, íons aliovalentes, ...) que se localiza nas vizinhanças de deslocções presentes no cristal.

7. Fase de Suzuki é um grande aglomerado de defeitos que se forma em cristais envelhecidos e com grande quantidade de impurezas, sendo muito rico em vacâncias e impurezas. No caso do fluoreto de lítio com impurezas de magnésio é uma fase intermediária para a formação de incrustações de MgF_2 . Na Fig. IV-20 corresponde ao defeito D.

agregados já formados de mais vacâncias e íons intersticiais, formados durante a irradiação.

A banda D possui mais características ligadas à presença de deslocacões por estar presente mesmo em cristais puros. Porém, não se pode excluir a hipótese de que, nos cristais com impurezas, os grandes agregados se formem próximos às deslocacões existentes no cristal e a banda C seja o resultado combinado dos dois tipos de defeitos. De qualquer forma qualquer hipótese que relacione a presença da banda C à movimentação de cargas espaciais é descartada pelo fato de sua temperatura de máximo não se modificar com a espessura da amostra (CAP 24).

Já a banda A é formada às expensas dos dipolos I-V, surgindo em cristais envelhecidos. Dada a faixa de temperatura em que aparece, e à sua pequena energia de ativação²⁴, deve ser atribuída a agregados pequenos de dipolos, provavelmente dímeros, já que a cinética de desaparecimento dos dipolos da solução favorece essa hipótese²⁵. Mesmo porque os trímeros (também possivelmente formados durante o envelhecimento²⁶) não têm momento de dipolo líquido que permita medidas de relaxação dipolar. Não se encontrou na literatura nenhuma banda de CDTE em fluoreto de lítio com comportamento similar ao desta aqui descrita. No entanto, há referência (VAS 24) a uma banda na mesma região de temperatura para o fluoreto de lítio dopado com berílio, que os autores atribuem a dipolos em posição nn e nnn (eles determinaram duas energias de ativação para a banda), já que a altura da banda por eles medida era máxima após tratamento de têmpera, comportamento que difere muito do aqui verificado.

8.0 cálculo da energia de ativação correspondente a essa relaxação está no capítulo 5.

9. Estudo mais detalhado da cinética de agregação dos dipolos I-V está no próximo capítulo.

IV.3) TERMOLUMINESCÊNCIA

As modificações introduzidas por tratamentos térmicos diversos na curva de emissão termoluminescente do fluoreto de lítio de uso dosimétrico, já comentadas no capítulo II, são sobejamente conhecidas (CAM 47, CAM 48, MA 70, MEK 80), não estando totalmente esclarecidas as causas desse comportamento.

Não se pretende neste trabalho reproduzir todas as medidas TL que caracterizam o fluoreto de lítio. Mas, para que se façam as correlações entre as medidas de absorção óptica, CDTE e termoluminescência, é essencial que se confirmem as propriedades das curvas de emissão TL em algumas situações. O cuidado é necessário porque a quantidade de impurezas presente nos cristais, que não é conhecida nos seus detalhes, influi também nas curvas de emissão. Desta forma, foi feita uma sequência de medidas TL nas amostras disponíveis submetidas a alguns tratamentos térmicos importantes para este estudo. Os esforços foram concentrados em amostras submetidas a tratamentos de têmpera a 400°C, seguidos ou não por recozimentos a 100°C por tempos diversos, todos efetuados antes da irradiação dos cristais. Foram utilizadas amostras puras e dopadas com magnésio e titânio.

IV.3.a) Amostras com impurezas

A Fig. IV-21 mostra uma curva de emissão TL típica de amostras dopadas com magnésio e titânio, irradiadas após têmpera. Há um formato em "M", em que dois agrupamentos de picos predominam: um em torno de 145°C, e o outro em torno de 190°C.

FIG.IV-21) Curva de emissão TL de uma amostra de fluoreto de lítio com impurezas de Mg e Ti (4DF) submetida a tratamento de têmpera (400°C por 60 minutos e resfriamento em chapa metálica). Exposição: 40,8 C/kg (158 kR).

Para amostras submetidas a recozimentos a 100°C por 120 minutos após têmpera, a curva de emissão se modifica, como pode ser visto na Fig. IV-22. Predomina agora um agrupamento de picos centrado em 190°C, observando-se também "ombros" em 140 e 170°C. Assim, o recozimento das amostras a 100°C produz o "desaparecimento" dos picos de menor temperatura, ao redor de 145°C.

No final da curva de emissão há ainda o destaque de um pico alargado, centrado entre 390 e 440°C, dependendo das dimensões da amostra¹⁰. Como as exposições utilizadas neste experimento foram muito elevadas, espera-se realmente o surgimento deste pico de alta temperatura (JA 73). A forma geral da curva TL vista na Fig. IV-22 não muda para as demais amostras com concentrações distintas de impurezas, havendo apenas pequenos deslocamentos nas temperaturas dos picos.

Amostras que não sofreram qualquer tratamento térmico ou que se mantiveram em temperatura ambiente por vários anos após têmpera têm comportamento TL bastante semelhante ao das amostras recozidas a 100°C por 120 minutos, como se vê na Fig. IV-23.

10. Como citado no capítulo III, pode haver diferenças grandes entre a temperatura da prancheta e a temperatura da amostra se esta for relativamente grande ou espessa.

FIG.1V-22) Curva de emissão TL de uma amostra de fluoreto de lítio com impurezas de Mg e Ti (6HW) submetida a tratamento de têmpera seguido de recozimento a 100°C por 120 minutos. Exposição: 40,8 C/kg (158 kR).

FIG.IV-23) Curva de emissão TL de uma amostra de fluoreto de lítio com impurezas de Mg e Ti (7HW) sem qualquer tratamento térmico ("as-cleaved"). Exposição: 41,3 mC/kg (160 R).

Por outro lado, o prolongamento do recozimento a 100°C por tempos muito longos faz com que a curva de emissão volte a apresentar os picos em torno de 140°C, como ocorria na curva de emissão das amostras temperadas. A Fig.IV-24 mostra a curva de emissão de uma amostra recozida durante

941 horas a 100°C. Nessa curva o agrupamento de picos mais proeminente ocorre para temperaturas mais altas do que no caso da têmpera e dos recozimentos a 100°C por tempos mais curtos: 208°C e 230°C ao invés de 190°C, de acordo com figuras IV-24, IV-21 e IV-22.

FIGIV-24) Curva de emissão TL de uma amostra de fluoreto de lítio com impurezas de Mg e Ti (7HW) submetida a tratamento de têmpera seguido de recozimento a 100°C por 941 horas. Exposição: 4,6 C/kg (18 kR).

IV.3.b) Amostras Nominalmente Puras

A análise das curvas de emissão TL de cristais puros leva primeiramente à constatação de que a curva de emissão dessas amostras não depende apreciavelmente do tratamento térmico realizado. As figuras de IV-25 a IV-28 mostram curvas TL de amostras puras de mesma procedência e submetidas a tratamentos térmicos bastante distintos, como esclarecem as legendas. A forma da curva não se altera grandemente, havendo predominância de um pico entre 330 e 350°C. Os picos em temperaturas mais baixas, comuns nas amostras com impurezas não passam de pequenos "ombros" no início da curva de emissão. O pico ou o conjunto de picos que aparece de forma pouco sistemática na região entre 400 e 450°C das curvas de emissão TL do LiF puro (figuras IV-25 a IV-28) certamente têm forte dependência com a exposição recebida e também com o tempo total de permanência do cristal à temperatura de 400°C após irradiação com altas exposições. Esse tratamento térmico pode não esvaziar completamente as armadilhas TL responsáveis pelos picos a temperaturas superiores a 400°C. Não se pode então, por hora, analisar o aspecto da curva TL nessa região, uma vez que não houve padronização de aspectos importantes para tal: há amostras que foram reutilizadas, outras que sofreram tratamento a 500°C, etc.

