

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

**ESTUDOS ÓPTICOS DE DEFEITOS PRODUZIDOS POR IRRADIAÇÃO
EM MONOCRISTAIS DE LiF : Mg**

Izilda Marcia Ranieri

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

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

**São Paulo
1979**

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

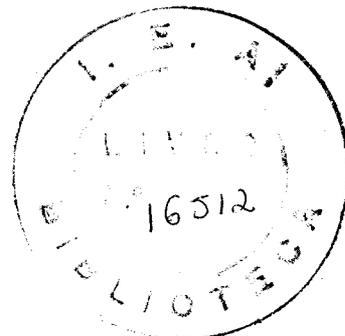
SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

“Estudos Ópticos de Defeitos Produzidos por Irradiação em Monocristais de LiF : Mg”

IZILDA MARCIA RANIERI

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

Orientador: DR. SPERO PENHA MORATO



SÃO PAULO

1979

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao Dr. Spero Penha Morato pela orientação, incentivo e apoio constantes na realização deste trabalho e
- ao Dr. Reginaldo Muccillo pela colaboração prestada neste trabalho;
 - ao Instituto de Energia Atômica, na pessoa do seu Superintendente, Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, pelas facilidades experimentais concedidas;
 - à CNEN (PT 22.01.81.21) e à FAPESP (Processo 75/029) pelo apoio financeiro;
 - ao Prof. Dr. José Moura Gonçalves do CABRR/ARB do IEA, pelas facilidades concedidas para o uso do espectrofluorímetro;
 - ao Dr. Antonio Roberto Lordello do CEQ/APE do IEA pela análise das amostras utilizadas;
 - à Eliana pela colaboração;
 - à Ana Helena e Otani pela amizade, apoio e pelas discussões;
 - ao José e Lúcia pela ajuda na confecção dos desenhos;
 - aos meus pais pelo apoio, compreensão e incentivo constantes.

RESUMO

Cristais de Fluoreto de Lítio dopados com magnésio foram crescidos pelo método de Czochralski. A presença do Mg - na rede cristalina implica no aumento da produção de centros F e M sob o efeito de radiação ionizante. A concentração relativa da impureza Mg foi determinada indiretamente por um método proposto no presente trabalho. Este método consiste na medida da absorção óptica dos centros de cor associados a impureza Mg em amostras irradiadas, cujas taxas de criação são proporcionais as concentrações. O equilíbrio dinâmico entre centros-F e M foi estudado após o dano de radiação produzido por raios-X. Tratamentos térmicos pré-irradiação a 1000 K e resfriamento rápido a 77 K mostraram que agregados de impureza, formados durante a fase de crescimento dos monocristais, podem ser quebrados. Esta quebra implica numa diminuição das razões de formação de centros F e M. Isto é explicado porque impurezas - Mg isoladas aprisionam centros F para formar os centros Z. Na forma agregada as impurezas Mg aprisionam ions intersticiais - produzidos pela radiação e que são os anti-centros dos centros F. Por este mecanismo ambos, o anti-centro e o centro F são estabilizados. Observou-se que cristais armazenados no escuro a 300 K e a seguir reirradiados apresentam um aumento na razão de produção de centros M e uma diminuição na razão de formação dos centros F. Isto porque períodos de armazenagem por 20 horas são suficientes para perturbar o equilíbrio termodinâmico F/M atingido logo após a irradiação. A fim de determinar a estabilidade dos centros de cor à exposição a luz de vários comprimentos de onda, foram realizados tratamentos ópticos. Constatou-se que a banda M é estável sob ação da luz de seu comprimento de onda e verificou-se que esta não apresenta dicroísmo à temperatura ambiente. Para irradiações realizadas a 373 e 403 K determinou-se que as razões de crescimento dos centros F e M seguem as mesmas leis de formação seguidas por estes à tem

peratura ambiente. A energia de ativação do processo foi determinada através de um estudo tipo Arrhenius obtendo-se os valores de 0,12 e 0,24 eV para os centros F e M respectivamente. - Portanto o centro M é mais estável que o centro F com relação à destruição deste pela temperatura. Finalizando-se este trabalho realizou-se medidas de fluorescência em cristais irradiados com raios X e γ obtendo-se as emissões características dos centros de cor apresentados no LiF:Mg.

"OPTICAL STUDIES OF DEFECTS PRODUCED BY RADIATION IN LiF:Mg"

ABSTRACT

Lithium fluoride crystals doped with magnesium were grown from the melt by the Czochralski's method. Using the fact that the presence of Mg enhances the production of F and M color centers, the relative concentration of Mg was determined by a method devised in this work. This method utilizes the optical density of color centers in irradiated samples where the dose rate is proportional to the rate of formation of these centers. The dynamical equilibrium between F and M centers was studied after X-Rays radiation damage. Thermal treatments at 1000 K and quenches to 77 K, previously to the irradiation, showed that one can dissociate impurity aggregates formed when the crystal was grown. This dissociation implies a decrease of the formation rate of F and M centers. It was found that isolated Mg impurities trap F centers to form Z centers. In the aggregate form, Mg impurities trap interstitial ions that are produced by the irradiation and that are the anti-centers of the F center. By this mechanism F and its anti-centers are thermally stabilized. It was observed that storing the crystals at room temperature and well protected from the light show an increase in the M center production with a corresponding decrease in the F center production. This is because periods such as 20 hours are enough to perturb the thermodynamical equilibrium between F and M centers obtained just after the irradiation. To determine the stability of these color centers under light of different wavelengths, optical exposures were used. It was found that M center band is stable under its own wavelengths irradiation at room temperature and does not show dichroism. It was determined that the rate of formation of F and M centers at 343 and 403 K,

follows the same behavior at room temperature. An Arrhenius study was made to determine the activation energies of these processes and produced 0,12 eV and 0,24 eV for the F and M centers respectively. Studies of fluorescence were also made after X and γ doses to study the characteristic emissions of the system.

ÍNDICE

Capítulo I

I.1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I.2	CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
I.2.1	O Fluoreto de Lítio (LiF)	3
I.2.2	A interação elétron-fonon	5
I.3	CENTROS DE COR NO LiF:Mg	9
I.3.1	Centro F	9
I.3.2	Agregados de centros F	12
I.3.2.1	Centro M(F ₂)	12
I.3.2.2	Centros R(F ₃) e N(F ₄)	14
I.3.3	Centros de agregados F ionizados e carregados negativamente	15
I.3.4	Centros relativos à impureza Mg	16

Capítulo II - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

II.1	OBTENÇÃO DOS CRISTAIS	22
II.1.1	Sistema de crescimento	23
II.1.2	O Método Czochralski	26
II.1.3	Crescimento de LiF:Mg	28

II.2	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	30
II.3	IRRADIAÇÕES	30
II.3.1	Raios X	30
II.3.2	Raios γ	31
II.3.3	Luz visível e Ultravioleta	33
II.4	MEDIDAS ÓPTICAS	33
II.4.1	Absorção Óptica	33
II.4.2	Luminescência	35
Capítulo III - ESTUDOS DA DISTRIBUIÇÃO DE Mg UTILIZANDO O		
DANO DE RADIAÇÃO		
III.1	GENERALIDADES	37
III.2	O DANO DE RADIAÇÃO NO LiF:Mg	40
III.3	MAPEAMENTO DE DISTRIBUIÇÃO DE IMPUREZAS ATRAVÉS DOS CENTROS DE COR	43
III.4	CONCLUSÕES	48
Capítulo IV - ESTUDOS DE DEFEITOS PRODUZIDOS POR RADIAÇÃO		
IV.1	PRODUÇÃO DE CENTROS DE COR NO LiF:Mg	50
IV.2	COMPORTAMENTO DA PRODUÇÃO DE CENTROS F E M COM O TEMPO DE IRRADIAÇÃO	57
IV.3	COMPORTAMENTO DA BANDA M COM A REIRRADIAÇÃO	65
IV.4	COMPORTAMENTO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO DEVIDO A TRATAMENTOS TÉRMICOS PÓS-IRRADIAÇÃO	72
IV.5	ESTABILIDADE DOS CENTROS DE COR SOB TRATAMENTO ÓPTICOS	74

IV.6	FORMAÇÃO DOS CENTROS DE COR A TEMPERATURAS MAIS ALTAS QUE A AMBIENTE	82
IV.7	A FLUORESCÊNCIA DOS CRISTAIS DE LiF:Mg	91
Capítulo V	- CONCLUSÕES FINAIS	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

CAPÍTULO I

I.1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os materiais atualmente mais utilizados em dosimetria de estado sólido são cristais iônicos, tais como, fluoreto de cálcio (CaF_2), sulfato de cálcio (CaSO_4) e fluoreto de lítio (LiF). Entretanto, para que estes materiais registrem a ação da radiação é necessário que se adicione impurezas convenientemente controladas. O LiF, em particular, só adquire características dosimétricas ao ser introduzido, em sua rede cristalina, o magnésio.

A resposta física do dano de radiação, pode ser obtida pelo efeito de emissão termicamente estimulada (TL) ou

pela mudança na absorção óptica do cristal. O dosímetro comercial de LiF mais utilizado no momento é o TLD-100, que além do magnésio (Mg) possui também o titânio (Ti) como impureza. As proporções de magnésio e titânio nestes dosímetros são determinados visando uma resposta TL conveniente.

A produção de um dosímetro nacional baseado no LiF e que substitua os comerciais importados envolve várias fases. A primeira é a da obtenção do cristal de LiF no qual há a presença controlada de magnésio. A técnica utilizada para a obtenção destes cristais no presente trabalho foi a do crescimento a partir da fusão pelo método de Czochralski. Este método será descrito no próximo capítulo. Após obtido o domínio da técnica de crescimento, a segunda fase é a da caracterização do cristal crescido.

O principal objetivo deste trabalho foi o de estudar as propriedades ópticas destes cristais e sua variação com tratamentos térmicos e ópticos, bem como a cinética de formação dos centros em função da presença da impureza e da temperatura. Como um sub-produto desta pesquisa estudou-se também as propriedades luminescentes de determinados defeitos criados com a irradiação que apresentaram características ideais para uma emissão coerente de luz, ou seja, para a construção de um laser de centros de cor.

1.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.2.1 O Fluoreto de Lítio (LiF)

O fluoreto de lítio é um cristal iônico constituído pelos dois primeiros elementos de seus grupos na tabela periódica, sendo o haleto alcalino de menor parâmetro de rede, $4,017 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾. A sua estrutura é a do NaCl, ou seja, cúbica de face centrada com uma base com dois átomos: o lítio na posição (000) e o fluor na posição (1/2, 1/2, 1/2). No modelo de bandas para sólidos os haletos alcalinos apresentam-se como isolantes. Neste modelo a banda de condução está separada da banda de valência por uma faixa de energia proibida ("gap") da ordem de 10 eV. O LiF, em particular, apresenta um gap da ordem de 12,9 eV ⁽²⁾. Estes cristais tem uma larga faixa de transparência óptica que vai desde o ultravioleta até o infravermelho. Nesta extensa região espectral qualquer mudança na absorção óptica devido a transições eletrônicas ou vibracionais causadas por impurezas ou defeitos na rede pode ser facilmente detectada por espectroscopia óptica.

Quando um cristal ideal de haleto alcalino é irradiado com radiações de energias maiores que o gap, há a remoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Desde que a banda de valência compõe-se dos elétrons de valência dos íons halogêneos, este efeito corresponde à remoção de um elétron do íon halogêneo. Os lugares vazios deixados pelos elétrons na banda de valência são chamados de buracos.

Um cristal real pode apresentar dois tipos de defeitos:

a) defeitos intrínsecos: como vacâncias e íons intersticiais que são gerados por razões termodinâmicas ou por radiação. Estes defeitos são chamados de pares de Frenkel.

b) defeitos extrínsecos: que são causados quando átomos de impurezas de valência distinta ou não daquela dos íons da rede cristalina são a ela incorporados. Para que a neutralidade de carga seja mantida, vacâncias do íon da rede de mesmo sinal que a impureza são produzidas.

Os elétrons e buracos produzidos, sob radiação, vagueiam livremente pelo cristal, podendo ser capturados por defeitos intrínsecos e extrínsecos dando origem aos chamados centros de cor. Estes centros de cor mostram sua presença através de bandas de absorção óptica na região espectral antes normalmente transparente. As bandas de absorção óptica são devidas à transições do elétron ou do buraco aprisionados pelos defeitos que vão de um estado fundamental para um estado excitado localizado.

A desexcitação deste elétron ou buraco, pode ser realizada de duas maneiras:

- a) por emissão de fótons (luminescência)
- b) por um aumento das vibrações da rede, pela emissão de fonons.

A emissão assim como a absorção de luz característica destes defeitos provocam o aparecimento de espectros com

bandas largas devido à interação entre o elétron (ou buraco) e os fonons da rede.

1.2.2 A interação elétron-fonon

Os espectros de absorção dos defeitos constituem-se de bandas largas, mesmo à baixa temperatura, além de apresentarem um deslocamento em energia entre as bandas de absorção e emissão. Este deslocamento característico dos centros de cor em cristais iônicos é chamado de deslocamento de Stokes .

Os fenômenos acima podem ser explicados pelo modelo de coordenadas de configuração. Neste modelo as energias dos estados eletrônicos são representadas por parábolas (Fig. 1), porque se supõe que as forças que agem no sistema são proporcionais ao deslocamento dos íons das suas posições de equilíbrio. Assume-se desta forma que o sistema tenha propriedades de um oscilador harmônico, justificando-se assim a forma das curvas de energia como parábolas.

No diagrama da Fig. I.1 o estado fundamental corresponde à parábola inferior. A energia do estado eletrônico muda quando a coordenada de configuração varia. Num sentido mais geral esta coordenada representa as posições de todos os íons no sólido que interagem com o centro. Por simplicidade, pode-se pensar que a coordenada de configuração representa a distância do centro ao seu vizinho mais próximo. A posição de equilíbrio para este estado é indicado pelo ponto A na figura.

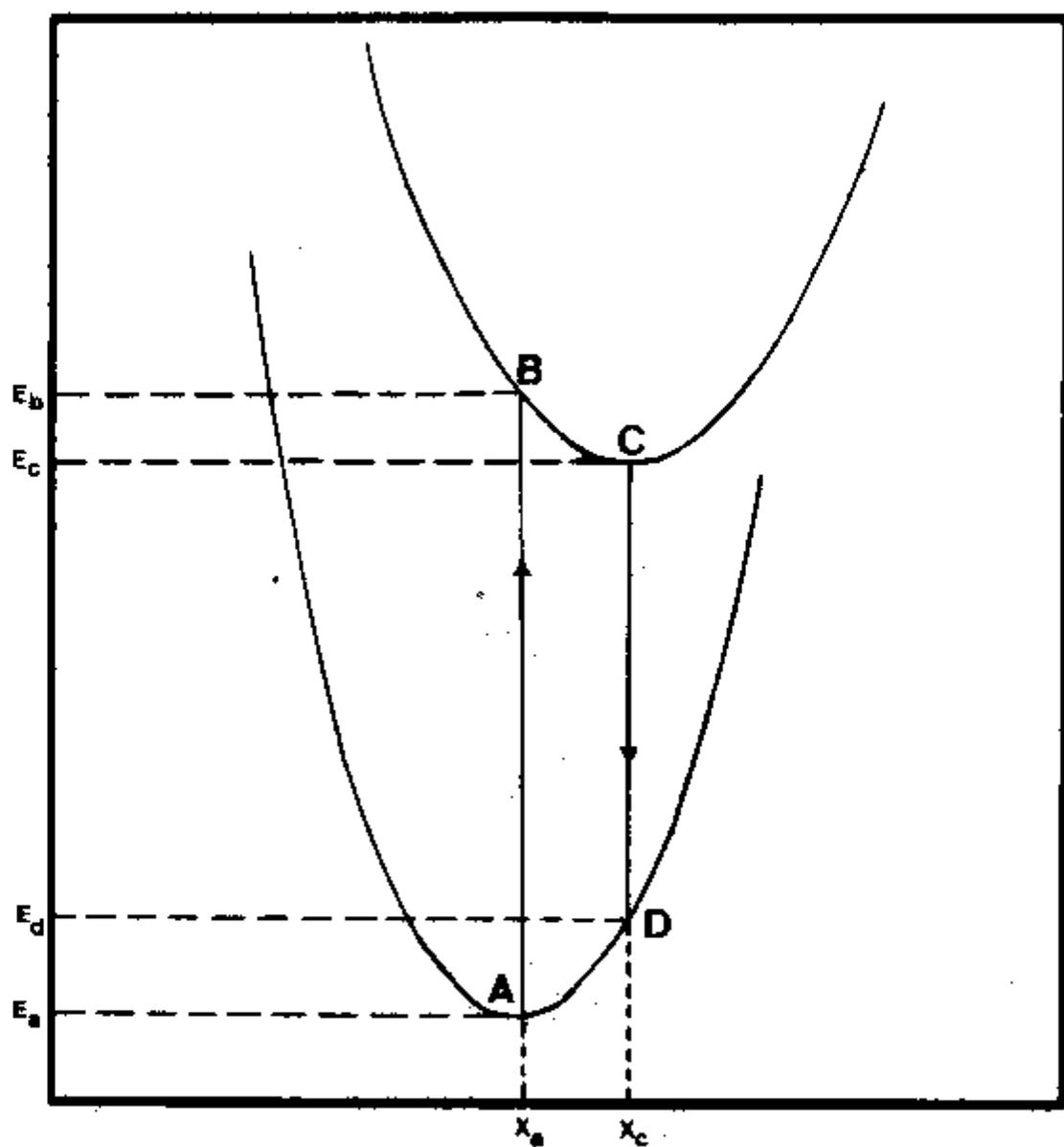


Fig.1.1 - Diagrama de coordenadas de configuração.

Por causa das vibrações térmicas da rede, há desvios apreciáveis na energia do estado A e estes aumentam quando a temperatura aumenta. Quando o sistema absorve luz, então uma transição eletrônica leva o sistema a um estado excitado não relaxado (B), representado na figura pela parábola de cima. A configuração eletrônica será diferente no estado excitado e conseqüentemente a interação do centro com sua vizinhança será modificada. A seguir nova posição de equilíbrio do estado excitado será em C e isto corresponde a um novo valor da coordenada de configuração ou uma distância distinta do vizinho mais próximo numa descrição mais simplificada.

A transição que ocorre de A para B (vertical neste diagrama) é efetuada supondo-se que as posições dos núcleos na rede não mudam apreciavelmente durante esta transição que é aproximadamente instantânea. Esta aproximação é chamada de princípio de Frank-Condon. Se o centro é deslocado da sua posição de equilíbrio em A pelas vibrações da rede, as transições irão para pontos deslocados de B na curva de estados excitados. Como a energia em torno de B varia rapidamente com uma pequena variação das coordenadas de configuração, resulta uma banda larga com considerável espalhamento em energia. Uma vez alcançado o estado excitado próximo a B, o centro irá para seu novo estado de equilíbrio em C. Esta relaxação pode ser interpretada como sendo o excesso de energia cedido pelo centro aos íons vizinhos, que mudaram para novas posições com a criação ou extinção de fonons. Portanto, as vi

brações dos íons da rede são responsáveis tanto pela largura das bandas quanto pela separação de níveis de energia para os estados eletrônicos excitados e fundamentais. Este efeito seria representado no diagrama pelo deslocamento da parábola superior.

O argumento acima é válido porque se leva em conta que o elétron se move em um potencial determinado pela posição instantânea dos íons vizinhos, embora a posição de equilíbrio e os estados vibracionais da rede sejam determinados pela posição média dos elétrons. O elétron move-se rapidamente quando comparado com as vibrações da rede. Esta aproximação foi formulada por Born-Oppenheimer em 1927, sendo também conhecida por aproximação adiabática.

Após algum tempo no estado excitado relaxado (C), o centro pode fazer outra transição para o estado fundamental, com a emissão de luz. Esta transição é mostrada no sentido de C para D no diagrama. Em D a energia também varia rapidamente com a mudança da coordenada de configuração em torno de C, resultando como uma banda larga de emissão. O centro novamente relaxará de D para A, cedendo seu excesso de energia como calor (vibrações da rede).

Como a energia de absorção é maior que a de emissão, o comprimento de onda para a emissão é maior que o de absorção, ficando explicado por este modelo a origem do deslocamento de Stokes.

O modelo prediz que as bandas de emissão e absorção

seriam linhas quando a temperatura se aproxima do zero absoluto. Introduzindo-se um tratamento quântico para o oscilador harmônico simples obtem-se uma série de níveis igualmente espaçados com separação $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν a frequência do oscilador. O nível mais baixo é $h\nu/2$ acima do mínimo da parábola clássica, portanto havendo uma vibração de ponto zero.

I.3 CENTROS DE COR NO LiF:Mg

O fluoreto de lítio é um cristal que só pode ser colorido através de radiação ^(3,4), portanto a cada elétron gerado há sempre um buraco correspondente. Apesar das propriedades termoluminescentes do LiF:Mg já serem bastante conhecidas e utilizadas largamente em dosimetria, não se obteve ainda a informação necessária para a obtenção de um modelo único para os centros de cor relacionados com o magnésio e com o efeito do dano de radiação.

A seguir são relacionados e definidos os centros de cor apresentados pelo LiF, bem como os centros que aparecem em consequência da incorporação do magnésio à rede.

I.3.1 Centro F

O centro F consiste de um elétron localizado numa vacância de íon halogênio. O elétron é mantido preso à vizin-

nhança da vacância pelas forças eletrostáticas do restante do cristal. Nos haletos alcalinos em geral a banda de absorção do centro F aparece na região visível. A forma da banda F depende da temperatura, a banda alarga-se e desloca-se para grandes comprimentos de onda com o aumento da temperatura, mas sua área permanece constante.

O modelo mais utilizado para descrever o centro F é o de um poço de potencial quadrado em três dimensões na região da vacância aniônica. A profundidade deste potencial é dado pela energia de Madelung. A influência do potencial eletrostático gerado pelos íons no cristal (potencial de íon pontual) dá origem a um potencial oscilante que se estende por algumas constantes de rede a . O valor médio deste potencial decresce com o inverso da distância.

A posição do pico da banda F observada experimentalmente é proporcional a $a^{-1,84}$ (relação de Mollwo-Ivey⁽¹⁾) onde a é o parâmetro de rede do cristal. No LiF a posição do pico da banda F, à temperatura ambiente, se encontra em 250 nm. A dependência das bandas de absorção e emissão com a temperatura é explicada pelo fato de que ao se aumentar a temperatura as vibrações da rede resultam numa variação do parâmetro de rede.

A interação do elétron com a rede depende fortemente do movimento e da posição dos íons sendo explicada pelo modelo de coordenadas de configuração. A formação de centros F é, em princípio, devida ao deslocamento de íons de halogêneos

através da radiação ionizante para posições intersticiais na rede, este processo é chamado de processo primário. A baixa temperatura onde estes defeitos são estáveis, Pooley e Hersch^(5,6) propuseram que o processo primário seria devido a uma recombinação elétron-buraco. Esta recombinação poderia ser radiativa sem a formação de centros F ou não radiativa e a energia liberada seria cedida à rede dando origem ao par de Frenkel. A probabilidade da recombinação não radiativa aumenta com a temperatura.

A temperaturas altas, os efeitos são mais complexos devido à mobilidade dos outros centros formados por este processo (α , H, V_K , etc). Nos haletos alcalino, em geral, a geração de centros F é constituída de dois estágios distintos em função do tempo de radiação: um estágio rápido devido a presença de impurezas na rede, seguido de um estágio lento de característica intrínseca e que varia com a raiz quadrada da dose.

Nos haletos alcalinos dopados com impurezas divalentes a razão de saturação do primeiro estágio é proporcional ao número de vacâncias catiônicas isoladas⁽⁷⁾. Ikeya et al⁽⁸⁾ sugeriram que os íons ou átomos intersticiais seriam aprisionadas pelas vacâncias catiônicas isoladas, formando um novo defeito. Este defeito formaria um íon molecular X_2^- com um dos seis íons X^- vizinhos na direção $\langle 100 \rangle$.

No LiF, em particular, estudos realizados por Londer e Templeton⁽⁹⁾ não mostraram evidências deste primei-

ro estágio de coloração para cristais dopados com magnésio , uma vez que o número de centros F continuou aumentando com a raiz quadrada da dose recebida.

I.3.2 Agregados de Centros F

A formação de agregados de centros F no LiF comporta-se diferentemente quando comparada com a de outros haletos alcalino. No LiF não se tem evidência de que sejam formados agregados de centros F em quantidades consideráveis por iluminação na banda F . Em outros haletos alcalino (KCl, KBr, NaCl) ao se iluminar a banda de absorção de um agregado este em parte se converterá em centros F e parte em agregados maiores. Mas no fluoreto de lítio isto não acontece, os centros neutros (F,M,R) formados são irreversíveis⁽¹²⁾.

I.3.2.1 Centros M(F₂)

O centro M é constituído por dois centros F posicionados na direção [110] . São dois os mecanismos atualmente aceitos para a conversão F→M:

a) Lúty⁽¹⁰⁾ foi o primeiro a propor a formação do centro M como sendo o acoplamento por interação eletrostática entre os centros $F^- (F + e^-)$ e $F^+ (F - e^-)$.

b) Delbecq⁽¹¹⁾ considerou a possibilidade do movimento do centro F^+ na direção do centro F, formando o par

$F^+ - F$ que se transforma em centro M pela captura de um elétron. Nahum⁽¹²⁾ e Farge et al^(13,14) em estudos posteriores constataram que o mecanismo mais provável na formação deste centro, no LiF, seria o modelo proposto em b. Farge^(13,14) observou que os centros M são formados a partir do estado intermediário F_2^+ , que à temperatura de 70°C todos estes centros se transformam em centros M que atinge uma concentração máxima de saturação.

No fluoreto de lítio a banda M está localizada em torno de 450 nm, e é composta de pelo menos duas bandas^(3,12,13,14). Os centros responsáveis seriam o centro M e o centro F_3^+ (definido adiante).

O centro M tal como é definido assemelha-se à uma molécula de hidrogênio. Meyer e Wood⁽¹⁵⁾ levando em conta este modelo calcularam os diferentes níveis de energia. Estes determinaram que existem oito estados de energia para o centro M, mas por razões de paridade somente três transições são permitidas. Uma delas é a transição que corresponde à absorção conhecida do centro M e devido à configuração deste centro esta transição é obtida com luz polarizada na direção $\langle 110 \rangle$. As outras duas transições são entre estados de energias muito próximas da energia da banda de absorção do centro F (5 eV), ocorrendo com a absorção de luz polarizada nas direções $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$. Dubois⁽¹⁶⁾ levando em consideração este modelo comparou-o com dados experimentais obtendo os resultados da tabela 1.

TABELA 1

TRANSIÇÕES DO CENTRO M NO LiF		
transição	$E_{\text{teórico}}$ (eV)	E_{exp} (eV)
M	3,1	2,78
$M_F \langle 1\bar{1}0 \rangle$	5,6	5,16
$M_F \langle 100 \rangle$	4,9	5,05

I.3.2.2 Centros $R(F_3)$ e $N(F_4)$

O centro R por sua vez é constituído por três centros F dispostos nos vértices de um triângulo equilátero. Okuda⁽¹⁷⁾ identificou as bandas em 320 e 378 como sendo devidas às transições do centro R designando-as de R_1 e R_2 por correspondência com as bandas R de outros haletos alcalinos.

Há evidências^(12,13,14) que estes centros são formados a partir da união de um centro M com um centro F^+ formando o centro $F_3^+(R^+)$ que se transforma num centro R pela captura de um elétron.

O centro N é composto por quatro centros F e deve ser formado pelo mesmo mecanismo dos centros anteriores.

No LiF este centro possui uma transição (N_2) em torno de 540 nm.

I.3.3 Centros de agregados F ionizados e carregados negativamente.

Os centros de agregados ionizados são formados quando qualquer um dos centros definidos acima perdem um elétron, formando portanto os centros $F^+(\alpha)$, $F_2^+(M^+)$ e $F_3^+(R^+)$. Os centros de agregados de centros F carregados negativamente são formados quando aqueles centros capturam um elétron, então, obtém-se os centros F^- , $F_2^-(M^-)$ e $F_3^-(R^-)$.

Os mecanismos de formação comprovados através da experiência⁽¹²⁾ indicam que na ausência de elétrons o centro M^+ se transforma num centro R^+ pela agregação $M^+ + F \rightarrow R^+$ onde aparentemente o centro M^+ se move na direção do centro F. Este processo de agregação ocorre mesmo durante a irradiação à temperatura ambiente quando há a produção de elétrons, mas provavelmente a sua probabilidade de formação é menor devido à competição das conversões: $F^+ + e^- \rightarrow F$; $M^+ + e^- \rightarrow M$ e $R^+ + e^- \rightarrow R$. Portanto, estes centros de agregados ionizados são estados intermediários na formação dos agregados neutros.

Os centros de agregados carregados negativamente devem ocorrer pelo mesmo processo mas com a captura de dois elétrons. Segue abaixo uma tabela das posições no espectro de absorção das bandas dos agregados descritos acima.

TABELA 2

CENTRO	POSIÇÃO (nm) *
$F_2^+ = M^+$	645
$F_3^+ = R^+$	458
$F_2^- = M^-$	980
$[F_3^-]_1^- = R_1^-$	680
$[F_3^-]_2^- = R_2^-$	790

* dados retirados da ref. 12

I.3.4 Centros relativos à impureza Mg

Um cristal de LiF puro apresenta as bandas relacionadas acima, quando o magnésio (Mg) é introduzido na rede cristalina este produz novos centros de cor. O Mg é incorporado à rede na forma de íon Mg^{++} substituindo um cátion Li^+ , sendo que o raio iônico do Mg^{++} no LiF é de 0,065nm é muito próximo ao raio iônico do Li^+ (0,06 nm).

