



**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS MECANISMOS RESPONSÁVEIS PELA
FORMAÇÃO RADIATIVA DE CENTROS DE COR EM CRISTAIS DE KBr
DOPADOS COM IMPUREZAS DE TERRA ALCALINA: PROPRIEDADES
ELÉTRICAS E ÓTICAS**

R. Muccillo

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 034

NOVEMBRO/1977

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS MECANISMOS RESPONSÁVEIS PELA
FORMAÇÃO RADIATIVA DE CENTROS DE COR EM CRISTAIS DE KBr
DOPADOS COM IMPUREZAS DE TERRA ALCAalina: PROPRIEDADES
ELÉTRICAS E ÓTICAS**

R. Muccillo

Tese para obtenção do Título de "Doutor em Ciências" - Orientador Prof. Dr. S. Watanabe, Apresentada e defendida em 05 de abril de 1976, ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JUNHO/1977

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente
Roberto D'Ultra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo F. P. Feroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

ÍNDICE

	Página
I – INTRODUÇÃO	1
A – Centros de Cor e Absorção Ótica em Cristais Iônicos	3
B – Condutividade Termoiônica	5
C – Termoluminescência	12
II – PARTE EXPERIMENTAL	13
A – Cristais	13
B – Absorção Ótica	14
C – Condutividade Termoiônica	16
D – Termoluminescência	22
E – Produção e Destruição de Centros de Cor	24
F – Computação	25
III – RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
A – Condutividade Termoiônica	31
B – Condutividade Termoiônica e Absorção Ótica	36
C – Absorção Ótica e Termoluminescência	61
D – Termoluminescência e Condutividade Termoiônica	64
E – Processos de Conversão e de Recombinação de Centros de Cor em KBr:Sr	68
IV – CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS MECANISMOS RESPONSÁVEIS PELA FORMAÇÃO RADIATIVA DE CENTROS DE COR EM CRISTAIS DE KBr DOPADOS COM IMPUREZAS DE TERRA ALCALINA: PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓTICAS

R. Muccillo

RESUMO

Combinando-se as técnicas de Absorção Ótica na região espectral do visível e do ultravioleta, de Condução Térmica e Termoluminescência na região de temperaturas entre 120 K e 300 K e de Termoluminescência na região de temperaturas entre 290 K e 620 K, estudou-se os processos de formação radiativa e de destruição ótica e térmica de centros de cor em cristais de KBr dopados com diferentes concentrações de Sr.

Os resultados de experiências de CTI e de AO em cristais expostos à radiação gama mostraram que o efeito de exposição à radiação é o de aumentar a velocidade de agregação de complexos do tipo Sr^{2+} -vacância catiônica (complexos i-v). Além disso, como os resultados mostram que há uma proporcionalidade entre a concentração relativa de centros D e a diminuição na concentração de complexos i-v, propomos um mecanismo para a formação de centros D baseado na captura temporária de um elétron pela impureza divalente. O mesmo mecanismo se aplica no caso de cristais γ -irradiados expostos a "bleachings" óticos, permitindo explicar também a ulterior diminuição na concentração de complexos i-v nesses cristais.

A destruição térmica de centros de cor produzidos em cristais de KBr:Sr por exposição à radiação gama foi estudada através de experiências de absorção ótica e de termoluminescência, evidenciando:

- i) a destruição de centros de elétrons é concomitante com a de centros de buracos e se processa em vários estágios;
- ii) a cada um desses estágios pode-se associar um pico de emissão termoluminescente. Esses resultados concordam com os obtidos paralelamente por Seretio para cristais de KCl:Sr.

Resultados de experiências de termoluminescência e de Absorção Ótica em cristais de KBr:Sr γ -irradiados expostos a tratamentos óticos monocromáticos permitiram também a identificação de dois dos proeminentes picos de emissão TL como devidos à destruição térmica de centros de elétrons e de buracos. Essa identificação foi confirmada com experiências de CTI e de TL.

Alguns dos principais resultados obtidos para cristais de KBr:Sr foram confirmados para cristais de KBr:Ca, tornando mais geral a aplicação dos mecanismos propostos para a formação radiativa de centros de cor em cristais de KBr dopados com impurezas de terra alcalina.

I - INTRODUÇÃO

Cristais de halogenetos alcalinos são sólidos ideais para estudos teóricos e experimentais porque, além de terem estrutura de rede cúbica, suas propriedades são profundamente afetadas por fortes interações coulombianas resultantes do caráter altamente iônico desses compostos. As altas energias de ligação (~ 200 Kcal/mol) resultam em altos pontos de fusão ($\sim 10^3$ K), permitindo uma larga faixa de temperatura para estudo de fenômenos físicos. Do ponto de vista ótico, o grande espaçamento entre bandas eletrônicas (~ 8 eV) acarreta a existência de uma larga região espectral com alta transmitância

rede cristalina que pode ser alterada em cristais nos quais são produzidos defeitos ou imperfeições. Esses defeitos na rede cristalina são geralmente os responsáveis por muitas das propriedades dos sólidos cristalinos tais como cor, luminescência, condutividade eletrônica ou iônica, etc.

Os mais simples defeitos atômicos que podem ser introduzidos em cristais de halogenetos alcalinos são dos seguintes tipos: vacância (ausência de um íon da rede cristalina), intersticial (íon deslocado da posição da rede para posição intersticial), e átomos ou íons aliovalentes – isto é, de valência diferente da dos componentes da rede – em posições intersticiais ou substitucionais.

Os íons positivos e negativos completamente ordenados (cada conjunto formando uma sub-rede de íons de mesma carga) em posições alternadas características da rede cristalina representam o estado de menor energia do cristal e é conseqüentemente o estado estável a 0 K. Qualquer modificação desse grau de ordem aumenta tanto a energia quanto a entropia do cristal. Deve-se portanto esperar um certo grau de desordem para $T \neq 0$ K.

Vacâncias e intersticiais são defeitos típicos devidos a desordem no cristal, enquanto que íons aliovalentes em posições substitucionais ou intersticiais são defeitos originados com a introdução de elementos estranhos à rede cristalina.

Um dos métodos convencionais para investigar defeitos atômicos em cristais iônicos é o da adição de pequena quantidade (1 ~ 400 ppm) de impurezas aliovalentes ao cristal matriz^(1,52). Nesse caso, a neutralidade elétrica requer a introdução de pelo menos duas espécies de defeitos de carga oposta formando, conseqüentemente complexos com características de dipolo elétrico. A situação é descrita convenientemente em termos de carga (virtual) em excesso, isto é, da diferença entre os estados de carga local antes e depois da formação do complexo.

Os complexos dipolares não tomam parte no processo de condutividade elétrica por terem carga total nula, mas podem ser muito atuantes no processo de difusão. Além disso, podem reorientar em outras direções geometricamente possíveis dando origem a fenômenos de relaxação quando sujeitos a campos mecânicos ou elétricos dependentes do tempo.

O grau de associação de defeitos para formação de complexos dipolares aumenta com a diminuição da temperatura do cristal. A temperaturas T_0 relativamente altas (~ 400 C – 500 C), desde que sejam menores que a de fusão do cristal, as vacâncias são extremamente móveis e a forte interação coulombiana facilita a formação de complexos do tipo impureza divalente-vacância positiva (complexos i-v) com a vacância na posição de vizinho mais próximo da impureza divalente dentre as posições possíveis na rede cristalina. Essa configuração pode ser mantida ao se diminuir a temperatura do cristal a uma velocidade tal que não se permita a mobilidade das vacâncias catiônicas, até atingir uma temperatura T_0 na qual essas vacâncias permaneçam relativamente imóveis.

Pode-se assim conseguir à temperatura ambiente, por exemplo, cristais com máximo grau de associação entre as impurezas divalentes e as vacâncias catiônicas, formando complexos do tipo i-v em estado meta-estável.

Mantendo-se o cristal à temperatura T_0 ocorre a formação de defeitos resultantes de agregação desses complexos, essa reação ocorrendo pela tendência do cristal de atingir o estado termodinâmico estável; nessa temperatura.

A agregação se processa em vários estágios⁽⁷¹⁾:

- 1^o) formação de dímeros (dois complexos i-v em configuração antiparalela no plano $\langle 110 \rangle$) atingindo situação de equilíbrio muito rapidamente relativamente ao próximo estágio;

a formação de trímeros (Cook e Dryden⁽²¹⁾), por exemplo, sugerem o trímero como sendo um aglomerado de três complexos i-v dispostos numa configuração simétrica no plano $(111 >)$ a partir dos quais a agregação se processa mais lentamente.

Uma fração considerável de resultados experimentais publicados desde os trabalhos de Cook e Dryden em 1960 e 1962 sugeriam a formação inicial de trímeros porque a diminuição de complexos i-v em vários sistemas cristalinos com impurezas divalentes seguia uma cinética de terceira ordem.

Recentemente Unger e Perlman⁽⁷³⁾ verificaram experimentalmente a existência do primeiro estágio, devido à formação de dímeros, utilizando cristais de KCl:Sm. Além disso, Strutt e Lilley⁽⁷¹⁾ conseguiram obter um melhor ajuste para resultados próprios e para os publicados anteriormente por Cook e Dryden⁽²¹⁾ também levando em conta a formação de dímeros.

Pode-se prever que em todos os cristais de halogenetos alcalinos dopados com impurezas divalentes positivas o mesmo processo deve ocorrer, sendo que as velocidades de reação dipolo-dímero e dímero-trímero a uma dada temperatura dependem do cristal matriz, da concentração e da natureza da impureza divalente.

Até agora consideramos a existência de defeitos em cristais de halogenetos alcalinos levando-se em conta somente as características termodinâmicas dos cristais (efeito de temperatura) e a introdução de impurezas aliovalentes. Vacâncias e intersticiais também podem ser produzidos, juntamente com elétrons e buracos localizados, pelo método de coloração radiativa, que consiste em se expor o cristal a um campo de radiação ionizante, geralmente produzindo defeitos que provocam modificações na região de transparência espectral do cristal. Essas alterações aparecem na forma de bandas de absorção devidas a defeitos chamados centros de cor porque o cristal fica geralmente colorido devido à absorção de luz. Esses centros podem ser classificados em dois tipos: centros de elétrons e centros de buracos, esses últimos quase sempre relacionados com a presença de intersticiais⁽³⁹⁾. Mais adiante descreveremos com mais detalhes os tipos de centros de cor em halogenetos alcalinos dopados com impurezas de terra alcalina, pois nesse trabalho descrevemos resultados obtidos com esse tipo de cristais.

1.A – Centros de Cor e Absorção Ótica em Cristais Iônicos

Centros de cor são centros ou defeitos constituídos de elétron(s) ou buraco(s) armadilhados em imperfeições de natureza atômica ou molecular, tendo como característica comum a probabilidade não nula de absorção ótica na região de transparência espectral ou janela ótica do cristal perfeito.

O estudo das propriedades óticas desses centros permite um conhecimento da estrutura dos defeitos responsáveis pela absorção de luz em determinada faixa espectral, dependendo do tipo de centro, bem como do(s) processo(s) ou mecanismo(s) dos danos de radiação na formação desses defeitos.

Tanto centros de elétrons como centros de buracos coexistem em cristais iônicos expostos à radiação ionizante. Um exemplo típico de centros de elétrons é o do centro F que se caracteriza por um elétron preso a uma vacância aniônica. Em um cristal de halogeneto alcalino dopado com impurezas divalentes positivas, uma fração da densidade de centros F pode ter uma configuração de potencial ligeiramente distorcida da dos centros F em cristais puros, devido à presença das impurezas divalentes positivas. Alguns autores⁽⁴¹⁾ consideram então que há vários tipos de centros F, a diferença entre eles sendo devida a diferentes efeitos de perturbação elétrica na vizinhança da vacância aniônica na qual está preso o elétron.

Esses diferentes tipos de centro F não podem ser detetados óticamente devido a efeitos de superposição de várias bandas de absorção ótica, pois não podemos desprezar os efeitos de interação dos elétrons com os fonons da rede.

Em cristais de halogenetos alcalinos expostos a radiação ionizante há a formação de centros de buracos concomitantes com a formação de centros de elétrons. Exemplo típico é o do centro V também chamado de centro de intersticiais por Itoh⁽³⁹⁾ com composição do tipo X_2^- ou X_3^- (X designa metal halogênio).

A formação de centros de buracos em cristais de KBr dopados com impurezas de terra alcalina foi estudada por Ishii e Rolfe⁽³⁸⁾. Os centros de buracos nesses cristais apresentam bandas de absorção ótica na região de ultravioleta distintos dos detetados em cristais de KBr puro, sendo denominados centros D pois as energias correspondentes às amplitudes máximas de absorção dependem da impureza divalente introduzida no cristal matriz. Foi ainda proposto que três complexos do tipo impureza divalente-vacância catiônica fazem parte de cada centro D. (Ver Figura 1)

Os espectros de absorção ótica de centros de elétrons em cristais dopados diferem geralmente dos de cristais puros devido ao fato que os estados energéticos de elétrons armadilhados dependem da configuração iônica na vizinhança do defeito. Idêntica afirmação é válida em se tratando de centros de buracos.

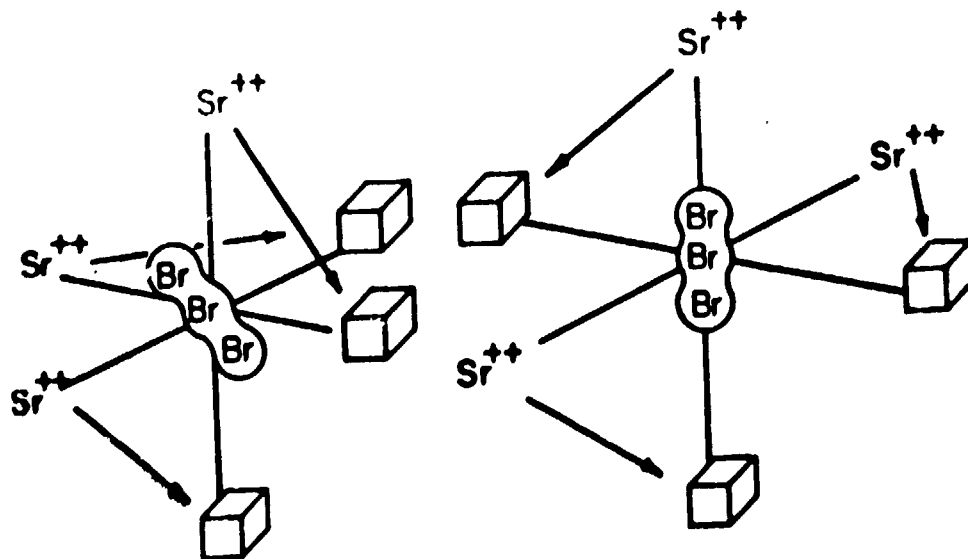
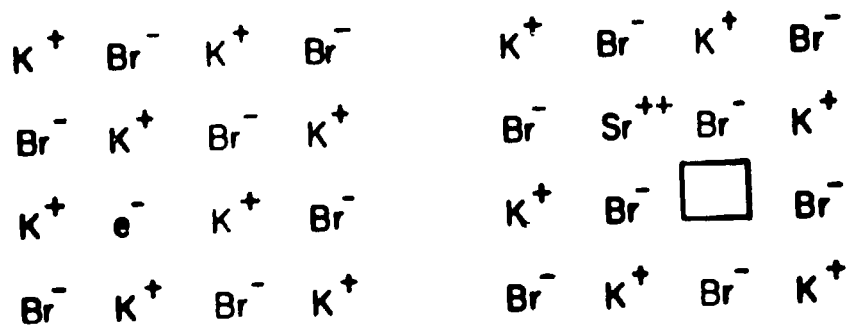


Figura 1 - Exemplos esquemáticos de alguns defeitos em cristais de KBr: Centro F em uma matriz de KBr, complexo i-v em uma matriz de KBr:Sr e Centros D em uma matriz de KBr:Sr, segundo modelo proposto por Ishii e Rolfe⁽³⁸⁾.

A importância do estudo de centros de cor em cristais de halogenetos alcalinos é reconhecida, tendo sido salientada a necessidade de utilização de várias técnicas para a identificação e para o processo de formação de centros de cor nesses cristais. Em particular, o estudo de centros de cor em cristais de KBr dopados com impurezas de terra alcalina é necessário pois, conforme colocou Jain⁽⁴³⁾ recentemente, "aparentemente é difícil entender o comportamento de alguma maneira diferente, dessas impurezas em KBr".

Verifica-se experimentalmente que as bandas de absorção ótica são de forma aproximadamente gaussiana.

A maior incerteza experimental reside na determinação da densidade de centros de cor a partir de medidas óticas devido à dificuldade na avaliação da probabilidade de transição ótica do elétron (buraco) do defeito em questão do estado fundamental para o estado excitado. A utilização de métodos complementares ao de absorção ótica resolve essa incerteza em casos em que o cristal apresenta ou um único tipo de centro de cor (centro F em cristais coloridos aditivamente – adição em excesso de metal alcalino em halogenetos alcalinos, por exemplo) ou mais de um tipo de centros de cor com razoável separação entre as energias correspondentes às máximas amplitudes das bandas de absorção ótica.

Basicamente os principais métodos para a medida complementar de densidade de centros de cor são:

- a) medidas químicas da concentração de impurezas responsáveis pelo centro de cor em questão, com uma precisão de aproximadamente 20%;
- b) métodos espectroscópicos através dos quais pode-se determinar concentrações de metais pesados em matrizes cristalinas, como por exemplo Ag^+ em KCl, com precisão de aproximadamente 10%;
- c) método dos traçadores radioativos e análise por ativação neutrônica, com precisão de 2% a 4%, e
- d) medidas do número de spins não emparelhados no caso de centro de cor ser paramagnético e ter um espectro de ressonância paramagnética não superposto pelo de outros centros, com precisão de 10%.

Esses métodos são citados por Dexter⁽²⁴⁾ baseando-se principalmente em trabalhos efetuados com centros F em cristais de halogenetos alcalinos.

Na Figura 1 mostramos esquematicamente defeitos dos seguintes tipos: centro F em KBr, complexo i-v em KBr-Sr e centros D em KBr dopado com impureza divalente positiva.

I.B – Condutividade Termoiônica

I.B.1 – Processos de Relaxação em Sólidos

A existência de defeitos com característica de dipolo elétrico em cristais de halogenetos alcalinos pode dar origem a fenômenos de relaxação⁽²³⁾. Os complexos i-v nesses cristais dopados com impurezas divalentes podem ser orientados preferencialmente quando o cristal é polarizado eletricamente. Esse é o caso da polarização chamada orientacional ou dipolar, que é produzida quando a substância contém momentos de dipolo elétrico permanentes associados com defeitos com certa liberdade para mudar de orientação ao ser polarizados eletricamente. Mas essa polarização dipolar é apenas uma fração da polarização total a que fica submetido um cristal. As outras parcelas do ponto de vista estrutural são: polarização eletrônica, que se origina com a deslocação do conjunto de elétrons de cada íon

relativamente ao núcleo desse íon e polarização iônica, provocada pelo deslocamento e deformação de cada íon com relação aos demais⁽⁴⁸⁾.

Dentre esses três tipos de polarização elétrica somente o primeiro tem características de polarização persistente em cristais de halogenetos alcalinos dopados com impurezas divalentes positivas, isto é, cessada a ação polarizante a vida média da polarização orientacional induzida é da ordem de anos a 150 K^(6,8), enquanto que para os dois últimos tipos é de 10^{-11} a 10^{-15} segundos⁽⁶¹⁾.

Por esse motivo polarizações do tipo iônico e eletrônico não são aqui levadas em conta. Mas polarizações do tipo persistente não são, em princípio, causadas somente por polarização induzida por orientação dipolar. Gross⁽³³⁾ as classifica em dois tipos:

- 1º) polarização não uniforme provocada por formação de carga espacial, por migração de íons através de distâncias macroscópicas e por injeção de cargas através dos eletrodos.
- 2º) polarização uniforme provocada por alinhamento ou orientação de complexos com características de dipolo elétrico, e por migração de íons através de distâncias microscópicas com posterior armadilhamento em defeitos cristalinos.

Em cristais de halogenetos alcalinos dopados com impurezas de terra alcalina a polarização induzida é uniforme e devida à orientação de complexos i-v^(6,8).

Antes de descrevermos o método de condutividade termoiônica para medida de relaxação térmica de complexos i-v, vamos citar os outros existentes para efeito de comparação.