FIG.IV-25) Curva de emissão TL de amostra de fluoreto de lítio puro. Tratamento: têmpera e irradiação com exposição de 40,8 C/kg (158 kR)

FIG.IV-26) Curva de emissão TL de amostra de fluoreto de lítio puro. Tratamento: têmpera, recozimento a 100°C por 120 minutos, irradiação com exposição de 40,8 C/kg (158 kR)

FIG.IV-27) Curva de emissão TL de amostra de fluoreto de lítio puro. Tratamento: têmpera, recozimento a 100°C por 120 minutos, irradiação com exposição de 4,6 C/kg (18 kR)

FIG.IV-28) Curva de emissão TL de amostra de fluoreto de lítio puro. Tratamento: têmpera, recozimento a 100°C por 941 horas, irradiação com exposição de 4,6 C/kg (18 kR).

Outro fato que deve ser mencionado é a menor sensibilidade TL, já esperada, das amostras puras. Apesar de não ser possível uma quantificação mais acurada da relação entre as respostas TL de amostras dopadas e amostras puras, ela está próxima de 50, levando em conta a altura do pico

mais destacado, para amostras de dimensões semelhantes e sob tratamentos e condições de leitura equivalentes.

IV.3.c) Conclusões

Na nomenclatura usual o pico observado a 140°C é denominado pico III, o pico anterior a ele é o II e o pico na região de 190°C é o conjunto dos picos IV e V. Os resultados aqui obtidos para o comportamento dos picos TL com os diversos recozimentos concordam com os vistos na literatura, de maneira que podemos utilizar resultados de outras publicações para fundamentar as conclusões.

A existência dos picos de baixa temperatura (80 a 150°C) na curva de emissão TL é consequência da presença de pelo menos uma das impurezas existentes no cristal (Mg ou Ti). A maioria dos modelos vistos na literatura credita aos íons de magnésio a presença de armadilhas TL correspondentes aos picos II e III (sejam elas armadilhas para elétrons ou para íons intersticiais), havendo dúvidas sobre a vizinhança ou o estado de agregação desses íons.

Recozimentos à temperatura de 100°C por 120 minutos provocam o desaparecimento dos picos II e III. Ou seja, supõe-se que ou as armadilhas de cargas responsáveis pela existência desse pico não estão disponíveis para as cargas liberadas durante a irradiação ou as armadilhas existem, são preenchidas, mas os centros de recombinação não estão ao alcance das cargas liberadas por aquecimento (leve-se em conta que a cinética do pico II é de primeira ordem).

Quando o recozimento a 100°C é muito prolongado, tornam-se novamente disponíveis as armadilhas ou há uma reaproximação entre os centros de recombinação e as armadilhas.

Levando-se em conta resultados conhecidos que:

- i) todos esses picos obedecem cinética de primeira ordem;
- ii) o recozimento a 100°C impede o surgimento do pico II mas não afeta o pico V;

iii) há um consenso de que o centro de recombinação de cargas no fluoreto de lítio é o mesmo para os picos TL de II a V, estando ligado a íons de Ti com pequenas influências da presença do magnésio;

então o efeito dos recozimentos a 100oC por 2 horas é provocar modificações nas armadilhas responsáveis pelos picos de baixa temperatura (II e III), sem afetar as de alta temperatura (IV e V). Provavelmente essas armadilhas mais rasas têm correspondência com defeitos mais simples, que num primeiro momento se agregam, mas com o passar do tempo de recozimento a 100oC passam a se dissolver, voltando a contribuir para a curva de emissão com os picos II e III.

IV.4) Absorção óptica no Infravermelho

IV.4.a) Amostras Sem Tratamento

Conforme comentado no capítulo anterior, as circunstâncias experimentais limitam os estudos de absorção óptica no infravermelho à observação de linhas na região de números de onda superiores a 1000 cm^{-1} , que, no caso do fluoreto de lítio, são devidas a impurezas. A figura IV-29 mostra um espectro bastante característico de uma amostra de fluoreto de lítio (400 ppm de magnésio e 50 ppm de titânio) sem qualquer tratamento.

ABSORÇÃO ÓPTICA NO INFRAVERMELHO

LiF (400ppm Mg, 50ppm Ti) - 2,75mm

FIG.IV-29) Espectro de absorção óptica de LiF:Mg,Ti, na região do infravermelho. Os picos assinalados como 19 e 20 correspondem aos números de onda 3568 e 3538 cm^{-1} .

O pico mais intenso se situa em 3568 cm^{-1} , um outro, de intensidade tipicamente dez vezes menor, em 3534 ou 3538 cm^{-1} e, na região de menor energia, se observa mais um pico, não resolvido, em 3576 cm^{-1} . Linhas de absorção nas mesmas posições mas de intensidade bem menor foram observadas em diversas amostras de fluoreto de lítio com 300 ppm de magnésio e 40 ppm de titânio, que sofreram contaminação por OH^- durante o crescimento. Medidas efetuadas em todas as outras amostras descritas no capítulo III não revelaram qualquer linha de absorção detectável. A tabela abaixo (Tabela IV-2) mostra os valores do coeficiente de absorção óptica para a banda em 3568 cm^{-1} , determinados para amostras de três blocos cristalinos, todas sem tratamento térmico. No código que identifica a amostra o último número fornece, de forma qualitativa, a posição ao longo do eixo de crescimento (números maiores correspondem a trechos mais próximos do final do cristal). As amostras analisadas têm espessuras que variam entre 2,5 e 6,0 mm.

TABELA IV-2

Coeficiente de absorção óptica (AO) em 3568 cm^{-1}

Amostra	(Mg, Ti, OH) ^{a)}	AO (mm^{-1})
4DF-2	400, 50, 0	0,0920
4DF-3	400, 50, 0	0,0988
4DF-5	400, 50, 0	0,0769
4DF-8	400, 50, 0	0,0488
1HW2-5	300, 40, +	0,026
1HW3-5	300, 40, -	0,0223
1HW3-6	300, 40, -	0,0248

a) Teor nominal de impurezas presentes em cada cristal, em ppm, apresentado na ordem indicada. Os símbolos "+" e "-" se referem a maior ou menor contaminação com hidroxila.

IV.4.b) Conclusões

Da literatura (AT 70, AT 47) se conhecem várias bandas devidas ao OH^- no LiF:Mg,OH na região do infravermelho entre 3509 e 3713 cm^{-1} . O pico em 3713 cm^{-1} é comprovadamente devido a íons hidroxila livres na rede (e se encontra na mesma posição para os diversos halogenetos alcalinos (WED 49)). O agrupamento de linhas restante, em que se destaca uma banda centrada em 3571 cm^{-1} , tem provavelmente origem em complexos (AT 70) $\text{Mg}^{2+} - \text{OH}^-$. A presença do titânio também deve favorecer linhas nessa região (CAP 91), já que se sabe que uma das formas de compensação de cargas ao redor desse íon nos halogenetos alcalinos é a formação de complexos com oxigênio e hidroxila.