Para que seja mantida a neutralidade de carga é necessário a presença de uma vacância de íon positivo (vacância catiônica) próxima ao íon Mg^{++} . Estes pares de impureza-vacância ($Mg^{++}-V$) formam dipolos que estão dispersos através

do cristal quando este é aquecido a temperaturas mais altas que 400°C e resfriadas rapidamente até a temperatura ambiente. Quando um cristal é mantido a uma temperatura de aproximadamente 100°C há a possibilidade de que agregados maiores sejam formados. Estes agregados⁽¹⁸⁾ seriam compostos de dois dipolos impureza-vacância que são chamados de dímeros ou agregados de três dipolos que formam um hexágono no plano $\{111\}$ chamados de trímeros. Este último agregado é o mais estável sendo observado com maior frequência nos experimentos⁽¹⁹⁾ em geral de perda dielétrica e de condutividade termo-iônica.

A relação entre estes agregados e os centros de cor produzidos pela presença do Mg na rede após a irradiação ainda não está bem determinada. A exposição destes cristais à radiação ionizante acarreta no armazenamento de energia nos estados metaestáveis produzidos pelo magnésio. Quando os mesmos são aquecidos parte dessa energia é liberada na forma de luz, dando então origem ao fenômeno da termoluminescência (TL). Apesar dos centros relacionados com o Mg serem os responsáveis pela emissão TL⁽²⁰⁾, não há uma concordância ainda sobre os modelos desses centros.

As bandas de absorção óptica relacionadas com o Mg tem picos de máxima absorção em 380 nm (3,24 eV), 310 nm (4,0 eV) e 225 nm (5,5 eV).

A banda de absorção em 310 nm é responsável pelo pico dosimétrico. Mayhugh et al⁽²¹⁾ supuseram inicialmente a combinação de dímeros ou trímeros mais um ou dois centros

F. Nink e Kos⁽²²⁾ propuseram um modelo que chamaram de Z_2 e constitui-se do par Mg^{++} -centro F^- . Este centro possui um estado de energia mais alta em 250 nm^(23,24), que foi constatado pelo fato de que iluminando o cristal com luz de 250 nm havia extinção da banda em 310 nm e vice-versa.

A banda de absorção em 225 nm (5,5 eV) é atribuída ao centro Z_3 por Kojima⁽²⁵⁾ e Okura⁽²⁶⁾, estes mostraram que o centro Z_3 é o produto da foto-ionização do centro Z_2 . Medidas de ressonância óptica e de spin⁽²⁷⁾ confirmaram estes modelos e Mort⁽²⁸⁾ por medidas de absorção óptica e de foto-luminescência chegou à mesma conclusão. As posições dos picos dos centros Z_2 e Z_3 satisfazem à relação de Mollow-Ivey⁽²⁸⁾.

Para a banda em 380 nm (3,24 eV) Mehla et al⁽²³⁾ propuseram um centro que seria o centro Z_2 mais um elétron adicional. Crittendem⁽²⁹⁾ com estudos de absorção óptica observou uma banda em 280 nm que pelas características apresentadas após tratamentos ópticos foi atribuída a um centro devido à impureza Mg.

A figura 1.2 ilustra todos os centros aqui descritos e a tabela 3 dá as meias larguras de alguns destes centros.

Os centros de cor relativos à captura de elétrons podem ser observados no LiF devido à sua larga faixa de transparência. Outra propriedade deste haleto alcalino é a facilidade de ser crescido devido à sua baixa pressão de vapor, no

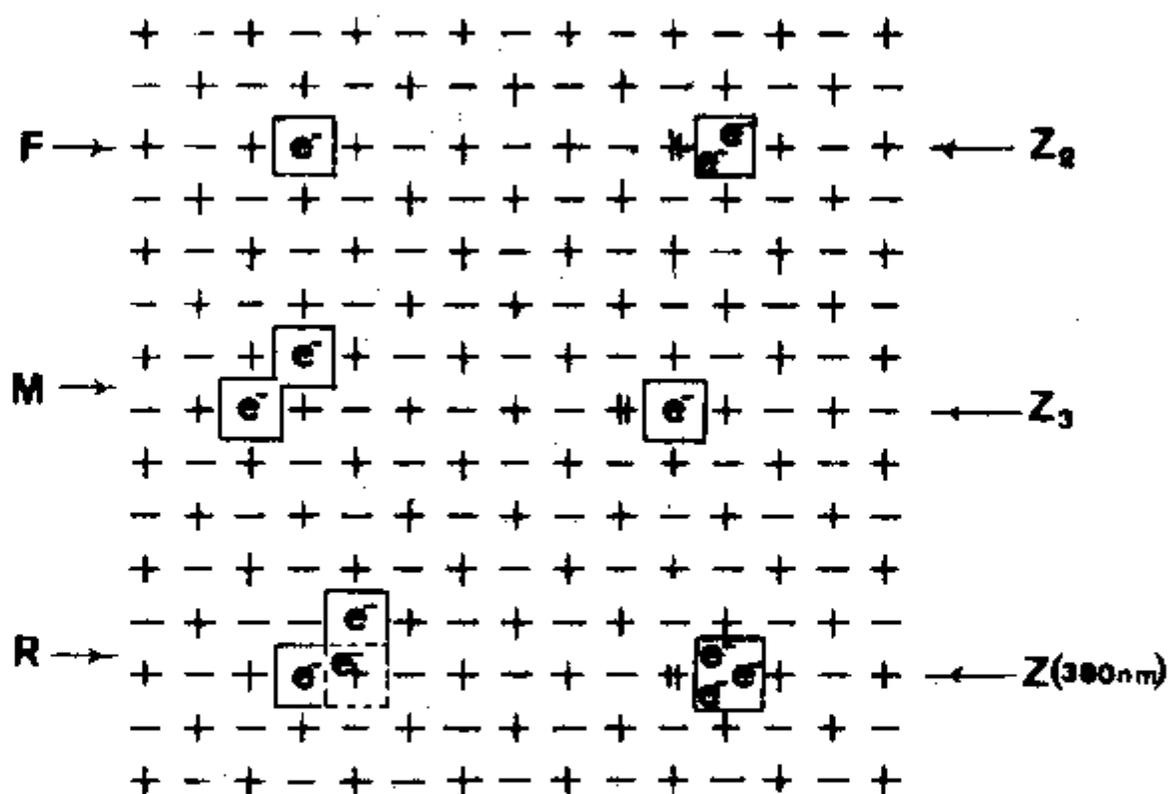


Fig.I.2 - Modelos dos centros de cor criados por radiação no LiF:Mg.

ponto de fusão, quando comparada com outros haletos alcalinos. Esta propriedade aliada ao baixo custo com que se obtém tanto a substância matriz quanto o dopante, as suas propriedades de simétricas e as propriedades ópticas apresentadas pela banda M que induzem à confecção de um laser de centros de cor com as propriedades descritas na referência 30, levaram à escolha do LiF para a realização deste trabalho.

TABELA 3

CENTRO	POSIÇÃO (nm)	POSIÇÃO (eV)	MEIA LARGURA* (eV)
M	445	2,79	0,18 ⁺
Mg	380	3,24	0,72
Z ₂	310	4,0	0,93
F	250	5,02	0,87
Z ₃	225	5,5	0,10

* dados retirados da ref. 22

+ dado retirado da ref. 12

A seguir no capítulo II será apresentada a parte experimental onde se descreve a técnica de crescimento dos cristais, para as irradiações e leitura das amostras.

Os capítulos III e IV serão referentes aos resulta-

dos sendo tiradas conclusões preliminares. Apresentar-se-ão os resultados sobre a luminescência do centro M que neste trabalho apresentou uma estrutura que não concorda com os espectros relatados em outros trabalhos. Encerrando este trabalho, no capítulo V estarão às conclusões finais.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O crescimento e o estudo de monocristais de fluoreto de lítio dopado com magnésio realizados neste trabalho veio da necessidade, tanto de dominar a técnica de crescimento, quanto de utilizar posteriormente estes monocristais em dosimetria e na construção de lasers.

II.1 OBTENÇÃO DOS CRISTAIS

Os cristais aqui analisados foram crescidos a partir da fusão pelo método de Czochralski. Devido à facilidade

de de crescimento de monocristais de haletos alcalinos, e em particular, o fluoreto de lítio por este método, montou-se o sistema de crescimento descrito à seguir:

II.1.1 Sistema de crescimento

O arranjo esquematizado na figura II.1 é formado por:

- a) câmara de crescimento
- b) sistema de aquecimento
- c) sistema de puxamento
- d) sistema de vácuo
- e) sistema de entrada de gás

A câmara de crescimento é constituída por um tubo de aço inoxidável fechado numa das extremidades e tampado na outra com uma flange do mesmo material. Nesta flange foram introduzidas duas janelas ópticas de vidro apoiadas em duas outras flanges. Estas formam um ângulo de 16° com o suporte da semente que passa por um orifício central dotado de engate rápido de vácuo. Uma das janelas é utilizada para iluminação e a outra para observação da substância e posteriormente do cristal a ser crescido. O suporte da semente é constituído por um cilindro refrigerado à água coaxialmente e em cuja extremidade tem-se um suporte para prender a semente.

No interior da câmara é colocado um suporte de aço

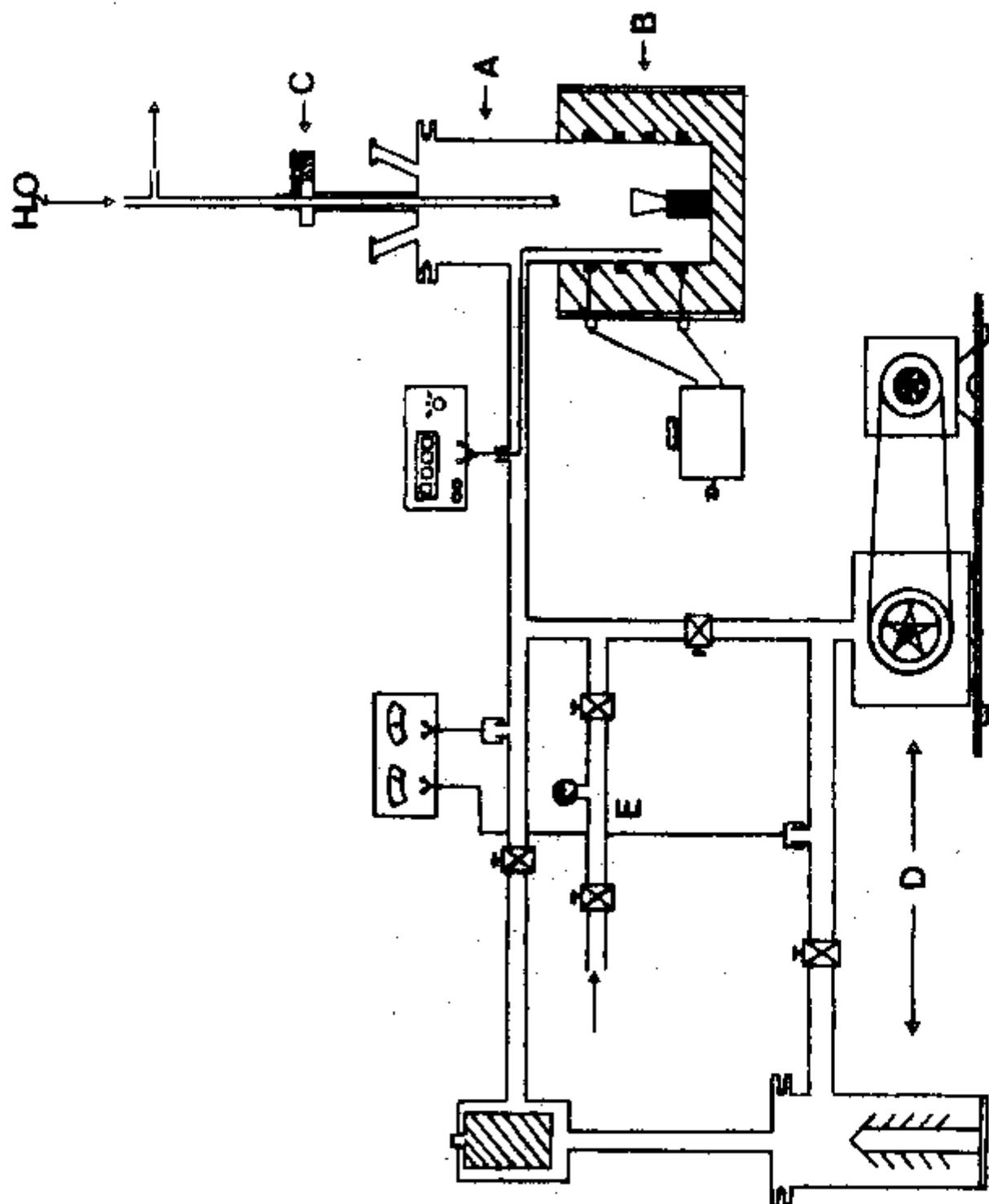


Fig.II.1.1 - Esquema do sistema de crescimento descrito no texto.

inoxidável que mantém o cadinho na região de temperatura constante do forno. O cadinho utilizado para os crescimentos realizados para este trabalho foi de platina, sendo este isolado do suporte através de uma placa de alumina compactada, uma vez que a platina reage com metais a alta temperatura.

A câmara de crescimento é introduzida num forno de resistência, cuja temperatura é controlada manualmente por um Variac. A temperatura dentro da câmara é medida por um termopar de platina versus platina + 10% Rhodium localizado próximo ao cadinho, estando acoplado a um multímetro digital ou a um milivoltímetro registrador, dependendo da conveniência experimental.

O sistema de puxamento está conectado ao suporte da semente através de uma rosca sem fim. Este é constituído por um motor de rotação de 5 watts que é acoplado ao suporte da semente através de pares de engrenagens de vários diâmetros, permitindo assim a variação da velocidade de puxamento. Neste trabalho utilizou-se, em geral, a velocidade de 0,245 mm/min.

O sistema de vácuo é composto de uma bomba mecânica, uma bomba difusora com seus respectivos medidores e de uma "trap". Este sistema atinge a pressão de 10^{-5} Torr e é utilizado durante o tratamento térmico do sal a ser crescido.

O gás inerte é introduzido através de um conjunto de válvulas que liga o cilindro de gás ao sistema de crescimento. A pressão é controlada através de um manômetro. O sistema de vácuo e o de entrada de gás estão acoplados à câmara através

de conexões metálicas de latão. A atmosfera controlada faz-se necessária devido à alta pressão de vapor apresentada pelos sais de haletos alcalinos no seu ponto de fusão. No caso do LiF, que possui uma pressão de vapor de 0,0257 Torr na sua temperatura de fusão (847 °C), utilizou-se o argônio como gás residual durante o crescimento.

II.1.2 O Método Czochralski

Este método iniciado por Czochralski⁽²⁹⁾ em 1917, utiliza o equilíbrio líquido-sólido. A técnica consiste em fundir a substância que é colocada em um cadinho geralmente de platina ou porcelana; logo após a substância fundida é superaquecida, neste momento toca-se a fusão com a semente presa ao suporte refrigerado à água. Esta semente que é uma amostra do cristal a ser crescido, inicialmente funde, mas com o decrescimo gradativo da temperatura e pela retirada de calor através da semente, o crescimento é iniciado, sendo também iniciado o puxamento mecânico.

O diâmetro é aumentado até o tamanho desejado pela manipulação dos controles de forno. Na conclusão do processo o cristal é removido da fusão através de um aumento da velocidade de puxamento. É importante evitar mudanças rápidas no diâmetro do cristal porque isto está associado à imperfeições outras vezes o choque térmico resulta em tensões e desloca-

ções. Como o nível da fusão no cadinho cai devido à retirada de material deve-se fazer ajustes correspondentes na temperatura e na velocidade de puxamento para compensar as mudanças das condições térmicas e da geometria. A condição termodinâmica para um baixo índice de imperfeições consiste em manter uma interface horizontal plana entre o líquido e o sólido durante o processo de crescimento.

O calor de cristalização deve fluir da fusão para o cristal e ser dissipado por condução na direção da semente e por radiação para as paredes do forno. A velocidade com que este calor é dissipado governa a velocidade máxima permitida para o crescimento. Do controle adequado do fluxo de calor longitudinal e axial resultam as formas da interface líquido-sólido.

As condições para se obter um cristal perfeito, monocristalino são as seguintes:

a) a substância deve fundir sem decomposição, não reagir nem com o cadinho, nem com a atmosfera presente o que implicaria numa fonte de impureza não controlada.

b) a semente deve ser perfeita, isto é, monocristalina, sem muitas tensões e de preferência prismática de base quadrada para que haja uma isotropia inicial do sistema. Se a semente não for perfeita, há inicialmente uma nucleação policristalina, que pode ser eliminada diminuindo-se o diâmetro da massa policristalina por um aumento de temperatura, de tal forma que um único cristalito domine a interface de crescimen

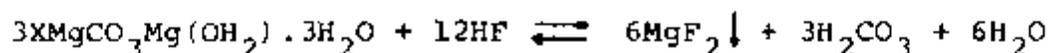
to. A partir deste ponto aumenta-se vagarosamente o diâmetro obtendo-se um monocristal. Uma vez que a semente seja perfeita é preferível iniciar o crescimento com pequeno diâmetro formando inicialmente o chamado "pescoço", que nada mais é que um alongamento da semente. Então abaixando-se a temperatura, aumenta-se o diâmetro do cristal vagarosamente até o diâmetro desejado. A finalidade deste pescoço é apenas estrutural.

c) a temperatura deve ser controlada de tal forma que haja uma combinação entre a velocidade de puxamento e os gradientes térmicos, para se obter um perfeito controle do diâmetro do cristal.

A principal vantagem deste método é que o crescimento é feito em condições de muito controle, o que resulta do fato da semente e do cristal serem acompanhados visualmente durante todo o processo de crescimento.

II.1.3 Crescimento de LiF:Mg

O material utilizado para os crescimentos foram o fluoreto de lítio da Merck P.A e o fluoreto de magnésio que foi sintetizado neste laboratório partindo-se da reação:



O carbonato de magnésio foi diluído em ácido fluorídrico em excesso e após a obtenção do precipitado foram fil-

trados e lavados com água destilada em beckers e funis de polietileno utilizando-se filtros de papel a fim de evitar contaminações provenientes do vidro, uma vez que o HF reage com este último.

A semente utilizada foi de um cristal de fluoreto de lítio puro da Harshaw, sendo geralmente prismáticas de dimensões médias de $0,5 \times 0,5 \times 1,5 \text{ cm}^3$.

As substâncias em forma de sal e a semente eram introduzidas no sistema. A mistura sofreu tratamento térmico de 200°C por vinte e quatro horas sob alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ torr) a fim de se eliminar a água adsorvida no sal, no sistema em si e eventuais impurezas com alta pressão de vapor. A operação então era iniciada aumentando-se a tensão aplicada ao forno a fim de se atingir a temperatura de fusão e introduzindo-se um gás inerte para a obtenção da atmosfera controlada. No presente trabalho foi utilizado o argônio até que o sistema atingisse a pressão de aproximadamente 360 mm de Hg. Durante a fusão a pressão atingia aproximadamente a pressão de 460 mm de Hg, mantendo-se constante durante todo o crescimento.

A temperatura da mistura fundida permanecia acima da temperatura de fusão aproximadamente 40°C , para que não ocorresse nucleações devido as trocas de calor ao se tocar o líquido com a semente fria. Este acréscimo de temperatura é necessário para que haja um perfeito acoplamento entre a estrutura cristalina da semente e os átomos do líquido. Para se iniciar a confecção do pescoço e aumentar o diâmetro do cris-

tal até o diâmetro desejado diminuía-se a temperatura até aproximadamente 20°C acima da temperatura de fusão, mantendo-se este acréscimo durante o crescimento. Ao final da operação o sistema era resfriado lentamente (30°C/h) a fim de evitar tensões e choques térmicos no cristal.

II.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Como um dos objetivos deste trabalho era o de determinar a distribuição de impurezas através do cristal houve a necessidade de obter amostras de posições bem determinadas no cristal, este foi clivado na direção perpendicular à direção de crescimento. Isto foi possível porque a estrutura sendo cúbica de face centrada possui o plano de clivagem (100).

II.3 IRRADIAÇÕES

II.3.1 Raios-X

As irradiações X foram realizadas com um gerador de raios-X cat nº 4053 A3 da Rigaku cujo tubo possui alvo de tungstênio e janela de berílio. Este gerador produz raios-X na faixa de tensões entre 20 e 50 kV e correntes na faixa de 2 a 50 mA.

As amostras foram sempre envoltas em folha de papel alumínio (Al) de 0,02 mm a fim de barrar os raios-X de

baixa energia que causam danos apenas superficiais e também evitar a incidência de luz ambiente nas mesmas entre as irradiações e as medidas.

A posição das amostras foi mantida constante a 17 cm e no mesmo plano da janela através de uma referência fixada na base do compartimento de irradiações.

Para as irradiações à temperaturas mais altas que a ambiente, foi construído um pequeno forno de resistência (Fig II.2) de 1,2 cm de diâmetro alimentado por um Variac, no qual foi introduzido um cilindro de latão e montado numa das extremidades um porta amostra. A temperatura era controlada através de um termopar de Platina versus Platina + 10% Rhodium localizado próximo à amostra. A posição de irradiação para este experimento foi a mesma que as realizadas a temperatura ambiente.

II.3.2 Raios- γ

As irradiações com raios gama foram realizadas com uma fonte de cobalto 60, "Gammacell 220" da "Atomic Energy of Canada Limited". A fonte tem a forma anelar permanentemente envolta por uma blindagem de chumbo. Esta consiste de 26 "lâpis" dispostos em torno da câmara de amostras. Cada lápis possui sete pastilhas de cobalto 60, totalizando 182.

A taxa de dose da fonte era igual a $3,79 \times 10^5$ rad/h na data em que foram realizadas as irradiações.

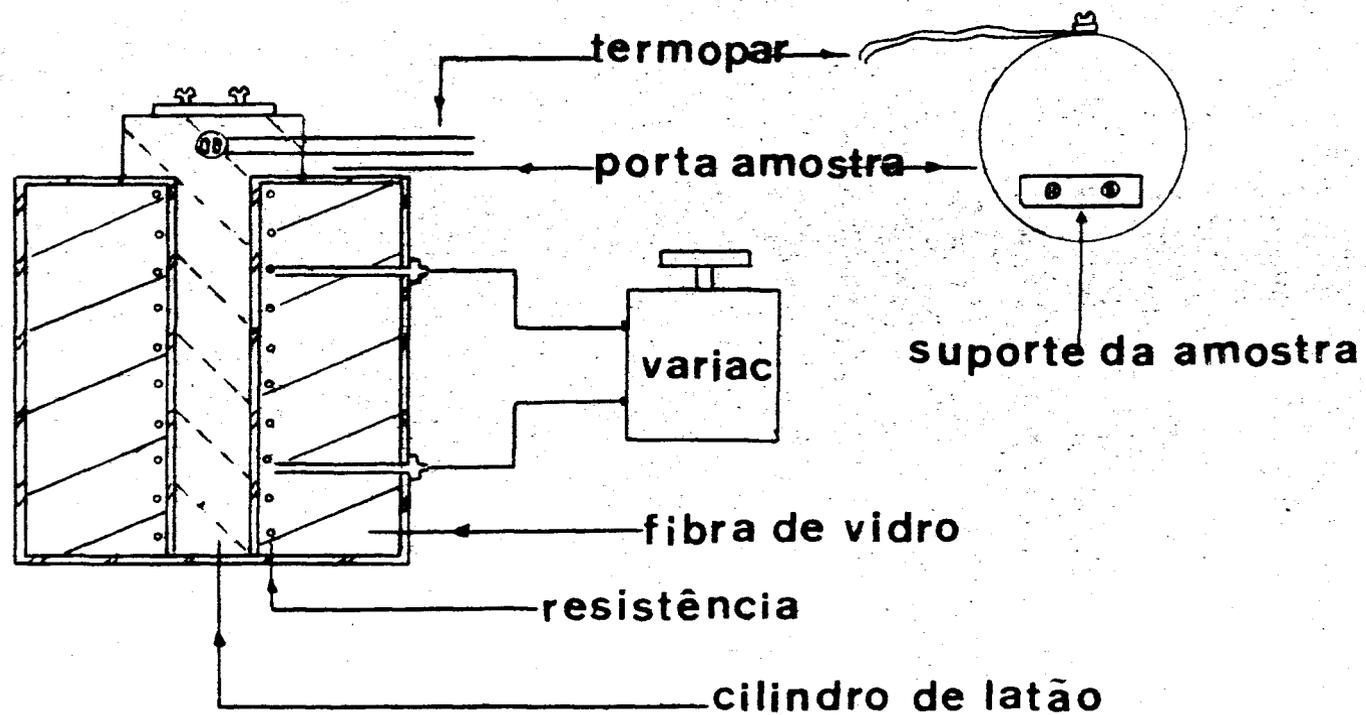


Fig.II.2 - Esquema do forno utilizado nas irradiações a tem peraturas mais altas que a temperatura ambiente.

As amostras foram envoltas em papel preto, a fim de evitar a incidência de luz durante o transporte das mesmas. As amostras foram fixadas na superfície de um becker de quartzo de 5 cm de diâmetro, para que estas recebessem a incidência normal dos raios gama, portanto colocadas a 2,5 cm do centro da câmara.

II.3.3 Luz visível e Ultravioleta

As irradiações foram realizadas utilizando-se dois tipos de arranjos dependendo da conveniência experimental. Um deles foi um conjunto de irradiação "Bausch Lomb" com lâmpada de mercúrio tipo SP-200, monocromador cat 33-86-07 com 1.200 ranhuras/mm e fonte de alimentação respectiva. O outro arranjo utilizado era composto de uma lâmpada de mercúrio HBO 200 w da Osram e de filtros de interferência da Oriel nos comprimentos de onda desejados, ou seja os comprimentos de onda dos máximos de absorção. Nas irradiações com luz polarizada, foram utilizados polarizadores HN 42 da Polaroid com 42% de transmissão na região de 4 a 27×10^3 cm^{-1} .

II.4 MEDIDAS ÓPTICAS

II.4.1 Absorção Óptica

As medidas ópticas foram realizadas com o espectro-

fotômetro registrador da Carl Zeiss DMR-21 que opera linearmente na faixa de 4 a $54 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Este espectrofotômetro possui dois detetores, o primeiro é uma célula fotocondutora de PbS e opera na faixa de 4 a $13,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, o segundo é uma célula fotomultiplicadora e opera na faixa de 13,5 a $54 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

A seleção das energias é feita por um monocromador M4QIII com prisma de quartzo para a lâmpada incandescente que emite fótons com energias entre 4 a $30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e para a lâmpada de deutério que emite fótons ultravioleta na faixa de 30 a $54 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros de absorção óptica são obtidos através da comparação entre dois feixes, um que atravessa a amostra da qual se deseja o espectro (I) e outro que atravessa um material de referência que neste caso foi o ar (I_0). Neste trabalho utilizou-se a fenda MT2-1 de 2 mm de abertura.

Da comparação entre os dois feixes obtemos a densidade óptica de defeitos em função da energia do fóton varrido, sendo definida por densidade óptica (D.O) a expressão:

$$DO = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

onde $\frac{I}{I_0}$ é a transmitância. Considerando-se que a intensidade I_0 de luz após atravessar o cristal esteja diminuída de um fator e^{-kx} onde k é o coeficiente de absorção, tem-se que: $I/I_0 = e^{-kx}$. Substituindo-se esta expressão em (1)

obtem-se

$$k = \frac{2,303 \times DO}{x \text{ (cm)}} \quad (2)$$

cujo significado físico é de energia absorvida pela amostra . O coeficiente de absorção óptica normaliza os dados obtidos com relação ao efeito da espessura.

11.4.2 . Luminescência

A fim de complementar os estudos ópticos realizou-se medidas de emissão utilizando um espectrofotofluorímetro da marca Aminco-Bowman tipo standard J4-8961.

O sistema é constituído de três componentes: uma unidade óptica, uma fonte alimentadora para a lâmpada de xenon e um microfotômetro fotomultiplicador, este por sua vez acoplado a um registrador tipo X-Y. A luz da lâmpada de xenon é dispersada pelo monocromador de excitação em radiação monocromática que incide na amostra. Quando a amostra fluoresce em comprimentos de onda mais longos devido ao desvio de Stokes, o monocromador de emissão dispersa a luz fluorescente em radiação monocromática. Esta por sua vez incide na célula fotomultiplicadora. Na célula a radiação é transformada numa corrente elétrica e levada a um amplificador que a transmite ao registrador.

Quando a intensidade de varredura do monocromador de emissão é conectado ao eixo X do registrador e o monocromador de excitação é mantido na posição de máxima excitação, é registrada uma curva de comprimento de onda versus intensidade (espectro de emissão fluorescente). Quando o monocromador de excitação é conectado ao eixo X do registrador e o monocromador de emissão fixado na posição de máxima fluorescência obtém-se o espectro de excitação.

Ambos os monocromadores, de excitação e emissão, varrem comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

Entre os monocromadores e a amostra existem fendas que evitam espalhamentos e que fornecem um aumento na resolução espectral respectivamente: a primeira fenda situa-se entre a primeira fenda e a amostra, esta última possui uma resolução de 5 nm/mm de largura.