Método das perdas dielétricas: campos elétricos alternados com frequências variando de 10^{-1} Hz a 10^{12} Hz são empregados numa larga faixa de temperaturas⁽⁵⁴⁾. No caso de relaxação dipolar, um máximo de perda de potência ocorre quando a frequência de ressonância atinge um valor igual ao tempo de relaxação do dipolo na temperatura de medida. Quando o tempo de relaxação do dipolo é da ordem de segundos, sua relaxação pode ser estudada medindo-se correntes de carga e de descarga do dielétrico num campo elétrico constante a uma temperatura fixa⁽²⁵⁾.

Método do Atrito Interno: é o estudo das perdas mecânicas em materiais, quando se mede, em função do tempo, o amortecimento de vibrações mecânicas forçadas. Obtém-se os valores dos parâmetros de relaxação E e τ_0 , onde E é a energia de ativação para reorientação dipolar e τ_0 , o tempo de relaxação fundamental.

1.B.2 – Breve Descrição do Processo de Condutividade Termoiônica

Consideremos um dielétrico, por exemplo um cristal de halogeneto alcalino contendo impurezas divalentes, que apresente dipolos permanentes (complexos i-v) com liberdade de reorientação. Vamos caracterizar essa reorientação por um tempo de relaxação τ . Esses complexos, inicialmente com orientação ao acaso, podem ser total ou parcialmente alinhados, a uma temperatura T_p pela aplicação de um campo elétrico durante um tempo $t_p \gg \tau(T_p)$. Se agora esfriarmos a amostra até uma temperatura T_0 tal que $\tau(T_0)$ seja relativamente grande, o campo polarizante pode ser removido sem que a polarização induzida desapareça totalmente, pois os dipolos não podem se reorientar com a mesma facilidade com que podiam quando da aplicação do campo elétrico. Tem-se conseqüentemente um cristal com uma certa polarização induzida persistente, o que é a característica mais importante de um termoeletreto⁽²⁸⁾.

Removido o campo elétrico, a próxima etapa do processo é o aquecimento do dielétrico e partir de T_0 com a conseqüente gradual diminuição do valor de τ (ou gradual aumento da frequência de salto

de defeitos na rede) à medida que a energia térmica é cedida ao dielétrico, provocando uma variação da polarização anteriormente induzida no cristal e, conseqüentemente, uma corrente de despolarização, pois os dipolos vão perdendo sua orientação preferencial. Essa corrente é denominada corrente termoiônica (CTI) ou corrente de despolarização termicamente ativada e ao conjunto de pontos dados por pares de valores corrente-temperatura chamamos de espectro de condutividade termoiônica (espectro CTI).

Como veremos adiante, no desenvolvimento da teoria de correntes de despolarização, do espectro CTI podemos obter não só os parâmetros de relaxação E e τ_0 do complexo $i-v$, bem como o número dos complexos que foram alinhados quando da polarização elétrica do cristal.

I.B.3 – Correntes de Despolarização

Consideremos um sistema do tipo metal-isolante-metal (M-I-M), formando um capacitor com seus terminais ligados a um sistema de detecção de correntes.

A corrente a ser detetada depende essencialmente da natureza do isolante e é, geralmente, devida a dois fenômenos distintos: um que gera correntes de condução e outro que gera correntes de despolarização:

$$J(t) = j(t) + j_{\text{depol}}(t) \quad (1)$$

onde $J(t)$ é a densidade de corrente total, $j(t)$ é a de corrente de condução e $j_{\text{depol}}(t)$ a de corrente de despolarização. A primeira parcela depende da presença de um campo elétrico externo solicitante e da mobilidade iônica ou eletrônica, que são ambas funções da temperatura; a segunda parcela depende da variação temporal do vetor deslocamento \vec{D} .

Vários tratamentos teóricos tem sido introduzidos para a análise dessas correntes, especialmente para o caso dos processos termicamente ativados, tendo permitido as determinações de energias de ativação e de níveis de energia de defeitos localizados em sólidos dielétricos.

Gross⁽³²⁾ e Simmons e Taylor⁽⁶³⁻⁶⁶⁾ apresentaram as maiores contribuições teóricas no assunto que nos interessa diretamente, ou seja, correntes de despolarização em processos termicamente ativados. Levamos também em consideração as introduções teóricas constantes nas Dissertações de Doutorado:mento de Shelley⁽⁶¹⁾, La⁽⁴⁹⁾, Collins⁽²⁰⁾ e Fields⁽²⁸⁾, todas utilizando também a técnica de condutividade termoiônica. Considerações fundamentais em teoria de polarização elétrica podem ser encontradas em Frölich⁽³⁰⁾ e em Böttcher⁽³⁾.

Gross⁽³²⁾ utiliza a teoria dos sistemas lineares baseada no método de equações diferenciais. Considerando o aquecimento de um dielétrico, previamente polarizado a alta temperatura e esfriado com campo elétrico ainda aplicado, as correntes de despolarização obtidas podem ser analisadas segundo o modelo de Maxwell (um arranjo em paralelo de ramos, cada qual contendo um capacitor e um resistor em série, cada ramo com uma constante de tempo característica) que, no caso mais simples, para tempo de relaxação único (isto é, um só tipo de complexo dipolar no dielétrico), tem o seguinte desenvolvimento:

$$\tau(t) = R(t) \cdot C(t) \quad (2)$$

sendo a constante de tempo do sistema τ e R e C os parâmetros de estado, resistência e capacitância, respectivamente. A dependência no tempo advém da dependência em temperatura que varia com o tempo.

A equação da corrente de curto-circuito é

$$J \cdot R + \frac{1}{C} \int_0^t J dt = 0$$

Derivando com relação ao tempo:

$$\frac{dJ}{dt} + J \left[\frac{1}{\tau} + \frac{d \ln \tau}{dt} \right] = 0$$

que tem por solução

$$J(t) = J(0) \frac{\tau(0)}{\tau(t)} \exp \left[- \int_0^t \frac{dt}{\tau(t)} \right] \quad (3)$$

que, para uma velocidade de aquecimento b constante, isto é, $T(t) = T_0 + b \cdot t$, e introduzindo o fator de Boltzmann para a dependência do tempo de relaxação com a temperatura ($\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$) fica:

$$J(T) = J(T_0) e^{-E[(1/kT) - (1/kT_0)]} \cdot e^{-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} \frac{dT'}{\tau(T_0)}} \quad (4)$$

Consideremos agora um sistema cristalino no qual estejam diluídos N_0 complexos (todos do mesmo tipo) com características de dipolo elétrico (por exemplo, o complexo do tipo Sr^{2+} - vacância catiônica com momento de dipolo de magnitude μ numa matriz de KBr) e também as seguintes hipóteses:

- 1) - cada dipolo alinhado pela ação do campo externo polarizante tem energia maior que o mesmo não alinhado; o rompimento no equilíbrio de orientação pode ser conseguido com um aumento local de temperatura quando então o dipolo orientado atinge um valor crítico de energia E (energia de ativação ou de reorientação dipolar, sendo uma constante característica para cada tipo de dipolo numa rede cristalina particular). E tem por valor limite o valor da energia de auto-difusão iônica.

A fração de dipolos com energia E é dada pelo fator de Boltzmann e, admitindo-se que o processo ocorre segundo uma cinética de primeira ordem, o processo de reorientação ao acaso pode ser descrito por:

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{P}{\tau} \quad (5)$$

e

$$P = P_s \exp(-t/\tau)$$

onde P é a polarização total $N \cdot \mu$ de dipolos ainda alinhados e P_s a polarização induzida de equilíbrio a uma dada temperatura (20,49,6 Å).

Então

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_0} \exp(-E/kT) \quad (6)$$

onde

dN/dt é a velocidade de reorientação dipolar e,

$(\tau_0)^{-1}$ é a frequência de reorientação.

2) – Cada dipolo é independente dos outros dipolos na amostra. Isso implica que os dipolos são suficientemente diluídos tal que o processo de reorientação de cada dipolo não influencia o dos seus vizinhos. Na prática essa hipótese se fundamenta quando utilizamos cristais com baixas concentrações de impurezas divalentes positivas. No caso de cristais altamente dopados (~ 1 mol por cento), o cálculo da interação dipolo-dipolo tem que ser introduzido⁽⁶¹⁾.

3) – Desprezam-se as interações eletrostáticas produzidas pelo campo aplicado no que concerne à possível variação não só do módulo, como também a direção dos momentos elétricos dos complexos i-v.

Com as hipóteses acima descritas, o nosso problema assemelha-se ao do estudo de uma molécula com momento permanente μ com orientação espacial descrita pelos ângulos polares θ e ϕ , e com momentos de inércia $I_1 = I_2 = I$ e $I_3 = 0$. Consequentemente sua hamiltoniana será

$$H = \frac{1}{2I} \left(P_\theta^2 + \frac{P_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu E_p \cos \theta$$

A primeira parcela representa a energia cinética e a última a energia potencial eletrostática, E_p sendo o campo elétrico externo a que está sujeita a molécula.

A polarização elétrica induzida é igual ao número de dipolos elétricos vezes o momento de dipolo elétrico na direção do campo aplicado.

A componente média de μ na direção do campo E_p é

$$\langle m_z \rangle = \mu \langle \cos\theta \rangle = \mu \frac{\int \cos\theta e^{-H/kT_p} d\Omega}{\int e^{-H/kT_p} d\Omega}$$

sendo $d\Omega$ o volume no espaço de fase. Portanto:

$$\langle m_z \rangle = \mu \frac{\int_0^\pi \sin\theta \cos\theta \exp(\mu E_p \cos\theta/kT_p) d\theta}{\int_0^\pi \sin\theta \exp(\mu E_p \cos\theta/kT_p) d\theta}$$

Para $\frac{\mu E_p}{k T_p} \ll 1$ ("low field approximation")^(*)

$$\langle m_z \rangle = \frac{\mu E_p}{3 k T_p} \quad (7)$$

Retomando a equação (6)

$$N = N_0 \exp\left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right]$$

Portanto

$$P = \frac{N_0 \mu^2 E_p}{3 k T_p} \exp\left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT'\right] \quad (8)$$

Essa equação nos dá a variação implícita da polarização induzida com o tempo. Portanto, a densidade de corrente de despolarização de acordo com a equação (1) será:

$$j_{\text{depol}} = b \frac{dP}{dT}$$

ou

$$j_{\text{depol}}(T) = Q_0 (r(T))^{-1} \exp\left[-\frac{F(T,E)}{b \tau_0}\right] \quad (9)$$

(*) No presente trabalho, $(\mu E_p/kT_p)$ é da ordem de 10^{-3} .

que é a mesma função da temperatura mostrada anteriormente na equação (4) obtida por Gross. Na equação (9),

$$Q_{\infty} = (N_{\infty} \mu^2 E_p) / (3 k T_p) \quad e, \quad (10)$$

$$F(T, E) = \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \quad e, \quad (11)$$

$$i(T) = \tau_0 \exp(E/kT)$$

Essa última exponencial descreve o aumento da corrente de despolarização com a temperatura devido ao aumento da mobilidade de rotação dos complexos i-v, predominando na região de baixas temperaturas (o pico de corrente). A exponencial da equação (9) descreve a degradação da polarização induzida.

A área sob o espectro de correntes de despolarização assim obtido representa a polarização total por unidade de volume do dielétrico. Portanto, conhecendo-se o valor do momento de dipolo do defeito em estudo, pode-se determinar a concentração desses defeitos.

O estudo da polarização de saturação sob diferentes tratamentos físicos do cristal pode fornecer informações com respeito à excitação ótica, e produção de centros de cor em cristais irradiados, envelhecimento térmico (agregação de impurezas), etc. Isso pode ser feito porque medidas de condutividade termoiônica são realizadas a temperaturas abaixo da ambiente, ao contrário de perdas dielétricas que ocorrem acima, sendo que os processos de recuperação de danos de radiação ou de agregação são suprimidos^(6,8).

Além disso, para os sistemas cristalinos em consideração no presente trabalho, nessa faixa de temperaturas, a densidade de corrente de condução (que é inteiramente iônica em caracter⁽¹⁷⁾) é desprezível relativamente à de corrente de despolarização.

Os efeitos advindos da contribuição de correntes de condução só se tornam apreciáveis a temperaturas acima da temperatura ambiente.

A energia de ativação E pode ser obtida da parte inicial (baixas temperaturas) do espectro CTI que apresenta um máximo a uma temperatura T_M tal que

$$k \cdot T_M^2 = b \cdot E \cdot \tau(T_M) \quad (12)$$

através da equação

$$\ln j_{\text{depol}}(T) = \text{constante} - (E/kT) \quad (13)$$

Simmons e Taylor deduziram expressões gerais para correntes de relaxação dielétrica em isolantes com número arbitrário de armadilhas. No caso particular de um só tipo de armadilha, a expressão é semelhante à obtida por Gross para correntes de despolarização em isolantes com um só tipo de dipolo permanente. Simmons e Taylor, por um lado, e Gross, de outro, obtêm expressões

semelhantes para fenômenos físicos distintos, os primeiros para correntes de condução é o último para correntes de despolarização, porque partem do mesmo pressuposto básico: a teoria de Arrhenius para reações químicas, cujos conceitos também foram utilizados por outros pesquisadores para a determinação da expressão qualitativa da emissão luminescente em função da temperatura em dielétricos expostos à radiação ionizante. Daí poder-se utilizar o nome geral de curva de emissão elétrica e curva de emissão termoluminescente para as detectadas através de medidas de correntes e de emissão luminosa, respectivamente.

Bucci e Fieschi⁽⁷⁾ foram os primeiros a propor o método de determinação de correntes termoiónicas no estudo de complexos com características de dipolos elétricos em cristais iônicos, em particular para halogenetos alcalinos dopados com impurezas divalentes positivas. Vários trabalhos foram publicados com ênfase na determinação dos parâmetros de relaxação E e τ_0 e na solubilidade e agregação dos complexos $i-v$ ^(5,14,51,69). O estudo dos efeitos da radiação ionizante em halogenetos alcalinos dopados com impurezas divalentes catiónicas, utilizando a técnica de CTI, foi desenvolvido por Beltrami, Cappelletti e Fieschi⁽²⁾ para KCl:Sr, por Laj e Bergé⁽⁵⁰⁾ para LiF:Mg, por Stott e Crawford⁽⁷⁰⁾ para KCl:Pb e NaCl:Pb, por Unger e Perlman⁽⁷⁴⁾ para KCl:Sm, KCl:Eu e KCl:Yb. Esses trabalhos permitiram dar uma visão inicial do papel da vacância catiónica ligada (formando complexo $i-v$ com a impureza divalente) nos processos de formação de centros de cor através de exposição do cristal à radiação ionizante e, em alguns casos, no processo de conversão ótica desses centros de cor^(2,70,74).

I.C – Termoluminescência

A excitação térmica de portadores de carga localizados em estados metastáveis pode provocar a recombinação radiativa desses portadores com liberação de energia parcialmente na forma de emissão de fótons que, em cristais iônicos, tem energia localizada na região espectral do visível e do ultravioleta. A emissão de fótons nesse processo é chamada de emissão termoluminescente (TL).

A destruição térmica de centros de cor em cristais de halogenetos alcalinos produz geralmente emissão termoluminescente e informações sobre níveis de energia de estados metastáveis podem ser obtidas pela análise da curva de emissão termoluminescente (número de fótons emitidos em função da temperatura do cristal).

À parte a extensa literatura existente sobre termoluminescência de cristais iônicos dirigida momentaneamente à pesquisa para a utilização da técnica no campo de dosimetria de radiações, pesquisas também foram efetuadas para as análises da emissão termoluminescente concomitantemente com a destruição térmica dos defeitos detetáveis óticamente produzidos em cristais irradiados⁽⁵⁶⁾.

Correlações entre destruição térmica de centros de elétrons (centros F) e emissão luminosa em cristais de KBr e KCl puros e dopados com impurezas de terra alcalina foram obtidas por diversos pesquisadores⁽⁵⁶⁾. As principais conseqüências dessas correlações são:

- i) os centros de elétrons são destruídos concomitantemente com os centros de buracos;
- ii) a destruição térmica de centros F, detetada através de medidas de absorção ótica, acontece simultaneamente com a emissão termoluminescente que é composta de vários picos de emissão. Isso mostra a possibilidade de separar os vários tipos de centros F do cristal irradiado (ver secção I.A), o que não é possível óticamente;
- iii) tratamentos óticos preferenciais provocando liberação de elétrons ou de buracos de potenciais localizados geram modificações qualitativas nas curvas de emissão termoluminescente possibilitando selecionar nessas curvas, os picos de emissão devidos a elétrons ou a buracos, que seriam os portadores de carga mobilizados termicamente, para efetivar o processo de emissão luminosa.

Portanto, a técnica de termoluminescência torna-se importante como complementar à de absorção ótica desde que se tenha um prévio conhecimento das conversões ou destruição ótica a que estejam sujeitos os centros de cor produzidos radiativamente no cristal em estudo.

No presente trabalho focalizamos nosso estudo na análise das propriedades elétricas – através de medidas de correntes de despolarização – e das propriedades óticas – através de medidas de absorção ótica e de termoluminescência de cristais de KBr:Sr, a fim de colaborar para o entendimento do mecanismo responsável pela formação radiativa e destruição térmica e ótica de centros de cor nesse sistema cristalino. Os pontos mais importantes do trabalho apresentam também resultados para cristais de KBr:Ca a fim de dar uma conclusão mais geral aos mecanismos propostos.

O que motivou de início o presente estudo foi a idéia de que, combinando-se medidas elétricas e óticas em cristais de KBr dopados com impurezas de terra alcalina, se poderia obter um melhor conhecimento do processo de formação radiativa de centros de buracos nesses cristais; medidas elétricas porque a formação radiativa de centros de cor em cristais de KBr dopados com impurezas de terra alcalina requer um tríplice de complexos i-v para cada centro D formado⁽³⁸⁾; medidas óticas pela possibilidade de determinação, a princípio qualitativa das concentrações de centros de cor formados radiativamente nesses cristais.

II – PARTE EXPERIMENTAL

II.A – Cristais

No presente trabalho foram utilizados os seguintes cristais: KCl:Sr, KBr, KBr:Ca, KBr:Sr, e KBr:Ba. Cristais de KBr foram fornecidos pela Harshaw Chemical Co. enquanto que os demais foram crescidos em nosso laboratório (Solid State Group, Radio & Electrical Engineering Division of the National Research Council of Canada – NRCC) pelo método de puxamento vertical, com esfriamento contínuo da semente. A atmosfera mantida durante o crescimento foi de gás nitrogênio seco purificado.

Na tabela I abaixo damos uma relação dos cristais, com as respectivas concentrações de impurezas predominantes. As determinações de concentrações de impurezas foram feitas pelo método de absorção atômica pela Division of Applied Chemistry do NRCC.

Cristais para medidas de condutividade termoiônica eram blocos clivados, tendo de 0,6 mm a 1,5 mm de espessura e 4 mm x 4 mm a 12 mm x 12 mm de área. Essas amostras eram cobertas uniformemente com uma solução de grafite coloidal (Dag dispersion n. 154) em álcool isopropil.

Quando as camadas de grafite estavam secas, a amostra era clivada a uma área reduzida de $3 \times \text{mm}^2$ a $10 \times 10 \text{mm}^2$. A espessura do cristal era determinada, antes da aplicação da camada de grafite, com um micrômetro. A área do cristal era determinada através de uma série de medidas com um "travelling microscope" com magnificação de 50X e precisão de 0,01 mm.

Cristais para medidas de absorção ótica foram clivados da posição adjacente do cristal clivado para medidas de CTI do bloco original, para assegurar que a concentração de impurezas era a mesma nos cristais estudados pelas duas técnicas. As dimensões dos cristais nesse caso foram: espessura entre 0,4 mm e 20,0 mm e área seccional de aproximadamente 10 mm x 10 mm.

Também foram utilizados para medidas de absorção ótica os cristais preparados para medidas de CTI; nesse caso as medidas foram feitas através de duas faces paralelas do cristal onde não havia camada de grafite.