Vale salientar ainda o comportamento da amostra 4DF, nominalmente sem íons hidroxila mas que apresenta linhas muito intensas devidas a complexos com participação do OH. Uma das conclusões do artigo de Watterich (WA 88) é que cristais de fluoreto de lítio crescido em atmosfera inerte não são livres de OH.

Outra característica das amostras do bloco 4DF é a de que à medida que se caminha na direção do crescimento, diminui a intensidade das linhas de absorção. Esse fato reforça a hipótese de que as linhas podem ser devidas a complexos Ti-OH , já que esse comportamento de decréscimo de concentração é típico dos íons titânio do LiF (RO 71), é também um bom argumento em favor da discrepância observada nos valores do coeficiente de absorção óptica das figuras IV-2 e IV-3: certamente as duas amostras analisadas naquela ocasião pertencem a regiões bastante distintas do bloco cristalino.

V) DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DAS BANDAS CDTE

V.1) Descrição dos Métodos Utilizados para Determinar a Energia de Ativação (CAP 24)

Os principais parâmetros que definem as relaxações térmicas estudadas por CDTE são a energia de ativação (E) e a frequência natural de relaxação (ν_0) ou o seu inverso que é o tempo de relaxação. Essas grandezas se relacionam com a densidade de corrente de despolarização $j(T)$ medida experimentalmente. Se algumas hipóteses sobre o processo que ocorre no cristal durante a leitura da CDTE são válidas, pode-se determinar experimentalmente os valores de E e de ν_0 . As hipóteses básicas que permitem determinar a energia de ativação das relaxações térmicas relacionadas às bandas de CDTE por métodos simples são (CAP 24, TU 22):

i) os defeitos observados são do tipo dipolar, caracterizado por uma única frequência de relaxação, cuja variação com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius¹:

$$\nu = \nu_0 \exp(-E/kT) \quad V-1)$$

(ν_0 é a frequência natural de relaxação e E é a energia de ativação para a reorientação dipolar).

ii) os dipolos se desorientam segundo uma cinética monomolecular, ou seja, a taxa de variação do número de dipolos orientados é proporcional ao número de dipolos que ainda permanece alinhado com a direção do campo elétrico:

$$dn = -\nu n dt \quad \text{ou} \quad dP = -\nu P dt \quad V-2)$$

(onde n é o número ou a concentração de dipolos alinhados e P a polarização do material).

iii) a densidade de corrente de despolarização, definida como a variação temporal da polarização no meio, que se observa quando o cristal é aquecido com a taxa de aquecimento $b = dT/dt$, é dada por:

1. Inteiramente análoga à expressão III-1).

$$j(t,T) dt = - dP \quad \text{ou}$$

$$j(t,T) dT = -b dP \quad \text{V-3)}$$

Levando-se em conta as expressões V-2) e V-3), e efetuando a integração obtém-se a densidade de corrente como função da temperatura de aquecimento:

$$j(T) = P_{\infty} [v_{\infty} \exp(-E/kT)] \exp \left\{ - \int_0^T (v_{\infty}/b) \exp(-E/kT') dT' \right\} \quad \text{V-4)}$$

onde: P_{∞} é a polarização congelada ao se aplicar o campo elétrico. Pode ser obtida experimentalmente pela área sob a curva da densidade de corrente para todas as temperaturas, se o tempo de polarização é suficientemente grande para alinhar todos os dipolos. É proporcional ao campo elétrico aplicado, ao quadrado do momento de dipolo, à concentração de dipolos existentes no material e ao inverso da temperatura de polarização: $P_{\infty} = c E_p p^2 N_d/kT_p$.

Os métodos de determinação de E e de v_{∞} que foram empregados neste trabalho são baseados nas expressões V-1) até V-4).

V.1.a) Método das Áreas

A expressão V-2) pode ser reescrita como:

$$1/v(T) = P(T)/j(T) \quad \text{V-5)}$$

que, pela própria definição de P, é dada por:

$$1/v(T) = \left(\int_T^{\infty} b^{-1} j(T') dT' \right) / j(T) \quad \text{V-6)}$$

Se a taxa de aquecimento utilizada tem um valor constante com a temperatura, a integral da expressão V-6) é a área sob a curva CDTE desde a temperatura T até o final, multiplicada pelo valor de b. Como v varia exponencialmente com $1/T$, segundo a equação V-1), então, um gráfico do logaritmo da área parcial sob a curva contra o recíproco da temperatura é uma reta com declividade proporcional à energia de ativação. O coeficiente linear fornece o valor de v_{∞} , como se nota na expressão abaixo, obtida a partir das equações V-6) e V-1):

$$\ln (1/v_{\infty}) - E/kT = \ln \left\{ \left(\int_T^{\infty} b^{-1} j(T') dT' \right) / j(T) \right\} \quad \text{V-7)}$$

A grande vantagem deste método é a utilização de toda a banda de CDTE no seu cálculo, tornando-o muito confiável para a determinação de energias de ativação. As limitações do método estão na necessidade de a banda analisada ser única, sem qualquer superposição. Há alguns reparos também quanto à fidedignidade do método na obtenção do tempo de relaxação. É feita a hipótese de que o seu valor é constante em um intervalo muito grande de temperaturas, já que a sua determinação é feita pela extrapolação da reta experimental até $1/T = 0$, enquanto que a faixa de temperatura utilizada no cálculo tem uma largura que dificilmente ultrapassa uma centena de graus.

V.1. b) Método da Subida Inicial

Quando as temperaturas são baixas em comparação com T_M , a integral vista na equação V-4) é muito pequena, e pode-se dizer que a densidade de corrente é aproximadamente igual ao termo da frequência de relaxação:

$$J(T) \approx P_0 v_0 \exp(-E/kT) \quad V-8)$$

Assim, o gráfico do logaritmo da densidade de corrente de despolarização contra o inverso da temperatura deve ser uma reta cujo coeficiente angular fornece a energia de ativação (E) para a desorientação dos dipolos.

Para que sejam alcançados resultados confiáveis de E por este método, é preciso que os valores da densidade de corrente sejam tomados somente no início da subida da curva de CDTE, e uma regra prática é utilizar valores de densidade de corrente que não excedam a aproximadamente 10% do valor máximo. Porém há problemas experimentais nessa região porque os valores da corrente observada podem se aproximar muito da corrente de fundo, aumentando a incerteza experimental e fazendo com que muitas vezes os resultados obtidos não inspirem confiança.

O método da subida inicial tem o mérito de permitir que se verifique facilmente se a banda em estudo possui uma única energia de ativação ou várias: faz-se uma leitura parcial do início da subida da banda, resfriamento e

nova leitura parcial, e assim sucessivamente. Se a energia de ativação é única as retas obtidas para as diversas subidas iniciais devem ser paralelas. Se há diversas energias envolvidas, então cada leitura parcial desorienta com mais facilidade os dipolos com menor energia de ativação e as retas obtidas por este método vão se tornando cada vez mais inclinadas, fornecendo valores maiores para E.