CAPÍTULO III

ESTUDOS DA DISTRIBUIÇÃO DE Mg UTILIZANDO O DANO DE RADIAÇÃO

III.1 GENERALIDADES

A cinética de formação de defeitos nos haletos alcalinos tem sido exaustivamente estudada, mas um haleto em particular tem recebido maior atenção, o KCl^(5,7,11,31). Apesar disso, ainda não se explica satisfatoriamente o processo pelo qual a radiação ionizante desloca a altas temperaturas os íons halogêneos de suas posições na rede (produzindo os pares de Frenkel) e que se constitui no chamado processo primário.

A formação de centros F depende fortemente deste processo, que em geral, à temperatura ambiente se constitui de dois estágios em função do tempo de irradiação: um estágio de

geração rápida seguido por um mais lento⁽³²⁾. O estágio de geração rápida está relacionado com a presença de impurezas na rede e o estágio mais lento é mais intrínseco à rede cristalina⁽⁷⁾.

A formação de agregados de centros F se dá com a movimentação das vacâncias aniônicas (centros F^+), criadas durante a irradiação, pela própria ionização do centro F. Estes se agregam com outros centros F formando centros mais complexos. Há fortes evidências de que a temperatura ambiente existam intersticiais, criados pela irradiação, e que aniquilam os agregados⁽⁹⁾. Esses dois mecanismos ocorrem simultaneamente no LiF. A formação de defeitos depende fortemente da temperatura, uma vez que para temperaturas mais altas as vacâncias e íons intersticiais tornam-se móveis e vagueiam através do cristal.

A adição do magnésio ao LiF como já foi relatado no capítulo I acarreta a formação de vários centros devido à impureza Mg. A forma pela qual o Mg está dissolvido no cristal ainda não foi totalmente explicada. Há dois tipos de abordagem do problema pelos pesquisadores deste campo:

a) a dos que trabalham com condutividade iônica⁽³³⁾, difração de raios X e microscopia eletrônica⁽³⁴⁾, que procuram ver as condições nas quais o magnésio precipita e qual a estrutura destes precipitados, sem relacionar estes estudos com os defeitos (centros de cor) produzidos por irradiação.

b) a dos que trabalham com propriedades ópticas^(12, 17, 21, 35) que veem o Mg formando novos centros de cor

dentro da estrutura quase perfeita do LiF e que não se preocupam com os precipitados, como visto no capítulo I.

Os pesquisadores do primeiro grupo chegaram até o momento às seguintes conclusões: o MgF_2 no LiF precipita sob duas formas diferentes⁽³⁴⁾. A primeira fase é a do MgF_2 metaestável, que possui uma estrutura cúbica cujos eixos são paralelos aos da matriz e é parecida com a fase de Suzuki ($6LiF.MgF_2$). A fase metaestável ocorre em cristais altamente dopados quando resfriados rapidamente e em cristais levemente dopados por resfriamento lento. A segunda fase é a do MgF_2 estável que possui a estrutura da rutila tetragonal. Esta fase aparece em cristais altamente dopados e resfriados lentamente. A velocidade de formação é mais lenta porque a fase estável do MgF_2 é maior, isto é, possui maior número de átomos de Mg. Com o decréscimo da concentração de MgF_2 aumenta a dificuldade de obtenção da fase estável. Após várias experiências^(33,35) verificou-se que a fase metaestável pode se transformar na fase estável se o cristal permanecer a $300^\circ C$, portanto a fase estável deve nuclear da fase metaestável. Como a temperatura de nucleação da fase metaestável é mais alta que a da fase estável, pode se isolar as duas fases com tratamentos térmicos apropriados. A temperatura de formação dos precipitados depende fortemente do tratamento térmico anterior pois dele depende também a dispersão do Mg na rede e consequentemente a separação entre os íons.

Bradbury e Lilley⁽³³⁾ dando continuidade aos estu-

dos através de condutividade iônica determinaram que um cristal com menos de 400 ppm de Mg^{++} só possui a fase metaestável se resfriado lentamente e esta se transforma por volta de $250^{\circ}C$. O método utilizado foi o de medir o decréscimo da condutividade iônica para cristais de baixa concentração de MgF_2 , mantendo o cristal em temperaturas bem determinadas abaixo de $200^{\circ}C$ por várias horas, até que a condutividade iônica atingisse um patamar, significando que a fase metaestável entrou em equilíbrio com a solução sólida de Mg^{++} na matriz de LiF. Baseado neste tipo de experimento foram propostos modelos teóricos⁽³⁶⁾ para a formação dos dímeros e trimeros.

III.2 O DANO DE RADIAÇÃO NO LiF:Mg

As amostras utilizadas para este trabalho podem conter a fase metaestável, uma vez que os cristais crescidos foram resfriados lentamente após o término do crescimento sendo que tais amostras foram utilizadas "as cleaved". Outros tipos de aglomerados como dímeros e trimeros certamente estão presentes e serão referidos no decorrer do texto como sendo aglomerados a todos os tipos de agregados.

A fim de verificar a influência do tratamento térmico nos agregados supostamente existentes nos cristais crescidos, utilizou-se uma amostra de um cristal com 50 ppm de Mg^{++} . Neste caso a amostra foi irradiada primeiramente "as

cleaved" (Fig. III.1a). O espectro mostra a presença de várias bandas: a banda M em 445 nm, as bandas relativas ao Mg, a banda Z_2 em 310 nm e a banda em 380 nm que até o presente não possui um modelo bem determinado. A banda F em 250 nm e a banda devido a impureza, Z_3 em 225 nm não estão representadas na figura. Deve-se notar neste espectro a presença de uma banda em 625 nm relacionada com as bandas M^+ e N e que será estudada no próximo capítulo. A amostra sofreu então um tratamento térmico de 700 °C/1 h seguido de resfriamento rápido até a 77 K. Após nova irradiação pelo mesmo tempo obteve-se o espectro da Fig. III.1b.

Observando-se a figura nota-se que o número de centros devido à presença de magnésio tiveram suas bandas de absorção aumentadas sensivelmente, do que se pode concluir que o tratamento térmico quebrou aglomerados de magnésio uma vez que o número de centros devido supostamente ao Mg disperso aumentou. A formação de centros M é bem menor como se pode observar diretamente do espectro da Fig. III.1. Convém notar neste ponto que os centros M eram preferencialmente formados antes do tratamento térmico, quando os aglomerados de Mg não constituíam armadilhas de centros F, logo os centros F estando livres poderiam ser capturados por centros F^+ formando centros de agregados F(M, R, N).

Segundo Farge et al⁽³⁷⁾ e Jain⁽³⁸⁾ o processo de criação de pares de Frenkel é um processo termo-ativado e os intersticiais formados por radiação podem ser capturados

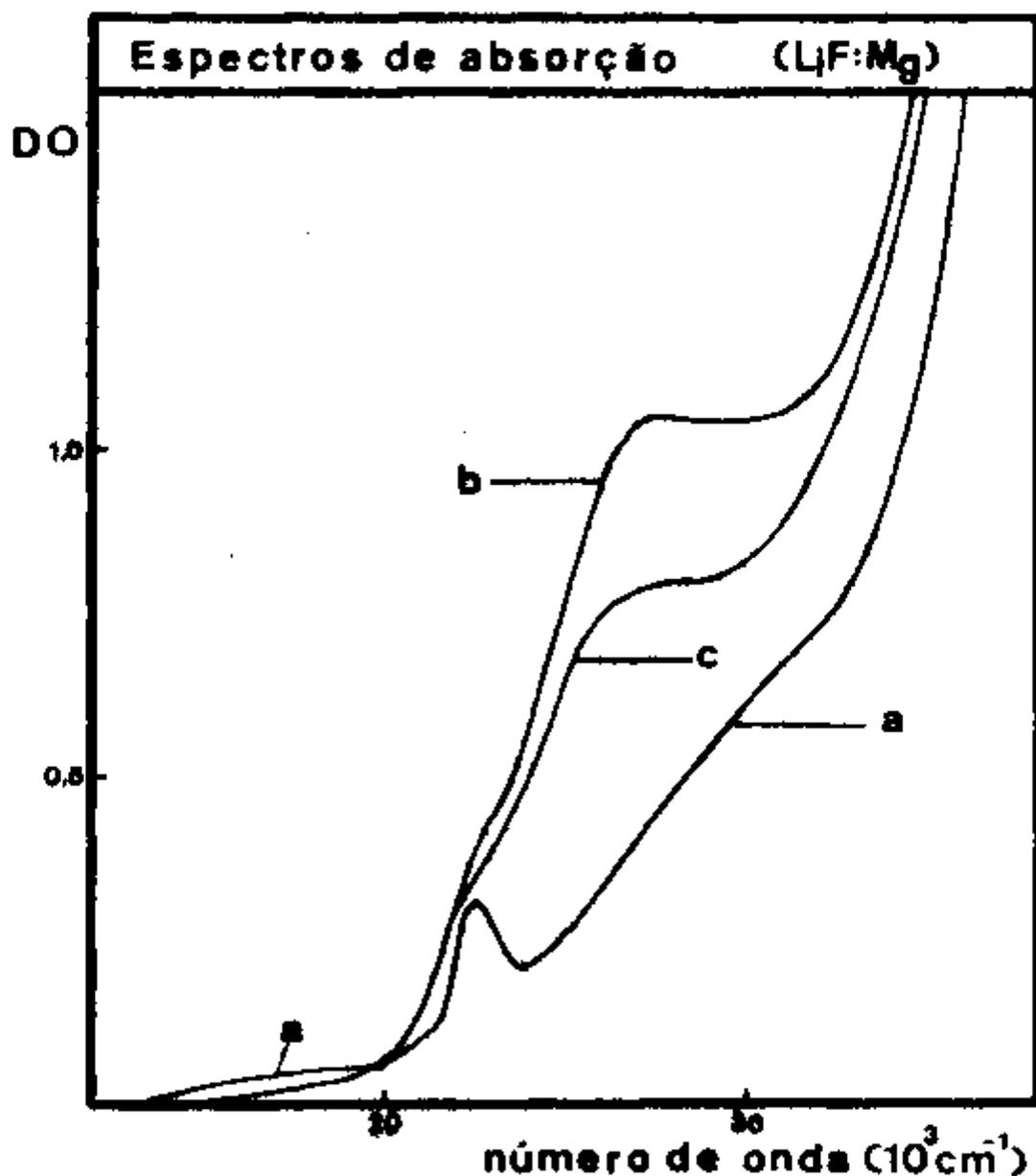


Fig.III.1 - Espectros de absorção óptica para uma amostra de 50 ppm de Mg^{++} :

- a) "as cleaved", após 150 min. de irradiação -X.
- b) após tratamento térmico de $700^\circ\text{C}/\text{lh}$, resfriamento a 77 K e 150 min. de irradiação -X.
- c) após 20 horas de armazenagem no escuro a temperatura ambiente.

pelos centros F e pelos pares impureza-vacância ($Mg^{++}-V$). Portanto no caso da presença de impurezas, estes pares podem agir como armadilhas para intersticiais resultando num aumento da formação de centros F. Este fenômeno depende tanto da temperatura quanto do estado de agregação da impureza no cristal. Estes complexos podem agir como armadilhas de intersticiais e aumentar o número de centros F e M formados como pode ser visto na Fig. III.la e podem também ser armadilhas de elétrons ou dos próprios centros F implicando então num aumento de centros de cor devidos à impureza e consequentemente numa diminuição dos centros F formados (Fig. III.lb). A Fig. III.lc mostra o decaimento das bandas de impureza após 24 h, que evidencia que o equilíbrio entre os componentes destes centros é instável a temperatura ambiente.

III.3 MAPEAMENTO DE DISTRIBUIÇÃO DE IMPUREZAS ATRAVÉS DOS CENTROS DE COR.

A necessidade de se conhecer a distribuição de Mg através do cristal se fez necessária a fim de se poder comparar amostras de cristais que em princípio possuíam concentrações diferentes de MgF_2 adicionadas na fusão ou amostras do mesmo cristal mas de regiões diferentes.

O método idealizado neste trabalho para se fazer o mapeamento da impureza através do cristal foi o da absorção óptica dos centros de cor relacionados com impureza de Mg, e

criados sob irradiação. Este estudo teve um caráter qualitativo uma vez que se pretendia determinar a uniformidade e as concentrações relativas ao longo do eixo longitudinal do cristal crescido. Os centros de cor escolhidos foram os centros, saturados em 310 e 380 nm, porque estão diretamente relacionados com a presença de Mg na rede.

Para este experimento um cristal foi clivado em doze partes no sentido transversal à direção de puxamento. Este cristal não foi submetido a tratamentos térmicos, além do resfriamento lento após o término da operação de crescimento (-35°C/h). As doze partes foram numeradas e as amostras obtidas de posições bem definidas. Para manter as mesmas condições de irradiação para todas as amostras estas foram irradiadas ao mesmo tempo (envoltas em papel alumínio) e dispostas no porta amostra num arranjo circular. Após a irradiação X de 150 min, obteve-se os espectros de absorção óptica para cada amostra. Com estas medidas relativas nas posições de absorção máxima obteve-se o resultado apresentado na Fig. III.2. Pode-se notar que o espalhamento é relativamente grande, mostrando que a impureza está distribuída aleatoriamente no cristal.

Após os estudos de absorção óptica, dez destas amostras foram analisadas pelo método semi-quantitativo de espectroscopia de absorção atômica e as concentrações obtidas estão representadas também na Fig. III.2. Estas duas grandezas, a constante de absorção dos centros devido a impureza e

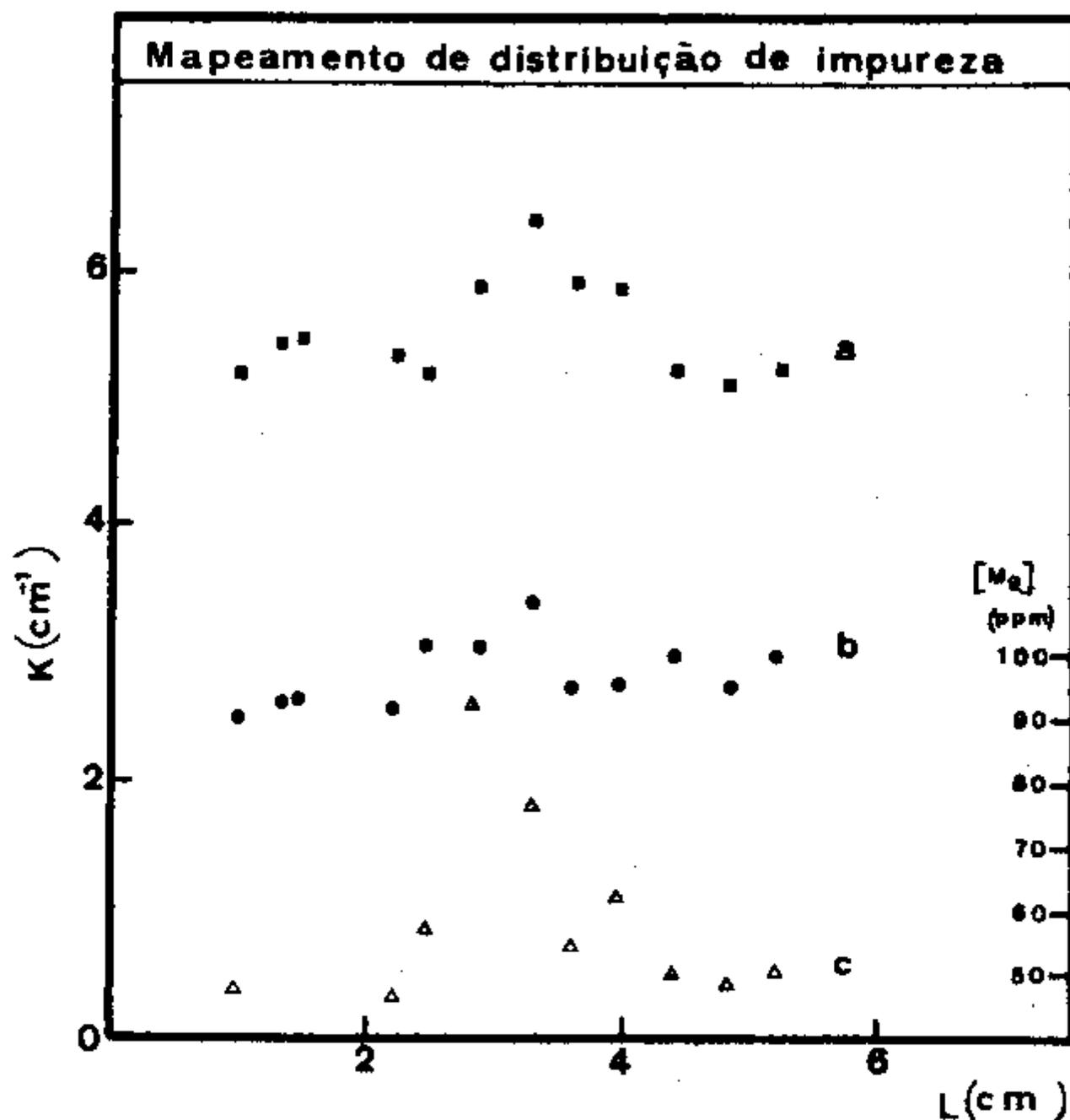


Fig. III.2 - Mapeamento da distribuição de impureza através de um cristal de 50 ppm de Mg^{++} utilizando as alturas relativas das bandas de absorção devido a impureza Mg em: a) 310 nm (■); b) 380 nm (●) e comparando-as com c), uma análise semi-quantitativa por espectroscopia de emissão atômica de algumas amostras (Δ).

a concentração de Mg obtidas na análise podem ser comparadas porque se considera que a constante de absorção é diretamente proporcional à concentração de impureza.

O espalhamento encontrado pode ser explicado levando-se em conta a lei que rege a constante de distribuição de impureza no sólido. A constante de distribuição também chamada coeficiente de segregação é definida⁽³⁹⁾ como:

$$k(T) = \frac{C_S}{C_L} \quad (1)$$

Ou seja, é a razão das concentrações do soluto (neste caso o Mg) no sólido e no líquido que estão em equilíbrio a uma temperatura T. Esta quantidade geralmente é menor que a unidade e isto significa que numa pequena porção da massa fundida com concentração de soluto C_L , o sólido resultante terá concentração $C_S = k C_L$ ou seja, esta concentração será menor que C_L e o líquido restante terá uma concentração maior que C_L . A solidificação progressiva resulta num aumento da concentração ao longo do sentido de crescimento no sólido. Convém notar que este comportamento é esperado em condições ideais, ou seja à temperatura e velocidade de crescimento constantes, com a interface líquido-sólido plana e normal à direção de crescimento. Assumindo-se as condições acima chega-se a seguinte expressão⁽³⁹⁾ para a concentração de impureza através do cristal:

$$C_s(z) = k C_0 (1 - g)^{k-1} \quad (2)$$

Onde g é a fração solidificada em um tempo $t = v_s/L$, com v_s sendo a velocidade de crescimento da interface sólida, L o tamanho do cristal e C_0 a concentração de soluto inicial.

No crescimento dos cristais para este trabalho a condição de temperatura constante não foi obedecida, pois esta era controlada manualmente, com conseqüente flutuação de temperatura, principalmente em situações de nucleação lateral. Pela expressão (1) acima pode-se constatar que a não obediência da condição de temperatura constante faz com que k não seja uma constante e que g também varie pois a velocidade de crescimento da interface sólida não se manterá constante, resultando (2) em diferentes concentrações de Mg através do sólido e portanto, no espalhamento verificado.

A variação de temperatura no decorrer do crescimento e o resfriamento lento do cristal após crescido implica também em uma variação na formação de precipitados nas diferentes partes do cristal. Estes precipitados não contribuem na formação direta dos centros de cor sob irradiação. Outro fator é que a análise das amostras foi semi-quantitativa o que implica em que as concentrações de Mg entre as diferentes amostras sejam somente tomadas qualitativamente. Portanto, só foi possível verificar a existência de um comportamento médio: na parte inicial do cristal a tendência é de que a concentra -

ção seja constante, na parte central a concentração de Mg no cristal aumentou sensivelmente e que na parte final a concentração tornou-se constante.

III.4 CONCLUSÕES

O método idealizado para o mapeamento é eficiente no sentido de que deu uma idéia qualitativa sobre a distribuição relativa da impureza no cristal. Em consequência disto ficou estabelecido que duas amostras de um mesmo cristal não podiam ser utilizadas indistintamente. As condições de controle devem ser melhoradas a fim de que se consiga uma distribuição uniforme de impureza. Um método quantitativo de determinação da concentração de impureza deverá ser desenvolvido a fim de que se possa caracterizar totalmente a distribuição de impureza através do cristal.

CAPÍTULO IV

ESTUDOS DE DEFEITOS PRODUZIDOS POR RADIAÇÃO

Neste capítulo foi realizada a caracterização dos cristais crescidos, através do estudo do efeito do dano de radiação, utilizando-se da espectroscopia óptica para medir a variação da absorção óptica e a fluorescência apresentada pelas amostras.

A absorção óptica retrata a mudança da constituição microscópica ocorrida na rede com a irradiação, através das bandas originárias dos centros de cor formados. O espectro ótico é influenciado pela presença de impurezas que por ventura existam no cristal, bem como do seu grau de dispersão, uma

vez que as impurezas dão origem a novos centros de cor. Neste capítulo estudou-se perturbação da impureza Mg introduzida de maneira controlada, na formação dos centros de cor e do tratamento térmico no grau de dispersão desta através do cristal.

Verificou-se que a formação de centros F e M é favorecida ao se introduzir o magnésio na rede cristalina. Desta forma, a fim de comparar o comportamento da produção dos centros F e M com relação à dose recebida, utilizou-se uma amostra nominalmente pura de fluoreto de lítio (LiF). A estabilidade óptica destes centros é testada através de "bleachings" ópticos e a térmica com tratamentos térmicos pós-irradiação e com irradiação a temperaturas mais altas que a ambiente.

Medidas de fluorescência complementaram os estudos de centros de cor e mostraram que as características fluorescentes do centro M são as requeridas para a produção da ação laser em cristais de haletos alcalinos.

IV.1 PRODUÇÃO DE CENTROS DE COR NO LiF:Mg

A fim de estudar o efeito do tratamento térmico pré irradiação em um cristal crescido neste laboratório, foram utilizados duas amostras de um cristal com uma concentração de 1250 ppm de MgF_2 na fusão e cuja análise por espectroscopia de absorção atômica indicou a presença de aproximadamente 160 ppm de Mg^{++} .

Como mencionado no capítulo anterior supos-se que as amostras "as cleaved" deste cristal continham aglomerados de magnésio (fase metaestável, dímeros e trímeros). Estas amostras eram de mesma espessura e da mesma secção transversal do cristal. Uma das amostras foi utilizada "as cleaved" enquanto a outra foi submetida a um tratamento térmico de 700 °C/1 h, resfriada rapidamente até a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) e aquecida até à temperatura ambiente. A seguir as amostras foram irradiadas por 5 e 150 minutos com raios X, obtendo-se os espectros mostrados na figura IV.1.

Na amostra tratada a produção de centros F é menor que a produção destes numa amostra não tratada (figuras IV.1a e IV.1b, respectivamente). Na amostra tratada houve um alargamento da banda F no lado de menor comprimento de onda, o que será discutido a seguir. A produção de centros Z_2 e do centro em 380 nm que são originados devido à presença do Mg na rede cristalina, aumentou sensivelmente na amostra tratada.

A produção de centros M também é menor na amostra tratada, sendo mostrada nas figuras IV.1b e IV.1c, onde a produção de centros devido à impureza já atingiu a saturação e com a banda devida ao centro M, na amostra tratada, tornando-se bastante evidente. Pode-se então observar claramente a diferença entre as duas amostras nesta região.

Outra diferença apresentada pelas duas amostras é que para tempos maiores de irradiação a amostra não tratada apresenta uma banda larga em torno de 625 nm enquanto que a

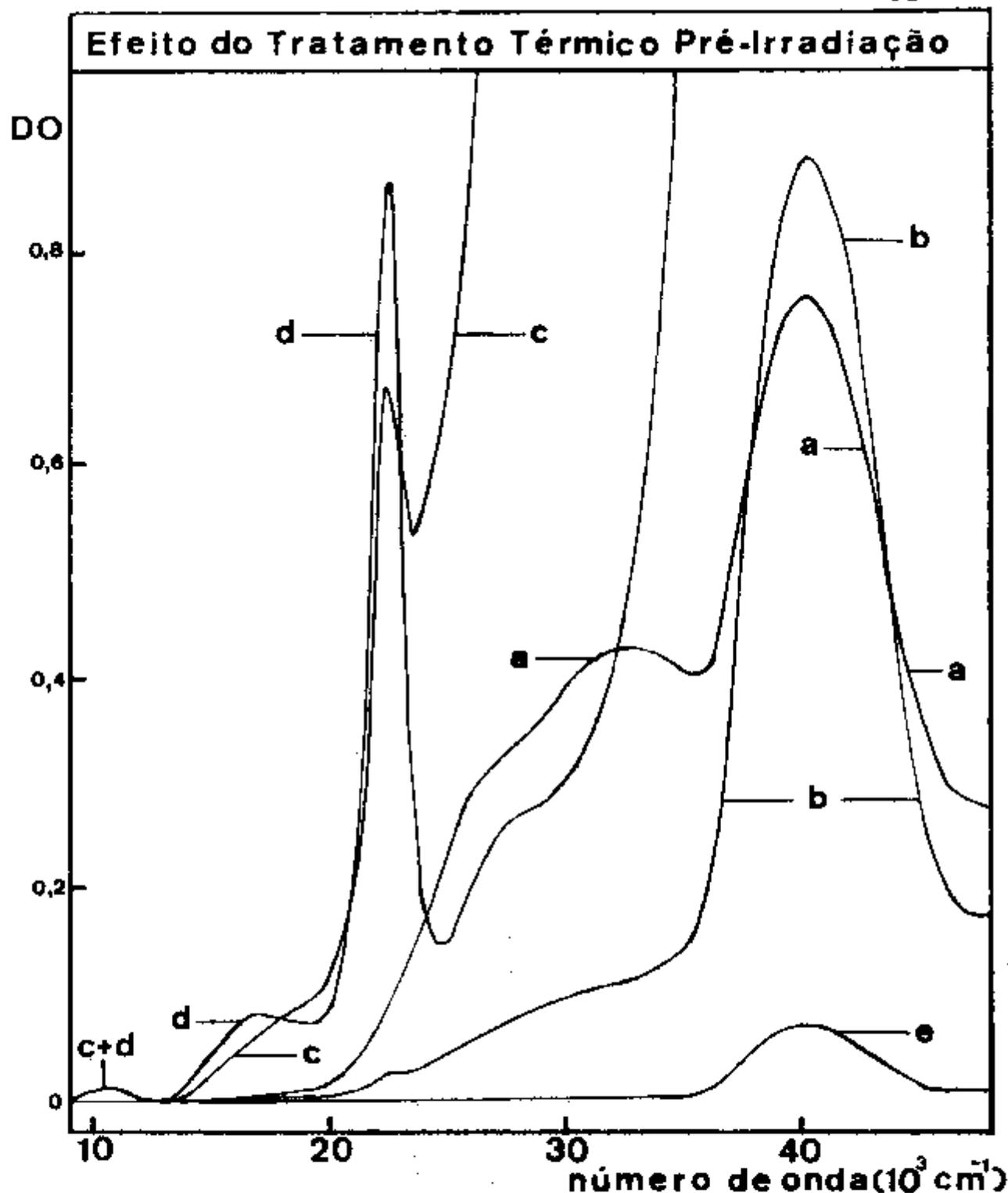


Fig. IV.1 - Estudo do efeito do tratamento térmico em um cristal de 160 ppm de Mg^{++} . Duas amostras de mesma espessura e da mesma secção do cristal: espectros a e c obtidos para uma das amostras tratada a $700^\circ\text{C}/\text{lh}$ resfriada a 77 K e irradiada a temperatura ambiente; espectros b e d obtidos para a amostra "as cleaved", ambas irradiadas por 5 e 150 min respectivamente. O espectro e foi obtido para uma amostra de LiF nominalmente puro.

amostra tratada apresenta uma banda larga em torno de 556 nm. Como após 20 h de armazenagem no escuro e na temperatura ambiente, esta banda na amostra não tratada decai para a banda em torno de 556 nm conclui-se que nesta região existem duas bandas. Sabe-se que no fluoreto de lítio puro^(12,40) existe uma banda em torno de 645 nm e que é atribuída ao centro F_2^+ e que decai no escuro à temperatura ambiente. Este centro apareceu também numa amostra de LiF nominalmente puro que foi utilizada para comparar os resultados e que apresentou as mesmas características descritas por aqueles pesquisadores. Portanto, na amostra não tratada há a formação deste centro (aparentemente perturbado) enquanto na amostra tratada este centro não está presente. A banda em torno de 556 nm é atribuída⁽⁴¹⁾ a uma transição do centro N (N_2). Logo na amostra não tratada, existem duas bandas que compõem uma banda resultante em torno de 625 nm. Estas bandas são devidas aos centros $M^+(F_2^+)$ e N. Na amostra tratada somente a banda N está presente, mostrando que o tratamento térmico não favorece a produção dos centros F_2^+ .

As duas amostras apresentaram uma banda em torno de 950 nm que surge após irradiações longas e que decai sensivelmente após a armazenagem das amostras no escuro. Não existe, até o momento, um modelo do centro de cor responsável por esta banda.