Tabela I

Relação dos Cristais Dopados Utilizados no Presente Trabalho.
As Concentrações de Impurezas Foram Determinadas
pelo Método de Absorção Atômica

Número do cristal	Cristal	Concentração	(fração molar)
274	KBr:Ca	$4,0 \times 10^{-4}$	Ca ⁺⁺
166	KBr:Ca	$4,0 \times 10^{-4}$	Ca ⁺⁺
262	KBr:Sr	$4,0 \times 10^{-4}$	Sr ⁺⁺
383	KBr:Sr	$3,5 \times 10^{-4}$	Sr ⁺⁺
384	KBr:Sr	$1,8 \times 10^{-4}$	Sr ⁺⁺
385	KBr:Sr	$2,6 \times 10^{-4}$	Sr ⁺⁺
-	KBr:Ba	$2,6 \times 10^{-4}$	Ba ⁺⁺
-	KCl:Sr	$\sim 10^{-4}$	Sr ⁺⁺

Cristais para medidas de termoluminescência foram blocos clivados para ter de 0,1 mm a 0,3 mm de espessura e aproximadamente $3 \times 3 \text{ mm}^2$ de área, provenientes do mesmo bloco do qual obtivemos as amostras para experiências de CTI e de absorção ótica. Em alguns casos esses cristais foram utilizados também para medidas de absorção ótica.

As medidas de absorção atômica para determinação de concentração de impurezas de terra alcalina foram feitas nos pedaços de cristais que sobraram das clivagens das amostras para experiências de CTI, de absorção ótica e de TL.

O desenho abaixo (Figura 2) mostra o aproveitamento dos cristais segundo a técnica experimental a ser utilizada.

Para cada cristal crescido no laboratório foram obtidos e analisados espectros de absorção ótica na região espectral 2500 – 190 nm. Na região do infravermelho verificamos a presença de complexos moleculares iônicos como por exemplo CN^- , NO_3^- e NO_2^- e SO_4^{2-} , originários de impurezas normalmente presentes nos componentes básicos de partida da preparação. Na região do ultravioleta procuramos verificar a presença de íons OH^- (56).

Uma precaução adicional usual foi a observação dos cristais em microscópio ótico, quando então eram descartados os que apresentassem defeitos de crescimento como "voids" macroscópicos (bolhas).

Medidas de absorção ótica na região do infravermelho foram feitas com o espectrofotômetro Perkin Elmer Infracord, modelo 137.

II.B – Absorção Ótica

Para medidas de absorção ótica na faixa espectral 2700 nm – 200 nm, compreendendo as regiões do infravermelho próximo, do visível (VIS) e do ultravioleta (UV), foi utilizado o espectrofotômetro modelo 350 da Perkin Elmer. Porta-amostras especiais foram projetados e confeccionados para permitir a colocação de amostras, rápida e facilmente, no escuro.

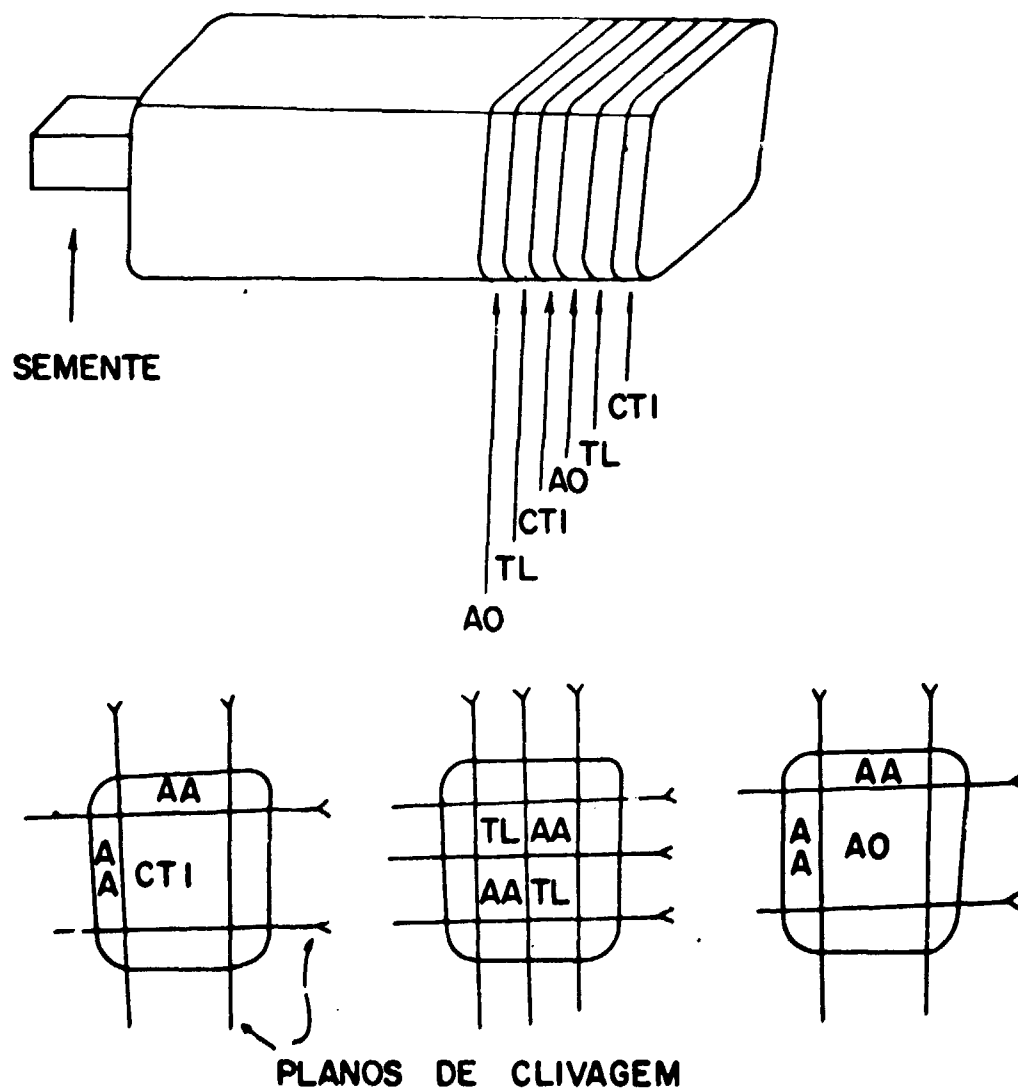


Figura 2 - Sistema de clivagem dos cristais para utilização segundo as técnicas: Condutividade Termoiônica (CTI), Termoluminescência (TL), Absorção Atômica (AA) e Absorção Ótica (AO).

Para estudar densidades óticas de cristais em temperaturas acima da ambiente, na região do VIS e do UV, foi utilizado um espectrofotômetro Cary modelo 14, tendo sido projetado e construído um porta amostras de temperatura variável na faixa 20 C - 350 C. Um esquema desse porta-amostra é mostrado na Figura 3. A amostra é posicionada e fixada na peça 2 e o porta-amostra é aquecido, a partir da temperatura ambiente ao se aplicar uma voltagem num resistor de Níquel-Cromo que é enrolado nas peças 1, 2 e 3, conforme mostra o diagrama da Figura 3. A temperatura foi monitorada com um termopar de cobre-constantan tendo a junção sido colocada em contacto com a amostra. A temperatura de referência (0 C) foi mantida com o sistema de referência de temperatura modelo 2150 - 4C da J. Kaye Co.

Obtivemos então no graficador do espectrofotômetro, a curva da densidade ótica versus tempo para um comprimento de onda fixo; um graficador Varian modelo G-11A foi acoplado para determinar a temperatura (f.e.m. do termopar), bem como a velocidade de aquecimento da amostra.

II.C – Condutividade Termoiônica

Aparelhamento

Um aparelhamento para medidas de condutividade termoiônica deve ter as seguintes características básicas: a câmara porta-amostra blindada deve ter um isolamento elétrico da ordem de 10^{15} ohms entre os elétrodos (e seus terminais elétricos) e terra; o material isolante não deve ser sujeito a ciclos térmicos porque pode produzir uma corrente termoiônica apreciável, como é o caso de quartzo e mesmo teflon(6,8).

Além disso, deve-se ter um sistema de controle de temperatura, que permita que a temperatura da amostra seja

- i) mantida constante por um tempo da ordem de minutos a uma temperatura T_p (temperatura de polarização) abaixo da ambiente, para a aplicação do campo elétrico polarizante,
- ii) diminuída a partir de T_p para uma temperatura próxima da do nitrogênio líquido e depois
- iii) aumentada a uma velocidade constante relativamente baixa (da ordem de graus por minuto).

Nas figuras 4 e 5 mostramos um diagrama de blocos do aparelhamento para experiências de CTI e da câmara porta-amostra, respectivamente.

Um eletrômetro de haste vibrante (vibrating reed electrometer) modelo 31 CV da Cary foi usado para medir correntes termoiônicas que se situam, geralmente, na faixa de 5×10^{-15} A a 1×10^{-11} A. Um graficador Moseley modelo 135 A do tipo XY é ligado à saída do eletrômetro (eixo Y) e aos terminais de um termopar localizado no "low terminal" do porta-amostra (eixo X). O termopar é do tipo Chromel-Alumel (com a junção encapsulada e isolada eletricamente com preenchimento de óxido de boro) modelo T-22M-18DK9F da Aeropak. Esse graficador nos fornece o espectro CTI, isto é, o conjunto de pontos corrente termoiônica vs. temperatura correspondente da amostra.

Um outro graficador do tipo Strip-Chart, modelo G11A da Varian foi utilizado para monitorar a temperatura da amostra, durante a despolarização, para a determinação da velocidade de aquecimento da amostra.

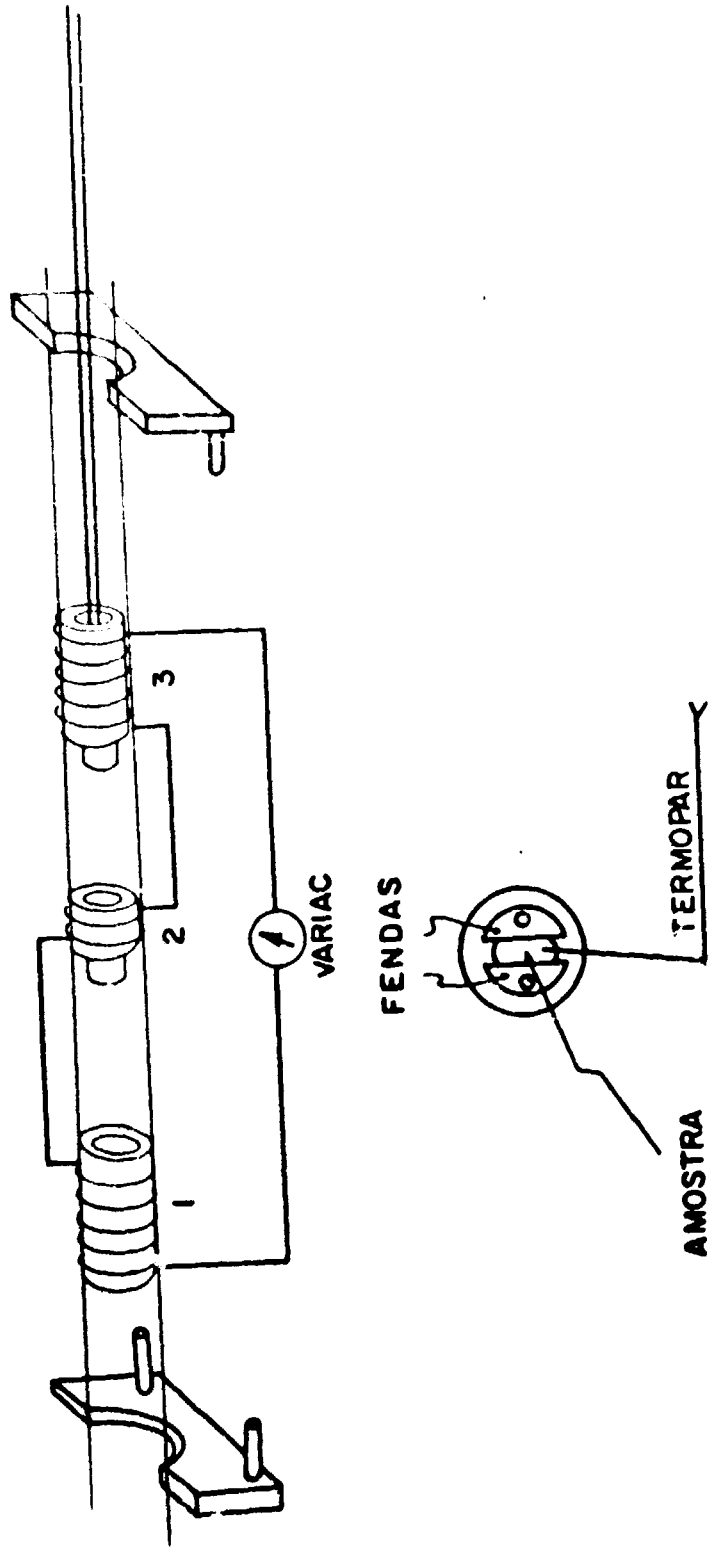


Figura 3 -- Porta-amostras para medidas de absorção ótica de 20 C a 350 C.

Um último graficador também do tipo Strip Chart, modelo G-11 da Varian foi utilizado para detectar possíveis variações em temperatura das duas posições da câmara, onde se localizam os isolantes elétricos (anéis de teflon) através de termopares de cobre constantan.

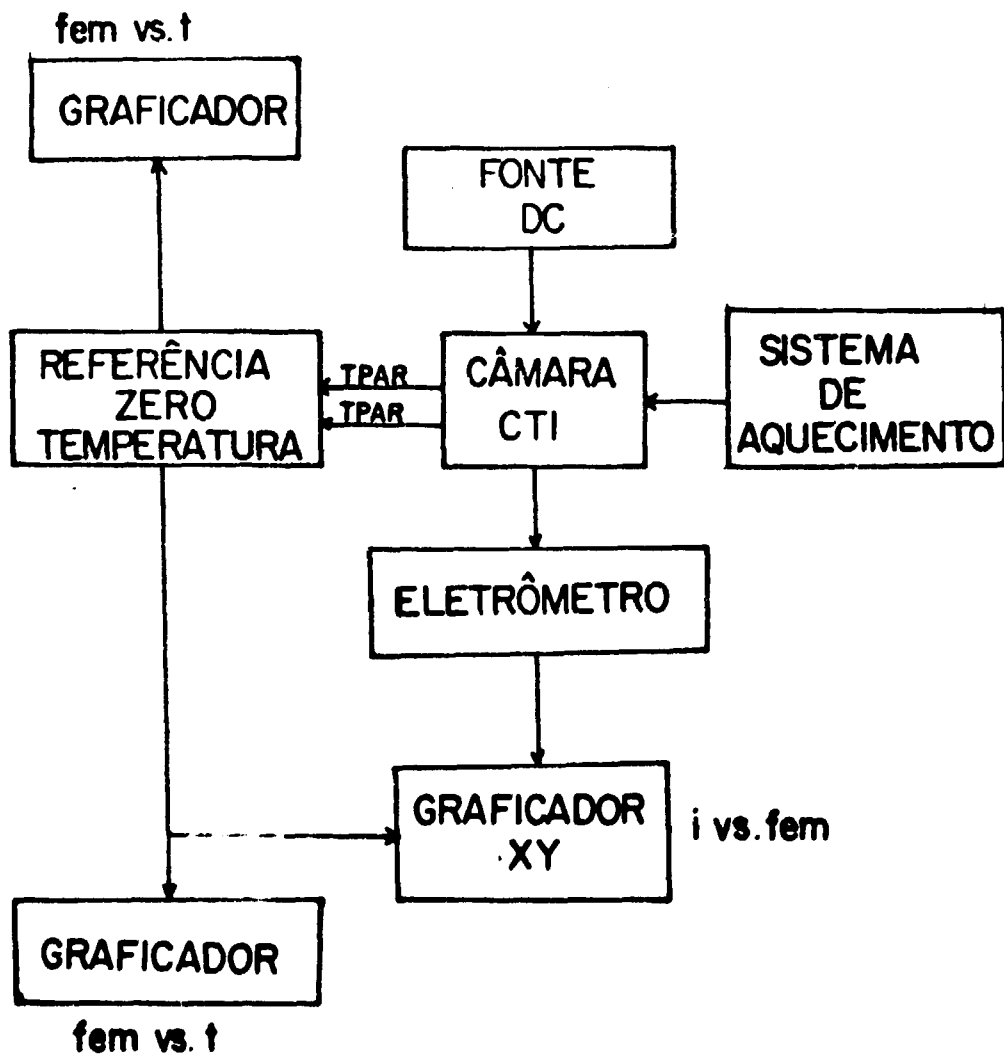


Figura 4 - Diagrama de blocos da montagem experimental para medidas de correntes de despolarização.

A velocidade de aquecimento constante, convenientemente em experiências de CTI, foi conseguida com um sistema de aquecimento que consiste em se permitir circular, com fluxo controlado, nitrogênio gasoso aquecido por uma peça de cobre tipo carretel (ver Figura). O nitrogênio gasoso é aquecido ao circular ao longo de 2m de um tubo de cobre de 1/4" de diâmetro, em volta do qual são enroladas fitas aquecedoras (fitas aquecedoras Fisher). A velocidade de aquecimento da amostra é escolhida fixando-se o fluxo de gás aquecido e/ou as voltagens aplicadas às fitas aquecedoras.

A temperatura de referência (0 C) tanto para o termopar de Chromel-Alumel como para os de Cobre-Constantan é mantida com um Ice-Point Reference Standard da Joseph Kaye & Co.

Câmara Porta-Amostra

A câmara porta amostra, que mostramos na Figura 5, consiste de um tubo cilíndrico de latão de 7/4" de diâmetro interno e 13/8" de comprimento com dois braços laterais (tubos de latão de 12" de comprimento e 11/16" de diâmetro interno) coaxiais com o tubo de maior diâmetro.

As duas tampas que fazem a junção dos braços laterais com o tubo de maior diâmetro permitem que a câmara seja aberta em qualquer das duas bases para a colocação do cristal.

Os elétrodos são discos de aço inoxidável com 3/4" de diâmetro e 1/32" de espessura. Um dos elétrodos foi soldado à folha metálica externa do termopar de Chromel-Alumel; essa folha é eletricamente isolada dos fios que constituem o termopar. O outro elétrodo foi soldado a um fio de aço inoxidável de 1/8" de diâmetro; a outra extremidade do fio foi adaptada a um tubo coaxial de baixa capacitância da Cary, que é, por sua vez, ligado ao pré-amplificador do eletrômetro.

As ligações que vem dos elétrodos (termopar + fio), passam dentro de tubos de aço inoxidável de parede fina, a fim de se obter boa condutividade elétrica e condutividade térmica relativamente baixa servindo, por outro lado, para dar a rigidez necessária ao conjunto. Essas ligações são isoladas eletricamente dos braços laterais por anéis de teflon bem ajustados e simetricamente dispostos relativamente à posição da amostra. Esses anéis não só posicionam a amostra como também servem para bloquear a saída de gás frio da câmara mantendo certo equilíbrio térmico na mesma.

O comprimento de 12" dos braços laterais é necessário para garantir que os anéis de teflon sejam sujeitos às mínimas variações térmicas. A extremidade de cada braço é rosqueada e aí é adaptada uma peça de teflon. Dentro dessa peça é colocada uma mola de aço inoxidável para ajudar a manter um bom contacto entre a amostra e os elétrodos e, também, para dar uma certa estabilidade ao sistema contra movimento, sendo suficientemente flexível para não produzir correntes de tensão. Em experiências preliminares, dois termopares de Chromel-Alumel calibrados foram usados para determinar a diferença de temperatura entre duas faces do cristal, durante ciclos completos de temperatura, simulando experiências de CTI. A máxima diferença detetada foi de um grau na faixa de temperaturas 120 K – 270 K para amostras de KBr:Sr de 2 mm de espessura.

As possíveis variações de temperatura devidas a condução térmica, nas regiões onde se localizam os anéis de teflon, são eficazmente evitadas com circulação externa de ar utilizando-se ventiladores (Fisher) de baixa vibração.