V.2) Determinação de E e de v_0

V.2.a) Método das Áreas

Com esse método determinou-se energia de ativação e fator de frequência para todas as bandas de CDTE observadas. Primeiramente para a banda B, já identificada com a relaxação de dipolos magnésio-vacância de lítio. A figura V-1 traz o gráfico semilogarítmico correspondente à expressão V-7), para uma banda de dipolos observada em um cristal de fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio que sofreu tratamento de têmpera. O ajuste por regressão linear é conseguido com facilidade. Os resultados estão na tabela V-1, juntamente com os valores obtidos para outras bandas, com os tratamentos térmicos especificados.

O mesmo processo foi utilizado para a análise da banda A. Neste caso a contribuição da banda B na parte de temperatura alta introduz uma dificuldade adicional. Nas figuras V-2 e V-3 se encontram dois exemplos de retas obtidas para duas amostras submetidas a tratamentos térmicos diferentes. A linearidade não se mantém além do trecho mostrado na figura na direção das temperaturas altas. Na porção final do gráfico ($1/T$ alto) nem sempre se consegue um bom ajuste, provavelmente devido às dificuldades experimentais envolvidos nas medidas de correntes mais baixas. Os resultados se encontram também na tabela V-1.

FIG.V-1) Determinação da energia de ativação dos defeitos relacionados com a banda B, pelo método das áreas.
Tratamento térmico: tempera.

FIG.V-2) Determinação da energia de ativação dos defeitos relacionados com a banda A, pelo método das áreas. Tratamento térmico: 100oC durante 50 minutos após têmpera.

FIG.V-3) Determinação da energia de ativação dos defeitos relacionados com a banda A, pelo método das áreas. Tratamento térmico: 100°C durante 420 minutos após têmpera.

De forma equivalente foram analisadas as bandas C e D, obtendo-se as figuras de V-4 a V-7. Aqui os ajustes por regressão linear só foram conseguidos de forma parcial, obtendo-se uma reta para o início da banda e outra para o seu final.

TABELA V-1
ENERGIA DE ATIVAÇÃO E TEMPO DE RELAXAÇÃO
Método das Áreas

BANDA	TRATAMENTO	E(eV)	$1/v_0$ (s)
B	têmpera	$0,64 \pm 0,01$	$(1,1 \pm 0,2)10^{-12}$
A	100°C/50min	$0,707 \pm 0,009$	$(8 \pm 2)10^{-17}$
A	100°C/420min	$0,623 \pm 0,004$	$(1,06 \pm 0,08)10^{-14}$
C	100°C/50min	$0,61 \pm 0,01$	$(2,4 \pm 0,5)10^{-12}$
		$0,909 \pm 0,003$	$(1,11 \pm 0,05)10^{-12}$
C	100°C/420min	$0,369 \pm 0,003$	$(6,4 \pm 0,2)10^{-4}$
		$0,976 \pm 0,003$	$(1,17 \pm 0,06)10^{-14}$
D	têmpera	$0,365 \pm 0,001$	$(1,49 \pm 0,04)10^{-2}$
		$0,985 \pm 0,003$	$(7,0 \pm 0,5)10^{-14}$
D	100°C/135min, 400/8min	$0,423 \pm 0,001$	$(1,62 \pm 0,05)10^{-4}$
		$0,986 \pm 0,002$	$(7,0 \pm 0,5)10^{-14}$

i. As incertezas se referem simplesmente aos desvios nos coeficientes da regressão linear.

ii. As entradas duplas para as amostras C e D se referem aos ajustes do início e do final dos gráficos (confira figuras V-4 a V-7), e correspondem a valores mínimos e máximos para a energia de ativação, respectivamente.

iii. As amostras puras, utilizadas para os cálculos referentes à banda D foram irradiadas para facilitar a clivagem, antes dos tratamentos térmicos.

iv. Descrição das amostras nas explicações das figuras correspondentes.

FIG.V-4) Determinação da energia de ativação dos defeitos relacionados com a banda C, pelo método das áreas. Tratamento térmico: 100°C durante 50 minutos após têmpera.

FIG.V-5) Determinação da energia de ativação dos defeitos relacionados com a banda C, pelo método das áreas. Tratamento térmico: 100°C durante 420 minutos após tempera.

FIG.V-6) Determinação da energia de ativação dos defeitos relacionados com a banda D, pelo método das áreas.
Tratamento térmico: tmpera. Amostra pr-irradiada para clivagem.

FIG.V-7) Determinação da energia de ativação dos defeitos relacionados com a banda D, pelo método das áreas. Tratamento térmico: 100°C por 135 minutos e 400°C por 8 minutos. Amostra pré-irradiada para clivagem.

V.2.b) Método da Subida Inicial

Por este método só foi feita a determinação da energia de ativação correspondente à banda C, por ter grande intensidade e por não possuir contribuições de outras bandas na porção inicial. Os resultados obtidos para uma série de leituras parciais efetuadas em uma amostra de LiF:Mg,Ti recozida por 220 horas a 50°C após têmpera estão na figura V-8. Os valores para a energia de ativação obtidos das diversas retas estão agrupados na tabela V-2.

TABELA V-2
BANDA C - ENERGIA DE ATIVAÇÃO (SUBIDA INICIAL)
 LiF:Mg,Ti - $50^\circ\text{C}/220$ horas

seqüência da subida	E (eV)
1	$1,19 \pm 0,06$
2	$1,32 \pm 0,05$
3	$1,5 \pm 0,1$
4	$1,51 \pm 0,03$
5	$1,52 \pm 0,07$

1. As incertezas se referem simplesmente aos desvios nos coeficientes da regressão linear.

FIG.V-8) Determinação da energia de ativação dos defeitos relacionados com a banda C, pelo método da subida inicial. Tratamento térmico: 50°C durante 220 horas após tempera.

V.2.c) Conclusões

Os valores tanto da energia de ativação quanto do tempo de relaxação obtidos para a banda de dipolos concordam com os citados na literatura (CAP 84, LAJ 47),

As energias de ativação para a banda A parecem coerentes com a hipótese de um agregado pequeno. No entanto, os tempos de relaxação obtidos são muito pequenos, principalmente o primeiro deles (Tab.V-1) que é algumas ordens de grandeza menor que os valores normalmente encontrados para os tempos de relaxação para dipolos livres e também muito menor que o valor que se obtém pela frequência de Debye ($\nu_D = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$). Na literatura há referência (UAB 84) a uma banda na mesma região de temperatura para LiF:Be, mas o valor do tempo de relaxação lá exibido (10^{-7} e 10^{-12} s) é várias ordens de grandeza maior que o aqui obtido e se notam duas energias de ativação (0,31 e 0,56 eV). Naquela publicação o autor atribui a banda a dipolos I-V.

O fato de a banda C apresentar mais de um valor para a energia de ativação calculada pelo método das áreas não causa surpresa pelo próprio comportamento da banda. Os valores obtidos para E com as duas retas ajustadas poderiam definir um intervalo de energias que delimite uma distribuição de energias de ativação para a reorientação de defeitos complexos. Os valores obtidos para os tempos de relaxação com as retas iniciais são muito maiores que os esperados para defeitos simples.