Deve-se salientar neste ponto que todas estas diferenças foram causadas pelo tratamento térmico. Como já foi

discutido no capítulo anterior, sabe-se que ao se resfriar lentamente o cristal formam-se aglomerados de impurezas que são os dímeros, trímeros e a fase metaestável, basicamente constituídos por íons de Mg^{++} e de vacâncias catiônicas, que foram diluídos através do cristal pela ação do tratamento térmico. Antes do tratamento térmico estes aglomerados não contribuíam para a formação de defeitos mais complexos, ou seja, de centros de cor relacionados com o Mg. Eles só contribuíam para a formação de centros F e de aglomerados de centros F, uma vez que as vacâncias catiônicas aprisionam íons intersticiais produzidos pela radiação. Esta contribuição é bastante marcante e é mostrada na figura IV.1e onde se tem o espectro para uma amostra de LiF puro para um mesmo tempo de irradiação. A adição da impureza fez com que neste caso a produção de centros F aumentasse aproximadamente de dez vezes.

Após o tratamento térmico as impurezas dispersadas termodinamicamente no cristal e cujo equilíbrio à alta temperatura foi trazido para a temperatura ambiente, passaram a favorecer a formação dos centros de cor devido à impureza. Portanto, impurezas dispersas passam a aprisionar centros F com maior probabilidade, formando assim os centros Z, e com uma conseqüente diminuição na formação de centros F e seus aglomerados.

Este argumento explica facilmente a diminuição das bandas F e M e o desaparecimento da banda F_2^+ (645 nm) na amostra tratada, bem como o alargamento no lado de menor com-

primento de onda da banda F devido ao acréscimo de centros Z_3 localizados em torno de 225 nm.

A razão de formação dos vários centros de cor para uma amostra de um cristal de 50 ppm de Mg^{++} (Fig. IV.2 e IV.3) foi obtida da seguinte maneira: inicialmente construiu-se as curvas de coloração irradiando-se a amostra "as cleaved" com raios X. Após a obtenção das curvas realizou-se um tratamento térmico de 700 °C/1 h seguido de resfriamento rápido até a 77 K e posterior irradiação à temperatura (TA).

Sabe-se que o magnésio é uma das poucas impurezas que acarretam aumento de produção de centros F no LiF e que não produz estágios de coloração precoce⁽⁹⁾. A fim de verificar estes fatos, tomou-se uma amostra de LiF nominalmente puro e obteve-se as curvas de coloração. Esta amostra sofreu o mesmo tratamento térmico já descrito, uma vez que não se sabia a estória anterior do cristal.

Notou-se que as razões de crescimento dos centros F (250 nm) e M (445 nm) aumentaram sensivelmente devido à presença do magnésio tanto na amostra tratada como na não tratada quando estas são comparadas com a razão de crescimento destes centros no LiF puro (Fig. IV.2). A amostra não tratada foi armazenada por 20 h no escuro, após este período, a irradiação continuou a ser feita. Observou-se então que a produção de centros F e M é afetada por esta armazenagem (Fig. IV.2a e IV.2b, curvas pontilhadas) portanto o equilíbrio termodinâmico entre estes dois centros e os outros centros de

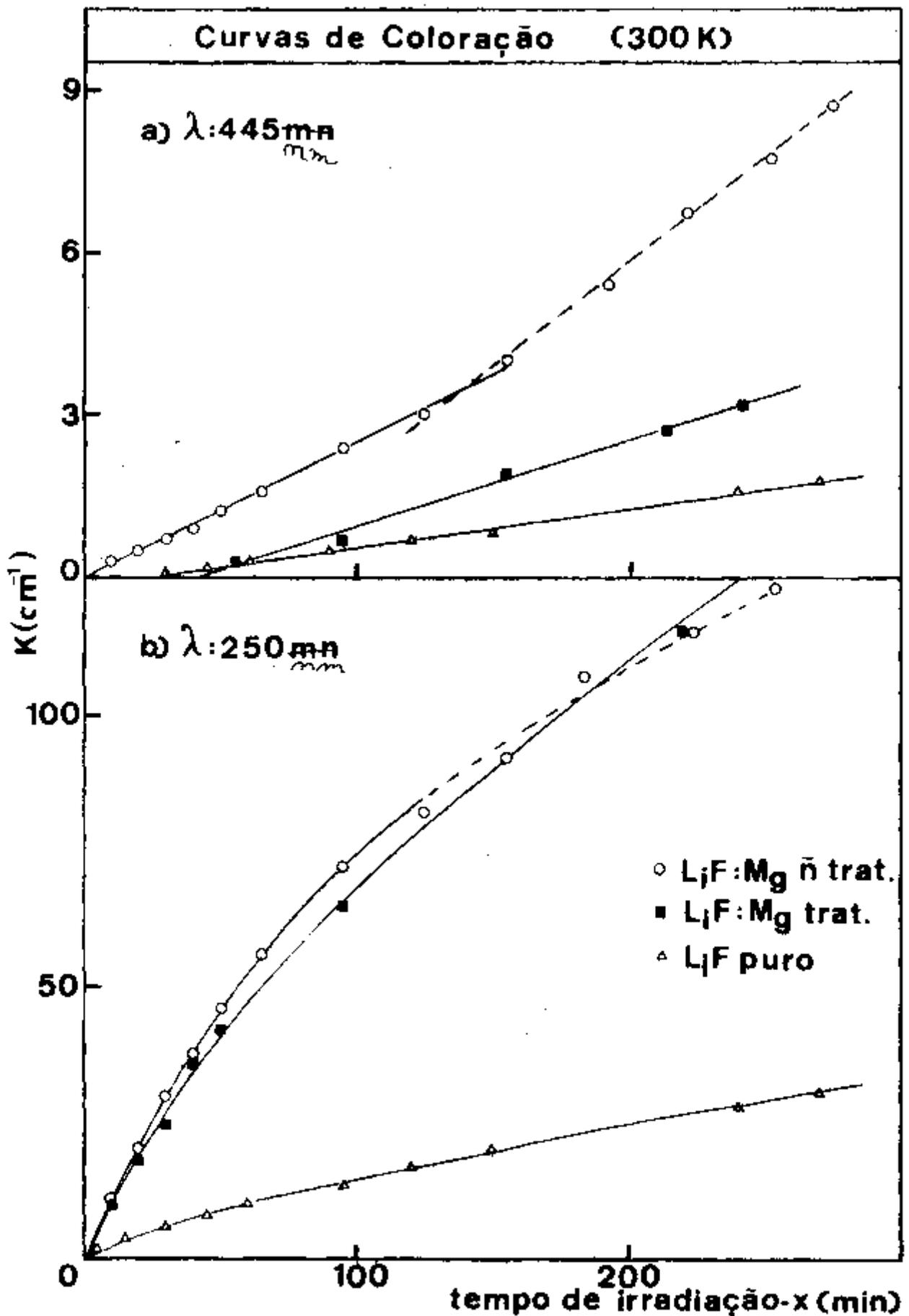


Fig. IV.2 - Comportamento do coeficiente de absorção em função do tempo de irradiação -X, à temperatura ambiente, para os comprimentos de onda de 445 nm (a) e 250 nm (b) para: amostra dopada (50 ppm Mg^{++}) "as cleaved" (○); mesma amostra após tratamento térmico de 700°C/lh e "guenching" a 77K (■) e amostra de LiF puro (△) estando multiplicado -

cor existentes no cristal é tal que após este período, a produção de centros M (445 nm) é favorecida, enquanto a de centros F (250 nm) torna-se menos favorecida. Este fato será estudado em detalhe numa das seções a seguir. A análise das transições R_1 (320 nm) e R_2 (380 nm) na amostra dopada torna-se difícil uma vez que há a superposição da banda R_1 com a Z_2 (310 nm) e da R_2 com a banda em 380 nm devido a impureza Mg. Aqui se supõe que a razão de crescimento das bandas R_1 e R_2 devam ter diminuído após o tratamento térmico da amostra dopada e que as curvas de coloração do LiF puro para as posições 320 nm (R_1) e 380 nm (R_2) sejam só devidas às transições do centro R.

Na amostra tratada, as bandas Z (310 e 380 nm) tem suas razões de crescimento aumentadas sensivelmente (Fig. IV-3). O crescimento real da banda Z_2 (310 nm) na amostra tratada não pode ser estimado com precisão devido à superposição da banda F e da banda em 380 nm.

O comportamento destas curvas de coloração confirma o comportamento observado pela amostra analisada na Fig. IV.1

IV.2 COMPORTAMENTO DA PRODUÇÃO DE CENTROS F E M COMO TEMPO DE IRRADIAÇÃO.

O número de centros M (445 nm) formados no LiF puro sob irradiação a temperaturas maiores que 200 K é uma função linear da dose, bem como do quadrado do número de centros

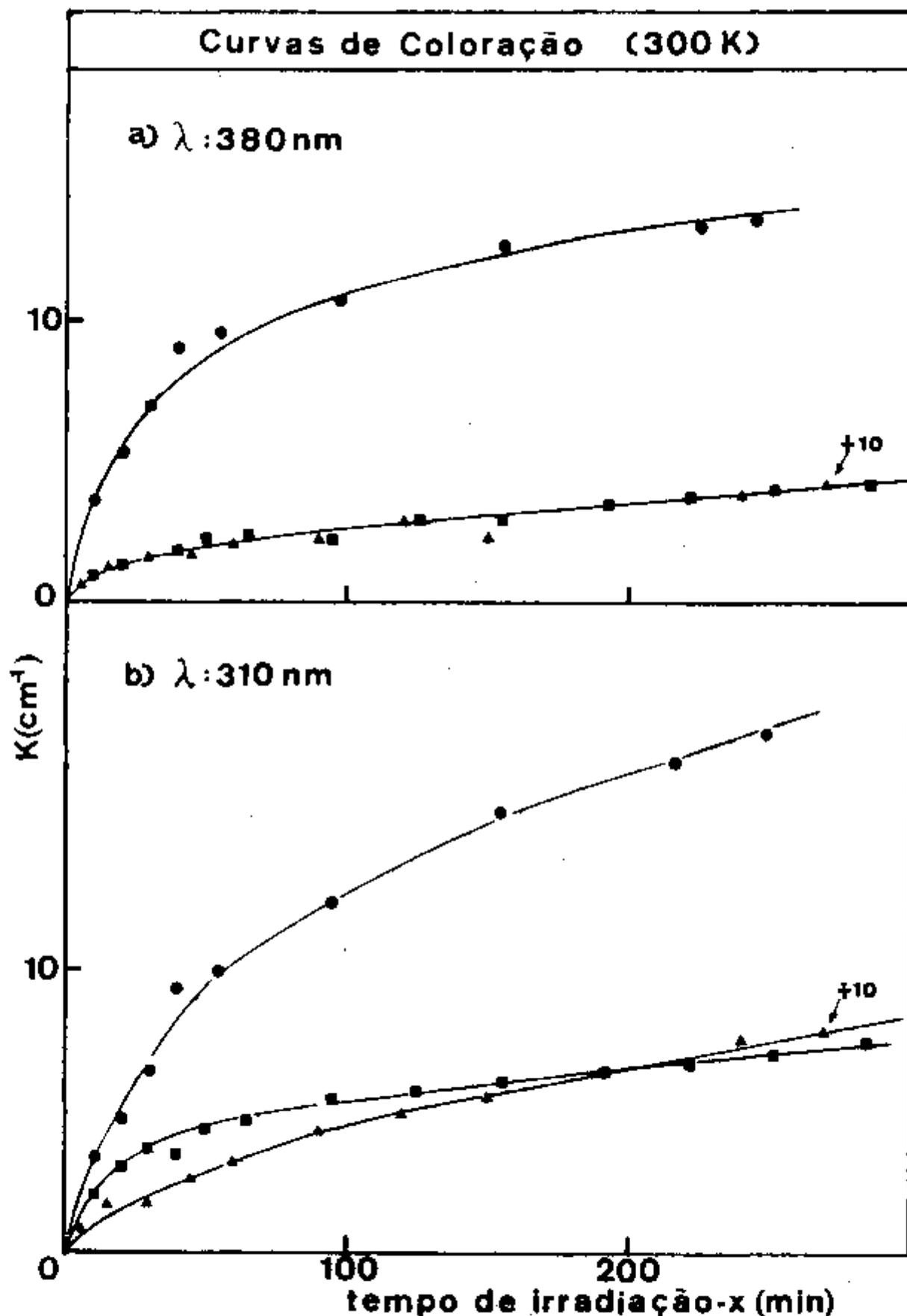


Fig.IV.3 - Comportamento do coeficiente de absorção em função do tempo de irradiação -x, à temperatura ambiente, para os comprimentos de onda de 380 nm (a) e 310 nm (b) para: amostra dopada (50 ppm Mg^{++}) "as cleaved" (\blacksquare); mesma amostra após tratamento térmico de 700°C/1h e "guenching" a 77K (\bullet) e amostra de LiF (\blacktriangle) (o coeficiente de absorção desta amostra está multiplicado por 10 na figura).

F (250 nm) (13,14). Estas duas relações levam à uma proporcionalidade entre o número de centros F e a raiz quadrada da dose⁽⁹⁾ para períodos longos de irradiação. Como a concentração de centros de cor é proporcional à contante de absorção, esta última será utilizada nas análises seguintes.

Verificou-se que nas amostras de LiF:Mg (com 50 e 160 ppm de Mg^{++}), a produção de centros M é função linear da dose (Fig. IV.2). O comportamento da produção de centros M (445 nm) para pequenas doses foi estudado para uma amostra de 50 ppm de Mg^{++} (Fig. IV.4). Este comportamento continua sendo válido também para os cristais dopados.

O número de centros M formados nas amostras dopadas e não tratada só é proporcional ao quadrado do número de centros F para períodos de irradiação X maiores que 50 min. Na figura IV.5, o comportamento inicial é mostrado para a mesma amostra de 50 ppm de Mg^{++} . Observou-se que no início da irradiação há uma razão de formação maior de centros M que diminui, passando a variar linearmente com o quadrado do número de centros F formados à medida que a dose recebida pelo cristal aumenta. Uma amostra de LiF nominalmente puro também apresentou uma relação K_M/K_F^2 não linear no início da irradiação mas atingiu este comportamento rapidamente (Fig. IV.5-curva pontilhada). Nas figuras IV.6a e IV.6b são mostrados o comportamento para amostras de 50 e 160 ppm de Mg^{++} respectivamente, para tempos longos de irradiação. Nas duas amostras observou-se que mesmo após a armazenagem destas no escuro

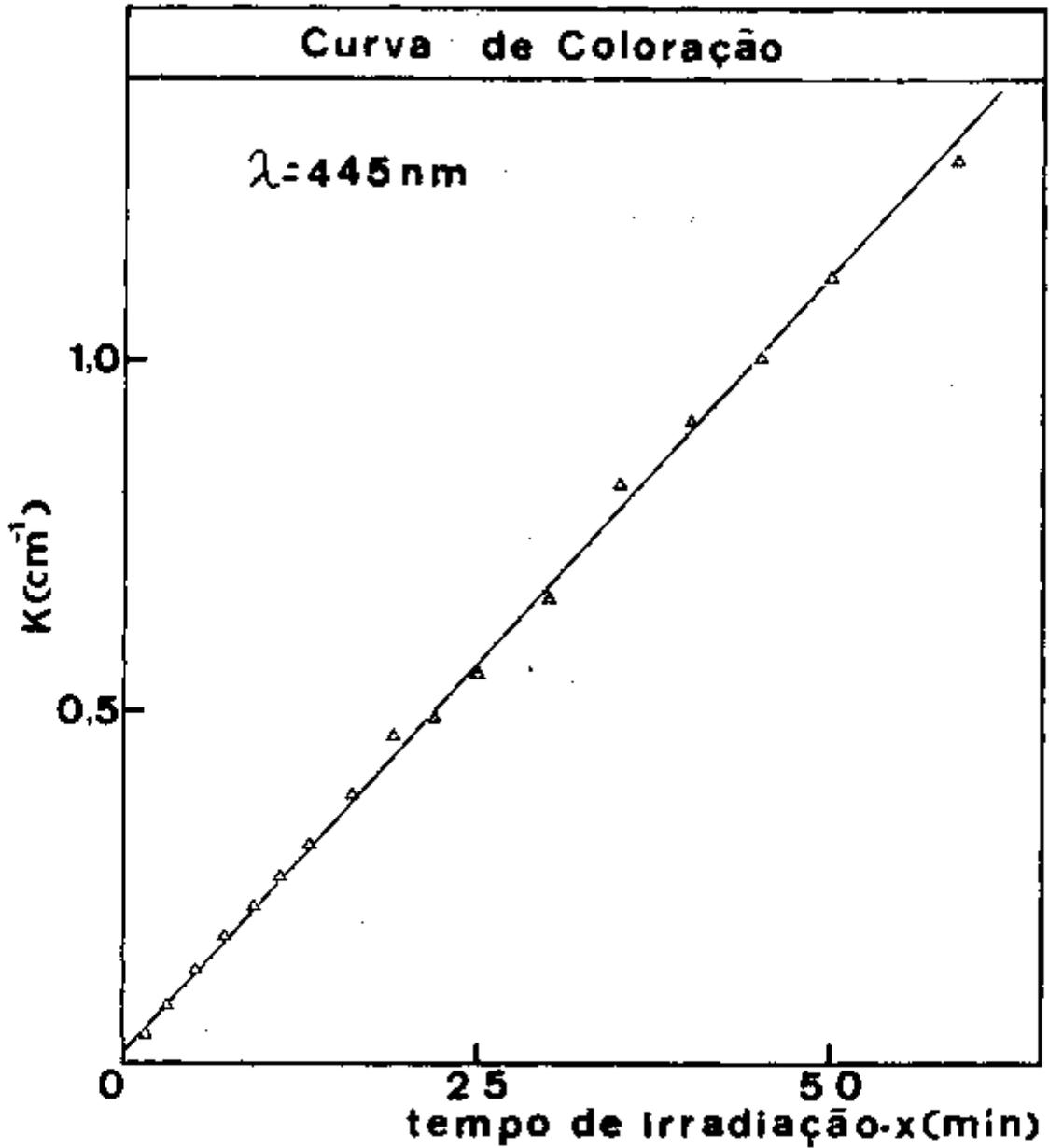


Fig.IV.4 - Comportamento inicial do coeficiente de absorção em função do tempo de irradiação x , à temperatura ambiente para o centro M(445 nm) para uma amostra de 50 ppm de Mg^{++} .

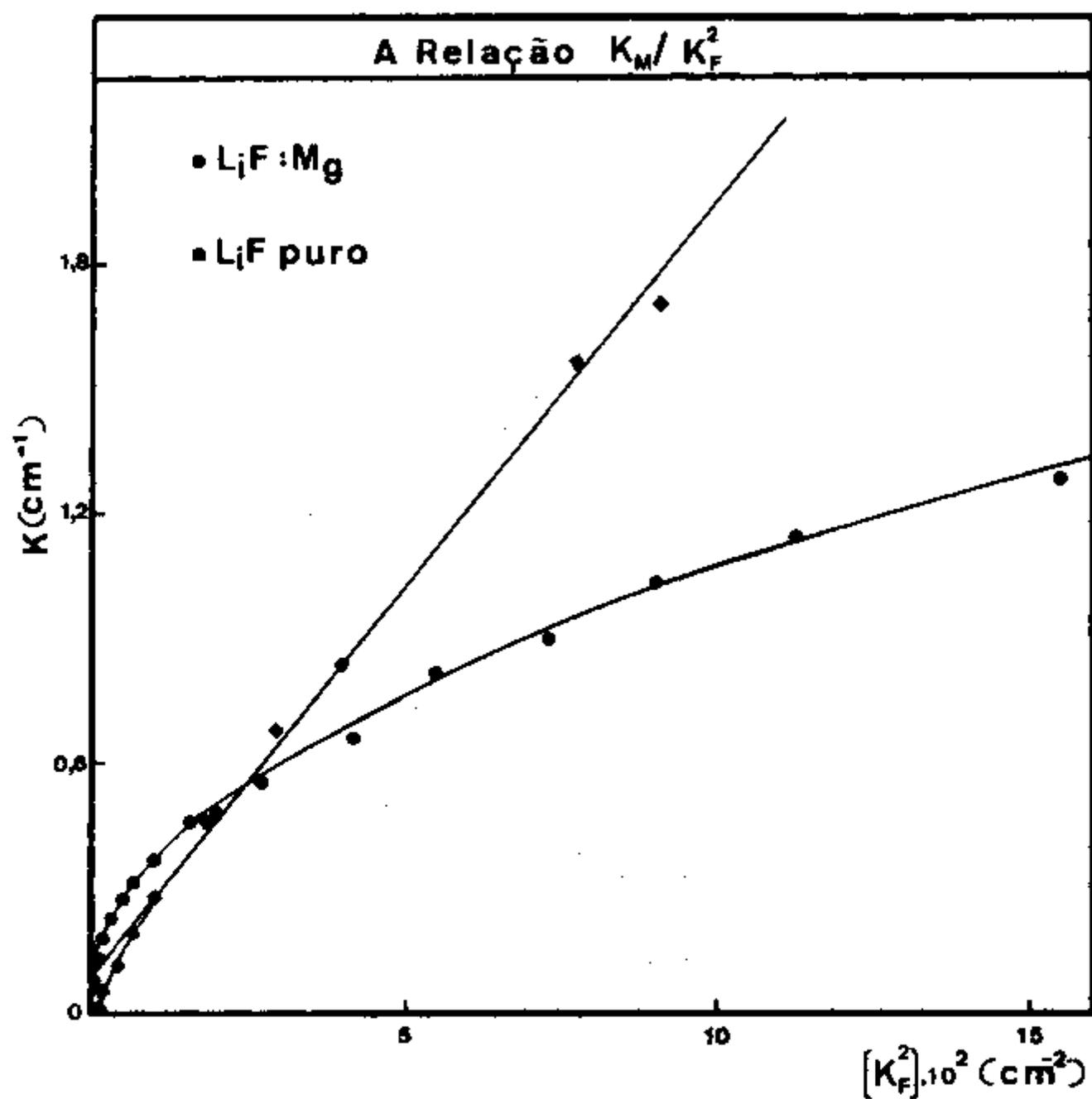


Fig.IV.5 - A relação K_M/K_F é estudada no início da irradiação para: uma amostra de um cristal com 50 ppm de Mg^{++} (●) e uma amostra de LiF nominalmente puro (■).

ro o comportamento linear entre o número de centros M e o quadrado do número de centros F formados continua a ser seguido, embora a razão de formação de centros M aumente após este período acarretando a mudança de inclinação das retas (como pode ser visto nas Fig. IV.6a e IV.6b, curvas 2).

Após o tratamento térmico de 700 °C/1 h e resfriamento rápido à temperatura de 77 K a amostra de 50 ppm de Mg^{++} foi irradiada à temperatura ambiente, obtendo-se a curva pontilhada da Fig. IV.6a. O comportamento linear é seguido mesmo para o início da irradiação para a relação K_M/K_F^2 , mas com uma proporção maior de centros F formados, visto que o coeficiente angular obtido para esta reta é menor que o obtido para a reta da amostra não tratada. Portanto, o equilíbrio entre a formação de centros F e M é mudado após o tratamento térmico. Foi feito um ajuste para os pontos experimentais das Fig. IV.5 e IV.6 obtendo-se os resultados da tabela abaixo, onde $K_M = a + bK_F^2$.

O coeficiente de correlação r^2 , o qual indica a igualdade do ajuste entre os pontos individuais e a reta teórica traçada, sendo r igual a 1 para o melhor ajuste. Pela tabela acima nota-se que este comportamento é realmente linear, uma vez que os coeficientes r^2 estiveram sempre próximos de 1.

A adição do magnésio à rede cristalina aumentou sensivelmente a produção de centros F (250 nm) e M (445 nm) como já foi visto anteriormente (Fig. IV.2), mas a produção re

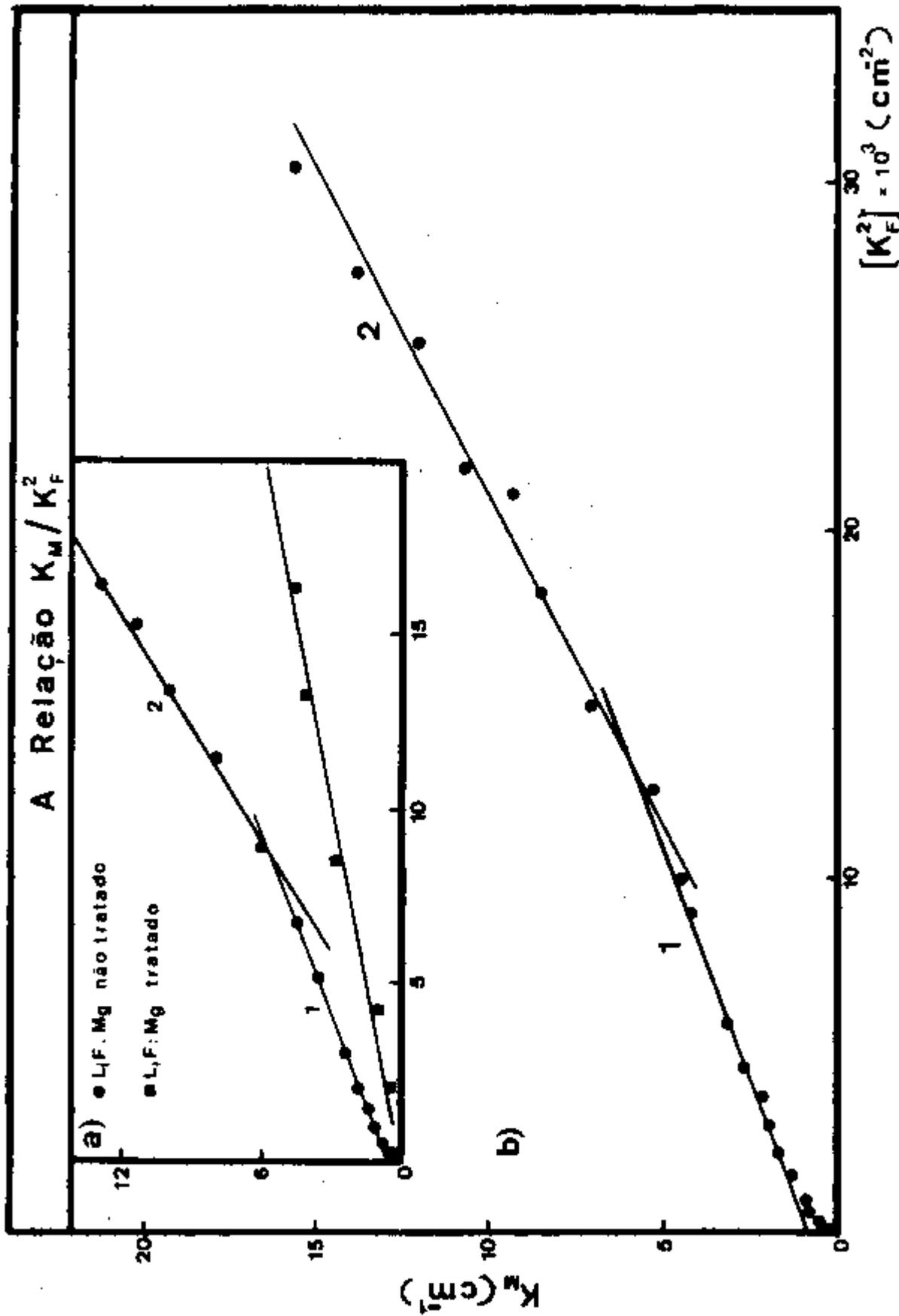


Fig.IV.6 - A relação K_M/K_F é estudada para longos períodos de irradiação para: a) uma amostra de 50 ppm de Mg^{++} (●) e para a mesma amostra, porém tratada(■)
 b) uma amostra de 160 ppm de Mg^{++} .

TABELA 1

Parâmetros obtidos para as retas traçadas na Figs. IV.5 e 6				
AMOSTRA		a	b(10 ⁻³ cm)	r ²
LiF puro		0,098	1,840	0,998
LiF:Mg	1	0,780	0,390	0,995
(160 ppm)	2	- 0,934	0,520	0,995
LiF:Mg	1	0,36	0,395	0,999
(50 ppm)	2	- 1,1	0,590	0,995
LiF:Mg		- 0,043	0,200	0,995
tratada				

lativa de centros M/F diminuiu nas amostras dopadas. No cristal puro os centros F são inicialmente formados mas com o aumento do número de centros F somente os aglomerados vão sendo produzidos, portanto os centros F em excesso são consumidos na formação de aglomerados enquanto que no cristal dopado estes centros em excesso são utilizados também na formação de centros de cor devido à impureza presente. Pode-se notar que na amostra dopada o tratamento térmico fez com que a razão K_M/K_F^2 seja menor que na amostra não tratada (Fig. IV .

6a) pois o número de centros formados devido a impureza é muito maior (Fig. IV.3).

Em consequência deste comportamento inicial da relação K_M/K_F^2 nota-se que a lei de proporcionalidade entre os centros F e a raiz quadrada da dose (representada aqui pela raiz quadrada do tempo de irradiação X, uma vez que são diretamente proporcionais), não é seguida na fase inicial da coloração para as amostras dopadas e não tratadas (Fig. IV.7). A amostra de LiF puro também apresentou um comportamento não linear no início da irradiação (Fig. IV.8, curva pontilhada). Na Fig. IV.8 (curva contínua), pode-se verificar mais detalhadamente o comportamento não linear da formação de centros F com relação à raiz quadrada do tempo de irradiação X para uma amostra não tratada de 50 ppm de Mg^{++} . Ainda na Fig. IV.7, curva b, pode-se notar que mesmo após a armazenagem da amostra no escuro esta lei ($K_F \propto \sqrt{t}$) continua sendo seguida porém com uma razão de formação menor. Este fato explica porque na Fig. IV.2b as curvas de coloração da amostra tratada e da amostra não tratada divergem. Isto ocorre porque a produção de centros F diminui na amostra não tratada durante a armazenagem.