O Circuito Eletrônico

Um diagrama do circuito eletrônico é mostrado na figura 6. A corrente detetada através de um resistor R_i ($10^{10} \Omega$, $10^{11} \Omega$ ou $10^{12} \Omega$) e a diferença de potencial através do resistor é medida com o

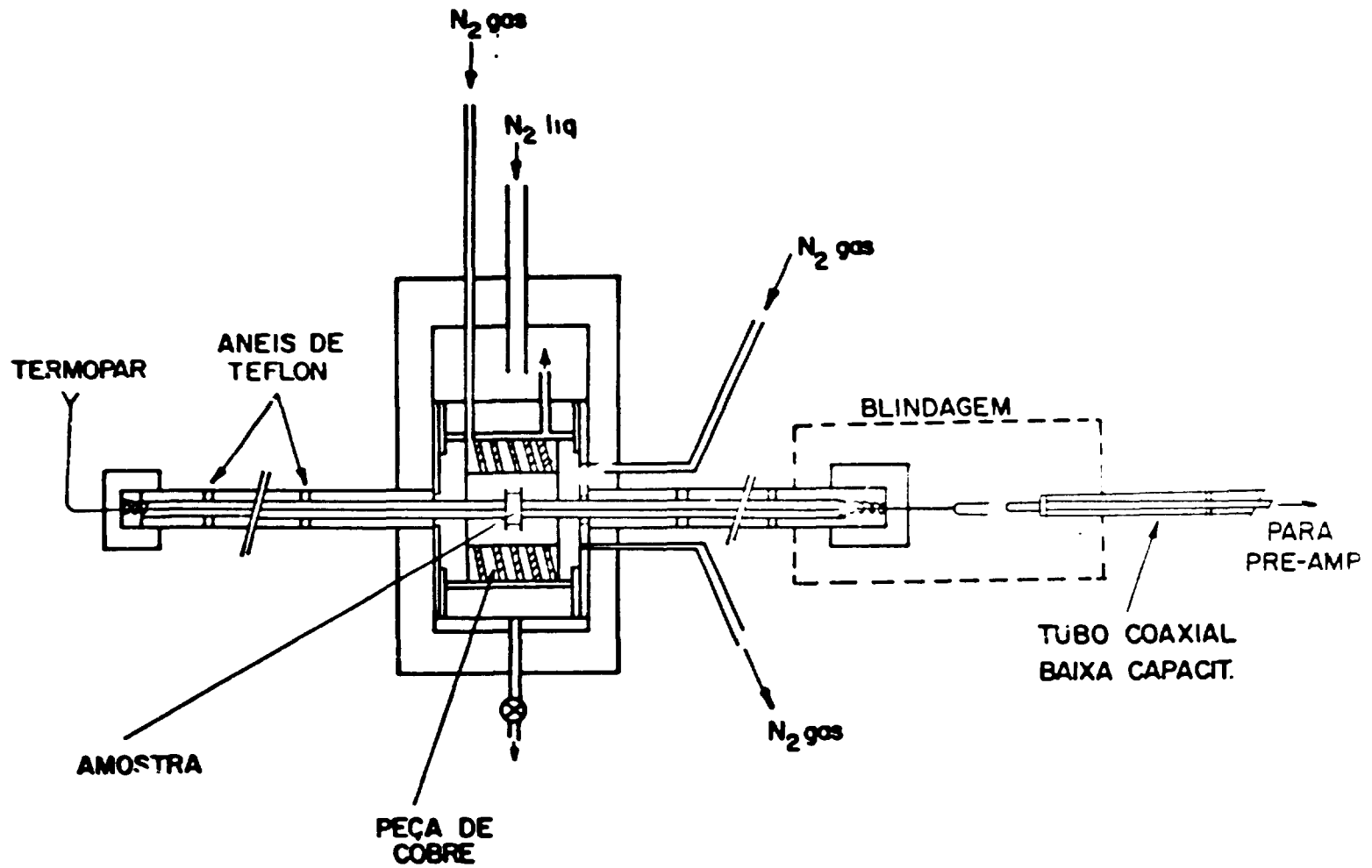


Figura 5 - Detalhes da câmara porta-amostra para experiências de condutividade termoiônica

eletrômetro. Com um resistor de $10^{11} \Omega$ a constante de tempo do circuito é de 1 segundo (com a utilização de feedback negativo para diminuição da constante de tempo) e o ruído Johnson para a corrente de entrada é de $5 \times 10^{-16} \text{ A}$. Durante a polarização da amostra o eletrômetro é curto-circuitado com a chave S_2 para a posição S e, como precaução adicional, completamente separado do circuito. Após a voltagem de polarização ter sido desligada, o eletrômetro é novamente ligado ao circuito com S_2 ligado a R_1 .

Procedimento Experimental

- i) A amostra é centrada no eletrodo inferior do porta-amostra colocado na posição vertical. O porta-amostra é então fechado e o eletrodo superior abaixado lentamente até que uma leve pressão é aplicada à amostra. O porta-amostra é colocado na posição horizontal e colocado em uma caixa de isopor, sendo então feito circular nitrogênio gasoso seco dentro do porta-amostra por aproximadamente 1 minuto para a remoção de outros gases e vapores.

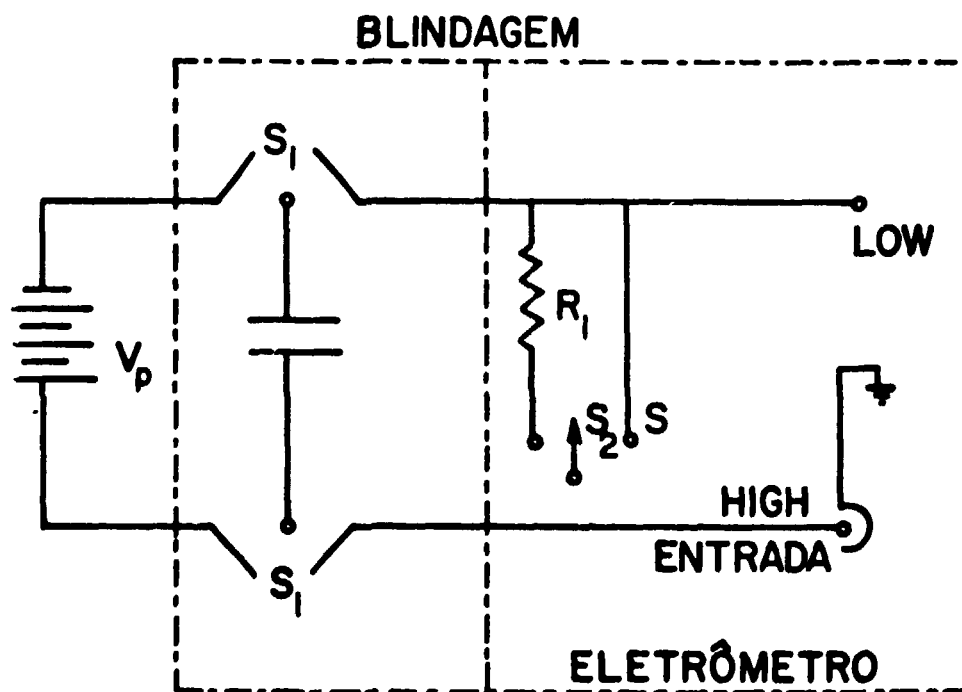


Figura 6 - Circuito eletrônico para detecção de correntes de despolarização.

- i) Para abaixar a temperatura da amostra da temperatura ambiente até a temperatura de polarização T_p , nitrogênio líquido é feito circular continuamente em torno da câmara. A voltagem de polarização é então aplicada durante um tempo t_p quando a temperatura de polarização é atingida.
- iii) Para o posterior esfriamento da amostra de T_p até o T_0 , despeja-se nitrogênio líquido continuamente em torno da câmara. A amostra é assim esfriada até aproximadamente 100 K com uma velocidade de esfriamento (dT/dt) de aproximadamente 50 graus por minuto. A voltagem de polarização é então removida e o eletrômetro ligado aos terminais elétricos da câmara. A amostra é então mantida à temperatura T_0 durante vários minutos para permitir que o eletrômetro atinja a corrente de background (veja abaixo) e para controle da temperatura da parte do circuito que abriga os anéis de teflon.

Logo após a ligação do eletrômetro aos terminais elétricos da câmara deteta-se um fluxo de corrente muito alto, que decai exponencialmente com diferentes constantes de tempo. Esse efeito também foi apontado por Shelley⁽⁶¹⁾.

O uso de ventiladores na região dos anéis de teflon evita variações de temperatura no teflon (que poderiam produzir picos de corrente) e também mantém constante a temperatura do pré-amplificador, pois reduz a condução térmica nos braços laterais da câmara.

- iv) Finalmente faz-se circular na peça de cobre, nitrogênio gasoso aquecido, provocando-se um aumento gradual da temperatura da amostra desde T_0 até a temperatura ambiente. A circulação de gás aquecido é então obstruída.

A descrição de como é feita a análise do espectro de condutividade termoiônica se encontra na seção II-F.

II.D – Termoluminescência

Um diagrama de blocos do sistema para detecção e leitura de emissão termoluminescente é apresentado na Figura 7.

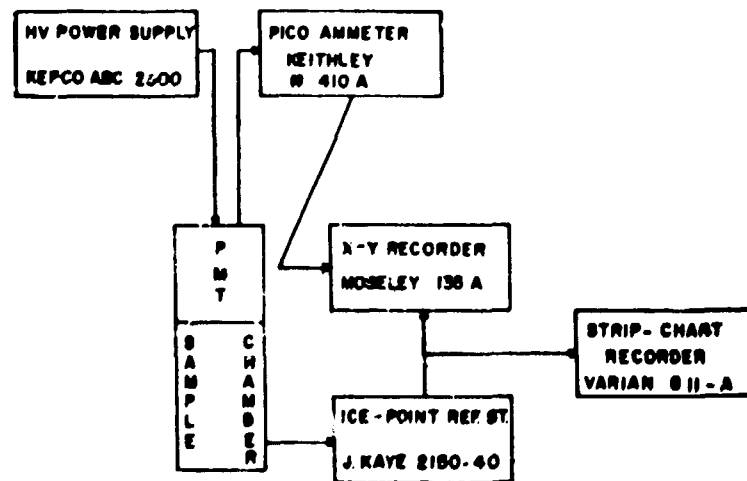


Figura 7 – Diagrama de blocos do aparelhamento para detecção de emissão termoluminescente (ver figura 8 para detalhes da câmara porta-amostra).

Detalhes da câmara TL são mostrados na Figura 8 onde a numeração corresponde a:

- 1) Soquete da válvula fotomultiplicadora com terminais BNC de entrada para voltagem oriunda da fonte de alta tensão Kepco modelo ABC 2500 e de saída para o pico-amperímetro Keithley modelo 410 A.

TL SAMPLE CHAMBER

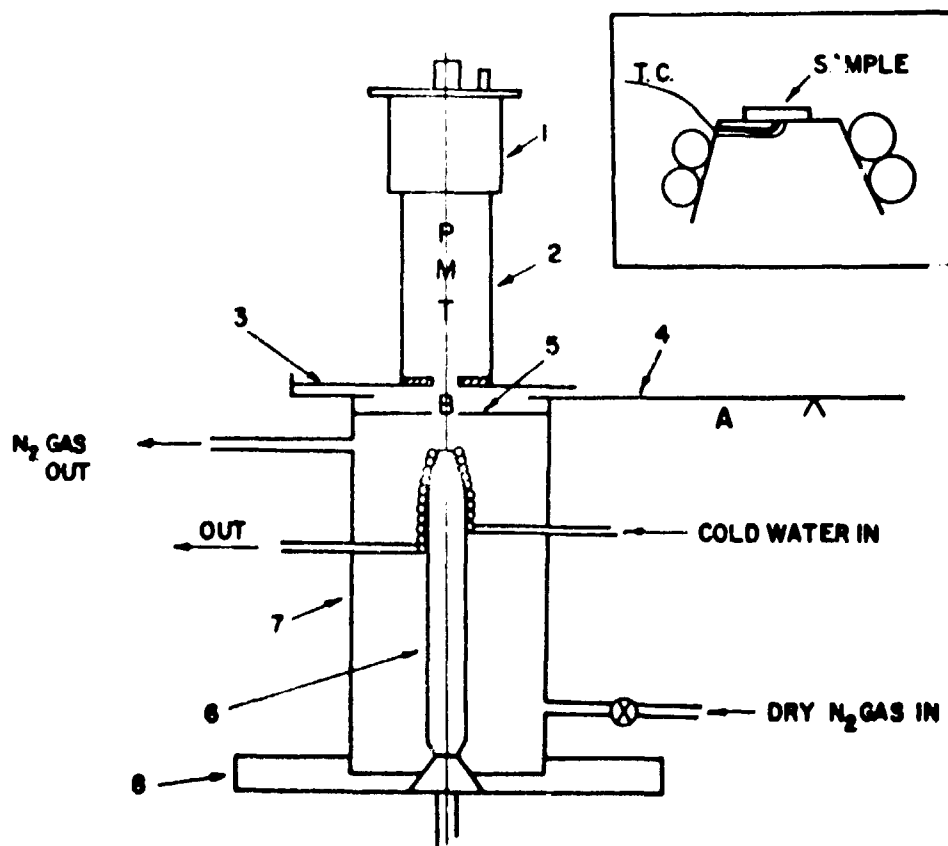


Figura 8 - Detalhes da câmara porta-amostra para medidas de emissão termoluminescente.

- 2) Caixa de baquelite.
- 3) Placa de baquelite com furo central de 1 cm de diâmetro.
- 4) Placa de baquelite coberta com feltro preto.
- 5) Disco de baquelite com furo central de 1 cm de diâmetro para suporte de filtros Corning Glass.
- 6) Ferro de solda de 200 W cortado na ponta para suporte da amostra.
- 7) Tubo de baquelite.
- 8) "Flange" de alumínio.

No canto superior direito da Figura 8 mostramos em detalhe o suporte da amostra bem como a localização do termopar.

Para a medida da curva de emissão TL a amostra é colocada no topo do ferro de soldar e a parte contendo a fotomultiplicadora é deslizada da posição A para B. Em seguida, uma tensão de 100 V é aplicada ao ferro de soldar. A emissão luminosa do cristal, dentro das características espectrais de resposta da válvula fotomultiplicadora, é recebida pela fotomultiplicadora (EMI 956 S com corrente de fundo de 3 nAmp para uma tensão operacional de 1500 V), convertida em corrente, que é detectada por um pico-amperímetro Keithley modelo 410A. A saída do pico-amperímetro é ligada ao eixo Y de um graficador X-Y Moseley modelo 135 A.

A temperatura da amostra é monitorada através de um termopar de Cobre-Constantan com sua junção localizada próxima da amostra e, a temperatura de referência mantida a 0 C pelo sistema de referência de temperatura J. Kaye & Co modelo 2150-4C.

A saída desse sistema de referência de temperatura é ligada ao eixo X do graficador X-Y e, à entrada de um graficador modelo G-11A da Varian.

Os graficadores X-Y e Varian nos dão a curva de emissão termoluminescente e a velocidade de aquecimento do cristal, respectivamente.

II.E – Produção e Destruição de Centros de Cor

Irradiação Gama

Para a produção de centros de cor, as amostras foram irradiadas à temperatura ambiente com radiação gama de uma fonte de ^{60}Co (gamma-cell type CP-36-B-218 serial n.1 Atomic Energy of Canada Ltd.) com taxa de exposição de aproximadamente 4×10^4 R/h.

Para a destruição ou conversão de centros de cor, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos e óticos.

Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos das amostras foram realizadas num forno Temco modelo 1525. O regulador original de temperatura desse forno foi substituído por outro, projetado no laboratório, para permitir um controle de temperatura com uma precisão local de 0,5% na faixa 200C – 800C.

Tratamentos Óticos

As amostras contendo centros de cor, produzidos por radiação gama, foram expostas a feixes de fótons de determinada energia, obtidos com monocromadores Bausch & Lomb de alta intensidade. Para exposições nas regiões de ultravioleta e do visível utilizamos como fontes de luz, lâmpadas de deutério e de tungstênio, respectivamente. Quando se usa a fonte de tungstênio, colocamos na saída do monocromador um filtro Corning Glass 3-74 para cortar fótons da faixa de energia abaixo de 400 nm. Utilizamos também, para exposições na região UV, feixes de luz não monocromática focalizando sobre a amostra, através de um sistema de lentes de quartzo, luz filtrada (filtro Corning Glass 7-54) proveniente de uma lâmpada de mercúrio de 100 W com seu envoltório de vidro removido; para exposições na região do Visível substituímos a lâmpada de Mercúrio por uma de tungstênio e o filtro 7-54 por um 3-74.

II.F – Computação

Utilizamos o sistema programador TSS (Time Sharing System)/360 ligado ao computador IBM/360, modelo 67, através de um terminal de comunicação do tipo IBM-2741, acoplado a um Graphic Plotter da Hewlett-Packard modelo 7200-A.

Os programas foram escritos em linguagem Fortran IV para a análise dos espectros de corrente termoiônica.

Programa RCHEN2

Com esse programa calculamos os valores dos parâmetros de relaxação E e τ_0 , a partir de N (de 20 a 50) pares de valores experimentais de corrente termoiônica $C_{EXP}(J)$ e temperatura absoluta $T(J)$, $J=1, \dots, N$. A integral $F(T,E)$ (equação 11) foi calculada usando-se a expressão proposta por Squire⁽⁶⁸⁾:

$$F(T,E) = T e^{-X} \frac{(X + C_1)}{(X^2 + C_2 X + C_3)}$$

com

$$X = E/kT$$

$$C_1 = 3,0396$$

$$C_2 = 5,0364$$

$$C_3 = 4,1916$$

Além dessa expressão existem as propostas por Simmons e Taylor⁽⁶⁶⁾ e Chen⁽¹⁸⁾:

$$\text{S \& Taylor} \quad r(T,E) = [k T^2 / (E + kT)] \exp(-E/kT)$$

$$\text{Chen} \quad F(T,E) = T e^{-X} \sum_{n=1}^N X^n \frac{(-1)^{n-1}}{n!}$$

N inteiro próximo de X

Um simples programa foi elaborado para computar valores de $F(T,E)$ segundo as expressões de Squire, de Chen e de Simmons e Taylor para efeito de comparação com valores de $F(T,E)$ obtido a partir da sua integração numérica pelo método dos trapézios. Os valores numéricos obtidos mostram que, na faixa de temperaturas entre 100 K e 300 K e para valores de energia de ativação na faixa entre 0,4 eV – 0,9 eV, a expressão proposta por Squire é a que mais se aproxima da integração numérica relativamente às expressões propostas por Chen e por Simmons e Taylor acima citadas.

O programa foi, em parte, baseado em uma publicação de Shenker e Chen⁽⁶²⁾, e suas principais etapas de cálculos são:

- i) Os valores normalizados de corrente CURR(J) são calculados para a mesma faixa de temperaturas T(J) do espectro experimental para um conjunto de valores de E na faixa 0,40 eV – 0,80 eV com um incremento de 0,001 eV, usando as equações (9) e (12) da Introdução.
- ii) São calculados os desvios médios S1 e os desvios médios quadráticos S2 entre valores de corrente calculados e experimentais para um espectro completo, para cada valor de E. O valor de E procurado é o correspondente ao desvio quadrático mínimo S2, sendo τ_0 calculado pela equação (12).
- iii) Determinados E e τ_0 , por intermédio da equação (9) calculamos o valor médio de um conjunto de valores de Q_0 , correspondentes a um conjunto de pares de valores de CEXP(J) e T(J). A concentração de complexos i-v é então determinada a partir da equação (10).

Esse programa nos fornece então, E, τ_0 e N_d bem como o valor mínimo de S2 e, o conjunto de valores S1(J) para $J = 1, \dots, N$. A análise desse último conjunto de valores é importante, pois, mostra a distribuição percentual dos N valores em função da temperatura T(J) como sendo ao acaso, confirmando a validade da escolha de E correspondente ao valor mínimo de S2. Esse procedimento será explicado mais adiante.

Programa REG42

Esse programa foi feito, para construir espectros de CTI, conhecendo-se os valores de E e de τ_0 obtidos através do programa anterior, e para graficá-los no HP Plotter.

Os espectros gerados são compostos de 500 pontos correspondentes aos pares de valores CURR(J), T(J); o programa também grafica, ponto por ponto, os N valores experimentais CEXP(J), T(J) permitindo uma primeira comparação entre os espectros CTI experimental e calculado.

Parte do trabalho de análise dos resultados experimentais foi bem simplificada quando pudemos contar com o aparelho "Autotrol 3400 Curve Tracer with Cipher 70 Tape Recorder" desenvolvido pela Data Systems Section. Esse aparelho permite o armazenamento, em fita magnética, de um conjunto de pares de valores (x,y) que façam parte de uma curva plana qualquer, com uma precisão de 0,01" percorrendo-se a curva com uma ponta de prova. Com esse aparelho, fizemos a determinação do conjunto de pares de valores corrente termoiônica-fem. O diagrama de blocos da Figura 9 mostra a seqüência de operações desde a obtenção do espectro CTI até a determinação dos parâmetros de relaxação E e τ_0 , bem como de S1, S2, N_d e dos gráficos com espectros CTI experimental, calculado e a variação do desvio médio com a temperatura.