Os valores de energia de ativação obtidos pela subida inicial foram muito maiores que os observados pelo método das áreas. Várias críticas já foram feitas ao método da subida inicial que, por se utilizar de uma aproximação

2. Fala-se em uma distribuição de energias e não de tempos de relaxação porque a posição da banda C não se altera com o tempo de polarização nem com a temperatura de polarização.
3. Veja por exemplo a referência McK 85, p.76-78, em que o método é discutido. O fato da discussão envolver determinação de energias de ativação em TL não tira a generalidade da crítica.

muito simples, produz resultados que podem diferir muito dos reais. De qualquer forma, apesar do erro sistemático intrínseco ao método, ele é auto consistente, e a tendência de aumento que se nota nos valores de E para subidas consecutivas deve corresponder a existência de uma distribuição de valores de energias de ativação.

Quanto à banda D, vale o comportamento geral observado para a banda C, que se julga ser devido à existência de defeitos complexos e grandes.

V.3) Cinética de Agregação dos Dipolos I-V (CAP 53, HA 71)

..... Outro estudo importante que pode ser feito é o de verificar como se comportam os defeitos relacionados com as bandas de CDTE quando se efetuam tratamentos térmicos nos cristais. Assim verifica-se a cinética dos defeitos e se determina a energia relacionada com a reação que ocorre durante o tratamento.

V.3.a) Descrição do Método

De posse da variação da corrente CDTE correspondente à banda B com tempos de recozimento a diversas temperaturas (já vistas nas figuras de IV-7 a IV-10), foi tentada a verificação da cinética de agregação dos dipolos I-V que se retiram da solução sólida durante os recozimentos. A hipótese básica (CAP 48, CAP 53) é que, quando o cristal é submetido a recozimentos isotérmicos a uma temperatura T, a taxa de decréscimo do número de defeitos é proporcional a uma potência n do número de defeitos ainda presentes. A potência n é a ordem da cinética com que se agregam os defeitos simples, em excesso na solução sólida, ao abandonarem a solução para formar defeitos complexos ou precipitados.

Ao sofrerem tratamento de têmpera, os cristais de fluoreto de lítio têm dipolos livres em excesso, comparando-se com a concentração de equilíbrio à temperatura ambiente. Tratamentos térmicos a temperaturas baixas, mas acima da ambiente, fornecem mobilidade suficiente aos dipolos para

que ocorra a precipitação ou agregação desses defeitos simples. Supondo uma cinética de segunda ordem, em que dois dipolos deixariam a solução para formar um dímero, o decréscimo relativo da banda de dipolos com o tempo t de recozimento à temperatura T seria dado por:

$$H(0)/H(t) = 1 + K_2(T) t \quad V-9$$

e, na hipótese de cinética de terceira ordem com formação de trímeros:

$$[H(0)/H(t)]^3 = 1 + K_3(T) t \quad V-10$$

Nas expressões:

$H(0)$ = altura da banda B após a têmpera.

$H(t)$ = altura da banda após um recozimento por um tempo t à temperatura T , posterior à têmpera.

$K_2(T)$ e $K_3(T)$ = constantes que dependem de propriedades físicas do cristal e da temperatura de recozimento da seguinte forma:

$$K_n(T) = (n - 1) N_0^{(n-1)} v_0 \exp [-A/kT] \quad V-11$$

com: n = ordem da cinética

N_0 = concentração de dipolos após a têmpera

v_0 = fator de frequência para a reação

A = energia de ativação da reação em questão

k = constante de Boltzmann.

V.3.b) Determinação da Cinética de Agregação

O estudo da cinética se restringiu ao estudo do decréscimo da banda de dipolos durante recozimentos a diversas temperaturas. As figuras V-9 a V-13 trazem as tentativas de ajustar com cinéticas de segunda e terceira ordens os dados obtidos de amostras recozidas às temperaturas de 30, 50, 80 e 100°C. As curvas na parte superior das cinco figuras mostram os ajustes com a equação V-9 e as da parte inferior com a equação V-10.

TEMPERATURA AMBIENTE (30°C)

LIF (400ppm Mg, 50ppm Ti)

100

FIG.V-9) Ajuste do decaimento da altura da banda B com o tempo de armazenamento à temperatura ambiente (30°C). Curva superior; ajuste de segunda ordem; inferior; terceira ordem.

RECOZIMENTO ISOTÉRMICO - 50°C

LIF (400ppm Mg, 50ppm Ti)

101

FIG.V-10) Ajuste do decaimento da altura da banda B com o tempo de armazenamento à temperatura de 50°C. Curva superior: ajuste de segunda ordem; inferior: terceira ordem.

RECOZIMENTO ISOTÉRMICO (50°C)

LIF (400ppm Mg, 50ppm Ti)

102

FIG.V-11) Ajustes parciais do decaimento da altura da banda B com o tempo de armazenamento à temperatura de 50°C. Curva superior: ajuste de segunda ordem; inferior: terceira ordem.

RECOZIMENTO ISOTÉRMICO (80°C)

LiF (400ppm Mg, 40ppm Ti)

103

FIG.V-12) Ajuste do decaimento da altura da banda B com o tempo de armazenamento à temperatura de 80°C. Curva superior: ajuste de segunda ordem; inferior: terceira ordem (somente pontos do final do decaimento foram utilizados no cálculo).

FIG.V-13) Ajustes parciais do decaimento da altura da banda B com o tempo de armazenamento à temperatura de 100°C. Curva superior: ajuste de segunda ordem (somente pontos finais utilizados no cálculo); inferior: terceira ordem (cálculo efetuado com os pontos do início do decaimento).

Em alguns casos, pontos ao final dos gráficos não foram levados em conta nos cálculos, por se afastarem muito de qualquer previsão. A justificativa nesses casos seria o fato das alturas das bandas estarem próximas ao limite de detecção do equipamento. Os resultados estão resumidos abaixo para cada caso:

30°C: não se levou em conta o último ponto (recozimento por 600 horas) para o ajuste das duas cinéticas. Neste caso a altura da banda é perfeitamente detectável nas condições experimentais, não havendo justificativa desse naipe para descartá-la. Leve-se em consideração, no entanto, que essa temperatura foi a do ambiente de trabalho que não foi controlada, ou seja, ela não se manteve fixa em 30°C durante todo o tempo, e talvez o tempo de "recozimento" esteja super estimado por incluir intervalos em que a temperatura da sala esteve mais baixa. De qualquer forma, foi conseguido um bom ajuste dos pontos experimentais com as duas cinéticas, como se vê na Fig.V-9. Dentro da precisão experimental não se pode optar por uma delas.

50°C: claramente o ajuste de segunda ordem é melhor que o de terceira para o conjunto de todos os pontos (Fig.V-10). Porém, quando só a parte inicial do decaimento é ajustada, a cinética de terceira ordem reproduz os pontos experimentais de forma melhor que a de segunda ordem (Fig.V-11).

80°C: o ajuste conseguido para a cinética de segunda ordem é bom em todo o trecho analisado, enquanto que em terceira ordem só se ajustam os últimos pontos (Fig.V-12).

100°C: nenhum dos ajustes tentados consegue isoladamente reproduzir o conjunto de pontos experimentais. Ajustes parciais para o início e o fim do decaimento foram conseguidos com cinéticas

de terceira e segunda ordem, respectivamente (Fig.V-13).