IV. 3 COMPORTAMENTO DA BANDA M COM A REIRRADIAÇÃO

Na ocasião em que foram efetuadas as curvas de coloração para as amostras de LiF:Mg, notou-se que ao deixar as amostras armazenadas no escuro a temperatura ambiente durante

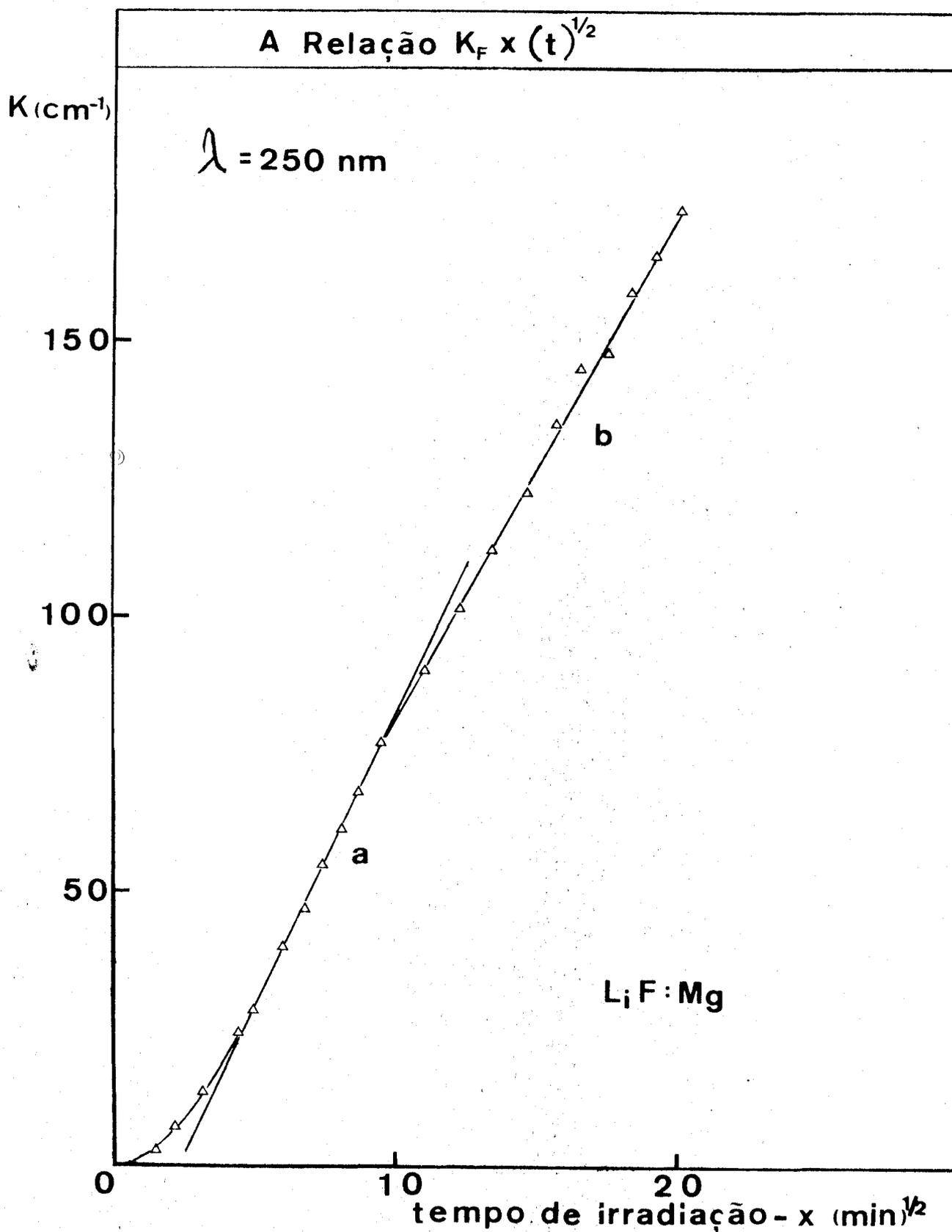


Fig.IV.7 - Comportamento da constante de absorção do centro F em função da raiz quadrada do tempo de irradiação - x para a amostra de 160 ppm de Mg^{++} .

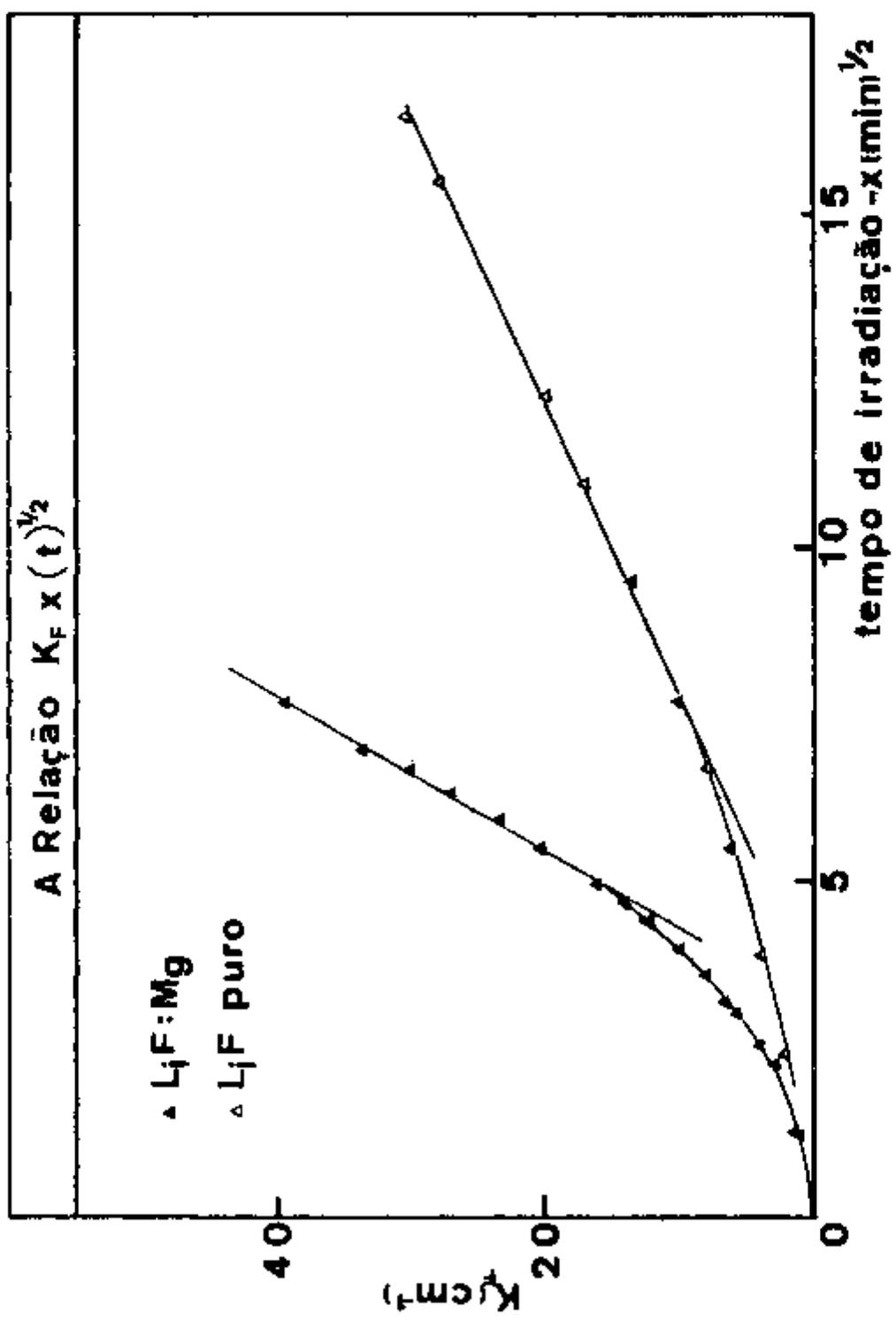


Fig. IV.8 - Comportamento da constante de absorção do centro F em função da raiz quadrada do tempo de irradiação -X para uma amostra de 50 ppm de Mg^{+2} (▲) e para uma amostra de LiF nominalmente puro (△).

aproximadamente 20 horas e logo após continuar a reirradiar, a razão de crescimento da banda M aumentou sensivelmente (Fig. IV.2a).

Na Fig. IV.9a tem-se a curva de coloração inicial, para uma amostra "as cleaved" contendo 50 ppm de Mg^{++} , a curva b foi obtida após a armazenagem por 20 horas no escuro (estas duas curvas são as mesmas apresentadas na Fig. IV.2, estão repetidas aqui para melhor compreensão do fenômeno), então a amostra foi armazenada por mais 15 dias no escuro. Após este período foi realizada uma reirradiação porém utilizando-se tempos curtos de irradiação, resultando num decréscimo da banda M nos primeiros 30 minutos, invertendo seu comportamento a seguir (Fig. IV.9c). Aos 75 minutos a reirradiação foi cessada e a amostra armazenada por mais 4 dias, quando nova reirradiação foi realizada (Fig. IV.9d). A armazenagem no escuro desta vez fez com que houvesse um crescimento na região da banda M, houve novo decaimento com o início de reirradiação porém a banda M começou a crescer após um período menor do que na reirradiação anterior (Fig. IV.9c) mas com uma razão de crescimento aproximadamente igual à da primeira reirradiação (Fig. IV.9b).

O decréscimo da banda M com a reirradiação é explicado para o LiF puro por alguns pesquisadores^(12,42,43): durante irradiações prolongadas há a formação de centros F_2^+ (645 nm) e F_3^+ (458 nm) que são resultantes respectivamente da união de um centro F ou M com um centro F^+ , uma vez que

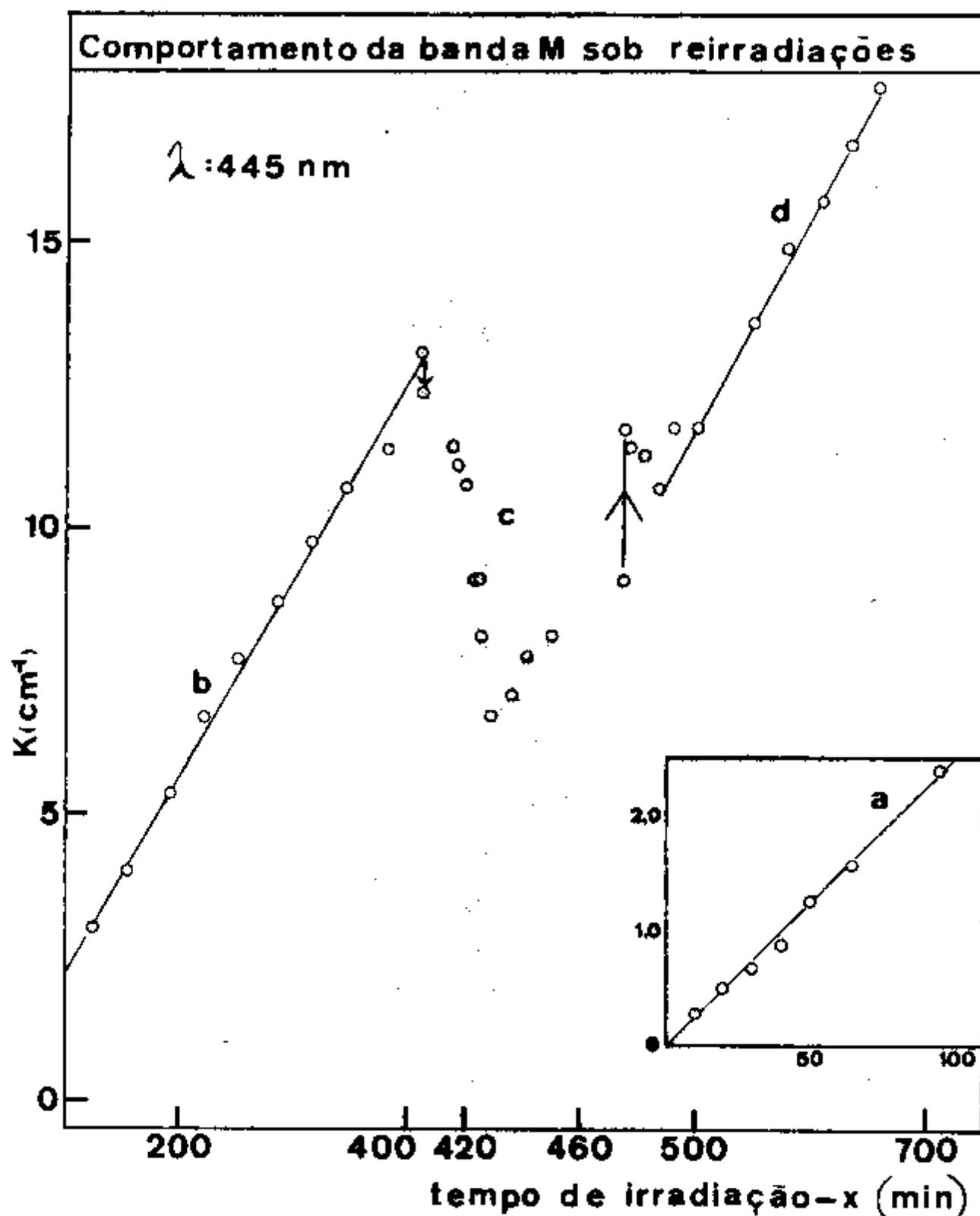


Fig.IV.9 - Comportamento da constante de absorção do centro M em função do tempo de irradiação -x para uma amostra com 50 ppm de Mg^{++} , após:

- a) "as cleaved".
- b) armazenagem por 20 horas no escuro.
- c) 15 dias de armazenagem no escuro.
- d) 4 dias de armazenagem no escuro.

estes últimos são móveis à temperatura ambiente⁽⁴⁴⁾. Quando o cristal é mantido algum tempo no escuro os centros F_2^+ se encontram com outros centros F formando centros F_3^+ , isto acarreta um aumento da densidade óptica na região da banda M, uma vez que a absorção devida aos centros F_3^+ está situada nesta região. Com a reirradiação há uma considerável produção de elétrons que são capturados pelos centros F_3^+ transformando-os em centros $F_3(R)$. Portanto, o decréscimo da banda M é devido ao desaparecimento dos centros F_3^+ . Outros pesquisadores^(3, 44) sugerem que na região da banda M haja outras bandas que são criadas durante a armazenagem no escuro e que decaem com a reirradiação porém não fundamentam estas afirmações com dados concretos.

Nos cristais de $LiF:Mg$, em geral, o crescimento da banda M durante a armazenagem no escuro não é notado, devido à superposição desta com as bandas devido à impureza (310 e 380 nm) que decaem sensivelmente durante este período causando um decréscimo aparente da banda M. Em particular, notou-se uma única vez este fato, durante a armazenagem da amostra estudada neste ítem, após 4 dias no escuro (Fig. IV.9d). Esta observação foi possível porque após os 15 dias de armazenagem as bandas dos centros devido à impureza decaíram quase totalmente e não foram reconstituídas após os 75 min de reirradiação. Desta forma estas não influenciaram a região da banda M com o seu decaimento.

Um fator importante é que o equilíbrio termodinâmi-

co entre os centros presentes num cristal dopado é diferente do equilíbrio termodinâmico atingido pelos centros de um cristal puro, pelo simples fato de que a impureza presente cria novos centros de cor no cristal irradiado e alterações no campo cristalino que anteriormente não existiam.

Da figura IV.9 pode-se concluir que o equilíbrio termodinâmico atingido pelos centros após a armazenagem da amostra por 20 h no escuro não é o final pois é diferente do atingido após vários dias, visto que o decaimento da região da banda M foi mais pronunciado na reirradiação após este último período (Fig. IV.9c). Este equilíbrio atingido após vários dias de armazenagem no entanto não fez com que a razão de produção de centros M mudasse, permanecendo igual à da reirradiação após 20 h de armazenagem (Fig. IV.9, curva b), a única diferença foi que o "bleaching" da banda M foi maior após o período de 15 dias no escuro. Durante o decaimento da banda M com a reirradiação houve um decréscimo acentuado da banda F enquanto as bandas dos centros devido à impureza decaíram em menor proporção.

A banda em 625 nm que após a armazenagem decaiu para a banda em 556 nm (N_2), foi novamente produzida durante a reirradiação de 75 min, ou seja, houve a formação de centros F_2^+ (645 nm) que durante a armazenagem de 4 dias transformou-se em centros F_3^+ (458 nm) fazendo com que a região da banda M (445 nm) aumentasse neste período. Estes foram destruídos pela reirradiação seguinte porém em menor proporção pois o tempo de reirradiação de 75 minutos foi pequeno

e portanto produziu menor quantidade de centros F_3^+ (458 nm). A banda em 950 nm também foi produzida durante este período.

IV.4 COMPORTAMENTO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO DEVIDO A TRATAMENTO TÉRMICOS PÓS-IRRADIAÇÃO.

Uma amostra de LiF dopado com 160 ppm de Mg^{++} após ter sido irradiada com raios x por 410 minutos (Fig. IV.10a) e ter sido mantida no escuro por várias semanas apresentou o espectro da Fig. IV.10b. O decaimento da banda M foi mínimo sendo que se deve levar em conta o aumento desta banda devido à formação de centros F_3^+ (458 nm). As bandas devido à impureza (310 e 380 nm) decaíram a um valor de 25% do inicial enquanto a banda F decaiu de aproximadamente 15%. A banda em 950 nm foi extinta e a banda em 625 nm ($F_2^+ + N_2$) decaiu para a banda de 556 nm (N_2). Pode-se dizer que este seja o efeito causado pela temperatura ambiente sobre os centros de cor, uma vez que estes não são estáveis, tendo mobilidade para vagar pelo cristal e formar novos centros.

Com esta amostra realizou-se inicialmente um tratamento térmico de 125 °C/30 min que causou um decréscimo sensível nas bandas F e M (Fig. IV.10c) e praticamente não causou o decréscimo na região das bandas devidas a impureza. Um tratamento subsequente de 230 °C/30 min eliminou todas as bandas na região de comprimentos de onda menores que 285 nm. A banda F decaiu para um valor de 34% do valor inicial e

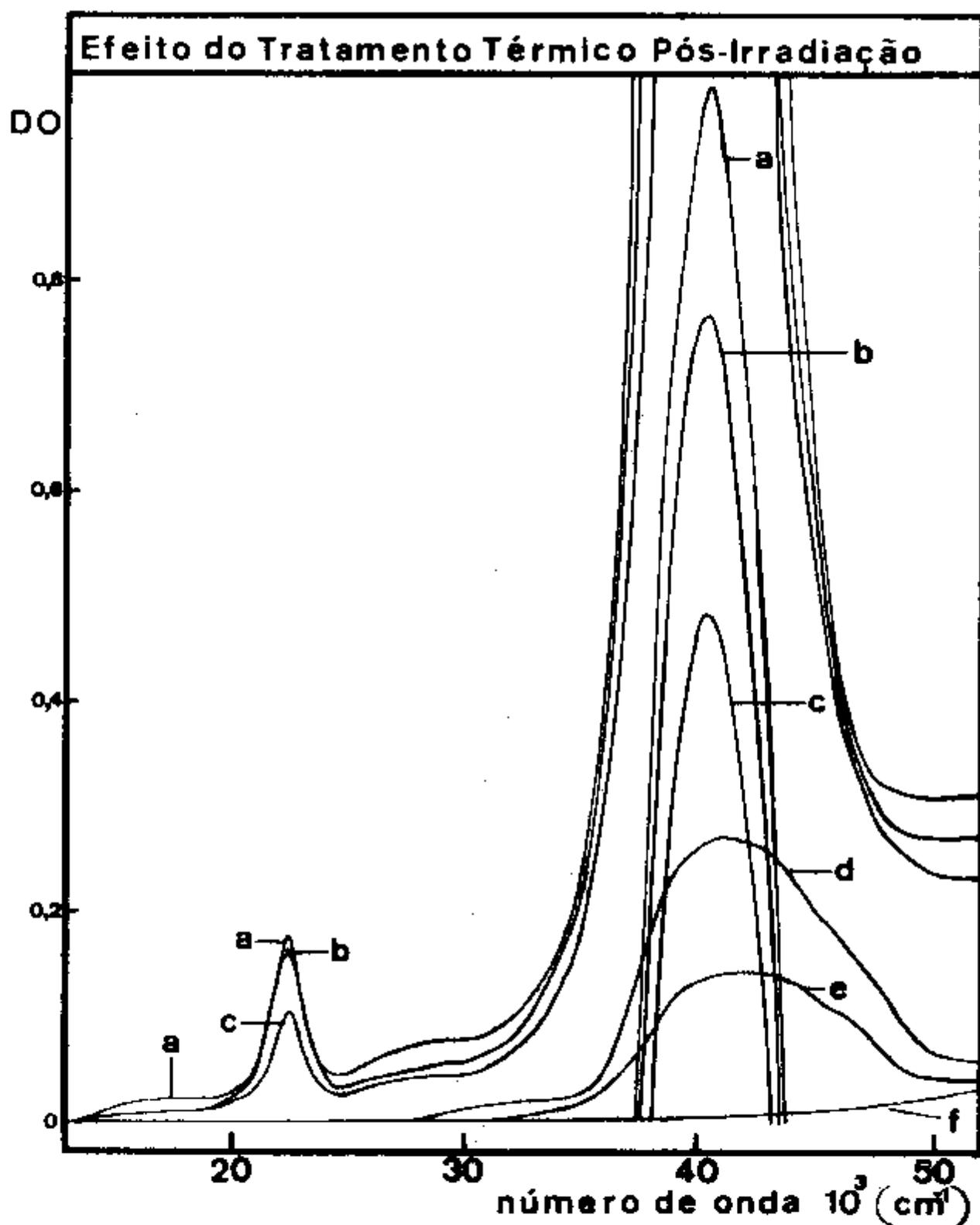


Fig.IV.10 - Efeito do tratamento térmico pós-irradiação numa amostra de 160 ppm de Mg^{++} após:

- a) irradiação -X de 410 min.
- b) várias semanas de armazenagem no escuro.
- c) $125^\circ\text{C}/30$ min.
- d) $225^\circ\text{C}/30$ min.
- e) $290^\circ\text{C}/15$ min.
- f) $400^\circ\text{C}/30$ min.

nota-se que nesta região há a presença de duas outras bandas que se superpõem à banda F. Sabe-se que o tratamento térmico de $280^{\circ}\text{C}/15\text{ min}$ causa o aparecimento de uma banda centrada em torno de 225 nm ⁽²⁸⁾, conhecida como a banda Z_3 , esta banda está presente na amostra investigada (Fig. IV. 10d) bem como uma banda em torno de 212 nm . Esta última banda não está associada a um defeito específico.

No tratamento térmico de $290^{\circ}\text{C}/15\text{ min}$ a banda F decaiu, a banda Z_3 tornou-se mais evidente e a banda em 212 nm continuou presente. O tratamento térmico de $400^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$ causou a extinção de todas as bandas, fazendo a amostra retornar ao seu estado inicial. Portanto esta é a temperatura limite, na qual são destruídos todos os centros de cor, ou seja, o dano de radiação é eliminado, reconstituindo a rede cristalina em 100%.

IV.5 ESTABILIDADE DOS CENTROS DE COR SOB TRATAMENTOS ÓPTICOS.

Uma amostra não tratada ("as cleaved") foi irradiada por 200 min com radiação X (Fig. IV.11a) e armazenada no escuro por 20 h a fim de atingir o equilíbrio termodinâmico entre os centros (Fig. IV.11b). Realizou-se então um "bleaching" com luz ultravioleta de comprimento de onda de 254 nm por 16 horas (Fig. IV.11c). Este tratamento acarretou um decréscimo acentuado das bandas F (250 nm) e M (445 nm) devido

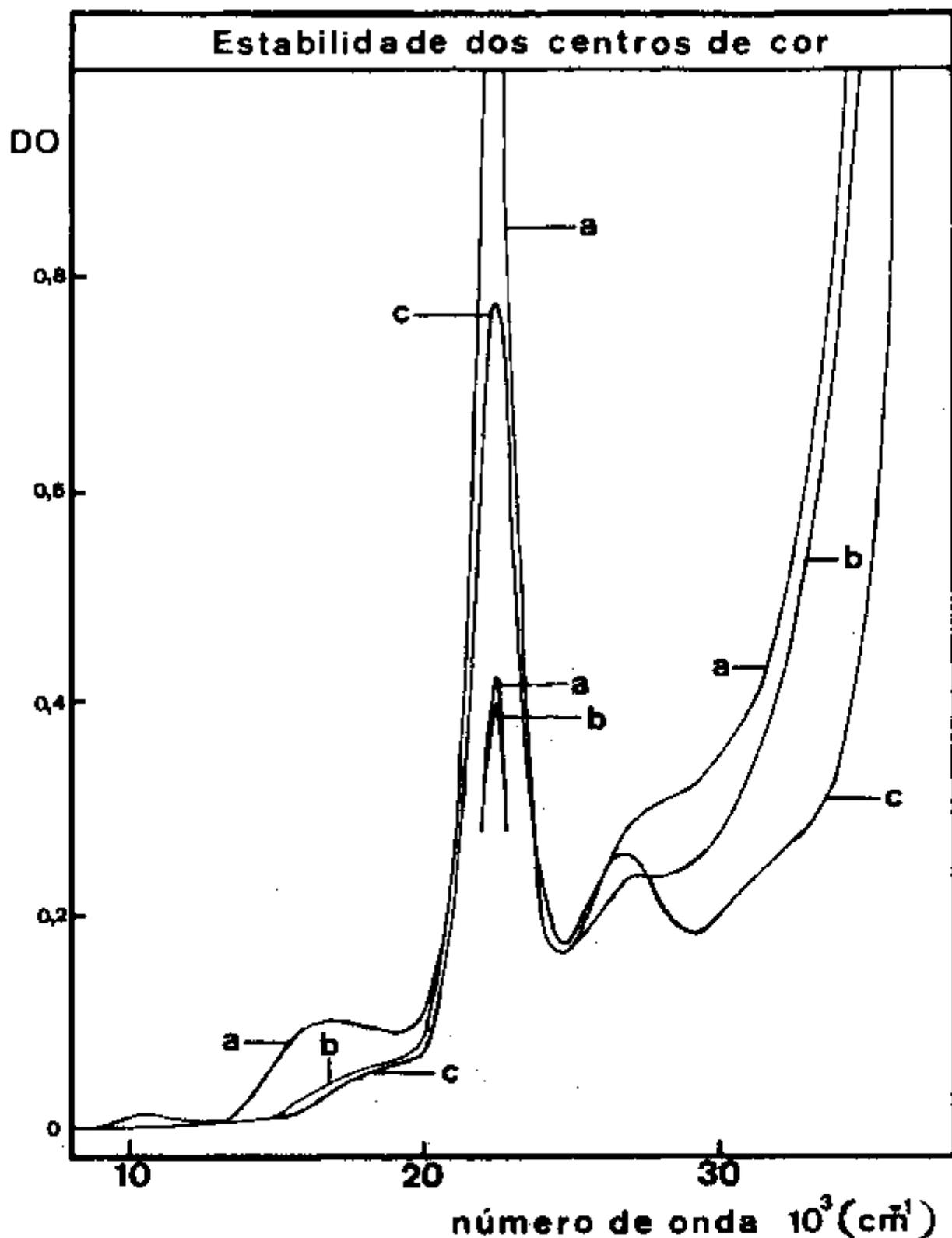


Fig.IV.11 - Efeito do tratamento óptico numa amostra com -
160 ppm de Mg^{++} "as cleaved", após:

- a) 200 min. de irradiação -X
- b) armazenagem por 20 horas no escuro a temperatura ambiente.
- c) após "bleaching" com $\lambda=250 \text{ nm}/16 \text{ horas}$.

Espessura da amostra = 0,11 mm.

do à ionização dos centros F e dos centros M que possuem uma transição sob a banda F. A banda Z_2 (310 nm) decaiu sendo este decaimento devido ao fato de que este centro também possui uma transição^(23, 24) sob a banda F. A banda em 556 nm sofreu um ligeiro decréscimo.

A banda posicionada em torno de 380 nm entretanto cresceu devido, possivelmente, a um rearranjo entre as vacâncias aniônicas e os elétrons liberados pela luz de comprimento de onda da banda F. Sabe-se que esta banda é originada por um centro relativo à impureza Mg e um possível modelo, sugerido por Mehta⁽²³⁾, é que este seja composto por um centro Z_2 (310 nm) mais um elétron [$Mg^{++} + F$]. Verificou-se com esta experiência que este centro é bastante estável.

A estabilidade do centro M sob exposição a luz de seu comprimento de onda já é bastante conhecida^(14, 41). Um tratamento com luz de comprimento de onda de 440 nm por duas horas acarretou um pequeno aumento da banda N_2 (556 nm) (15%) enquanto as bandas de impureza (310 nm e 380 nm) decresceram de apenas 3%. Porém a banda M não decresceu mostrando que a estabilidade óptica deste centro é muito grande. Esta característica é um dos requisitos que associado à separação de Stokes entre as bandas de absorção óptica e de emissão fluorescente, fazem do LiF:Mg um possível material para a construção de um laser de estado sólido. A fim de verificar se a temperatura ambiente havia uma orientação preferencial (dicroísmo) dos centros M no cristal foi realizado um "bleaching"

com luz de comprimento de onda de 440 nm polarizada na direção $[110]$ por 24 h. Medidas nas direções $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$ foram realizadas e não se obteve qualquer variação na absorção apresentada antes do "bleaching". Isto mostra que os centros M estão orientados aleatoriamente no cristal e mesmo aqueles centros que haviam sido orientados na direção da luz polarizada se desorientam assim que é cessada a iluminação, devido à sua grande mobilidade a temperatura ambiente.