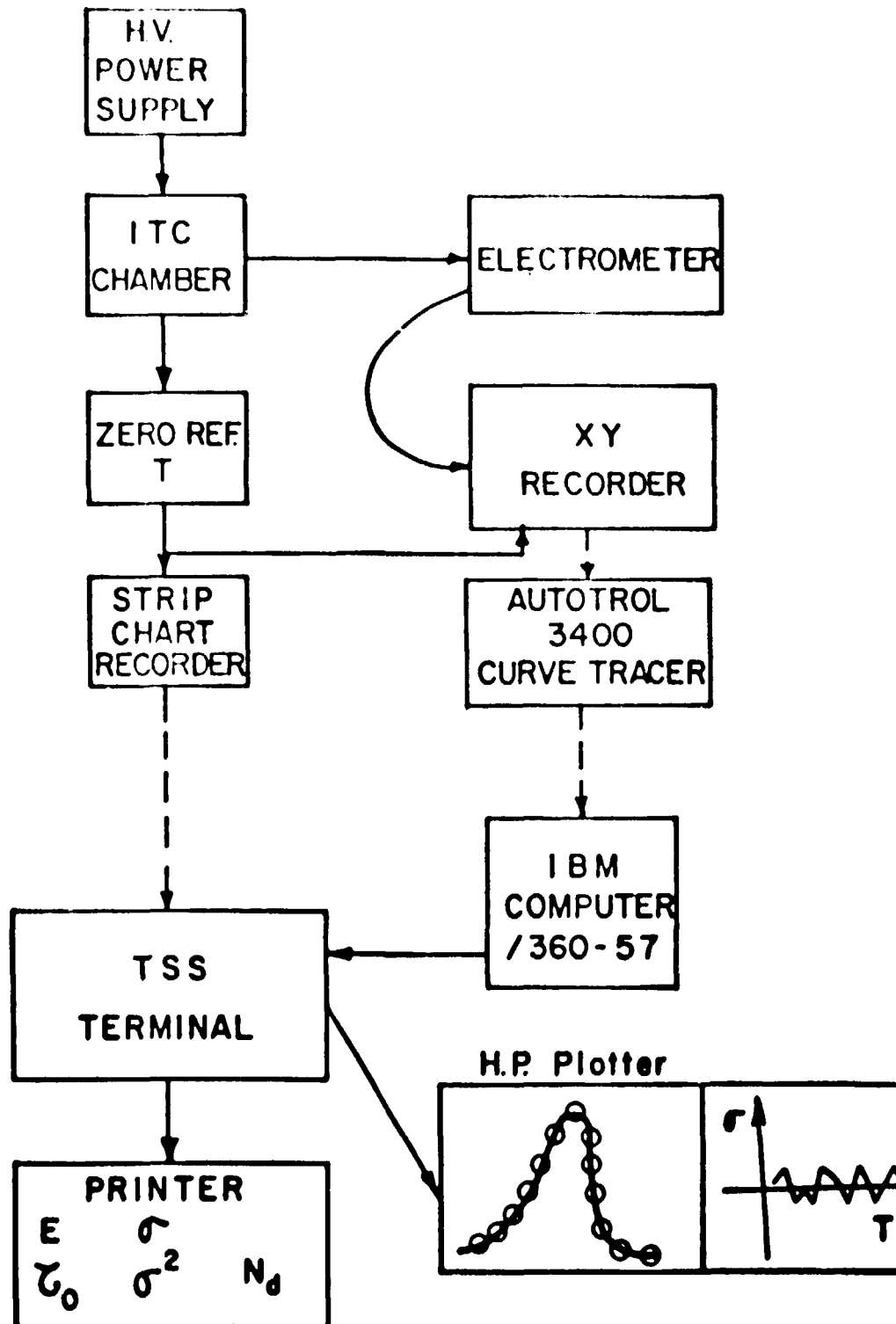


Figura 9 - Diagrama de blocos da seqüência de operações para a determinação dos parâmetros de relaxação de complexos i-v pela técnica de CTI.

Na Figura 10 mostramos um exemplo de espectros simulados de condutividade termoiônica para diferentes velocidades de aquecimento. Na Figura 11 apresentamos um exemplo típico de espectros CTI para comparação entre o simulado e o experimental para cristais de KBr:Sr obtido no Plotter acoplado à saída do terminal do computador.

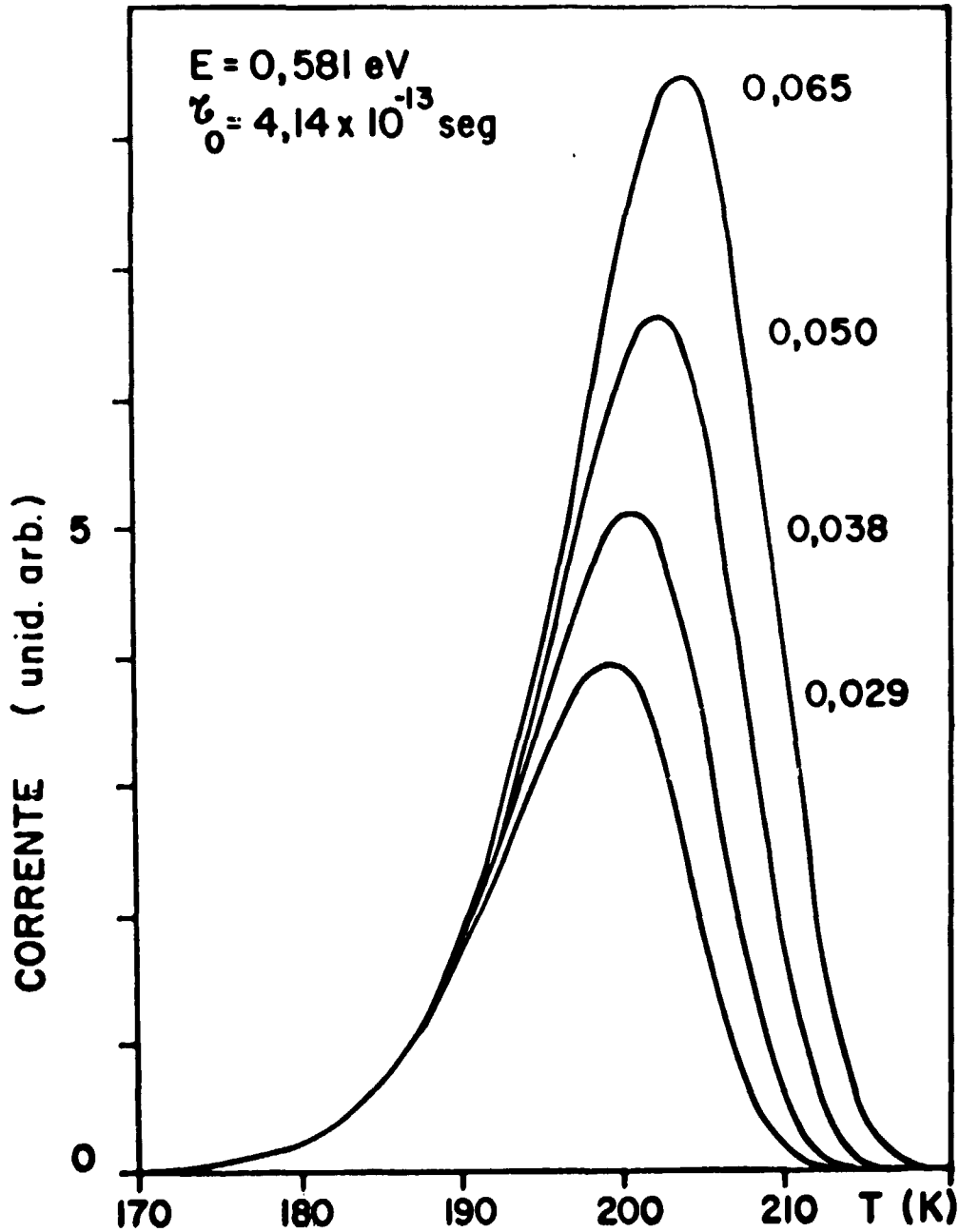


Figura 10 - Espectros simulados de condutividade termoiônica, segundo a equação (9) normalizada. São indicados junto às curvas os valores correspondentes das velocidades de aquecimento em graus/seg.

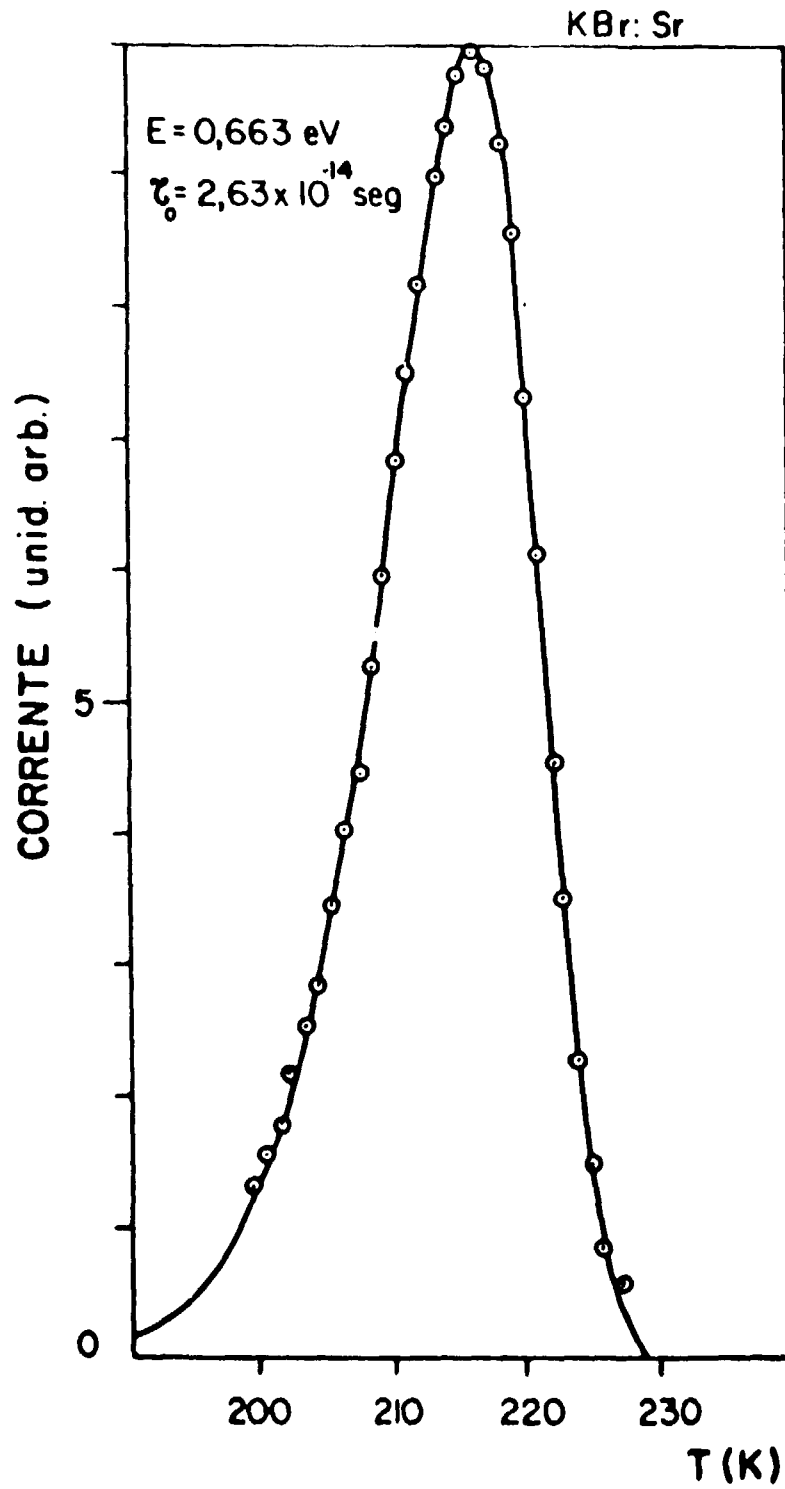


Figura 11 - Espectro simulado de condutividade termoiônica (curva cheia), segundo a equação (9) normalizada, e valores experimentais para KBr: Sr.

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta secção apresentaremos os resultados do trabalho inicial em Condutividade Termoiônica (secção III.A) que serviram para teste do equipamento - câmara porta-amostras, controle de temperaturas e aparelhamento para detecção de correntes da ordem de 10^{-16} A., resultados combinando as técnicas de Absorção Ótica e de Condutividade Termoiônica em amostras expostas à radiação gama (secção III.B), resultados combinando as técnicas de Absorção Ótica e de Termoluminescência (secção III.C), resultados combinando as técnicas de Condutividade Termoiônica e de Termoluminescência (secção III.D) e, finalmente, resultados obtidos utilizando-se a técnica de termoluminescência foto-estimulada (secção III.E).

III.A – Condutividade Termoiônica

1) Cristais de KCl:Sr

Com a finalidade de testar a câmara porta-amostra por nós projetada e montada, bem como os sistemas para detecção de correntes e para controle de temperatura da amostra, foram realizadas experiências com monocristais de KCl:Sr para várias condições de polarização.

A Figura 12 mostra um exemplo típico de um espectro de CTI para KCl:Sr. Um único pico de corrente de despolarização é detetado na região de temperaturas 120 K – 300 K (com amplitude máxima em ~ 220 K para uma velocidade de aquecimento de ~ 6 graus/min) tendo sido atribuído por Bucci e Fieschi^(6,8) à reorientação de complexos do tipo Sr^{2+} -vacância catiônica durante o aquecimento da amostra previamente polarizada.

Foi feita uma determinação da energia de ativação para reorientação do complexo i-v em KCl:Sr utilizando-se os valores de corrente na faixa de temperatura 180 K – 210 K na equação (13).

A tabela II abaixo mostra o resultado por nós obtido e os publicados por outros pesquisadores.

Tabela II

Comparação entre Valores de Energia de Ativação para Reorientação dos Complexos i-v em Cristais de KCl:Sr

Autores	E (eV)
Bucci e Fieschi ^(6,8)	0,657 ± 0,002
Jannuzzi ⁽⁴⁴⁾	0,65
Presente trabalho	0,66 ± 0,02

A proporcionalidade entre polarização induzida (determinada através da carga total detetada durante a despolarização) e o campo polarizante fica evidenciada com os resultados da Figura 13. Nessa figura a carga total detetada é representada pela amplitude máxima do pico de corrente de despolarização, tendo sido seus valores normalizados para mesmos tempo e temperatura de polarização e velocidade de aquecimento da amostra, sendo as equações (9) e (10).

A variação da temperatura correspondente à amplitude máxima do pico de corrente de despolarização para diferentes velocidades de aquecimento é mostrada na Tabela III, juntamente com os valores esperados para tal variação segundo a equação que relaciona esses dois parâmetros (equação 10).

Tabela III

Comparação entre Valores Experimentais e Calculados de Velocidades de Aquecimento para Temperaturas Correspondente à Máxima Amplitude do Pico de Corrente de Despolarização em Cristais de KCl:Sr

T_M (K)	b (grau/min) experimental	b (grau/min) calculado
219	2,36	2,36
221	3,60	3,60
222,5	4,75	4,70

Os resultados apresentados nessa secção com cristais de KCl:Sr mostraram que a utilização do aparelhamento projetado apresenta boa performance tanto para detecção de correntes como para os ciclos térmicos para medidas de correntes termoiônicas de sistemas semelhantes ao do KCl:Sr. Para esses sistemas a região disponível de temperaturas de polarização T_p é muito limitada para a verificação da dependência da polarização induzida (Equação 8) com T_p^{-1} , pois exigiria tempos de polarização da ordem de meses para atingir a saturação, por exemplo, a 160 K.

2) Cristais de KBr:Ca, KBr:Sr e KBr:Ba

A Figura 14 apresenta as curvas de corrente de despolarização para amostras de KBr:Ca, KBr:Sr e KBr:Ba. As curvas para KBr:Ca e KBr:Ba são qualitativamente semelhantes apresentando um único pico de corrente de despolarização na região de temperaturas 130 K – 300 K, o mesmo acontecendo também para a curva obtida para KCl:Sr (Cf. Figura 12). Contudo, para cristais de KBr:Sr, além de um pico de corrente proeminente com máximo em aproximadamente 220 K, um outro pico de corrente é detectado em aproximadamente 185 K mas tendo amplitude desprezível relativamente à do pico proeminente.

Capelletti e Fieschi⁽¹²⁾ também apontaram a existência desses dois picos de corrente de despolarização em cristais de KBr:Sr; o pico com amplitude máxima em 220 K é devido à variação da polarização induzida pelo campo elétrico no alinhamento de complexos do tipo Sr^{2+} -vacância catiônica, com essa vacância na posição de vizinho mais próximo da impureza divalente. A origem do pico de corrente com máximo em 185 K não é contudo explicada. É possível que ele seja devido à contribuição à polarização de outros complexos que não envolvem os do tipo primeiro vizinho. Recentemente soubemos ter sido essa hipótese confirmada por Capelletti e Okuno⁽¹⁶⁾.

Os parâmetros de relaxação E e τ_0 foram determinados para KBr:Ca, KBr:Sr e KBr:Ba. Na tabela IV apresentamos nossos resultados para energia de reorientação de complexos i-v e os de outros autores, bem como as técnicas por eles utilizadas.

Os cálculos das energias da tabela acima foram feitos segundo o procedimento descrito na Parte Experimental (Secção II.F).

Nas Figuras 15 e 16 mostramos resultados do desvio médio percentual entre valores de corrente termoiônica calculados segundo a equação (9) normalizada e experimentais para cristais de KBr:Sr e KBr:Ca, respectivamente. As diferenças percentuais entre valores calculados e experimentais de corrente de despolarização estão na faixa -5% – +5%. Somente para KBr:Sr o desvio ultrapassa 5% na região de baixas temperaturas devido à presença do pico de corrente em 185 K já descrito antes.

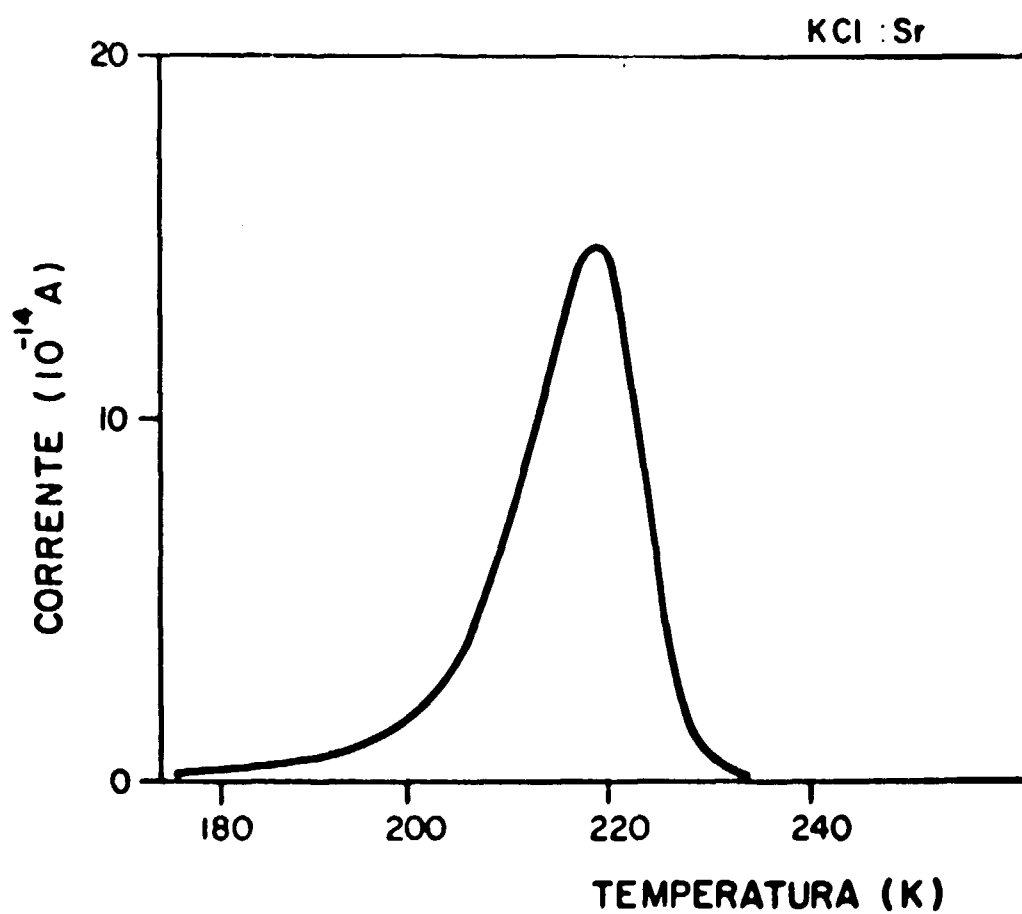


Figura 12 - Espectro de condutividade termoiônica de uma amostra de KCl dopada com Sr. Condições de Polarização: $V_p = 500$ V, $T_p = 220$ K, $t(T_p) = 2$ min; A velocidade de aquecimento foi de 4,8 grau/min.