Os parâmetros obtidos nos diversos ajustes estão resumidos na tabela a seguir, sendo assinalado com um asterístico (*) o melhor deles para cada temperatura de recozimento:

TABELA V-3

Parâmetros de Ajuste de Decaimento Isotérmico da Banda B

T (K)	n	K_n (s^{-1})	#
303	2*	$(8,6 \pm 0,8) 10^{-7}$	11
	3*	$(2,6 \pm 0,3) 10^{-5}$	11
323	2*	$(1,68 \pm 0,08) 10^{-5}$	11
	3	$(2,6 \pm 0,3) 10^{-4}$	11
	3	$(2,2 \pm 0,3) 10^{-4}$	06
353	2*	$(1,83 \pm 0,07) 10^{-4}$	11
	3	$(2,48 \pm 0,13) 10^{-3}$	07
373	2	$(1,65 \pm 0,14) 10^{-4}$	05
	3*	$(4,0 \pm 0,3) 10^{-3}$	04

i. # é o número de pontos usado em cada cálculo de regressão linear.

ii. As incertezas correspondem aos desvios dos ajustes da regressão linear.

A determinação da energia de ativação para as reações de primeira e de segunda ordem foi feita graficamente, com o ajuste por regressão linear dos pontos experimentais do gráfico de $\log K_n$ em função do inverso da temperatura de recozimento (equação V-11). O resultado pode ser visto na figura V-14. Apesar de não se dispor de muitas temperaturas de recozimento, os resultados obtidos estão bastante coerentes, e se consegue traçar retas médias com bastante facilidade.

FIG.V-14) Determinação gráfica da energia de ativação para formação de dímeros e trímeros de dipolos I-V no LiF:Mg,Ti. Valores de K_n obtidos das figuras V-9 a V-13.

As energias de ativação obtidas para as duas reações estão na tabela V-4.

TABELA V-4

Energias de Ativação para a Agregação de Dipolos

Segunda ordem	$A = (0,75 \pm 0,17) \text{ eV}$
Terceira ordem	$A = (0,71 \pm 0,07) \text{ eV}$

V.3.c) Conclusões

Pelos ajustes obtidos as reações de segunda e de terceira ordem ocorrem para quase todas as temperaturas, havendo uma ligeira tendência de predomínio da terceira ordem quando a temperatura do recozimento é aumentada.

O fato de os valores de energia para as duas reações serem bastante similares está de acordo com a comprovação experimental de que os dois processos ocorrem simultaneamente, com probabilidades que variam um pouco com a temperatura de recozimento, ora predominando uma das reações, ora a outra. Os valores conhecidos para a energia de migração do Li no fluoreto de lítio, obtidos por medidas de difusão (0,70 eV e 0,71 eV) (ST 44, 41 42) são ligeiramente menores que as energias de ativação aqui encontradas. Como o processo de formação de dímeros e trímeros é dominado pela difusão, verifica-se que as reações propostas são energeticamente factíveis por serem os valores das energias de ativação obtidos superiores às energias necessárias para a migração dos cátions na rede cristalina do fluoreto de lítio. Acrescente-se ainda que, para cristais com impurezas os processos de difusão são facilitados, e as energias de ativação para difusão são ainda menores que as citadas acima para cristais puros.

VI) DISCUSSÃO FINAL

VI.1) Resumo das Conclusões

VI.1.a) Identificação de Bandas CDTE

i) Foram confirmados a localização e os parâmetros da banda devida a dipolos magnésio-vacância de lítio livres. Quanto à cinética de agregação desses defeitos permanece a dúvida entre segunda e terceira ordens. Aparentemente predomina a segunda ordem para temperaturas mais baixas de recozimentos e para concentrações menores de dipolos livres em solução. As energias de ativação para a agregação das duas formas de complexos (dímeros e trímeros) são, respectivamente, 0,75 e 0,71 eV.

ii) Foram observadas duas novas bandas em cristais de fluoreto de lítio que foram atribuídas a pequenos e grandes agregados de defeitos. As características dessas bandas são:

Banda A: devida a pequenos agregados de dipolos I-V, possivelmente dímeros, com temperatura de máximo em (200 ± 4) K, energia de ativação de (0.66 ± 0.04) eV (determinada pelo método das áreas) e tempo de relaxação de $10^{-(1.5 \pm 1)}$ s (a grande incerteza pode ser devida a uma aparente modificação do tempo de relaxação com o tratamento térmico ou a contribuições espúrias da banda de dipolos livres).

Banda C: atribuída a grandes agregados de defeitos nos quais os dipolos I-V têm grande participação, com temperatura de máximo que varia entre 300 e 330 K (dependendo dos tratamentos térmicos e da concentração de magnésio no cristal). Os parâmetros dessa relaxação também variam ao longo da curva, fazendo supor a existência de uma distribuição de energias de ativação no intervalo de 0,4 a 1,0 eV.

iii) Observou-se ainda outra banda de CDTE, presente mesmo em cristais nominalmente puros. Essa banda

provavelmente se deve à presença de um grande número de vacâncias ao redor de deslocções. Os resultados ainda não são conclusivos.

VI.1.b) Efeitos dos Recozimentos a 100°C após têmpera

i) a banda no ultravioleta (200 nm) devida à presença dos íons titânio sofre diminuição relativamente rápida com recozimentos a 100°C para tempos de até 200 minutos, uma diminuição mais lenta para tempos maiores, chegando a 80% do valor máximo (obtido após tratamento de têmpera) em aproximadamente 1000 minutos. Depois desse tempo de recozimento parece haver uma tendência de aumento na intensidade da banda para amostras com maior quantidade de titânio.

ii) A banda de absorção óptica em 310 nm tem sua intensidade reforçada, em relação aos cristais que foram submetidos somente a tratamento de têmpera. A intensidade da banda é maior para amostras com maior teor de magnésio.

iii) A concentração de dipolos em solução diminui rapidamente, obedecendo a uma cinética de terceira ordem inicialmente, e de segunda ordem para tempos longos.

iv) A altura da banda atribuída a grandes agregados de defeitos (banda C de CDTE) aumenta para tempos curtos de recozimento, desloca-se para regiões de temperatura mais alta e, para tempos longos, superiores a 400 minutos, parece haver uma tendência de retorno lento à região de temperaturas mais baixas. De qualquer forma, para envelhecimento muito longo (940 horas a 100°C) a banda C volta a ocorrer em temperaturas mais altas.

v) A banda relacionada a pequenos agregados de dipolos, que não se manifesta após a têmpera, permanece detectável mesmo após tempos longos de recozimento (por exemplo, 400 minutos a 100°C). Este fato reforça a hipótese de que seja mesmo devida a dímeros, que têm formação privilegiada para tempos longos de recozimento a 100°C.

vi) Os picos II e III da curva de emissão termoluminescente do LiF:Mg, Ti, OH desaparecem, ficando em grande destaque o pico V, aliado ao IV. O prolongamento do recozimento a 100°C faz com que os picos II e III ressurgam na curva de emissão TL. Ao mesmo tempo ou o pico V se desloca para tempos maiores ou é encoberto pelo surgimento de um pico em temperatura pouco superior. Medidas dos parâmetros do pico observado podem auxiliar a dirimir as dúvidas.

vii) A curva de emissão TL do fluoreto de lítio nominalmente puro, que apresenta os picos TL mais proeminentes entre 330 e 350°C , não sofre efeito de recozimentos a 100°C .