Uma amostra irradiada por 105 min de irradiação X (Fig. IV.12a) foi armazenada no escuro por quatro meses (Fig. IV.12b). Após este período as bandas em 950, 625, 380 e 310 nm decaíram sensivelmente enquanto a banda M sofreu um decaimento de apenas 17%. Esta foi iluminada com luz de comprimento de onda de 440 nm obtida de uma lâmpada de mercúrio de 200 watts através de um filtro de interferência com um band-pass de 8 nm. O decréscimo das bandas M e F foi mínimo (Fig. IV.12c) enquanto houve um decaimento de todas as outras bandas. Após 24 h de armazenagem no escuro houve a reconstituição da banda de 556 nm (N_2) e as bandas de impureza cresceram durante este período, porém não retornando ao seu valor inicial (Fig. IV.12d). Foi então realizado um "bleaching" por 3 horas com luz policromática obtida da lâmpada de 200 watts de mercúrio sem a utilização de filtros. Este "bleaching" resultou na extinção quase completa da banda Z_2 (310 nm), num decréscimo drástico das bandas F e M, mas num aumento da banda situada em 380 nm e na banda N_2 , sendo

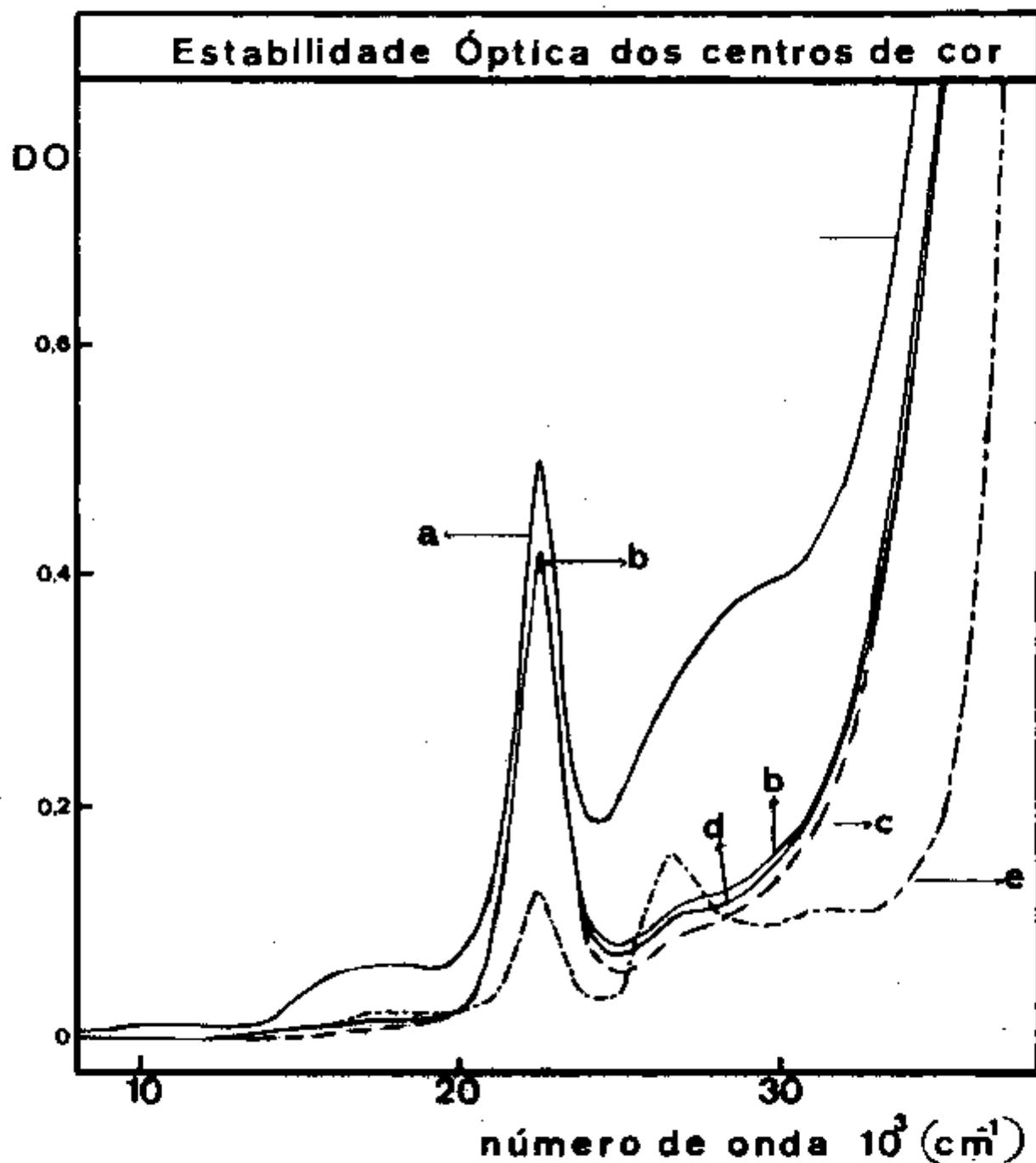


Fig.IV.12 - Efeito do tratamento óptico numa amostra de 160 ppm de Mg^{++} , "as cleaved", após:

- a) 105 min. de irradiação -X.
- b) decaimento de 4 meses.
- c) "bleaching" com $\lambda = 440 \text{ nm}$.
- d) armazenagem por 24 horas no escuro.
- e) "bleaching" com luz policromática por 3 horas.

que esta última não era observada após o decaimento da amostra por 4 meses (Fig. IV.12e). O aumento da banda em 380 nm mostra que esta banda possui uma estabilidade óptica muito grande, pois a sua criação é favorecida quando há a destruição de outros centros. Quando se ilumina prolongadamente um cristal com luz policromática e há uma formação indiscriminada das bandas de absorção estas bandas podem ser devidas a colóides. O centro N, por exemplo, seria um embrião para a formação de um colóide, uma vez que a falta de quatro íons de fluor significa que existem quatro íons de lítio em excesso e sua carga sendo compensada pelo centro N (quatro centros F).

Em cristais como o KCl que podem ser coloridos aditivamente e se pode conseqüentemente produzir uma grande concentração de centros F, ao se iluminar por tempos longos com luz deste comprimento de onda, a tendência é de que os centros F se juntem e formem colóides.

O aumento da banda N_2 foi mínimo nos cristais de LiF:Mg devido à pequena concentração de centros F criados com a irradiação. O aumento da banda 380 nm pode estar relacionada com este fenômeno, a transferência de cargas ocorrida durante a "bleaching" pode estar relacionada com a união de complexos Mg^{++-V} que formam então complexos maiores ou colóides. O modelo de Mehta⁽²³⁾ ($Mg^{++} + F^-$) parece pouco provável uma vez que o "bleaching" de centros carregados negativamente é muito mais eficiente e portanto seria pouco provável que os eletrons liberados dos centros F, M e Z_2 fos-

sem capturados por este centro.

Uma amostra tratada a $700^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ e resfriada rapidamente a 77 K foi irradiada com raios X por 200 min à temperatura ambiente (Fig. IV.13a) e após 20 horas no escuro (Fig. IV.13b) foi realizado um "bleaching" com luz de comprimento de onda de 270 nm por 1 hora. As bandas F e Z_2 sofreram um decaimento acentuado enquanto que as bandas M e N_2 decaíram menos (Fig. IV.13c). Após 7 dias de armazenagem no escuro as bandas de impureza cresceram enquanto a banda M decresceu (Fig. IV.13d).

Um "bleaching" com luz monocromática de 310 nm por 4 horas fez com que a banda Z_2 decaísse bruscamente enquanto o decréscimo de banda em 380 nm é apenas aparente uma vez que esta se sobrepõe a banda Z_2 (Fig. IV.13e). A banda em 380 nm aumentou, fato este devido à transferência de cargas do centro Z_2 que sendo um centro de impureza quando ionizado, favorece a mobilidade da impureza resultando na formação do centro em 380 nm .

Deve-se notar que o "bleaching" com luz de comprimento de onda de 270 nm foi mais eficiente que o "bleaching" com luz de 250 nm . Esta eficiência maior pode ser explicada pela presença de uma banda relacionada ao Mg que está situada em 280 nm , que foi atribuída por Crittenden⁽³⁵⁾, mas que não ficou explícita nos espectros das amostras de LiF:Mg utilizadas neste trabalho. Por outro lado, Nink e Kos⁽²²⁾ fizeram um cálculo teórico e determinaram que a banda Z_2 tem uma meia largura de $13,3\text{ nm}$ ($0,93\text{ eV}$) portanto o comprimento

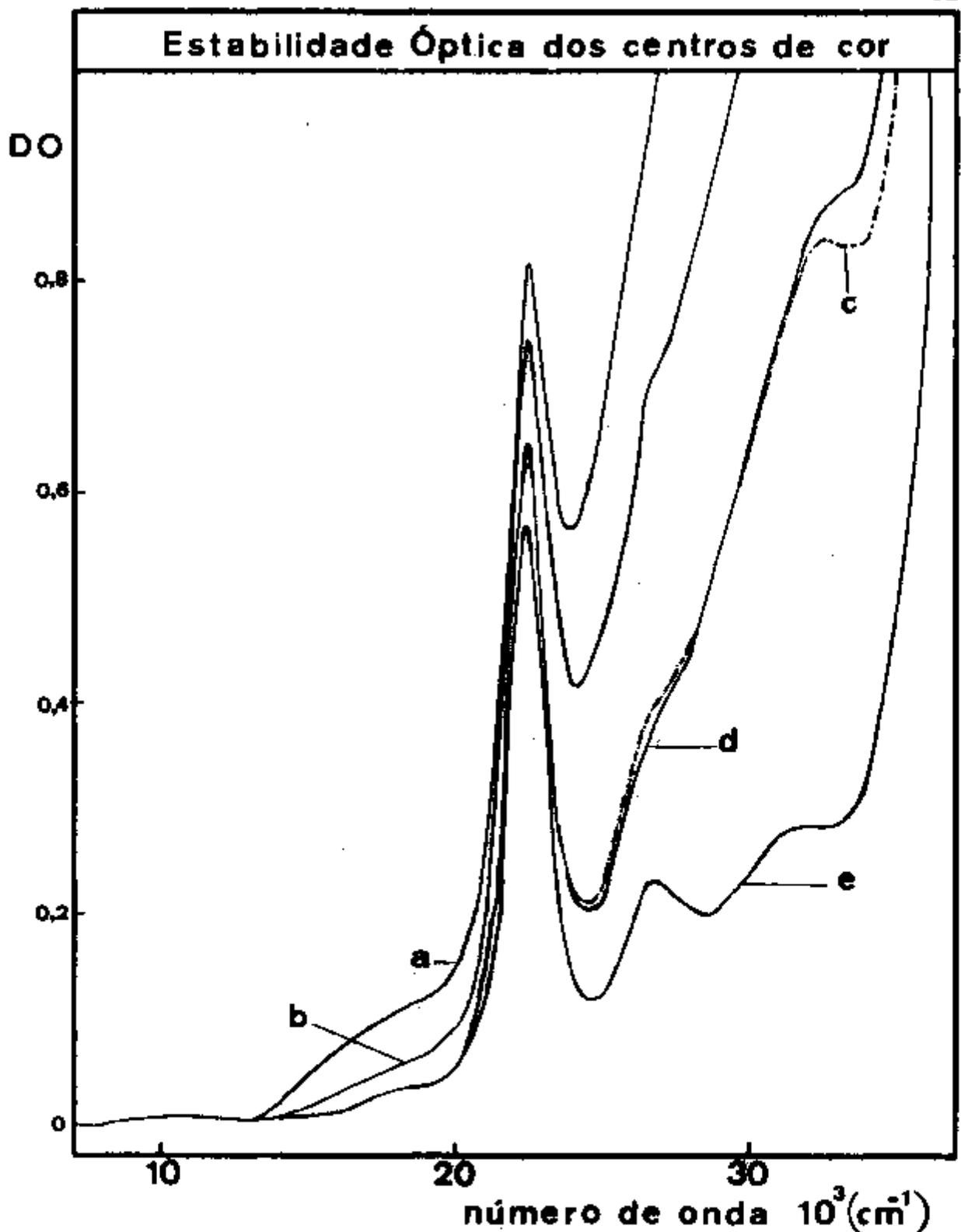


Fig.IV.13 - Efeito do tratamento óptico em uma amostra de 160 ppm de Mg^{2+} , tratada após:

- a) 200 min. de irradiação -X.
- b) 20 horas de armazenagem no escuro.
- c) "bleaching" com $\lambda=270 \text{ nm}/1\text{h}$;
- d) 7 dias de armazenagem no escuro.
- e) "bleaching" com $\lambda=310 \text{ nm}/4 \text{ horas}$.

de onda utilizado no branqueamento atinge a banda na sua meia largura enquanto que a luz de $\lambda = 250$ nm atingia esta banda numa região onde a probabilidade de ionização era menor.

Outra possibilidade seria a de se levar em conta , que haja a presença da banda em 280 nm, atribuída por Crittenden⁽³³⁾. Então a eficiência do "bleaching" poderia ser explicada, pois o comprimento de onda de 270 nm estaria bem próximo do pico daquela banda e o decaimento da banda Z_2 poderia ser devido a superposição das duas bandas.

IV. 6 FORMAÇÃO DOS CENTROS DE COR A TEMPERATURAS MAIS ALTAS QUE A AMBIENTE

Quando se irradia um cristal dois processos competitivos ocorrem simultaneamente: o de formação de defeitos cujo agente é a radiação e o de destruição cujo agente é a temperatura. A formação de aglomerados de centros F depende da mobilidade das vacâncias aniônicas⁽¹¹⁾, mas à medida que a temperatura aumenta a agitação térmica dos íons da rede aumenta e as colisões entre os vários defeitos são tais que não mais favorecem a atração eletrostática entre dois defeitos. A formação de centros F também é afetada pela temperatura, uma vez que aumentando-se esta os centros F tornam-se móveis e a probabilidade da aniquilação deste centros pelos centros de buraco torna-se maior. Durand et al⁽⁴⁰⁾ observaram que no LiF puro a formação dos centros M e R são precedidos pela forma

ção de centros F_2^+ e F_3^+ respectivamente. Observaram que quando um cristal LiF é irradiado a temperaturas maiores que 270 K aparecem os centros F_2^+ e F_3^+ , F_2^+ e F_3^+ e seu número é proporcional a temperatura na qual a irradiação é efetuada. A formação dos centros F_2^+ e F_3^+ levando-se em consideração o mecanismo proposto por Delbecq⁽¹¹⁾ são criados por difusão de centros $F^+(\alpha)$ rumo aos centros F e F_2 . Então aqueles autores concluem que no LiF os centros complexos se formam sob irradiação quando a temperatura é superior à ambiente e que devem existir centros α a esta temperatura.

A fim de se investigar o comportamento da produção dos centros de cor com a temperatura irradiou-se uma amostra de 50 ppm de Mg^{++} a temperaturas de 25, 100 e 130 °C. As irradiações acima da temperatura ambiente foram feitas utilizando-se do arranjo experimental descrito no capítulo II. As amostras eram envoltas em papel alumínio e imediatamente após o término da irradiação estas eram resfriadas rapidamente por contato com duas placas de cobre. Neste experimento, considerou-se o resfriamento suficientemente rápido, eliminando-se assim a possibilidade de formação de centros M e agregados maiores de centros F durante o resfriamento.

Nas figuras IV.14, IV.15 e IV.16 estão ilustradas as curvas de coloração para as três temperaturas. Nota-se que a medida que a temperatura aumenta a formação de centros F e M diminui. Pode-se notar que para as temperaturas de 100 °C e 130 °C a formação de centros M e de centros devidos a impure

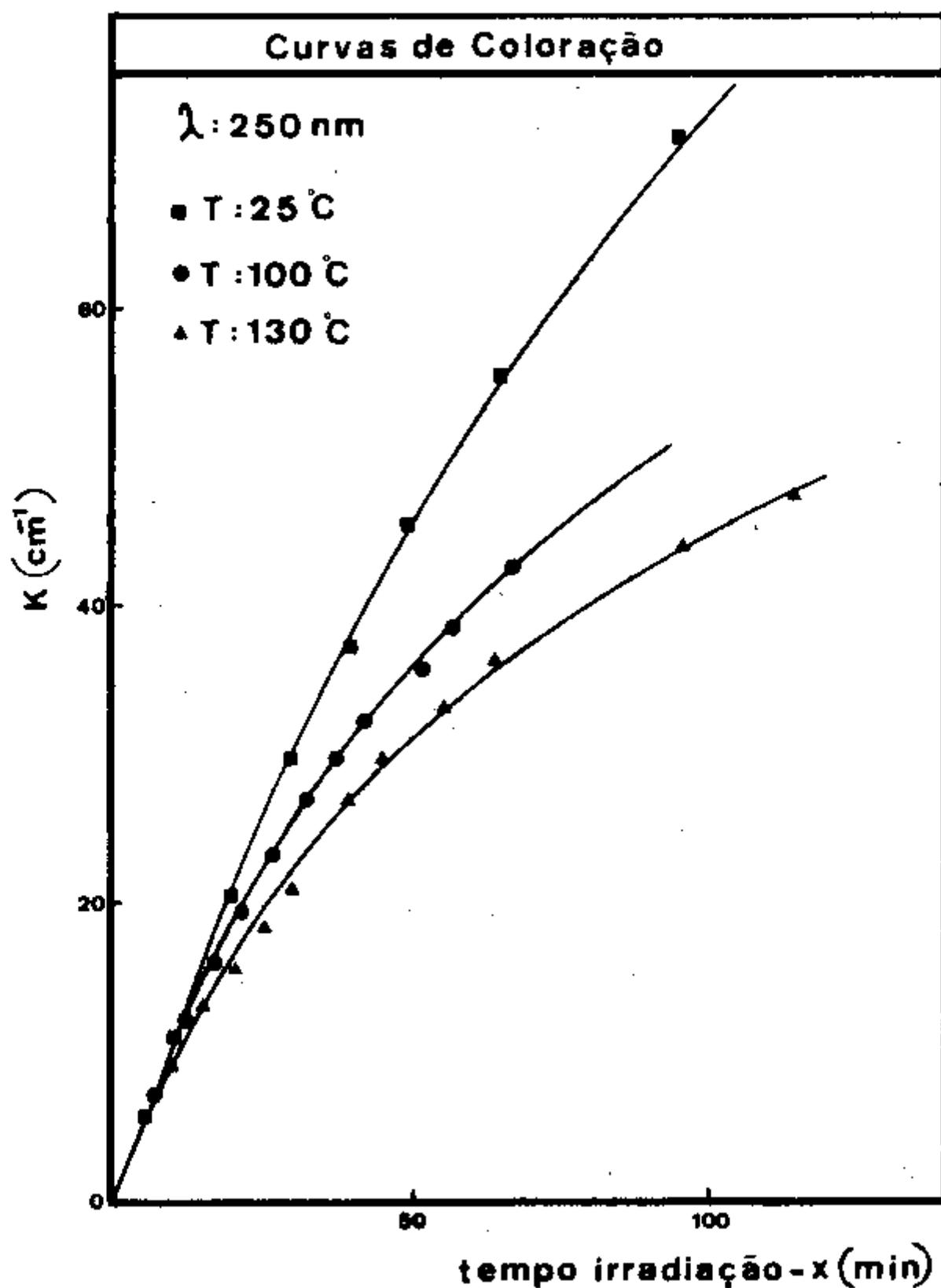


Fig. IV.14 - Comportamento da constante de absorção do centro F com o tempo de irradiação para uma amostra de 50 ppm de Mg^{++} a temperatura de 25°C (■), 100°C (●) e 130°C (▲).

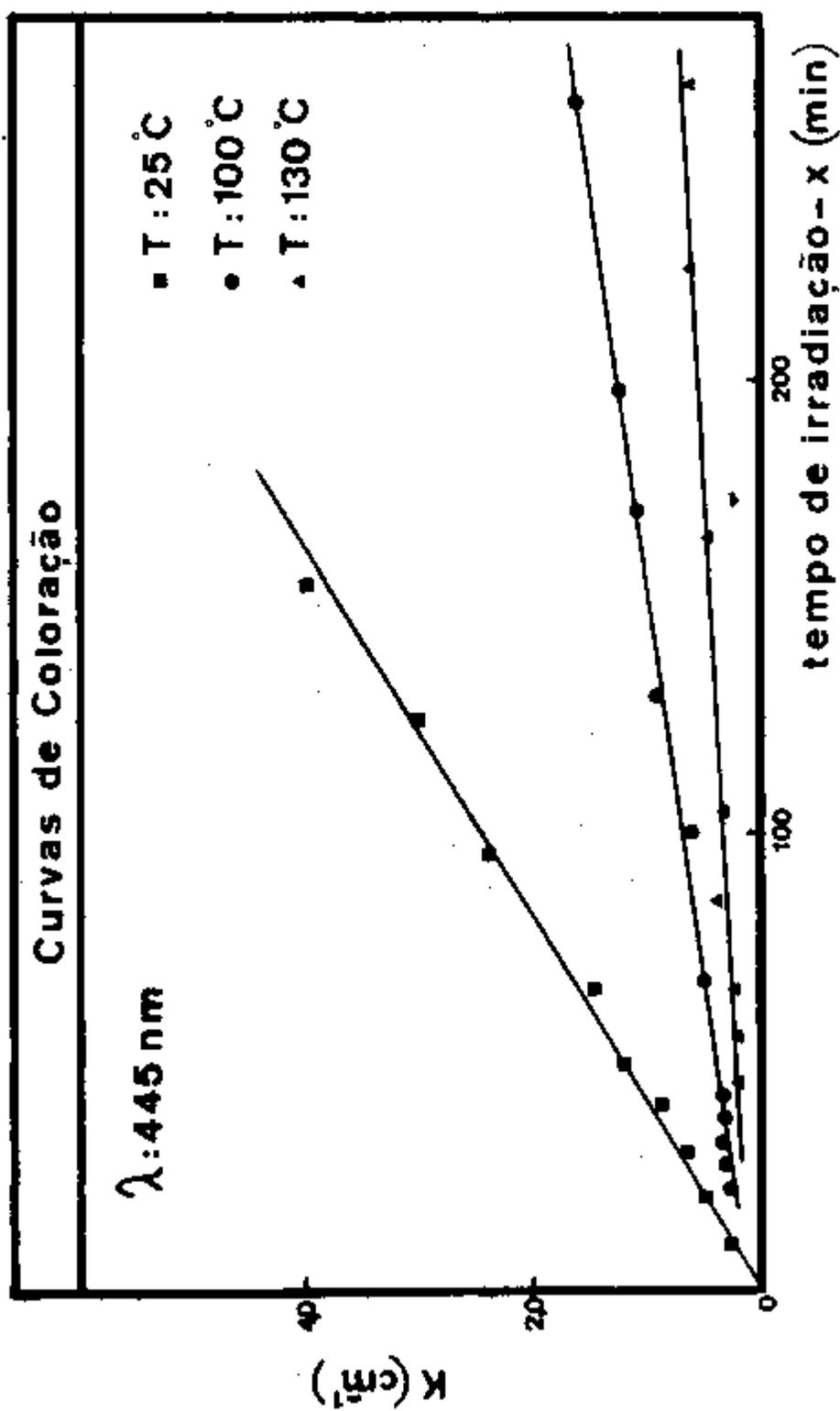


Fig. IV.15 - Comportamento da constante de absorção do centro M com o tempo de irradiação -x para uma amostra de 50 ppm de Mg^{2+} a temperaturas de 25°C (■), 100°C (●) e 130°C (▲).

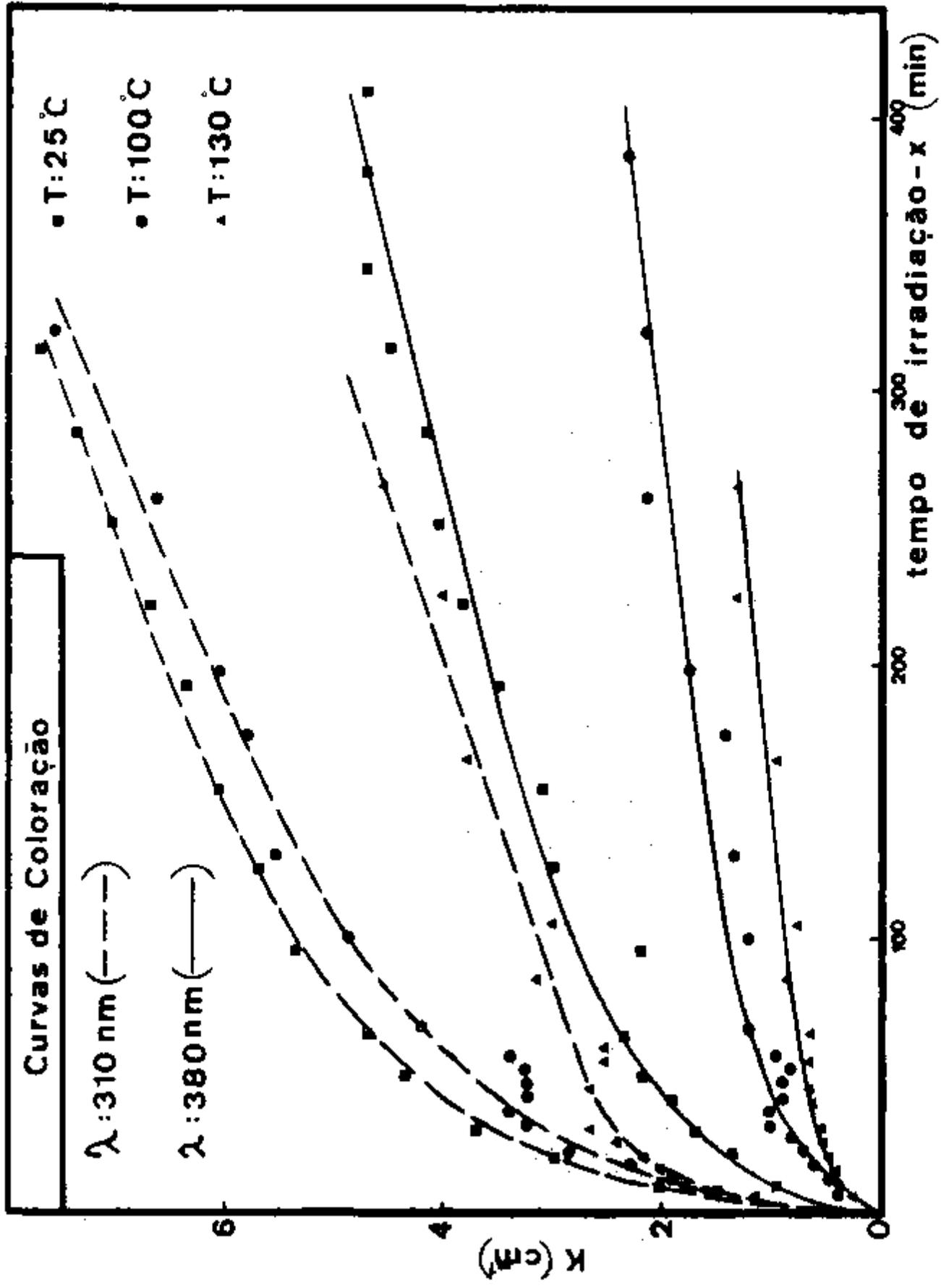


Fig. IV.16 - Comportamento da constante de absorção com o tempo de irradiação -X para uma amostra de 50 ppm de Mg++ a temperatura de 25°C (■), 100°C (●) e 130°C (▲) para os centros de cor devido a impureza situados em 310 nm (- - -) e em 380 nm (—).

za varia sensivelmente com a temperatura para tempos de irradiação menores que 10 min. O número de centros $F_2(M)$ formados é uma função linear da dose tanto no LiF puro^(9, 40) como no LiF:Mg, como foi constatado neste trabalho, e este comportamento está presente a temperaturas mais altas (Fig. IV.15) concordando com os resultados obtidos para o LiF puro. Por outro lado o número de centros F formados é diretamente proporcional à raiz quadrada do tempo de irradiação ($K_F = \phi \sqrt{t}$). Este comportamento é observado no LiF puro para temperaturas maiores que 200 K. Durand et al⁽⁴⁰⁾ verificaram que esta constante ϕ independe da temperatura até 150 °C (423 K) e que depois decresce com o aumento da temperatura. Neste trabalho entretanto, verificou-se após um estudo cuidadoso que para o LiF:Mg a constante ϕ depende da temperatura, uma vez que as inclinações das retas obtidas variaram sensivelmente com esta (Fig. IV.17). Os parâmetros obtidos pelo ajuste de mínimos quadrados para estas retas estão na tabela 2 onde $K_F = a + \sqrt{\alpha t}$ e $K_M = a + \alpha t$

Este comportamento, $n_F = \phi \sqrt{t}$ é resultante de dois processos simultâneos: o de criação de centros F pela radiação e o processo de extinção exponencial de centros F pela temperatura. O que se fez nesta experiência foi congelar esta situação a cada temperatura, uma vez que a formação de centros F é máxima à temperatura ambiente⁽⁴⁰⁾. Então como a constante ϕ depende da temperatura esta contém a informação sobre a energia resultante de formação de centros F devido