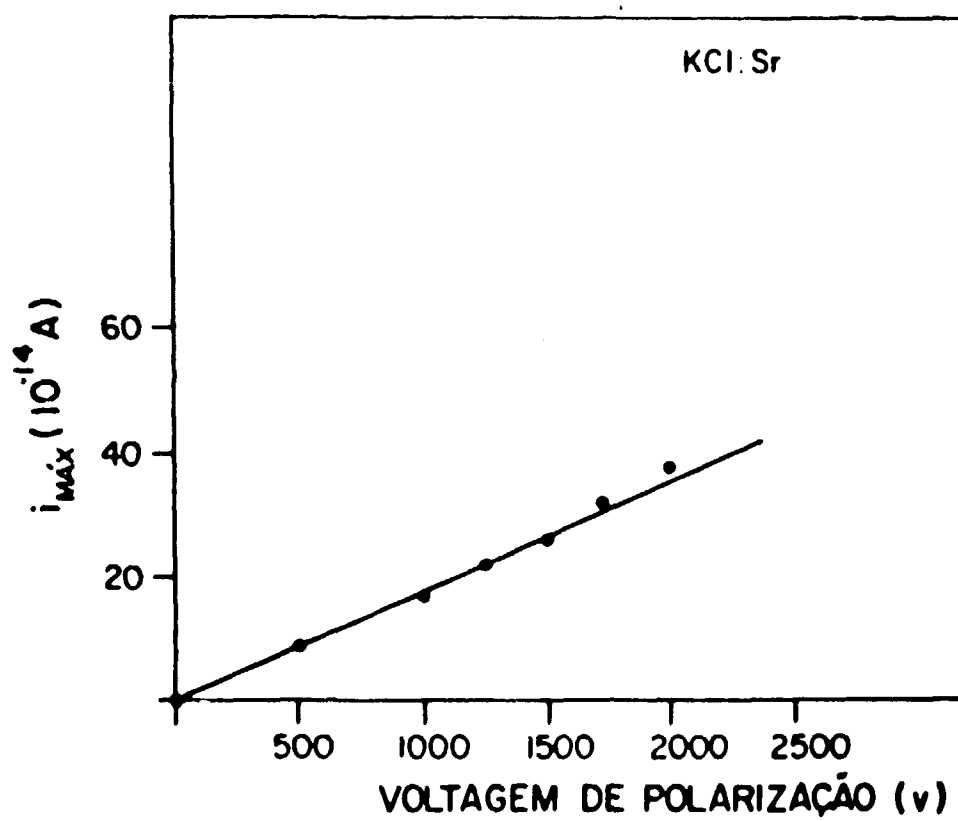


Figura 13 – Dependência da amplitude máxima do pico de corrente termodinâmica para KCl: Sr com a voltagem de polarização.

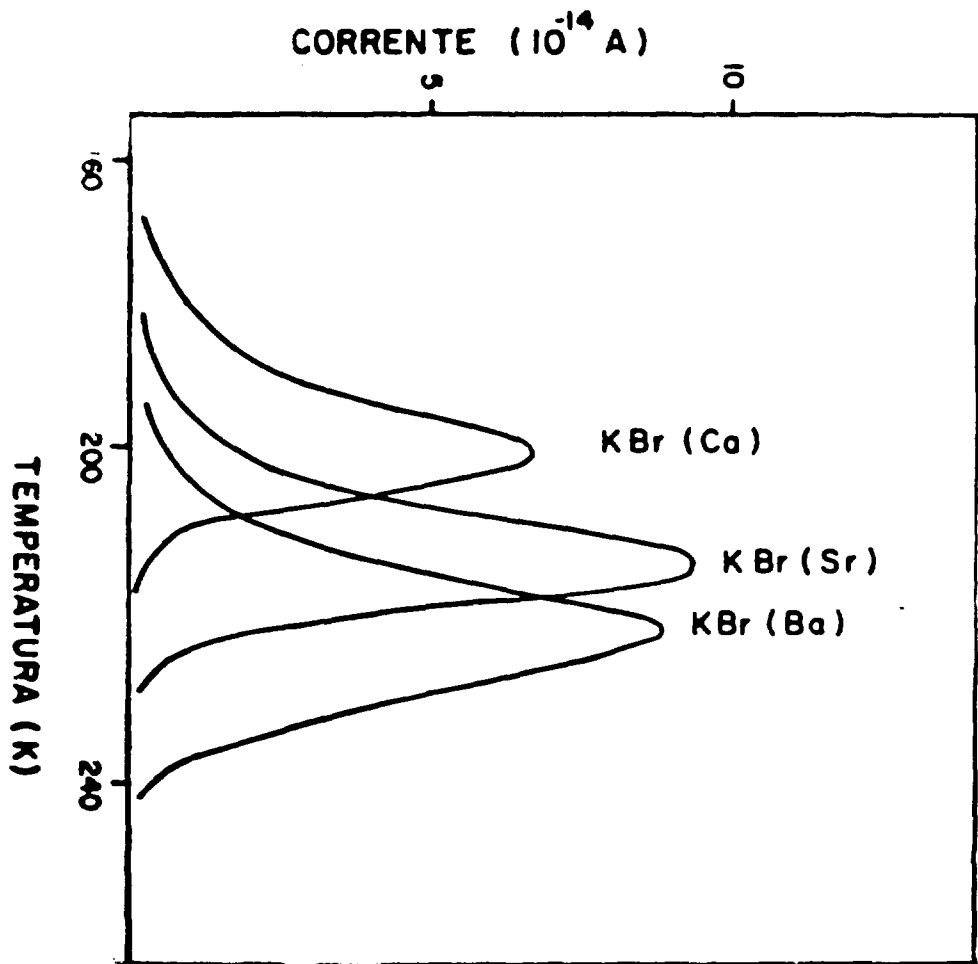


Figura 14 - Espectros de condutividade termiônica de cristais de KBr dopados com impurezas de terra alcalina, cálcio, estrôncio e bário.

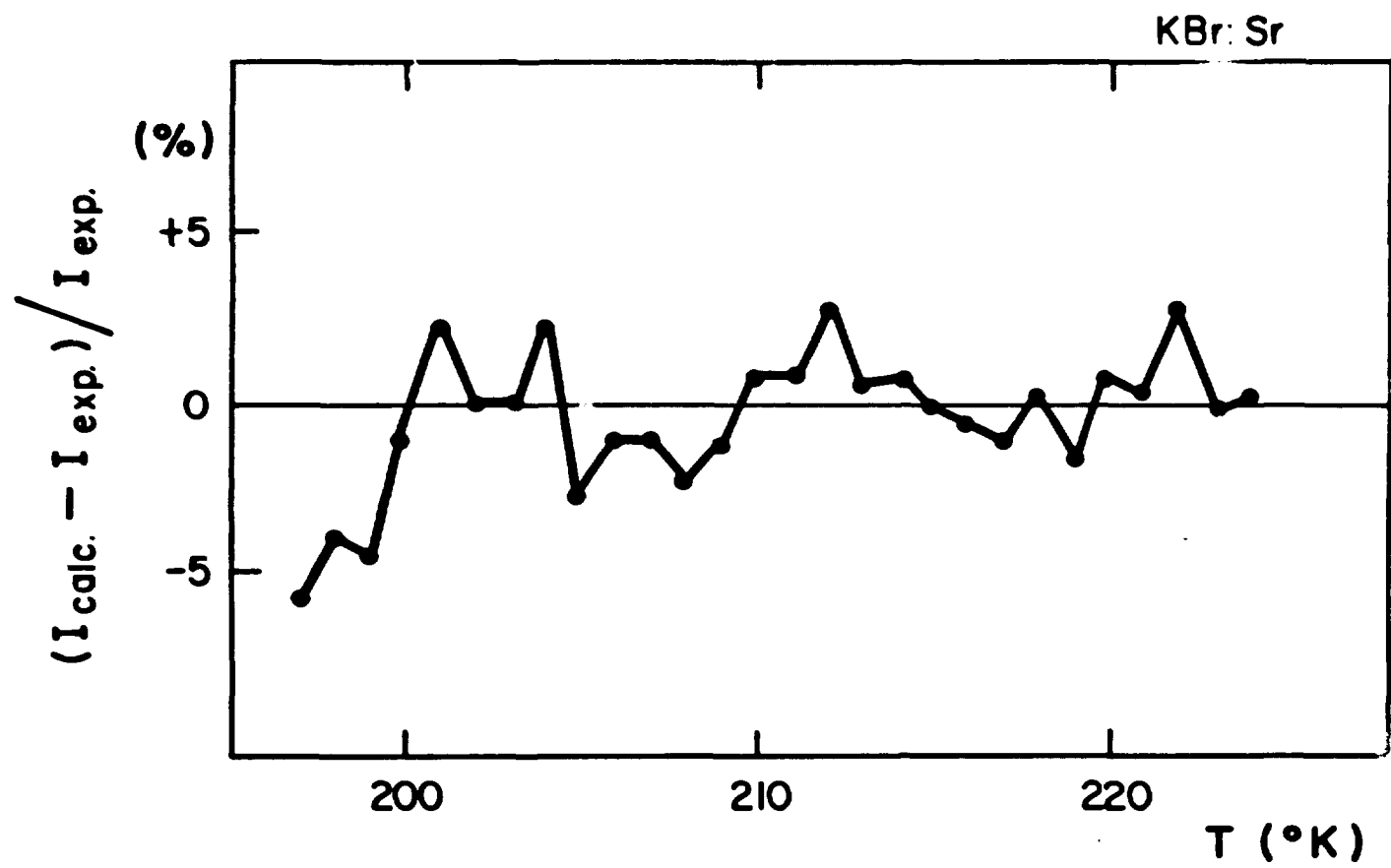


Figura 15 — Diferença percentual entre valores de corrente termoiônica calculados e experimentais em função da temperatura.

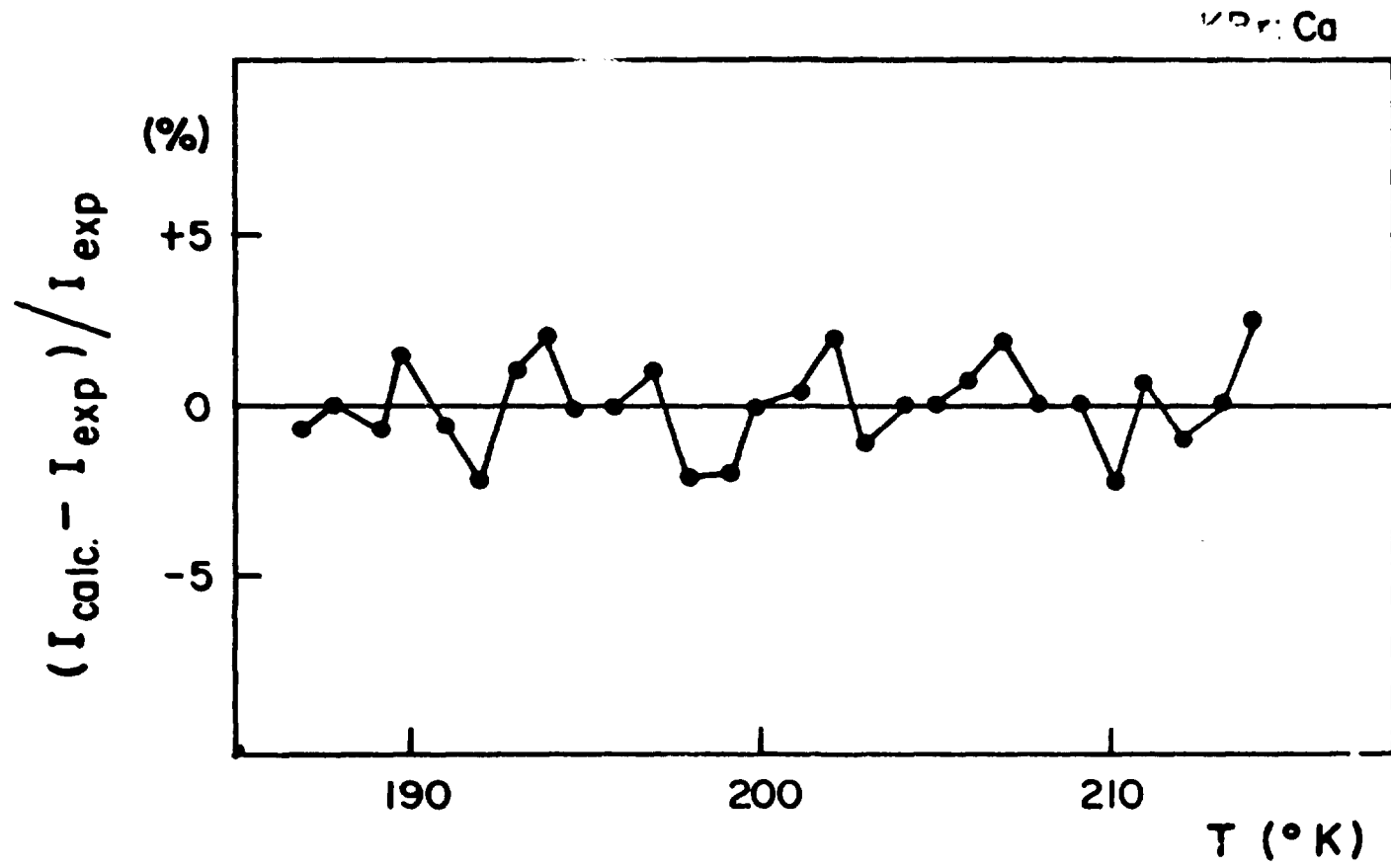


Figura 16 - Diferença percentual entre valores de corrente termoiônica calculados e experimentais em função da temperatura.

Tabela IV

Valores de Energia de Reorientação de Complexos i-v em Cristais de KBr:Me (Me: Ca, Sr e Ba)

KBr:Ca	$0,62 \pm 0,01^{(a)}$	TCI
KBr:Sr	$0,66 \pm 0,01^{(a)}$	TCI
	$0,65^{(b)}$	perdas dielétricas
KBr:Ba	$0,69 \pm 0,01^{(a)}$	TCI
	$0,69^{(b)}$	perdas dielétricas
	$0,69^{(c)}$	

(a) nossos resultados

(b) ref. 26

(c) ref. 35

Como se pode ver, a variação do desvio médio é ao acaso justificando a validade da escolha dos valores dos parâmetros de relaxação correspondentes ao mínimo desvio médio quadrático calculado a partir dos valores calculados e experimentais de corrente de despolarização.

O valor obtido para a energia de ativação para reorientação do complexo Sr^{2+} -vacância catiônica concorda com o obtido por Dryden e Meakins⁽²⁶⁾ através de medidas de perdas dielétricas (0,65 eV). Esse valor coincide com o da energia de migração da vacância catiônica num monocristal de KBr⁽¹⁷⁾. Isso mostra que a frequência de salto do íon K^+ até a vacância catiônica vizinha é pouco afetada pela presença do íon Sr^{2+} vizinho. Em outros halogenetos alcalinos, como por exemplo LiF, NaCl e KCl, a energia de ativação para reorientação dos complexos i-v é significativamente menor que a energia de migração da respectiva vacância catiônica⁽³⁵⁾. Isso pode ser uma indicação de que, maior o raio aniônico, maior o domínio do ânion sobre os pontos de sela em torno do cátion divalente na configuração de potencial em regiões vizinhas à impureza divalente⁽²²⁾.

Na Figura 17 mostramos a variação da energia F com o raio iônico da impureza divalente substitucional para vários halogenetos alcalinos. O aumento da energia de ativação com o aumento do raio iônico (Ca, Sr e Ba) em cristais de KBr por nós obtido concorda com os resultados de outros pesquisadores para cristais de halogenetos alcalinos dopados.

A determinação de N_{i-v} , concentração de complexos i-v, a partir dos espectros de corrente de despolarização, foi feita para várias amostras de cristais de KBr dopados com diferentes concentrações de Sr. Essas concentrações foram determinadas pelo método das análises por absorção atômica. Os resultados estão na Tabela V abaixo.

O valor do módulo do momento de dipolo utilizado nesses cálculos foi de $2^{\frac{1}{2}}ea$, onde a é a distância entre os íons Br^- e K^+ , e e a carga do elétron, tendo sido consequentemente desprezados efeitos de distorção da rede cristalina pela presença do íon Sr^{2+} substitucional e da vacância próxima, bem como distorção do momento de dipolo pela interação com os campos elétricos externo e interno devido a outros dipolos na rede.

A concordância entre os valores da primeira e da segunda colunas na tabela acima justifica as hipóteses essas que levaram à expressão (9) que permitiu calcular os valores de N_{i-v} . Além disso, a boa correspondência entre concentrações de Sr^{2+} determinadas quimicamente e os valores de N_{i-v} calculados usando momento de dipolo de vizinho mais próximo para o complexo i-v é, sem dúvida, uma forte indicação de que os tratamentos térmicos utilizados colocam a quase totalidade dos íons Sr^{2+} em posições próximas as vacâncias catiônicas, na situação de primeiro vizinho.

Tabela V

Concentração N_d de Complexos i-v Determinada pela Técnica de Condutividade Termoionica e de Impurezas Divalentes (N_{Sr}) Determinada por Análise de Absorção Atômica, para Cristais de KBr:Sr com Diferentes Níveis de Dopagem de Íons Sr^{2+}

número do cristal	N_d (cm^{-3})	N_{Sr} (cm^{-3})
383	$4,4 \times 10^{18}$	$4,9 \times 10^{18}$
384	$2,4 \times 10^{18}$	$2,5 \times 10^{18}$
385	$3,3 \times 10^{18}$	$3,6 \times 10^{18}$

Esses resultados mostram ainda que a técnica de CTI pode ser utilizada como técnica analítica em pelo menos duas situações:

- i) determinação de concentrações de impurezas em cristais de halogenetos alcalinos dopados preferencialmente com um único tipo de impurezas divalentes positivas e,
- ii) análise primária do grau de pureza, relativamente à presença de impurezas divalentes positivas, de cristais de halogenetos alcalinos purificados. Na primeira situação consegue-se determinar concentrações da ordem de ppm; na segunda pode-se comparar cristais purificados de várias origens ou métodos de crescimento e seleccionar o que apresenta maior grau de pureza.

III.B – Condutividade Termoionica e Absorção Ótica em Cristais de KBr:Sr e KBr:Ca

1) Produção de Centros de Cor em KBr:Sr e KBr:Ca

Na Figura 18 mostramos curvas de absorção ótica medidas à temperatura ambiente em cristais de KBr:Sr e KBr:Ca expostos à radiação gama de uma fonte de ^{60}Co .

Duas bandas de absorção ótica, uma na região do visível e outra na do ultravioleta caracterizam ambos os espectros; as amplitudes máximas dessas bandas se localizam em 625 nm e 269 nm para KBr:Sr e 625 nm e 267 nm para KBr:Ca. As bandas da região do visível são devidas a centros F (centros de elétrons) e as bandas da região do ultravioleta são devidas a centros D (centros de buracos)⁽³⁸⁾.

As curvas da Figura 18 foram obtidas em cristais irradiados após terem sido tratados termicamente a 400 C durante 30 minutos seguidos de esfriamento rápido até a temperatura ambiente. O cristal não irradiado não apresenta bandas de absorção na região espectral estudada. O tratamento térmico pré-irradiação é indispensável para a destruição de micro-precipitados que se formam no cristal devido à aglomeração de complexos formados pela impureza divalente⁽¹⁵⁾. Verificamos que cristais de KBr:Sr e KBr:Ca armazenados durante meses à temperatura ambiente adquirem uma aparência leitosa devido à formação de micro-precipitados não distribuídos homogeneamente nesses cristais. Esses microprecipitados provocam espalhamento de luz dependente do posicionamento da amostra na câmara do espectrofotômetro diminuindo consequentemente o valor da transmitância do cristal não irradiado. Uma outra precaução experimental é a da proteção do cristal da luz ambiente no transporte de mostra entre a fonte gama e o espectrofotômetro para evitar destruição ou conversão ótica de centros F e D

produzidos; a destruição térmica à temperatura ambiente é controlada fazendo-se a medida de absorção ótica sempre 10 minutos após o fim da exposição à radiação. O porque da escolha desse tempo de espera será explicado mais adiante, quando do estudo do efeito da radiação gama no espectro de condutividade termoluminescência.