VI.1.c) Efeitos de Irradiação

i) Ao se irradiar as amostras de fluoreto de lítio após tratamento de têmpera, a banda de CDTE devida a dipolos tem sua intensidade diminuída, ao mesmo tempo em que se observa o surgimento da banda devida a pequenos agregados. Se a irradiação é feita sobre o cristal já envelhecido ocorre o inverso: cresce a banda de dipolos e diminui a banda de pequenos agregados.

ii) A banda C de CDTE observada para cristais irradiados tem temperatura de máximo aumentada, sugerindo que a irradiação aumenta o tamanho do agregado relacionado a esta banda.

VI.2) Subsídios para um Modelo de Termoluminescência do LiF :

Os resultados aqui relatados vêm reforçar o modelo proposto por Taylor e Lilley (1962) para os defeitos envolvidos com a TL, já que há fortes indícios de participação do titânio nos agregados formados durante o recozimento dos cristais de fluoreto de lítio. O comportamento observado da banda C de CDTE e da banda de absorção óptica do titânio com recozimentos a 100°C sugerem que o titânio está saindo da solução sólida durante os recozimentos, passando a fazer parte de um grande agregado de defeitos relacionado com a banda C.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a cinética de decaimento da banda A para recozimentos isotérmicos.

Identificar com mais precisão a banda D fazendo medidas adequadas de CDTE.

Fazer irradiações com exposições mais baixas para verificar se o comportamento observado para as bandas de CDTE se mantém.

Estudar o comportamento das bandas de CDTE com irradiações a baixas temperaturas.

Verificar como se comportam as linhas observadas no infravermelho com irradiação e recozimento das amostras.

Estudar a intensidade da banda de absorção óptica em 200 nm para outras temperaturas de recozimento.

Aprofundar a análise da absorção óptica das amostras irradiadas, desenvolvendo uma rotina de separação das bandas sobrepostas.

Quantificar as correlações com a TL, utilizando amostras pulverizadas para as medidas.

Medir o espectro da emissão termoluminescente verificando se os tratamentos térmicos afetam a sua forma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AG 88 AGULLO-LOPEZ A., CATLOW C.R.A. and TOWNSEND P.D. - "Point Defects in Materials" - Academic Press, 1988.
- AL 80 ALVAREZ RIVAS J.L. - J.Physique 5, 82-96, 1980.
- BR 67 BROWN F.C. - "The Physics of Solids: Ionic Crystals, Lattice Vibrations and Imperfections" - W.A. Benjamin, Inc., N.Y., 1967.
- BU-CA 66 BUCCI C., CAPELLETTI R. FIESCHI R. GUIDI G. and PIROLA L. - "Ionic Thermocurrents in Dielectric Solids" - Suppl. al Nuovo Cimento 1-4, 607-629, 1966.
- BU 64 BUCCI C. and FIESCHI R. - Phys.Rev.Lett. 12, p.16-19, 1964.
- BU 66 BUCCI C., FIESCHI R. and GUIDI G. - Phys.Rev. 14B, 816, 1966.
- CAL 73 CALDAS L.V.E. - "Termoluminescência Radio e Fotoestimulada do LiF:Mg" - Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP, 1973.
- CAL 83 CALDAS L.V.E., MAYHUGH M.R. and STOEBE T.G. - "Optical Absorption and Thermoluminescence in LiF TLD-100" - J.Appl.Phys 54, 3431-3437, 1983.
- CAM 67 CAMERON J.R., ZIMMERMAN D.W. and BLAND R.W. - "Thermoluminescence vs Roentgens in Lithium Fluoride: A Proposed Mathematical Model" - Luminescence Dosimetry, AEC Symposium Series 8, CONF.650637, 47-56, 1967.
- CAM 68 CAMERON J.R., SUNTHARALINGAM N. and KENNEY G.N. - "Thermoluminescence Dosimetry" - The University of Wisconsin Press, 1968.
- CAP 68 CAPELLETTI R. and De BENEDETTI E. - "Aggregation of Divalent Impurities in Sodium Chloride Doped with Cadmium" - Phys. Rev. 165, 981-985, 1968.
- CAP 75 CAPELLETTI R. - "Solution and Precipitation Phenomena of Divalent Metal Impurities in Alkali Halides" - Proc. Symposium on Thermal and Photostimulated Currents in Insulators - D.M. SMITH (ed), Oct. 5-9, Dallas, USA, p.1-31, 1975.
- CAP 83 CAPELLETTI R. - "Kinetics of Defect Clustering in Ionic Solids" - Rad. Effects 74, 119-139, 1983.
- CAP 86 CAPELLETTI R. - "Thermal Stimulated Depolarization Studies of Ionic Solids" - in Defects in Solids, CHADWICK C.K. and TERENCE M. (editores), Plenum Pub. Corp., p. 406-431, 1986.
- CAP 91 CAPELLETTI R., MORA C., PRATO S., CALESTANI G., FOLDVARI I., KOVACS L. and WATTERICH A. - "A New Phase Growth in LiF:Ti and LiF:Ti,Mg" - Radiation Effects and Defects in Solids, a ser publicado.
- CR 75 CRUZ M.T., WATANABE S., SUNTA G.M. and JENNINGS R.R. - "Indigenous TLD Reader" - Proceedings of Second Latin American Conference and Second Symposium on Utilization of Linear Accelerator in Medicine - July 6-11, Belo Horizonte, Brasil, 315-322 (1975).
- DA 67 DANIEL V. - "Dielectric Relaxation" - Academic Press, 1967.