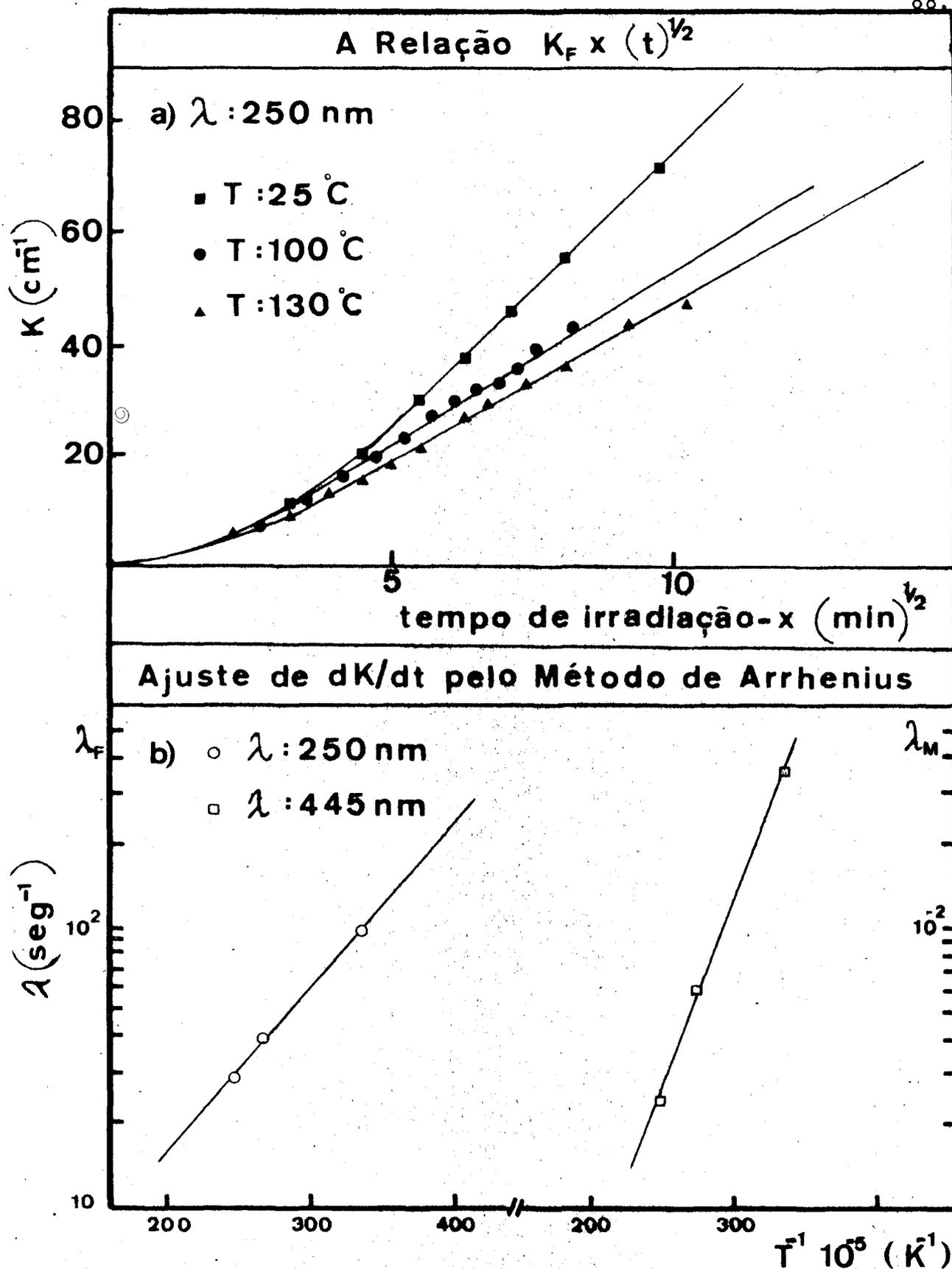


Fig.IV.17 - a) Comportamento da constante de absorção do centro F com a raiz quadrada do tempo de irradiação -X a temperaturas de 25°C (■), 100°C (●) e 130°C (▲).

b) Ajuste pelo método de Arrhenius para a obtenção da energia resultante do processo duplo (produção x destruição) utilizando os dados da Fig.IV.17a) para o centro F

TABELA 2

	T(°C)	a	(s ⁻¹)	r ²
Centro F (λ = 250 nm)	25	-23,50	95,30	1,000
	100	- 9,12	38,44	0,993
	130	- 7,69	28,81	0,998
Centro M (λ = 445 nm)	25	- 0,40	0,03200	0,998
	100	0,08	0,0059	0,995
	130	0,07	0,0024	0,969

aos dois processos. Tem-se que a constante de absorção é proporcional ao número de centros F contidos no cristal, considerando-se que na faixa de temperatura utilizada a meia largura da banda F, a posição do pico de absorção e a eficiência quântica seja aproximadamente constantes. Desta forma, pode-se considerar $K_p = \sqrt{\lambda t}$ onde λ varia com a lei de Boltzmann seguindo a relação: $\alpha = \alpha_0 e^{-E/KT}$ e assim obter a energia de ativação do processo como um todo utilizando-se do método de Arrhenius. Desta forma obteve-se para a energia de ativação do centro F o valor de -0,118 eV (Fig. IV.17).

Para o centro M onde $K_M = \alpha t$ e utilizando-se novamente o método de Arrhenius obteve-se o valor de - 0,24 eV para a energia de ativação (Fig. IV.17) sendo que esta energia é maior que aquela obtida da formação do centro F. Os parâmetros obtidos para este ajuste estão presentes na tabela 3.

TABELA 3

	$\alpha_0 (s^{-1})^*$	$\frac{E}{K_B} (10^3 K^{-1})$	r^2
Centro F ($\lambda = 250 \text{ nm}$)	0,99	-1,36	0,999
Centro M ($\lambda = 445 \text{ nm}$)	$2,5 \times 10^{-6}$	-2,83	0,991

* Os valores de α utilizados estão na tabela 2

Os valores de energia aqui encontrados podem ser interpretados da seguinte maneira: em primeiro lugar a concordância de sinal indica que se tem nesta região o mesmo efeito de temperatura contrário à formação de defeitos para os dois casos. Em segundo lugar, o fato de se ter uma energia para o centro M maior que a do centro F mostra que a estabilida-

de térmica do centro M é maior que a do centro F para este sistema. O número de pontos embora reduzido, implicando numa estatística pobre, mostrou que o comportamento dos valores de α obedece com boa precisão uma lei tipo Arrhenius para a região aqui tratada.

IV.7 A FLUORESCÊNCIA DOS CRISTAIS DE LiF:Mg

O objetivo deste estudo foi o de caracterizar os cristais crescidos para este trabalho, na faixa de 200 a 800 nm e compará-los com outros trabalhos^(12,14,17,45) realizados com o LiF puro. Muito pouco se tem feito no que diz respeito a medidas de fluorescência para o LiF:Mg, em geral o que se estuda são as propriedades de absorção óptica e de luminescência térmicamente estimulada.

A região da banda M recebeu maior atenção neste trabalho devido a intensa fluorescência observada, inclusive visualmente ao se incidir no cristal luz deste comprimento de onda. Esta região como já foi mostrado na seção IV.4 é bastante estável à temperatura ambiente, quando iluminada com luz de seu comprimento de onda. Esta característica, a largura da banda de emissão fluorescente e o deslocamento de Stokes para grandes comprimentos de onda são os requisitos que os cristais luminescentes devem possuir para serem candidatos em potencial à ação laser. A luminescência dos demais centros de cor presentes no LiF:Mg irradiado também foi estudada.

Nos cristais de LiF dopados com magnésio, como já foi mostrado anteriormente, a produção de centros F e M são favorecidas. Porém em consequência da presença de magnésio, novos centros são produzidos, dois deles (Z_2 e 380 nm) com absorções nos mesmos comprimentos de onda dos centros R_1 e R_2 respectivamente além de uma terceira banda sob a banda F devida ao centro Z_3 . A superposição das bandas de absorção óptica, bem como a presença de transições de alguns centros que se localizam sob outras bandas, como por exemplo, a transição do centro M sob a banda F e a interação entre as transições R_1 e R_2 , contribuem para que haja a adição de bandas de emissão devido a outros centros que não os centros excitados.

Medidas de fluorescência em cristais não irradiados

Medidas de fluorescência efetuadas em cristais não irradiados indicaram a existência de uma banda de emissão em torno de 405 nm. Esta emissão aparece quando se excita o cristal com comprimentos de onda em torno de 213 nm (Fig. IV. 18a). O espectro de absorção das amostras não apresentou nenhuma banda em torno deste comprimento de onda. Como a análise semi quantitativa por espectroscopia de emissão atômica mostrou a presença de impurezas como Al e Sr além do Mg, esta emissão pode ser devida à desexcitação eletrônica de um destes três elementos, mas que possuem uma eficiência de absorção óptica baixa, não se fazendo sentir na escala do espectro

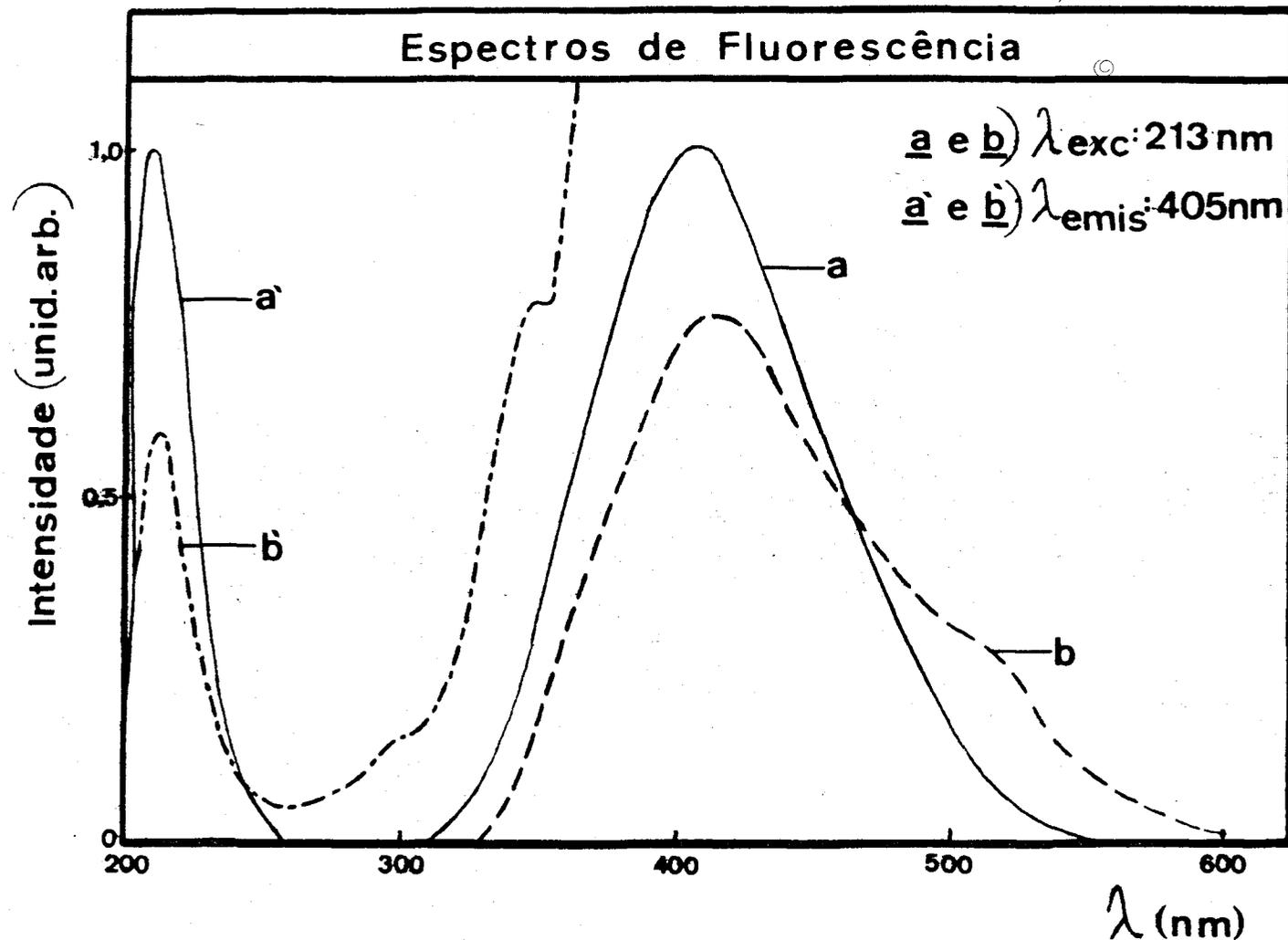


Fig. IV.18 - Espectros de fluorescência para uma amostra de 160 ppm de Mg^{++} : a e b) emissão obtida excitando com luz de comprimento de onda de 213 nm; a' e b') espectros de excitação fixando a emissão em 405 nm. Para a amostra não irradiada e irradiada - por 16 min com Raio γ respectivamente.

fotômetro. Este aspecto não ficou, entretanto, totalmente esclarecido.

Medidas de fluorescência em cristais irradiados.

Cristais irradiados com raios x e γ foram examinados não havendo uma diferença marcante entre a produção de defeitos provocados por estes dois tipos de radiação. Nos cristais fracamente irradiados a banda de emissão em torno de 405 nm continuou presente, mas com uma intensidade menor, e uma nova banda de emissão surgiu em torno de 515 nm (Fig. IV.18b). O espectro de excitação para a emissão fixada em 405 nm (Fig. IV.18b') apresentou máximos em 213, 300 e 348 nm.

Nos cristais intensamente irradiados a banda de emissão em 405 nm foi quase extinta para a excitação em 213 nm, enquanto a emissão em 515 nm aumentou sensivelmente e uma nova banda apareceu em 600 nm (Fig. IV.19a). Os espectros de excitação obtidos para a primeira emissão (405 nm) mostram um aumento sensível da banda de excitação em 348 nm (Fig. IV.19a'). Porém o espectro de excitação para a segunda emissão (515 nm) tem picos máximos em 230 e 260 nm, que não coincidem com as bandas de excitação da primeira emissão (405 nm), além de uma banda muito fraca em torno de 338 nm (Fig. IV.19b'). Desta forma, após a irradiação existem defeitos que possuem luminescência em 515 nm e cujas bandas de excitação se encontram na mesma região das bandas de excitação responsã

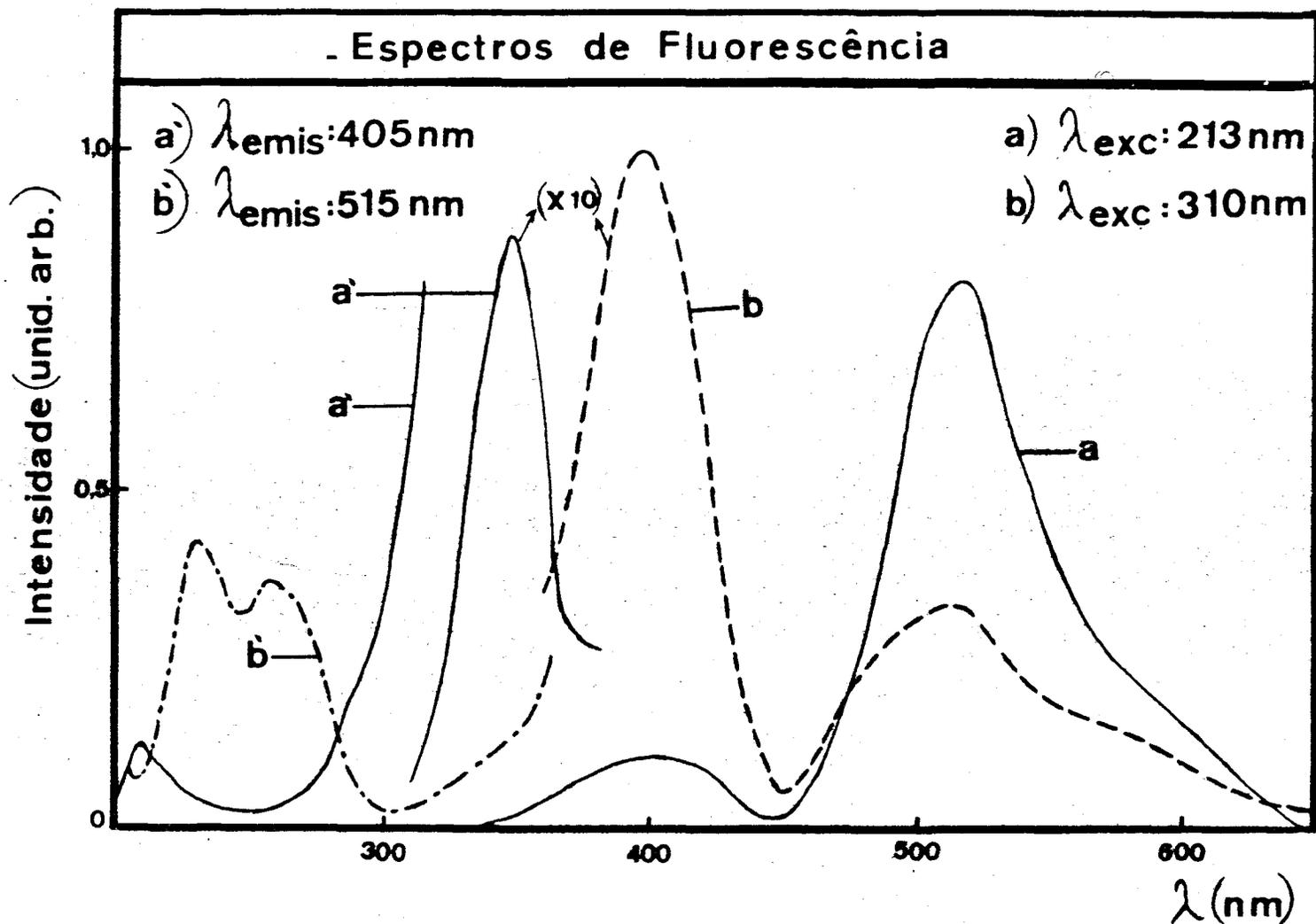


Fig.IV.19 - Espectros de fluorescência para uma amostra de 160 ppm de Mg^{++} irradiada por 36 min. com raios γ : a) espectro de emissão para a excitação em 213 nm; b) espectro de emissão para a excitação em 348 nm; a') espectro de excitação para a emissão fixada em 405 nm; b') espectro de excitação p/a emissão fixada em 515nm.

veis pela emissão em 405 nm. Portanto, devido a superposição destas bandas de excitação aparecerão bandas de emissão residuais.

O espectro de emissão para a excitação em 348 nm para um cristal intensamente irradiado (Fig. IV.19b) consiste de uma banda de emissão em 400 nm e de outra em torno de 515 nm que por sua assimetria indica ser esta uma banda composta.

O desaparecimento da banda em 405 nm para a excitação em 213 nm poderia ser explicado pelo fato de que inicialmente a emissão foi devida a uma impureza não identificada com uma determinada valência com níveis de absorção e emissão em 213 nm e 405 nm respectivamente. Com a irradiação esta impureza captura um elétron, o que acarreta no aparecimento de novos níveis energéticos. Se o novo estado de valência é mais estável, toda a impureza existente na amostra tenderá a mudar de valência sob irradiação, resultando na diminuição da emissão apresentada antes da irradiação. Entretanto, para que a nova banda de excitação em 348 nm possa ser atribuída ao novo nível de excitação é necessário que sejam feitas novas investigações para correlacionar esta emissão com uma impureza responsável, bem como para sua identificação.

A probabilidade de que esta nova banda de excitação (348 nm) seja devida à mudança de valência do magnésio é pequena porque este é incorporado a rede substitucionalmente na forma de Mg^{++} com uma configuração de gás nobre, $1s^2 2s^2 2p^6$.

Portanto, esta configuração é muito estável e não "aceitaria" em elétron pois estaria indo para uma configuração menos estável. A probabilidade de que isto aconteça é maior durante a irradiação, onde a grande quantidade de elétrons existentes pode ocasionar a captura de um elétron pelo Mg^{++} transformando-o em Mg^+ . Mas, assim que a irradiação cessa a tendência é de que o Mg^+ volte ao seu estado mais estável (Mg^{++}) liberando o elétron.

Os espectros de emissão para as bandas de excitação em 230 e 260 nm estão mostrados na Fig. IV.20 para uma amostra fracamente irradiada com raios γ . A excitação com estes comprimentos de onda resulta uma banda de emissão em 515 nm. A excitação com 230 nm em particular ocasiona uma banda em 405 nm devido à superposição desta banda (230 nm) com a banda de excitação em 213 nm.

As transições de absorção R_1 (320 nm) e R_2 (380 nm) e as bandas de absorção devidas ao Mg (310 e 380 nm) se sobrepõem respectivamente. A emissão para o comprimento de onda de 325 nm é composta pela superposição de várias bandas com máximos em 380 (a mais intensa), 428, 475, 520 e 580 nm (Fig. IV.21a). A emissão devido ao centro R_2 (380 nm) e ao centro devido à impureza Mg possui uma banda em torno de 485 nm e outra bem menos intensa em torno de 600 nm (Fig. IV.21b). Okuda⁽¹⁷⁾ determinou que a banda de emissão devido à excitação com luz de comprimento de onda R_1 está situada entre 710 e 730 nm e devido a R_2 duas bandas, uma em 495 nm

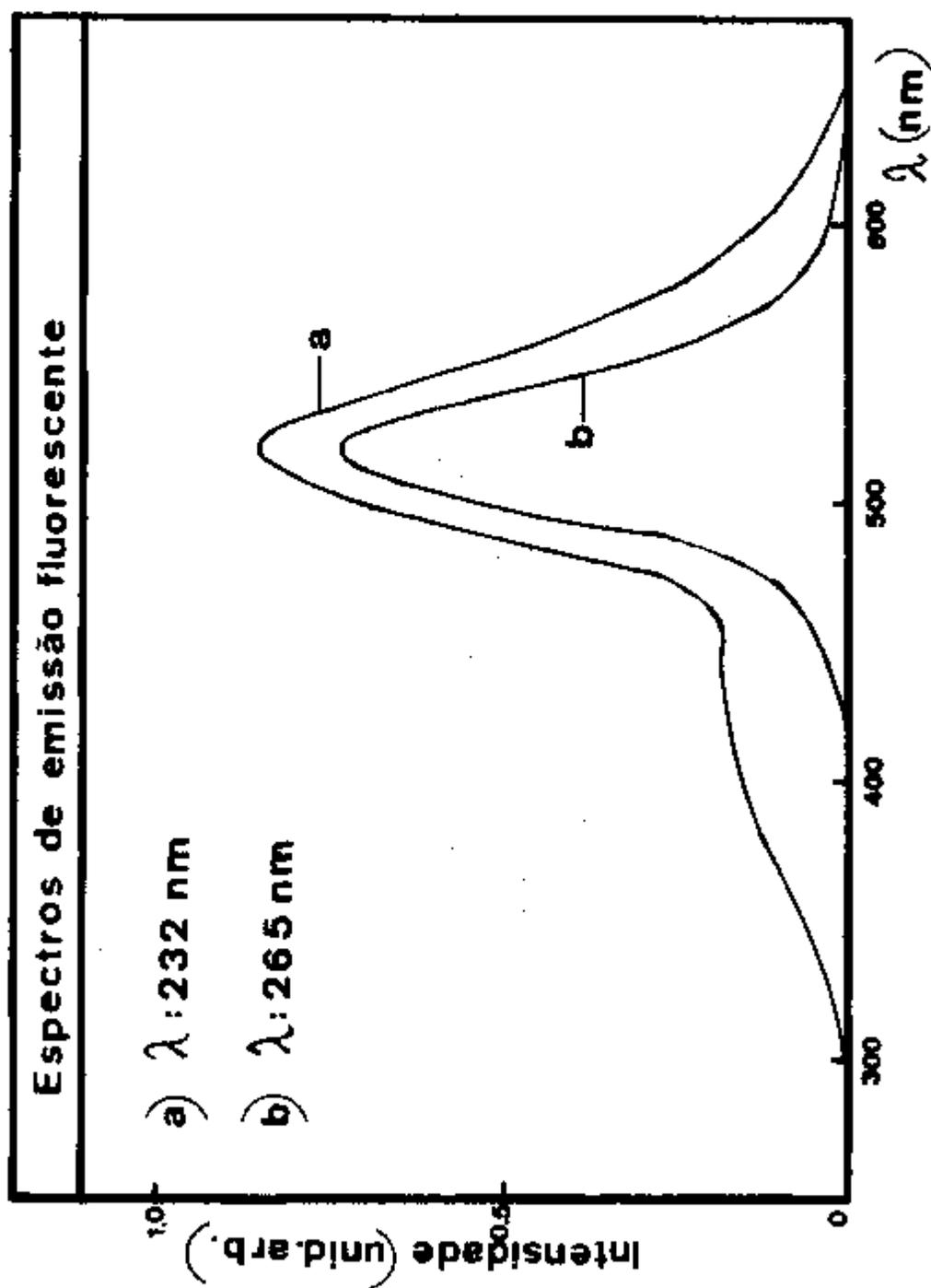


Fig. IV.20 - Espectro de emissão para uma amostra com 160 ppm de Mg^{++} para excitação em a) 232 nm e b) 265 nm.

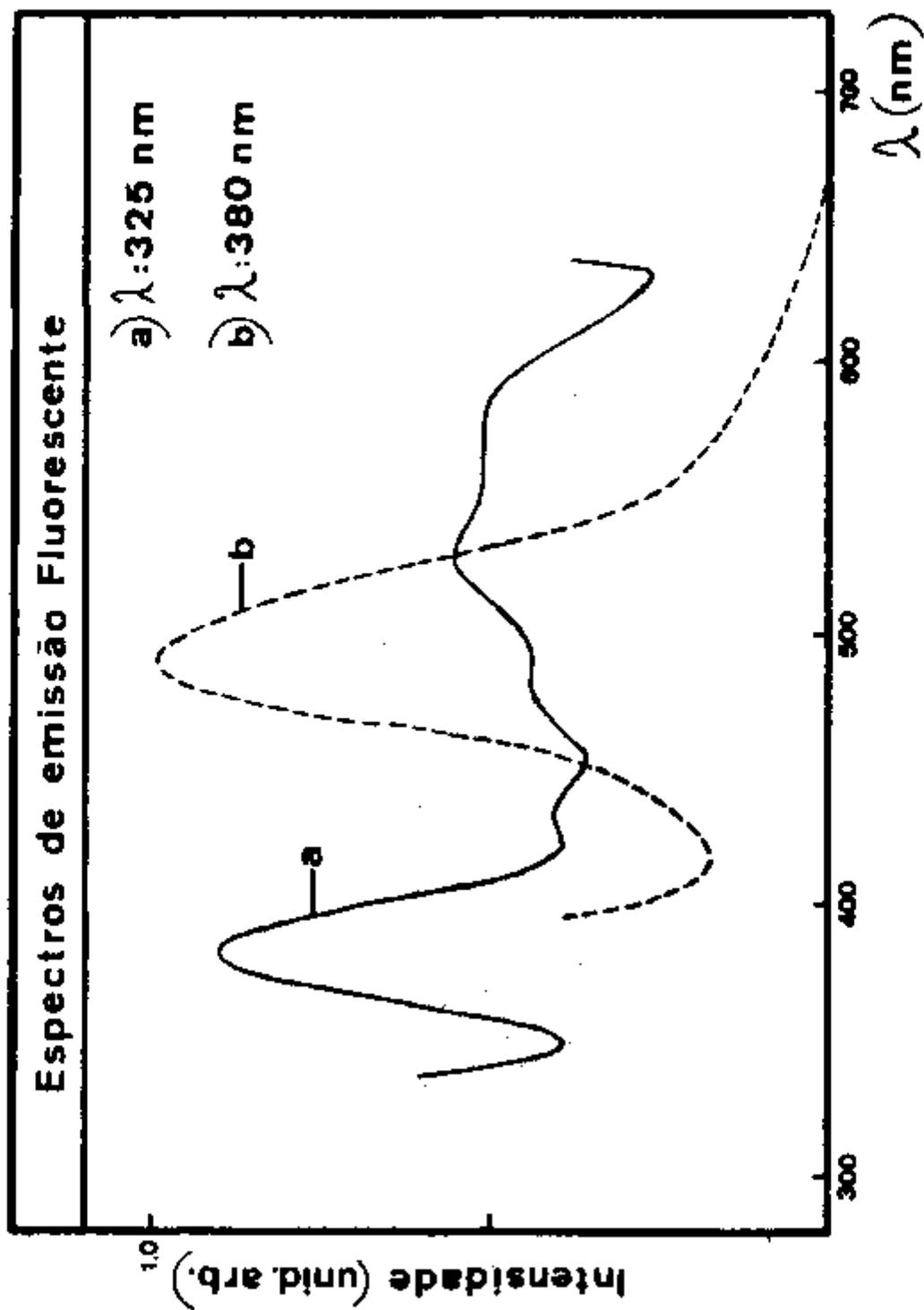


Fig. IV.21 - Espectros de emissão para uma amostra com 160 ppm de Mg^{++} para excitação em: a) 325 nm e b) 380 nm.

e outra menos intensa em 710 e 730 nm. Neste trabalho, esta última emissão não foi observada para as duas excitações (325 e 380 nm), enquanto que a emissão em 485 nm concorda com o que foi observado por Okuda para a excitação em 380 nm. A região da banda M, como já foi mencionado anteriormente, é composta de pelo menos duas bandas de absorção: a banda M em 445 nm e a banda F_3^+ em 458 nm.