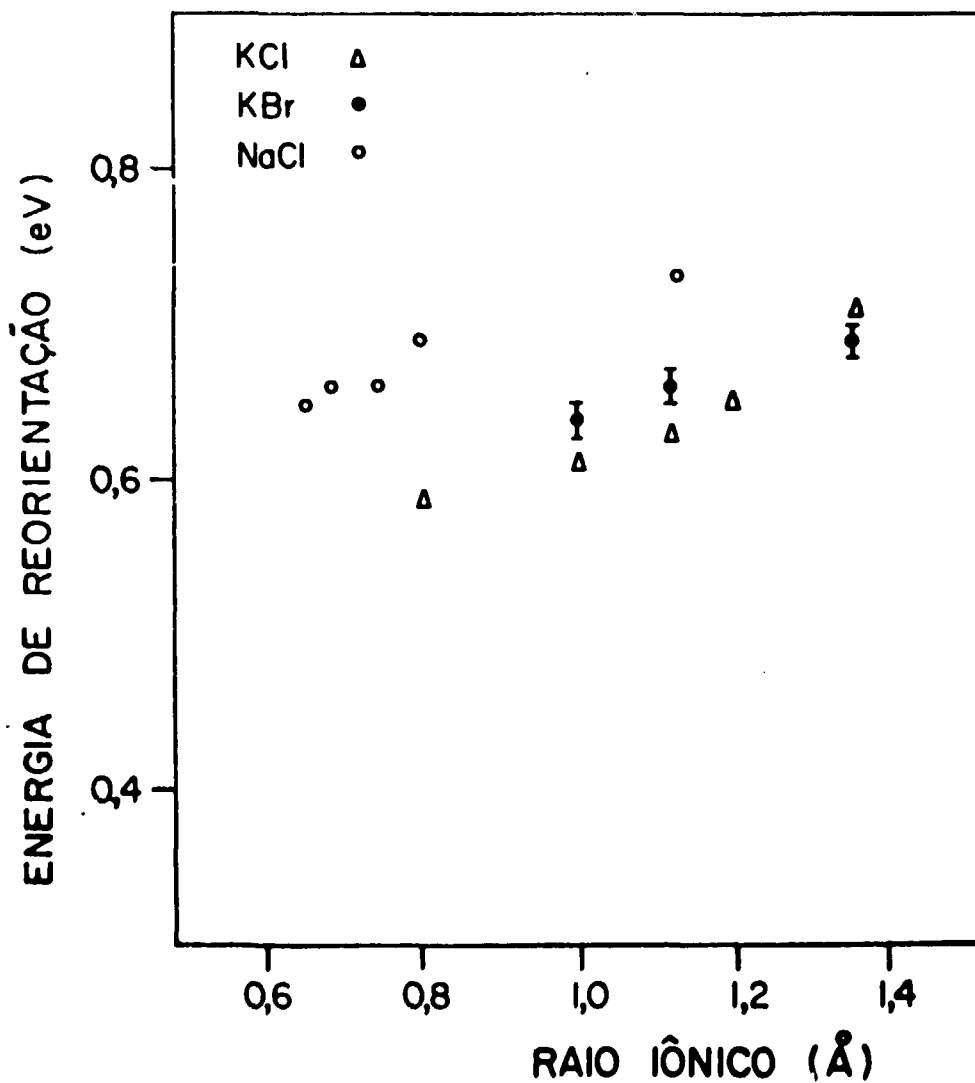


Figura 17 - Valores de energia de ativação para reorientação de complexos i-v em função do raio iônico da impureza divalente responsável pelo complexo, para cristais de KCl e NaCl (Ref. 49) e de KBr (nossos resultados).

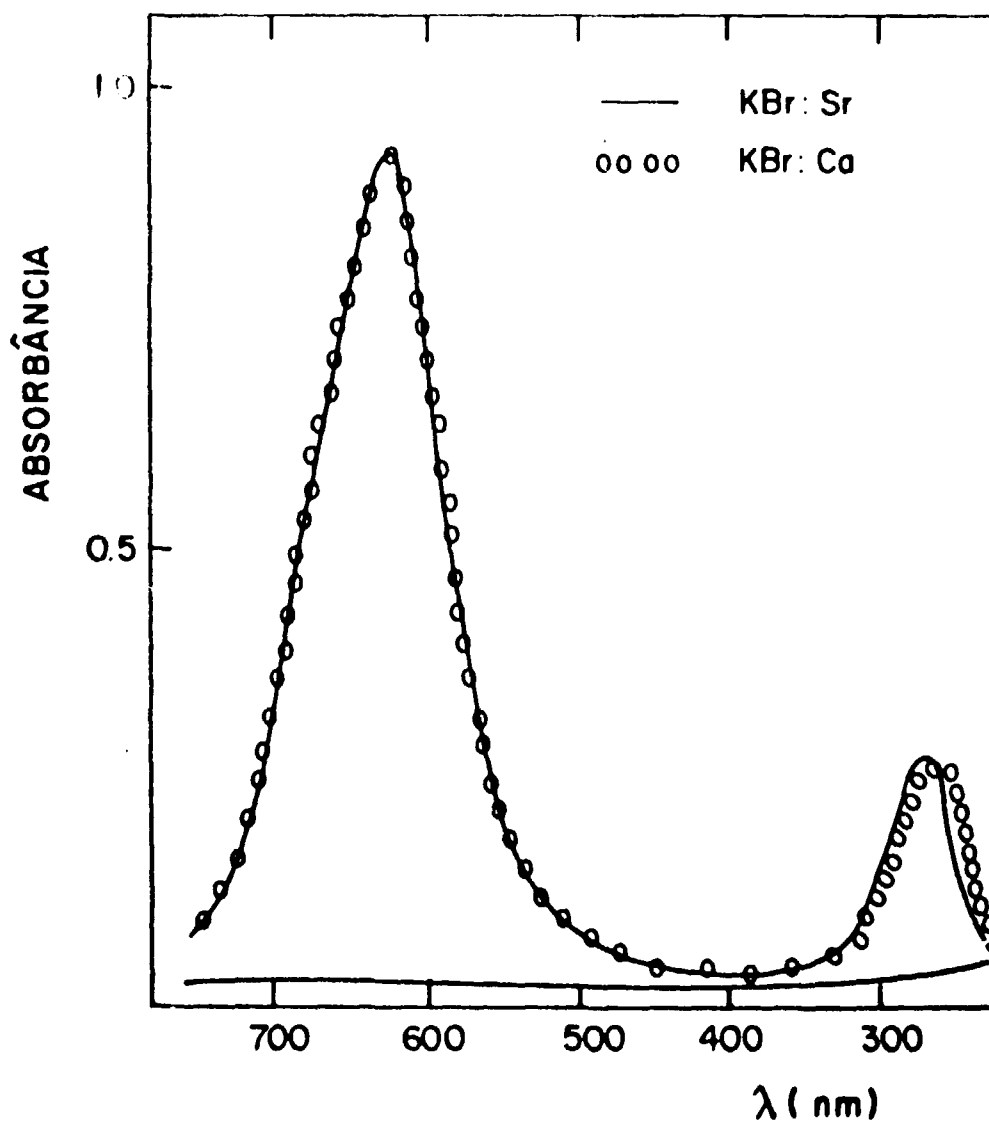


Figura 18 - Espectros de absorção ótica à temperatura ambiente de cristais de KBr: Sr (linha cheia) e de KBr: Ca (linha pontilhada) após exposição à radiação gama.

As bandas de absorção ótica F (625 nm) e D (269 nm e 267 nm) devidas respectivamente a centros de elétrons e de buracos, concordam com resultados anteriores obtidos nesse mesmo laboratório⁽³⁸⁾.

Medidas de absorção ótica servem para a determinação da quantidade relativa de centros de cor produzidos no cristal pela radiação gama, além de permitir uma identificação dos mesmos.

Na Figura 19 é apresentada a curva que mostra a produção de centros F e D à temperatura ambiente em cristais de KBr:Sr para vários tempos de exposição à radiação gama.

Na Figura 20 mostramos resultados análogos para amostras de KBr:Ca.

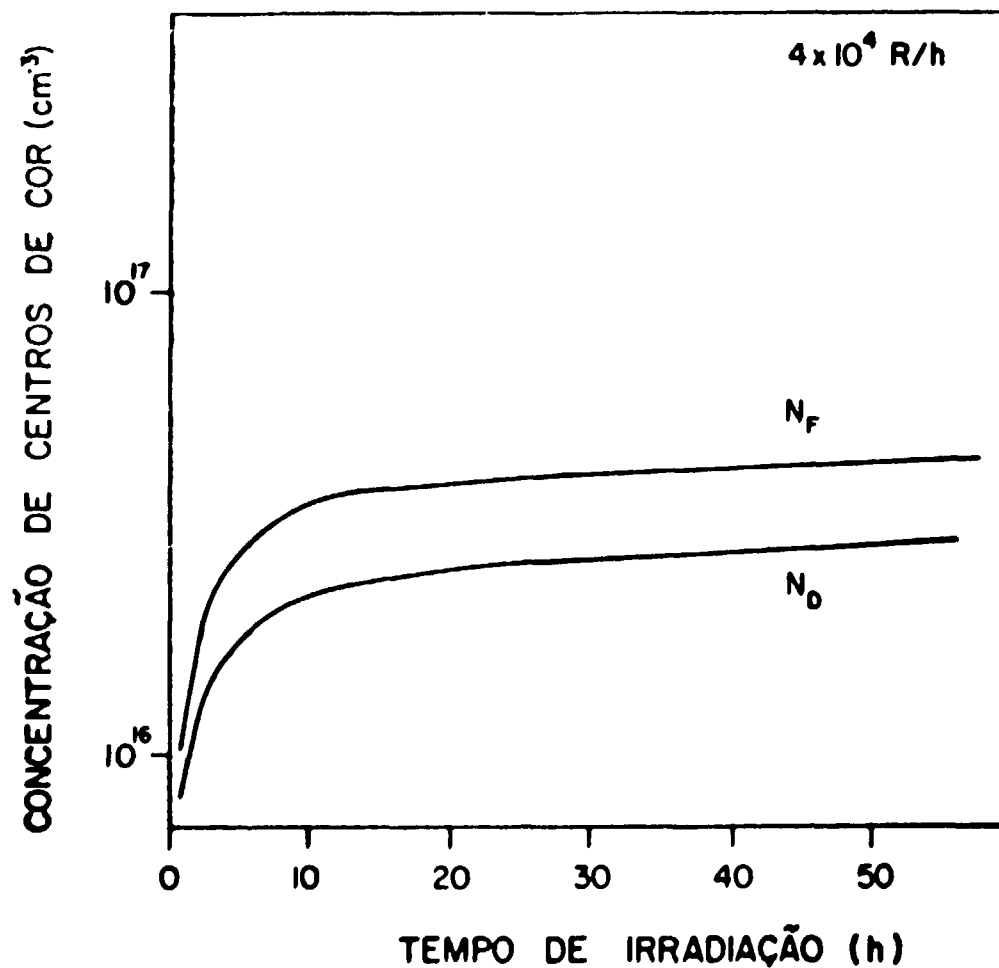


Figura 19 — Curvas de coloração radiativa (radiação gama de intensidade 4×10^4 R/h) para KBr:Sr; N_F e N_D representam as densidades de centros F e D, respectivamente.

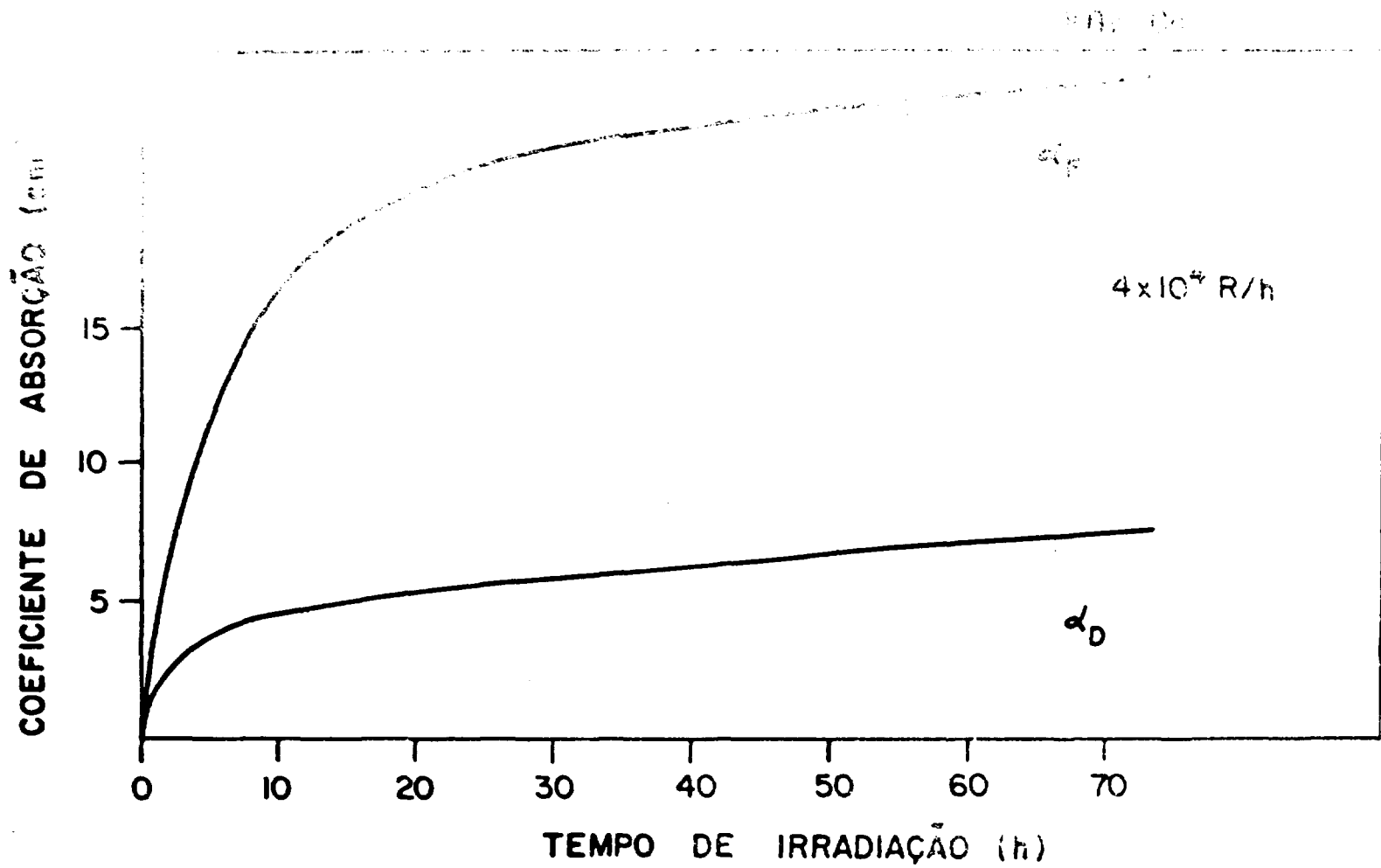


Figura 20 — Curvas de coloração radiativa (radiação gama de intensidade $4 \times 10^5 \text{ R/h}$) para KBr:Ca; F e D representam os coeficientes de absorção correspondentes às amplitudes máximas das bandas de absorção ótica devidas a centros F e D respectivamente.

A determinação da concentração de centros F, ou de elétrons armadilhados, foi feita utilizando-se a equação de Smakula para uma banda de absorção gaussiana e "oscillator strength" de 0,75⁽⁵³⁾.

Os valores dos índices de refração dos cristais de KBr:Sr e KBr:Ca a 625 nm foram tomados como idênticos ao do KBr puro, isto é, $n(625 \text{ nm}) = 1,56$ ⁽³⁶⁾.

O método de Russel e Klick⁽⁵⁷⁾ foi aplicado para a verificação da validade da aproximação gaussiana para as bandas de absorção devida aos centros F em cristais de KBr:Sr e KBr:Ca. Esse método é descrito sucintamente abaixo.

Para uma banda de absorção óptica gaussiana, temos que $A = A_0 \exp(-C(E - E_0)^2)$ onde A é a amplitude da banda à energia E, A_0 a amplitude do máximo da banda à energia E_0 , e E_0 a posição do máximo; construindo-se a curva de $(\ln(A_0/A))^{1/2}$ em função de E obter-se-á duas linhas retas cuja intersecção fornece o valor de E_0 .

Nas figuras 21 e 22 temos os resultados para KBr:Sr e KBr:Ca respectivamente, mostrando que a aproximação pode ser utilizada para as bandas de absorção a 625 nm nesses cristais.

Recentemente Katz e Kristianpoller⁽⁴⁷⁾ usaram o mesmo para análise da banda de absorção óptica devida a centros F em RbCl:Sr. A equação de Smakula para a banda F, verificada a aproximação gaussiana é⁽²⁴⁾:

$$N_F = 1,36 \times 10^{16} \times \alpha_F \times W_F$$

onde $\alpha_F = 2,3 \times \text{Absorbância}/t$ é o coeficiente de absorção com a absorbância medida em 625 nm e t a espessura da amostra (caminho ótico) em cm, e W_F a largura da banda F à meia altura, expressa em eV.

A determinação de N_D , concentração de centros responsáveis pela banda de absorção com máximo em 269 nm (267 nm) em KBr:Sr (KBr:Ca) foi feita de maneira análoga, se bem que relativa ($f_D = 1.0$) porque a natureza dos centros que causam essa absorção não está ainda tão bem esclarecida como a dos centros F, não estando ainda tabelado o valor do seu "oscillator strength" f_D .

O efeito da produção de centros F e D na condutividade termoiônica de cristais de KBr:Sr e KBr:Ca foi estudado seguindo as etapas experimentais: a) tratamento térmico a 400 C durante 30 minutos com subsequente esfriamento rápido até a temperatura ambiente; b) medida da condutividade termoiônica; c) exposição à radiação gama durante um tempo t_{irr} ; d) medida da condutividade termoiônica do cristal irradiado.

Entre as etapas c e d a precaução experimental é análoga à seguida quando das experiências de absorção ótica. A amostra é então esfriada desde a temperatura ambiente até a temperatura de polarização 10 minutos após o fim da irradiação. A destruição térmica de centros F e D à temperatura T_p é desprezível com relação à destruição térmica desses centros à temperatura ambiente, tornando-se então possível dizer que a concentração de centros de cor medida 10 minutos após o fim da irradiação pela técnica de absorção ótica é a mesma que se tem no mesmo cristal esfriado até T_p 10 minutos após o fim da irradiação.

As figuras 23 e 24 mostram o efeito da exposição à radiação gama no espectro de condutividade termoiônica de cristais de KBr:Sr e KBr:Ca, respectivamente, para diferentes tempos de irradiação.