- DA RO 91 DA ROSA L.A.R., CALDAS L.V.E. - "Thermoluminescence and Optical Absorption in LiF at Low Temperatures" - Rad.Prot.Dos. 35, 199-202, 1991.
- EI 63 EISENSTADT M. - "Nuclear Magnetic Relaxation in LiF at High Temperatures" - Phys. Rev. 132, 630-635, 1963.
- FA 74 FAIRCHILD R.G., MATTERN P.L., LENGWEILER K. and LEVY P.W. - "Thermoluminescence of LiF TLD-100 Dosimeter Crystals" - IEEE Trans. Nucl.Sci. NS-21, 366-372, 1974.
- FO 68 FOWLER W.B. - "Physics of Color Centers", Academic Press, 1968.
- HA 71 HARTMANOVA M. - "Impurity Precipitation in Alkali Halide Crystals" - phys. stat. sol. (a) 7, 303-324, 1971.
- JA 75 JAIN V.K., KATHURIA S.P. and GANGULY A.K. - "Radiation Damage in Thermoluminescent LiF TLD-Phosphor" - J. Phys. C: Solid State Physics 8, 2191-2197, 1975.
- JO 83 JOHNS H.E. and CUNNINGHAM J.R. - "The Physics of Radiology - 4th ed., Charles C. Thomas, 1983.
- KOS 79 KOS H.-J and NINK R. - "Correlation of Thermoluminescence and Optical Absorption of Z₁ Centers in LiF:Mg,Ti Crystals" - phys. stat. sol. (a) 56, 593-596, 1979.
- LAJ 67 LAJ C. and BERGE P. - "Étude par la Méthode des Thermocourants Ioniques des Propriétés des Dipôles Lacune-Impureté dans le Fluorure de Lithium Dopé" - J.Phys. 28, 821-824, 1967.
- LAN 85 LANDRETH J.L. and McKEEVER S.W.S. - "Some Observations on the Optical Absorption Bands in LiF:Mg,Ti" - J.Phys.D:Appl.Phys. 18, 1919,1933, 1985.
- LU 67 LUTY F. - "OH⁻ Dipole Centers in Alkali Halides" - J. de Phys. Colloque C4, 28, C4-120, 1967.
- MA-CH 70 MAYHUGH M.R. and CHRISTY R.W. - Phys.Rev.B 2, 3330-3332, 1970.
- MA 70 MAYHUGH M.R. - "Color Centers and the TL Mechanism in LiF" - J. Appl. Phys. 41, 4776-4782, 1970.
- MAYHUGH M.R., CHRISTY R.W. and JOHNSON N.M. - "Thermoluminescence and Color Center Correlations in Dosimetry LiF" - J. Appl. Phys. 41, 2968-2976, 1970.
- McK 80 McKEEVER S.W.S. - Nucl.Instr.Meth. 175, 19, 1980.
- McK 82 McKEEVER S.W.S. and LILLEY E. - "Evidence for Trimer Formation During Dipole Clustering in Mg Doped LiF" - J.Phys.Chem.Solids 43, 885-893, 1982.
- McK 84a McKEEVER S.W.S. - "Defect Complexes and TL in Lithium Fluoride" - Radiat. Prot. Dosim. 6, p.49-51, 1984.
- McK 84b McKEEVER S.W.S. - " " J.Appl.Phys. 56, 2883, 1984
- McK 84c McKEEVER S.W.S. - "Thermoluminescence in the Alkali Halides" - Radiat. Prot. Dosim. 8, 3-23, 1984.
- McK 85 McKEEVER S.W.S. - "Thermoluminescence of Solids" - Cambridge University Press, 1985.
- NI 76 NINK R. and KOS H.-J. - "On the Role of Z centers in the Trapping Mechanism of Thermoluminescent Lithium Fluoride" - phys. stat. sol. (a) 35, 121-129, 1976.

- NO 72 NOWICK A.S. Chapter 3 - "Defect Mobility in Ionic Crystals Containing Aliovalent Ions" in Point Defects in Solids - CRAWFORD Jr J.H. and SLIFKIN L.M., 1972.
- RO 71 ROSSITER M.J. REES-EVANS, D.B., ELLIS S.C. and GRIFFITHS J.M. - "Titanium as a Luminescence Centre in Thermoluminescent Lithium Fluoride" - J.Phys.D: Appl. Phys. 4, 1245-1251, 1971.
- SA 81 SAGASTIBELZA F. and ALVAREZ-RIVAS J.L. - "TL in LiF(TLD-100) and LiF Crystals Irradiated at Room Temperature" - J.Phys.C: Solid State Phys. 14, 1873-1889, 1981.
- SC 63 SCHULMAN J.H. and COMPTON W.D. - "Color Centers in Solids", Pergamon Press, 1963.
- SE 80 SESSLER G.M. - "Physical Principles of Electrets" in "Electrets" - SESSLER G.M. (editor), Topics in Applied Physics, v. 33, 1980.
- SO 72 SONDER E. and SIBLEY W.A. - in "Point Defects in Solids", ed. CRAWFORD J.H. and SLIFKIN L.M., Plenum Press, 1972.
- ST 66 STOEBE T.G. and HUGGINS R.A. - "Measurement of Ionic Diffusion in Lithium Fluoride by Nuclear Magnetic Resonance Techniques" - J. Matls. Sci. 1, 117-126, 1966.
- ST 67 STOEBE T.G. - J. Phy. Chem. Solids 28, 1375, 1967.
- ST 70 STOEBE T.G. - "Distribution of Hydroxide Ions in Doped Alkali Halide Crystals" - J. Phy. Chem. Solids 31, 1291-1294, 1970.
- SU 55 SUZUKI K. - J.Phys.Soc.Jap 10, 794, 1955.
- SU 61 SUZUKI K. - J.Phys.Soc.Jap 16, 67, 1961.
- TAK 83 TAKEUCHI N., INABE K. and NAKAMURA S. - "Effect of Hydroxyl Ions on the Thermoluminescence in irradiated LiF:Mg Crystals" - J. Mat. Sci. Letters 2, 39-41, 1983.
- TA 78 TAYLOR G.C. and LILLEY E. - "The Analysis of Thermoluminescent Glow Peaks in LiF (TLD-100)" - J.Phys.D Appl. Phys. 11, 567-581, 1978.
- TA 82a TAYLOR G.C. and LILLEY E. - "Clustering and Precipitation in LiF (TLD-100) Crystals: I" J.Phys.D: Appl. Phys. 15, 1243-1251, 1982.
- TA 82b TAYLOR G.C. and LILLEY E. - "Clustering and Precipitation in LiF (TLD-100) Crystals: II" J.Phys.D: Appl. Phys. 15, 1252-1263, 1982.
- TO 83 TOWNSEND P.D., AHMED K., CHANDLER P.J., McKEEVER S.W. S. and WHITLOW H.J. - "Measurements of the Emission Spectra of LiF during TL" - Rad.Eff. 72, 245-257, 1983.
- TU 80 TURNHOUT J. van - "Thermally Stimulated Discharge of Electrets" in "Electrets" - SESSLER G.M. (editor), Topics in Applied Physics, vol. 33, 1980.
- VAS 86 VASSILIKOU A.B., GRAHMATIKAKIS J.G. and LONDOS C.A. - "Thermally Stimulated Depolarization Currents in LiF + Be²⁺" - J. Phys. Chem. Sol 47, 727-729, 1986.
- VA 86 VALERIO M.E.G. "Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas na Fluorita Natural" - Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP, 1986.

- WA 80 WATTERICH A., FOLDVARI I. and VOSZKA R. - "Colour Centres in LiF:Mg Crystals" - J. de Phys. Colloque C6, 41, C6-159, 1980.
- WA 83 WATTERICH A., KOVACS L., FOLDVARI I. and CRAVERO I. - "Ti Related defects in LiF:Ti and LiF:Mg,Ti Crystals", Radiation Effects 75, 253-261, 1983.
- WA 84 WATTERICH A., FOLDVARI I., CORRADI G. and OPYRCHAL H. - "Comment on the Identification of Z Centres in LiF:Mg and LiF:Mg,Ti Single Crystals" - phys.stat.sol.(b) 121, 117-125, 1985.
- WED 69 WEDDING B. and KLEIN V. - "Infrared Absorption of the Hydroxyl Ion in Alkali Halide Crystals" - Phys. Rev. 177, 1274-1288, 1969.
- WE 71 WEAST R.C. - "Handbook of Chemistry and Physics" - The Chemical Rubber Co., 52^a edição, 1971.
- YO 80 YOSHIMURA E.M. - "Determinação Simultânea de Dose e Energia Efetiva de Raios X com Dosímetros Termoluminescentes de Fluorita Natural" - Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP, 1980.
- YU 88 YUAN X.L. and McKEEVER S.W.S. - "Impurity Clustering Effects in Magnesium-Doped Lithium Fluoride" phys. stat. sol. (a) 108, 545-551, 1988.