Nos cristais de LiF:Mg estudados, neste trabalho, para a excitação com comprimentos de onda da região da banda M (445 nm) observou-se uma banda proeminente em torno de 515 nm e outra de menor intensidade em torno de 600 nm. A primeira domina o espectro para comprimento de onda de excitação numa larga faixa de 400 a 470 nm. A segunda é excitada por comprimento de ondas em torno de 450 nm.

No LiF puro a excitação com comprimentos de onda da banda M gera emissões em torno de 530 e 670 nm. Nahum⁽¹²⁾ e Farge et al⁽¹⁴⁾ constataram que a emissão em 530 nm é devida ao centro F_3^+ e a emissão em 670 nm é devida ao centro M e para alguns cristais esta emissão aparece deslocada para 700 nm⁽¹⁷⁾. Esta última banda de emissão não foi observada com os cristais utilizados neste trabalho.

Nos cristais de LiF:Mg, em geral, a banda de emissão para excitações na região da banda M teve sempre a mesma forma para cristais fraco ou intensamente irradiados só diferindo em intensidade, a qual é proporcional à dose. Os espectros de excitação, entretanto, variam apresentando alturas má

ximas dependendo da dose.

Nas amostras fracamente irradiadas (36 min de irradiação γ) o espectro de excitação possui picos máximos em 443 nm e 453 nm e uma estrutura em 424 e 466 nm (Fig. IV.22). As bandas situadas no ultravioleta tem picos máximos em 230 e 260 nm. Com uma irradiação de 416 min de raios γ estes dois últimos picos tornam-se mais evidentes e suas posições mais determinadas em 429, 436, 453 e 465 nm (Fig. IV.23). A emissão em 600 nm é mais acentuada para a excitação em 453 nm. A banda de excitação situada em 255 nm é sobreposta por uma banda em 272 nm. Nesta figura pode-se notar que o espectro de absorção (indicado pela linha pontilhada) não muda de forma com o acréscimo da dose recebida pela amostra, mostrando que se tem transições coincidentes mas com eficiências aparentemente distintas. A emissão fixada em 515 nm corresponde uma banda de excitação na região de 400 a 470 nm que coincide espectralmente com a banda de absorção devido ao centro M. Entretanto, não foi observada a emissão típica do centro M em 670 nm e conseqüentemente a banda de excitação que seria coincidente com a banda de absorção M não foi observada. Este espectro de excitação observado pode estar relacionado ao centro F_3^+ (458 nm) e a outros centros não identificados.

Uma amostra irradiada por 90 minutos numa posição a 1 cm da janela do tubo de raios x e cujo espectro de absorção não foi possível registrar na escala do espectrofotômetro devido à alta concentração dos centros de cor, foi utilizada nes

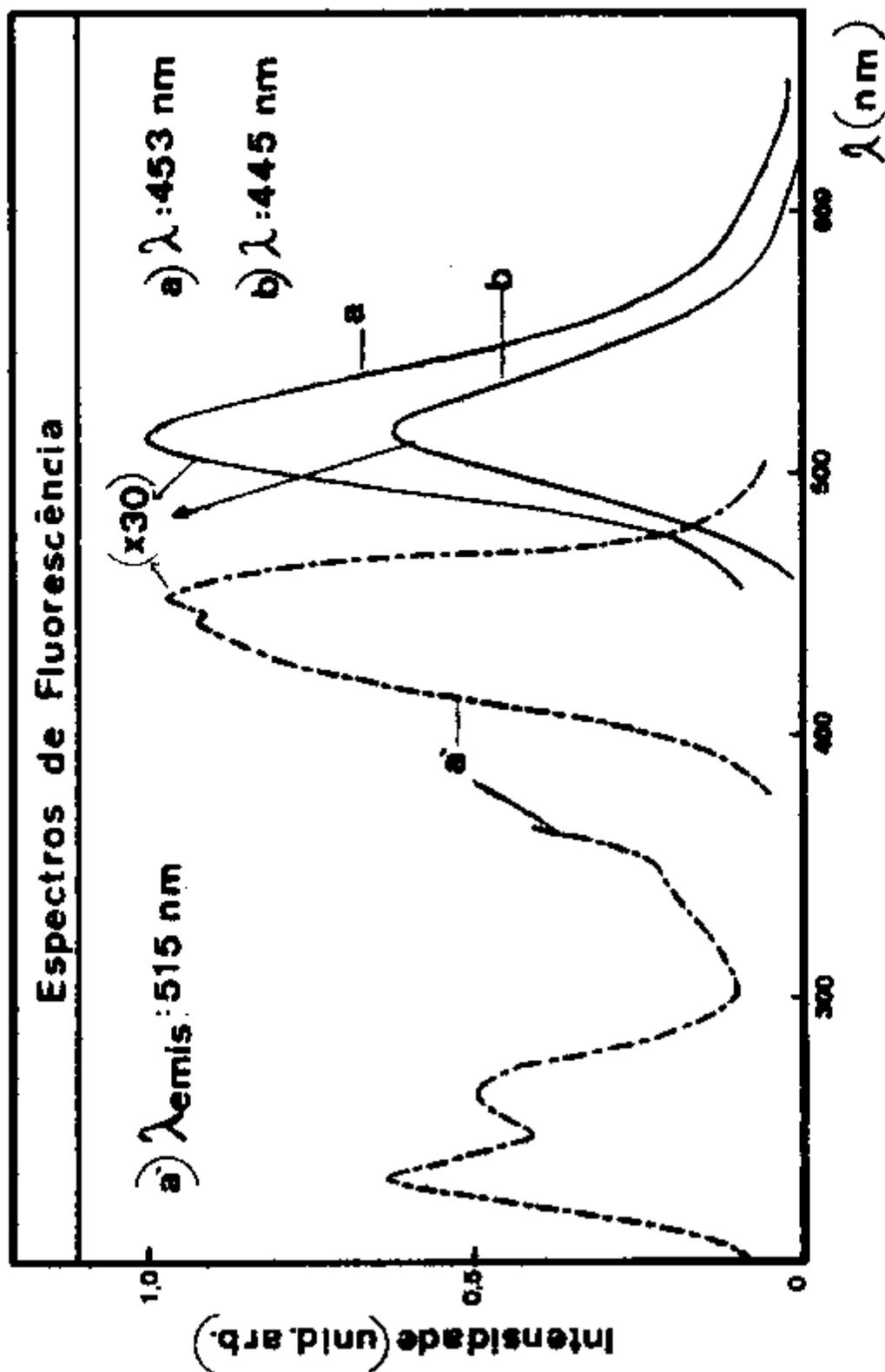


Fig. IV.22 - Espectros de fluorescência para uma amostra com 160ppm de Mg^{++} irradiada com raios γ por 36 min.:

- a) espectro de emissão para excitação em 465 nm.
- b) espectro de emissão para excitação em 443 nm.
- c) espectro de excitação para a emissão fixada em 515 nm.

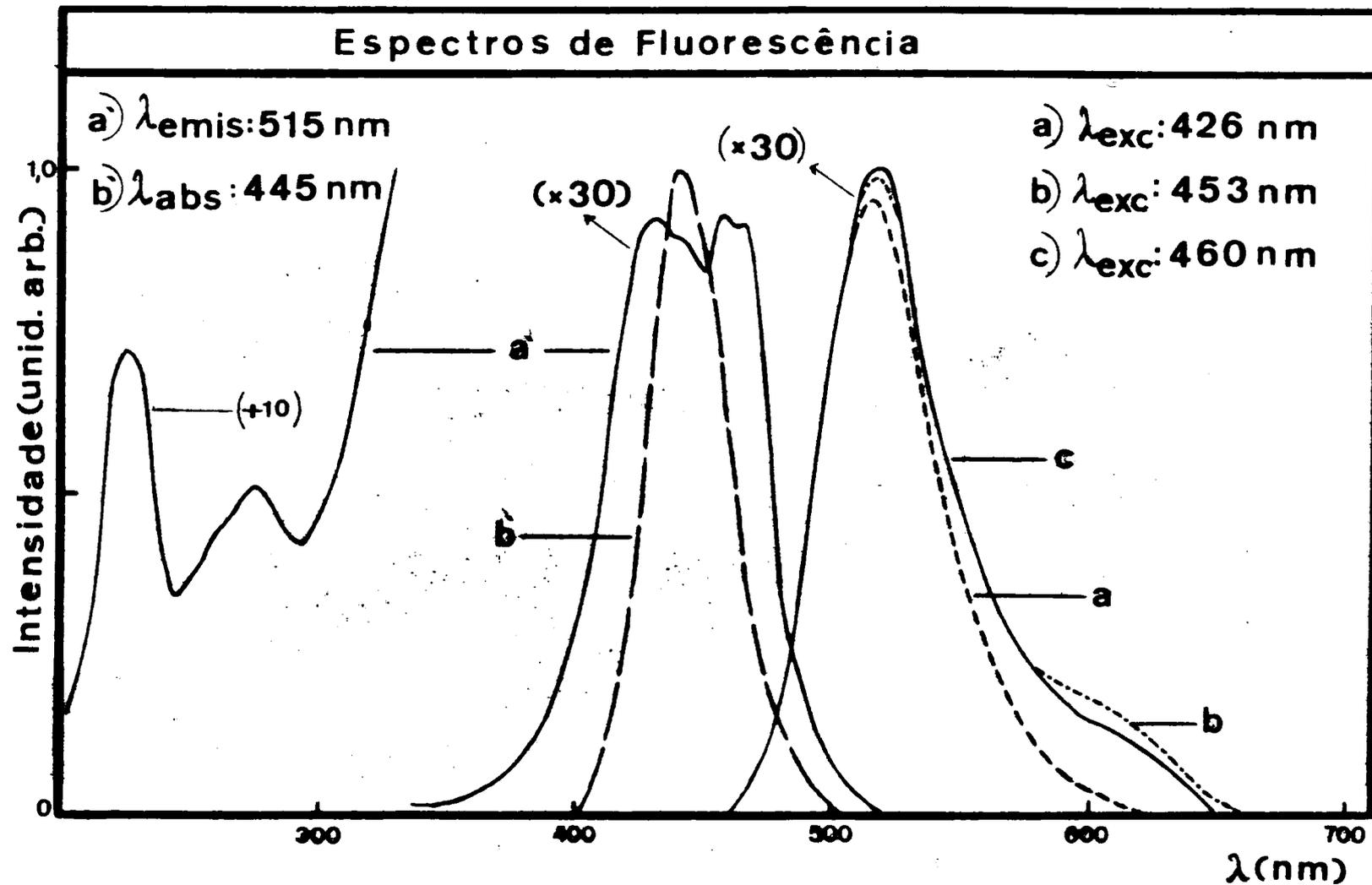


Fig.IV.23 - Espectros de fluorescência para uma amostra de 160 ppm de Mg^{++} irradiada por 416 min. com raios γ :

a) espectro de emissão para excitação em 426 nm.

b) espectro de emissão para excitação em 453 nm.

c) espectro de emissão para excitação em 460 nm.

a') espectro de excitação para a emissão fixada em 515 nm

te experimento. Obteve-se espectros de excitação para comprimento de onda fixados sob a região das bandas de emissão (de 470 a 680 nm) em intervalos de 5 nm. Os espectros apresentaram sempre a mesma forma apenas com variações nas intensidades relativas e o máximo de excitação foi obtido para a emissão fixada em 520 nm (Fig. IV.24a') mostrando que esta banda domina o espectro de tal forma que não é possível se determinar a variação de intensidade dos diferentes picos de excitação. Uma nova banda de excitação em torno de 310 nm tem sua máxima intensidade para a emissão fixada em 600 nm (Fig. IV.24b'). O espectro de excitação apresenta bandas no ultravioleta com máximos em 224, 255 e 310 nm, na região entre 400 e 500 nm pode-se observar que dois comprimentos de onda dominam o espectro, 424 e 466 nm. Esta banda apresenta uma estrutura bastante complexa com picos aparentes em 450, 486 e 495 nm. Para comprimentos de onda de emissão fixados em torno de 630 nm um pico em torno de 435 nm torna-se perceptível no espectro (Fig. IV.24c').

A região da banda M foi caracterizada sob um ponto de vista qualitativo. Foram determinadas as bandas de emissão devido à excitação nessa região, o que levou a um resultado, *a priori*, não esperado. A emissão devido à banda M não está presente em 670 nm como acontece no LiF puro. Neste caso, uma provável interação entre os centros provoca o "quenching" de certas emissões, a ponto de não se poder determinar univocamente as excitações para as emissões corres -

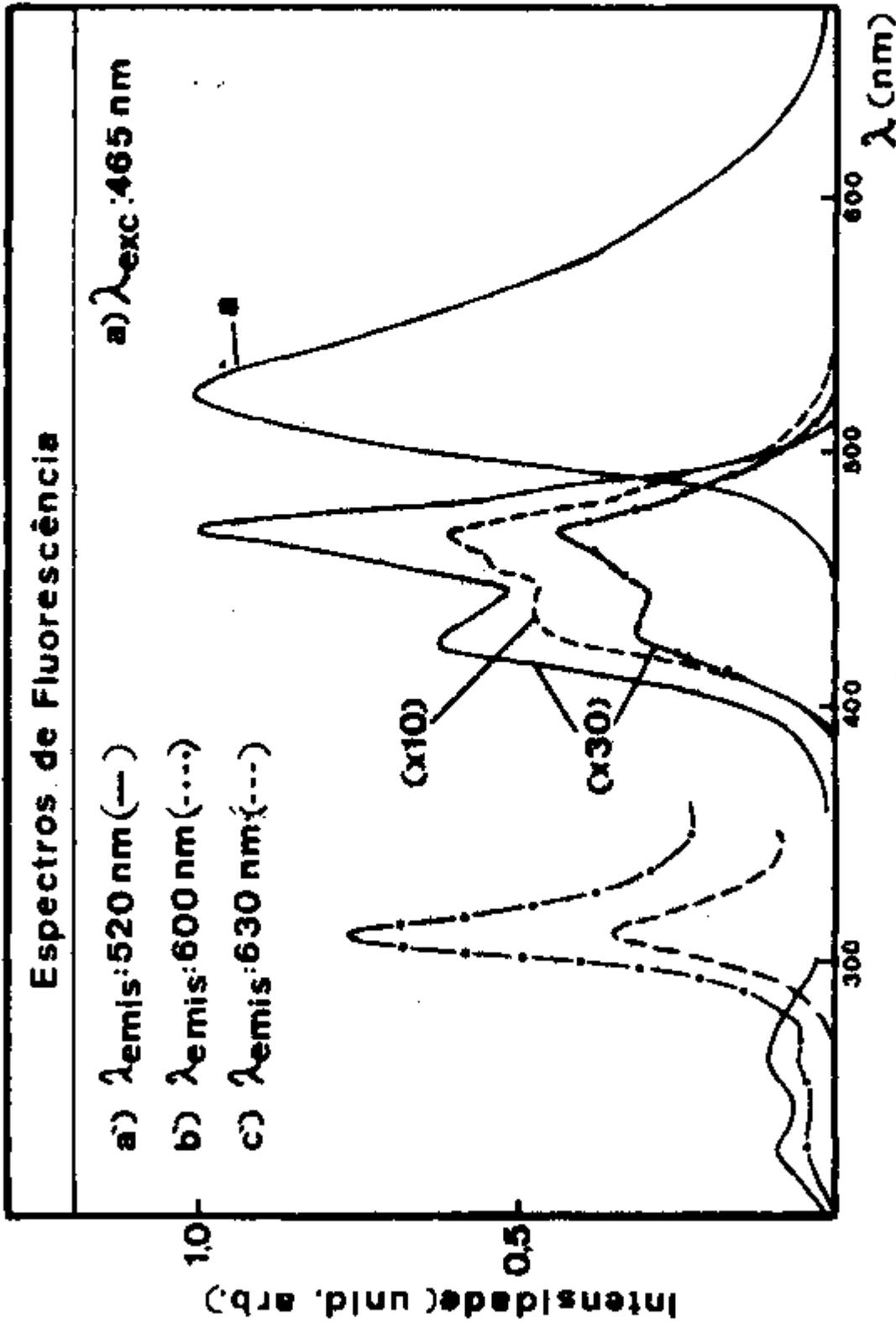


Fig. IV.24 - Espectro de fluorescência para uma amostra com 160 ppm de Mg^{2+} irradiadas com raios-X por 90 min. a 1 cm da ja nela do raio-X.

- a) espectro de emissão para excitação em 465 nm.
 a') espectro de excitação para a emissão fixada em 520 nm.
 b') espectro de excitação para a emissão fixada em 600 nm.
 c') espectro de excitação para a emissão fixada em 630 nm.

pondentes.

Novas experiências deverão ser realizadas a fim de se identificar a impureza responsável pela banda de emissão em 405 nm e os defeitos responsáveis pelas bandas de emissão quando o cristal é excitado na região da banda M. Estudos com luz polarizada, tratamentos ópticos e térmicos a fim de isolar as bandas de absorção e sua influência na fluorescência apresentada pelo cristal devem ser realizados a fim de se resolver as bandas de emissão e de excitação.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O crescimento de monocristais de LiF:Mg e sua caracterização foram os objetivos deste trabalho e neste capítulo serão apresentadas as discussões e conclusões finais sobre os estudos realizados.

Inicialmente a caracterização dos cristais crescidos quanto à distribuição da impureza Mg mostrou que a impureza está distribuída de maneira não uniforme através do cristal. Esta não uniformidade é devida à grande flutuação da temperatura durante o processo de crescimento e que acarreta condições termodinâmicas variáveis. Por outro lado, a varia-

ção de temperatura sofrida pelo cristal e o resfriamento lento a que este foi submetido no final do crescimento para não causar tensões, implica na formação de aglomerados tais como dímeros, trímeros e aglomerados maiores de Mg. Estes aglomerados são diluídos através do cristal por tratamentos térmicos a uma temperatura acima de 400°C seguido de resfriamento rápido.

O método aqui idealizado para se determinar a distribuição de impurezas se mostrou eficiente na medida que deu uma idéia da distribuição relativa da impureza.

A adição do magnésio à rede cristalina fez com que a concentração de centros F e aglomerados de centros F, produzidos por radiação aumentasse sensivelmente quando comparada a uma amostra de LiF puro utilizada como referência. A presença do Mg na rede "cataliza" a produção de centros de cor por irradiação.

O tratamento térmico pré-irradiação acarretou uma redução na formação de centros F e de aglomerados de centros F mas ocasionou um aumento da formação de centros de cor associados à impureza. Este fato ocorre porque antes do tratamento térmico os aglomerados de impureza aprisionavam os Ions de fluor intersticiais, produzidos pela radiação, fazendo com que o elétron liberado formasse preferencialmente centros F e aglomerados de centros F. Após o tratamento as impurezas diluídas através do cristal competem com estes últimos pois aprisionam centros F para formar os chamados cen-

tros Z.

A razão de formação dos centros F no LiF:Mg é proporcional à raiz quadrada da dose para tempos de irradiação maiores que 40 min. A razão de formação dos centros M é diretamente proporcional à dose mesmo para tempos curtos de irradiação. Para amostras tratadas este comportamento está presente porém a razão de formação é menor, justificando a observação anterior. O fato da concentração de centros F variar com a raiz quadrada do tempo de irradiação e a dos centros M variar linearmente, implica em que o número de centros M varie com o quadrado do número de centros F ($K_M = CK_F^2$). Esta relação é seguida para as amostras de LiF:Mg tratadas e para amostras "as cleaved" para tempos maiores que 50 min de irradiação. Para estas últimas há uma razão maior de formação de centros M que diminui chegando a um valor diretamente proporcional ao quadrado do número de centros F.

A irradiação de amostras de LiF:Mg, sua armazenagem no escuro à temperatura ambiente e posterior reirradiação acarreta uma diminuição da constante de absorção na região da banda M. O decaimento é proporcional ao tempo de armazenagem. Este decaimento é devido aos centros F_3^+ formados por irradiações longas e pela difusão de centros F_2^+ rumo aos centros F durante a armazenagem no escuro. Com a reirradiação os centros F_3^+ capturam um elétron e se transformam em centros R.

O crescimento da região da banda M após a armazenagem

gem no escuro não é observado no LiF:Mg devido ao decaimento bastante acentuado das bandas criadas pelos centros de cor devido à impureza e que se sobrepõe à banda M. A razão de formação dos centros M muda após um período de 20 h de armazenagem no escuro e permanece constante mesmo que haja outros períodos de "latência" e reirradiações. A razão de formação dos centros F diminui após este período, mostrando que o equilíbrio termodinâmico adquirido pelo cristal durante a armazenagem no escuro à temperatura ambiente é tal que passa a favorecer a formação de centros M. Mesmo após esta mudança da razão de formação dos centros F e M estes continuam obedecendo as mesmas leis de formação seguidas antes da armazenagem.

O tratamento óptico com luz de comprimento de onda da banda F resultou num decaimento da banda F e M devido à ionização dos dois centros uma vez que a banda M possui uma transição sob a banda F. A banda M é estável para tratamentos ópticos com luz de seu comprimento de onda e não apresenta dicroísmo à temperatura ambiente.

O "bleaching" com luz policromática resultou na extinção da banda em 310 nm e num aumento sensível da banda em 380 nm que são devidas a impureza.

O modelo sugerido por Mehta⁽²³⁾ para este último centro é de que seja formado pelo par $\text{Mg}^{++} + \text{F}^-$. O comportamento apresentado por este centro neste "bleaching" com luz policromática entretanto, contraria a hipótese de Mehta uma vez que tal centro seria facilmente ionizado pois é negativa-

mente carregado. O comportamento observado mostra que este centro deve ser composto por um aglomerado de Mg bastante estável.

A irradiação de cristais de LiF:Mg a temperaturas mais altas que a ambiente mostrou que as relações $K_F \propto \sqrt{t}$ e $K_M \propto t$ continuam sendo válidas para estas temperaturas. A diminuição da razão de formação dos centros F e M com a elevação da temperatura de irradiação contraria os resultados de Durand et al.⁽⁴⁰⁾ para esta faixa de temperaturas. A energia resultante do processo duplo de produção de centros F e M pela radiação e de destruição destes pela temperatura foi calculada para os dois centros. Os valores de dK_F/dt e dK_M/dt obtidos respectivamente para os dois centros seguiram com boa aproximação a uma lei do tipo Arrhenius. O valor da energia resultante foi maior para o centro M mostrando que a estabilidade térmica deste centro é maior que a estabilidade do centro F. Este comportamento se apresenta no LiF:Mg porque neste caso os centros F são criados por irradiação então para cada centro F formado existe um anti-centro que com o aumento de temperatura torna-se móvel e pode aniquilá-lo, enquanto que para o centro M não existe este tipo de destruição. Este comportamento se inverteria se o cristal de LiF:Mg pudesse ser colorido aditivamente pois desta maneira o centro F estaria presente na rede por um desequilíbrio estequiométrico. Desta forma o centro F não teria um anti-centro e conseqüentemente a temperaturas mais altas possuiria uma es

tabilidade térmica maior que a dos centros M, como acontece em outros haletos alcalinos.

A fluorescência dos cristais de LiF:Mg foi estudada: cristais não irradiados apresentam uma banda que se atribuiu a uma impureza não identificada e que muda de valência quando estes são irradiados. A fluorescência dos cristais irradiados apresentou uma estrutura bastante complexa, devido a superposição das bandas de excitação num determinado pico, acarretando um espectro de emissão com picos também superpostos.

A excitação na região da banda M não apresentou dentro do erro experimental a emissão característica deste centro (670 nm). As bandas de emissão estiveram em 515 e 600 nm. A primeira está muito próxima à emissão da banda F_3^+ apresentada no LiF puro. A ausência da emissão característica do centro M pode estar relacionada com a presença do magnésio na rede, sendo que este estaria perturbando o centro M acarretando um deslocamento dessa emissão, neste caso, para uma região de menor comprimento de onda, ou seja, na região entre 500 e 620 nm. Esta hipótese deverá entretanto ser testada através de novos experimentos utilizando-se de luz polarizada, por exemplo, para se constatar uma possível quebra na simetria do centro M no seu estado excitado.

O espectro de excitação para a emissão fixado em 515 nm apresentou bandas com picos máximos em 230, 260, 310 nm e a banda com uma estrutura em 424, 443, 453, 466, 486 e 495 nm. Os picos de excitação de 443 e 453 dominam o es-

pectro para cristais fracamente irradiados enquanto que as bandas situadas em 424 e 466 nm domina para cristais intensamente irradiados.

A caracterização dos cristais de LiF:Mg deverá ser concluída em trabalhos futuros de forma a se resolver as bandas de emissão e excitação através de estudos com luz polarizada, tratamentos térmicos, ópticos, reirradiações e com o emprego de baixas temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SCHULMAN, J.H. & COMPTON, W.D. "Color Centers in Solids"
Pergamon Press (1963).
2. MILGRAM, A. & GIVENS, M.P. - Phys. Rev., 125, 1506(1962)
3. KAUFMAN, V.R. & CLARK, C.D. - J. Chem. Phys., 38, 1388(1963)
4. GÖRLICH, P., KARRAS, H. & KOTITZ, G. - Phys. Stat. Sol., 3,
1628(1963).
5. POOLEY, D. - Solid State Comm., 3, 241(1965)
6. HERSCH, H.N. - Phys. Rev., 148, 928(1966)
7. CRAWFORD, J.H. - Adv. Phys., 17, 93(1968)
8. IKEYA, M., ITOH, N., OKADA, T. & SUITA, T. - J. Phys. Soc.
Japan, 21, 1304(1966)
9. SONDER, E. & TEMPLETON, L.C. - Rad. Eff., 16, 115(1972).
10. LÜTY, F. - Z. Physik, 165, 17(1961).
11. DELBECQ, C.J. - Z. Physik, 171, 560(1963).
12. NAHUM, J. - Phys. Rev., 158, 3, 814(1967); 158, 3, 817(1967)
13. FARGE, Y., TOULOUSE, G. & LAMBERT, M. - J. Phys., 28, 66(1967)
14. FARGE, Y., TOULOUSE, G. & LAMBERT, M. - J. Phys., 27, 287
(1966); C.R. Acad. Sc. Paris, 262, 1012(1966).

15. WOOD, R.F. & MEYER, A. - Solid State Comm., 2, 225(1964)
16. DUBOIS, M. - J. Phys., 28, 815(1967)
17. OKUDA, A. - J. Phys. Soc. Jap., 16, 9, 1746(1961)
18. CRAWFORD, J. H. - J. Phys. Chem. Solids, 31, 399(1970)
19. HARTMANOVÁ, M. - Phys. Stat. Sol(a), 7, 303(1971)
20. BECKER, K. - "Solid State Dosimetry" - CRC Press, Cleveland, Ohio (1973).
21. MAYHUGH, M.R. - Tese de doutoramento (1970).
22. NINK, R. & KOS, H.J., - Phys. Stat. Sol.(a) , 35, 121(1976)
23. MEHTA, S.K., MERKLIN, J.F. & DONNERT, H.J. - Phys. Stat. Sol.(a), 44, 679(1977)
24. ROSZTOCZY, F.E. et al - J. Appl. Phys, 41, '264(1970)
25. KOJIMA, K. - J. Phys. Soc. Japan 19, 868(1963)
26. OKHURA, H. - Phys. Rev., 136, A446(1964)
27. TAKEUCHI, N., MIZUNE, T., SASBURA, H. & ISHIGURE, M. - J. Phys. Soc. Japan, 18, 743(1963)
28. MORT, J. - Solid State Comm., 3, 263(1965); Phys. Letters, 21, 124(1966).
29. LAUDISE, R.A. - "The Growth of Single Crystals" - Ed. by Nick Holonyak, Jr - Prentice-Hall Inc. (1973)
30. BOYD, R.W., OWEN, J.F. & TEEGARDEN, K.J. - IEEE J. Quant. Electron. QE-14, 9,697(1978)
31. TOYOZAWA, Y.-Intern. Conf. on Color Centers in Ionic Crystals (Sendai) D 43(1974)
32. GORDON, R.B. & NOWICK, A.S. - Phys. Rev., 101, 977(1956)

33. BRADBURY, M.H. & LILLEY, E. - J. Phys. D: Appl. Phys, 10, 1261(1977); J. Phy D: Appl Phys 10, 1267(1977).
34. LILLEY, E. & NEWKIRK, J.B. - J. of Mat. Science, 2, 567(1967)
35. CRITTENDEN, G.C., TOWNSEND, P.D. & TOWSEND, S.E. - J. Phys. D: Appl. Phys., 7, 2397(1974).
36. STRUTT, J.S. & LILLEY, E. - Phys. Stat. Sol(a)., 33, 229(1976)
37. FARGE, Y. LAMBERT, M. & SMOLUCHOWSKI, R. Phys. Rev., 159, 700(1967)
38. JAIN, V.K. - Phys. Stat. Sol.(b), 44, 11(1971).
39. HURLE, D.T.J. - "Crystal Growth: an introduction" Ed. by Hartman P, North Holland Publishing Company (1973).
40. DURAND, P., FARGE, Y., LAMBERT, M. & SMOLUCHWSKI, R. - J. Phys., 28, c4, 154(1967).
41. KUBO, K. - J. Phys. Soc. Japan 16, 2294(1961).
42. DURAND, P., FARGE, Y. & LAMBERT, M. - J. Phys. Chem. Solids, 30, 1353(1969)
43. FARGE, Y. - J. Phys. Chem. Solids, 30, 1375(1969)
44. NAHUM, J. - Phys. Rev., 174, 1000(1968)
45. GÖRLICH, P., KARRAS, H. & KOTITZ, G. - Phy. Stat. Sol., 3, 1803(1963).