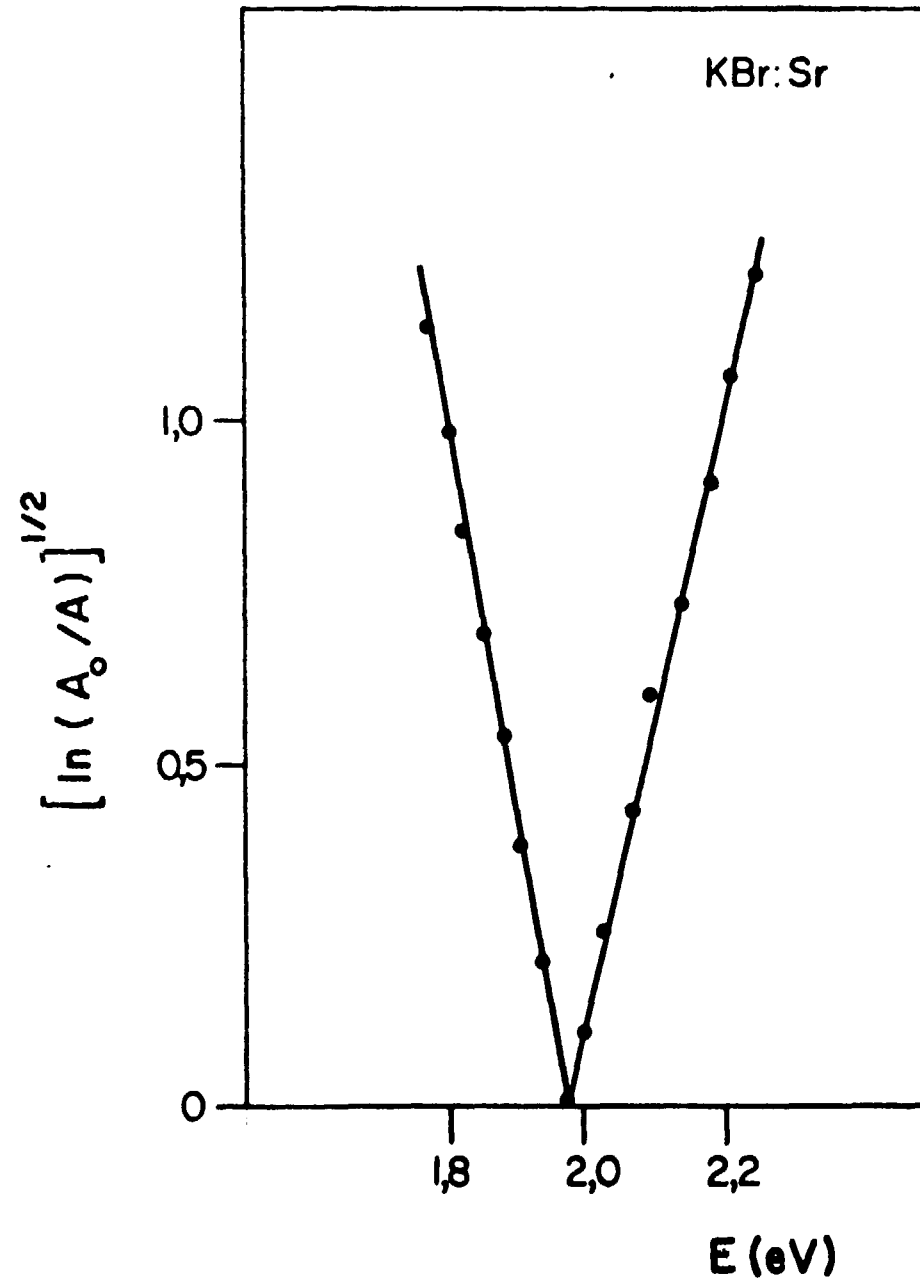


Figura 21 - Método usado para verificar a validade da aproximação gaussiana e para determinar a energia correspondente à amplitude máxima da banda de absorção ótica devida a centros F em KBr: Sr exposto à radiação gama.

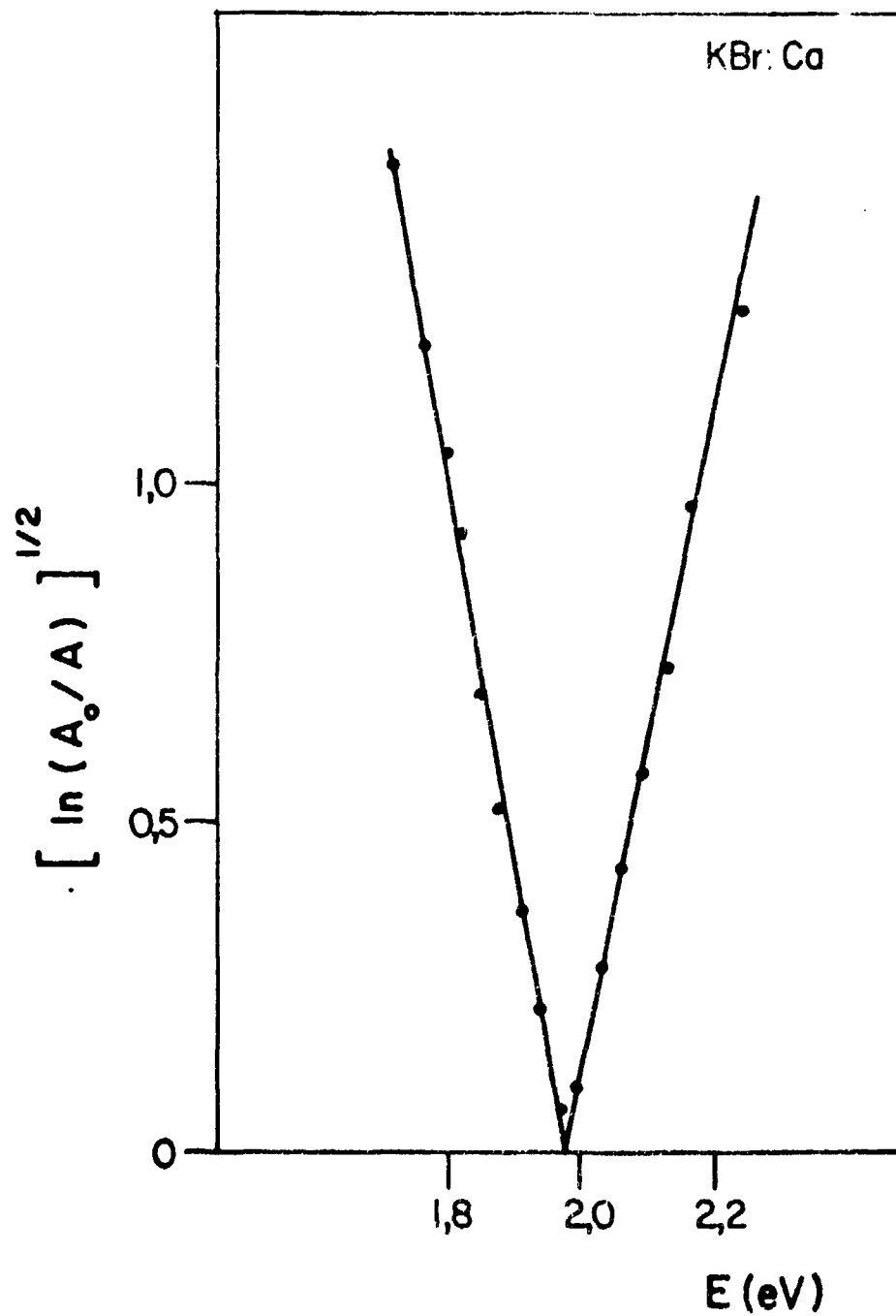


Figura 22 — Método usado para verificar a validade da aproximação gaussiana e para determinar a energia correspondente à amplitude máxima da banda de absorção ótica devida a centros F em KBr:Ca exposto à radiação gama.

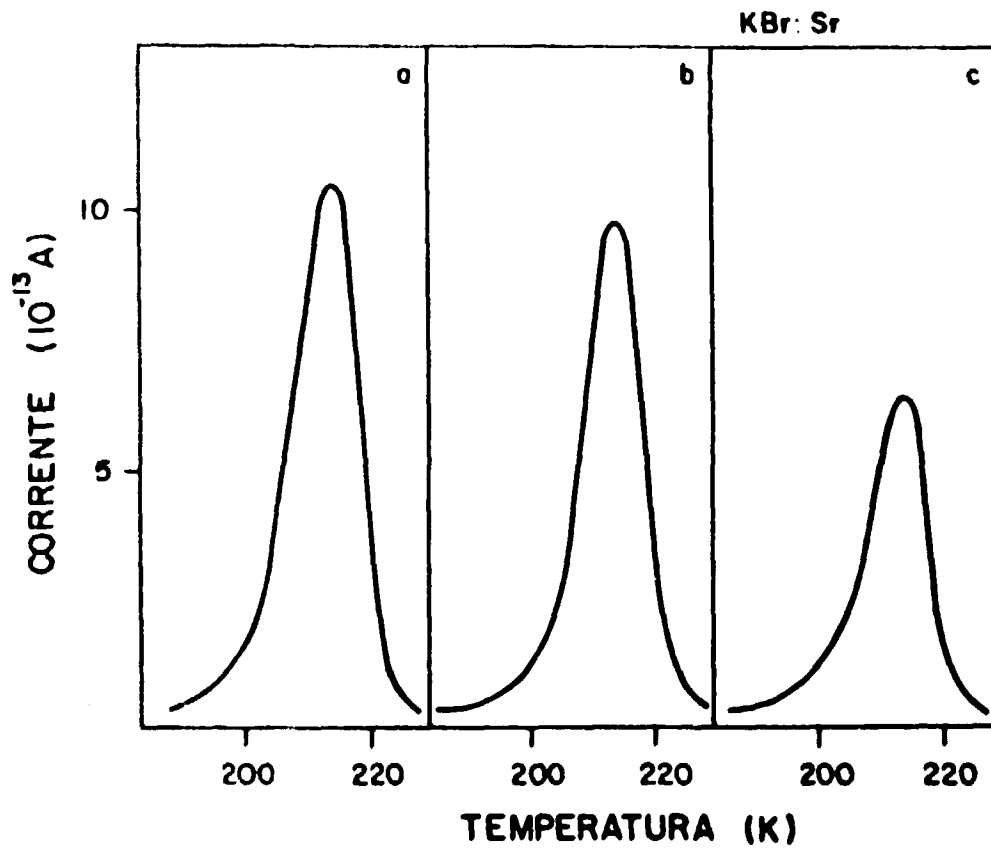


Figura 23 - Efeito da exposição à radiação gama nos espectros de condutividade termoiônica em cristais de KBr: Sr; tempos de exposição à radiação 2 h, 8 h e 19 h correspondem às curvas (a), (b) e (c), respectivamente.

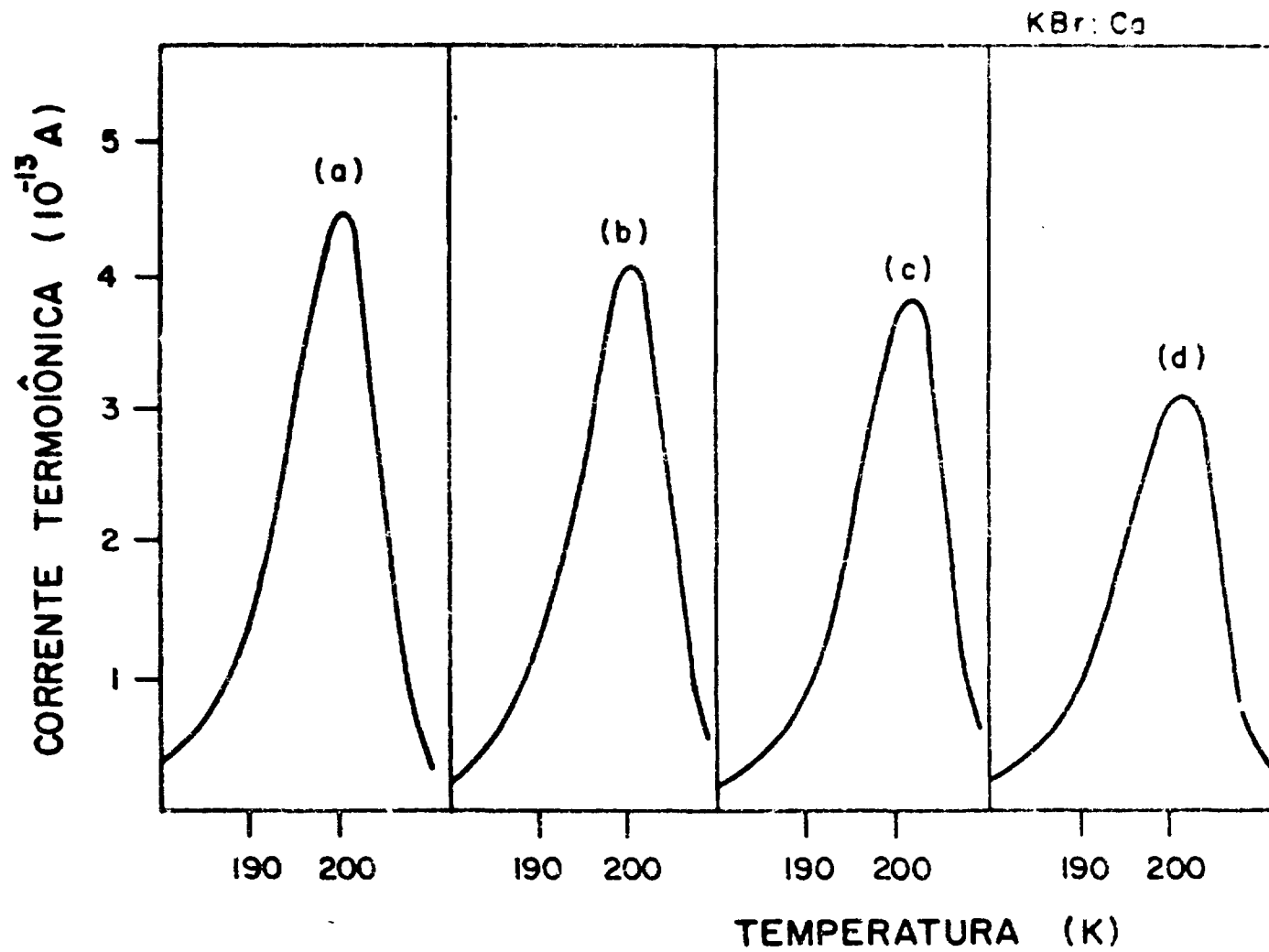


Figura 24 - Efeito da exposição à radiação gama nos espectros de condutividade termoiônica em cristais de KBr:Ca; tempos de exposição à radiação: 0 h, 2 h, 36 h e 72 h correspondem às curvas (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

Este efeito é simplesmente o da redução na amplitude de corrente detetada.

Os mesmos resultados foram obtidos por Beltrami, Capelletti e Fieschi⁽¹²⁾ em cristais de KCl:Sr expostos à radiação X, por Laj e Bergé⁽⁵⁰⁾ em cristais de LiF:Mn e por Unger e Perlman⁽⁷⁴⁾ em cristais de KCl:Eu, KCl:Yb e KCl:Sm.

Dentro da sensibilidade para detecção de correntes do nosso aparelhamento (Cf. Parte Experimental) não observamos nenhuma diferença qualitativa entre os espectros de condutividade termoônica de cristais de KBr:Sr e de KBr:Ca não irradiados e irradiados.

O EFEITO DA RADIAÇÃO É O DE REDUZIR O NÚMERO DE COMPLEXOS i-v

Definimos ΔN_d a perda de complexos i-v causada por uma irradiação por um tempo t_{irr} , pela equação

$$\Delta N_d = N_d(0) - N_d(t_{irr})$$

onde $N_d(0)$ é a concentração de complexos i-v do cristal tratado termicamente a 400 C durante 30 minutos e esfriado rapidamente até a temperatura ambiente, e $N_d(t_{irr})$ é a concentração de complexos i-v do mesmo cristal tratado termicamente e exposto à radiação gama durante um tempo t_{irr} .

É conveniente salientar que um tratamento térmico de 400 C/30 min é suficiente para restaurar a quantidade inicial de complexos i-v, da mesma maneira que esse mesmo tratamento destrói todos os centros de cor produzidos por irradiação.

A variação de ΔN_d para diferentes tempos de exposição à radiação gama foi estudada, sendo os resultados para cristais de KBr:Sr apresentados na Figura 25 e os para cristais de KBr:Ca na Figura 26.

Nessas figuras os valores de ΔN_d são representados por Δi_M que é a diferença entre as amplitudes máximas normalizadas (para mesmos T_p , V_p , $t(T_p)$, $t(V_p)$ e b) de corrente medidas antes e depois da exposição à radiação, para uma mesma amostra.

Uma particularidade notável apresentada nas figuras 25 e 26 é que a destruição ou diminuição da concentração de complexos i-v em cristais de KBr:Sr e KBr:Ca se processa em dois estágios distintos dependendo do tempo de exposição à radiação. Outros pesquisadores^(2,27,74) não observaram esse comportamento por utilizarem doses de radiação gama muito altas relativamente às por nós utilizadas, limitando-se portanto ao estudo do segundo estágio. Ainda mais interessante nesses resultados é que o limite entre os dois estágios corresponde à dose limite para a passagem do primeiro para o segundo estágio de coloração do cristal, isto é, à dose de radiação limite nas formações de dois estágios de produção de centros de elétrons e de buracos (Cf. Figuras 19 e 20).

Tudo isso sugere uma correspondência entre os mecanismos de formação de centros de elétrons e de buracos e o mecanismo responsável pela diminuição de complexos i-v em KBr:Sr e KBr:Ca.

Em cristais de halogenetos alcalinos dopados com impurezas divalentes podemos encontrar dois tipos de vacâncias catiônicas:

- i) vacância ligada, a que se situa na vizinhança da impureza divalente.

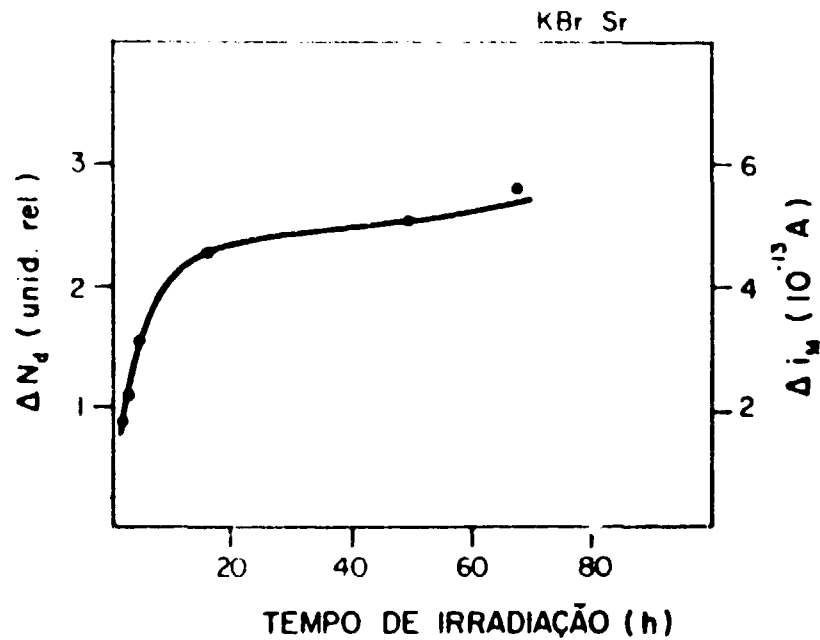


Figura 25 - Diminuição na concentração de complexos i-v em cristais de KBr: Sr em função da exposição à radiação gama.

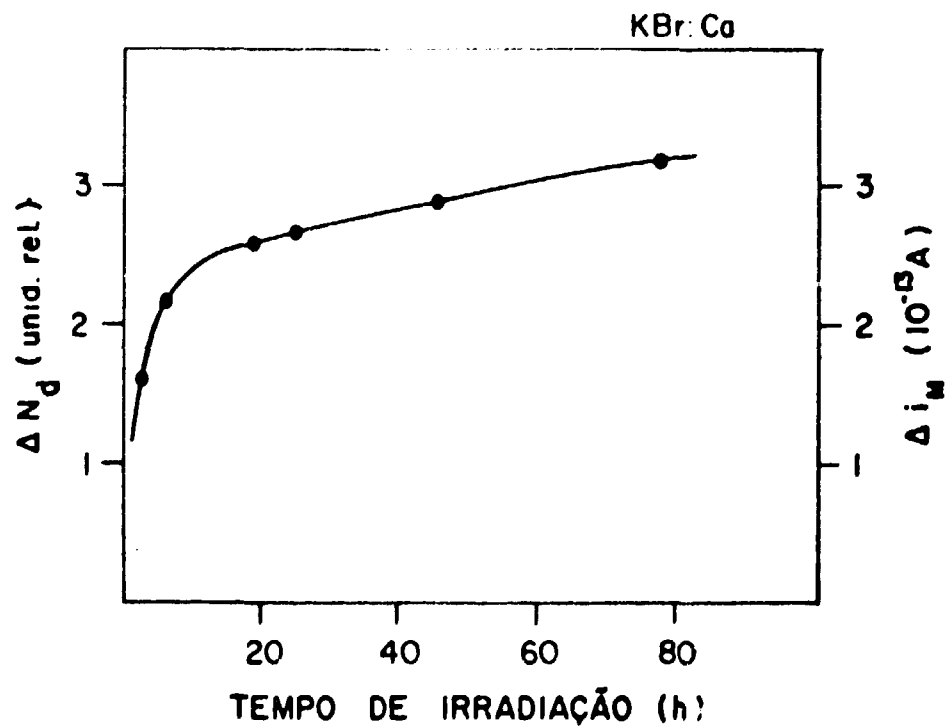


Figura 26 - Diminuição na concentração de complexos i-v em cristais de KBr: Co em função da exposição à radiação gama.

ou vacância livre ou isolada com interação (através da atração coulombiana) com a impureza divalente devido à sua configuração eletrônica no cristal, podendo ter duas origens: ou é compensadora de carga devido à introdução da impureza divalente no cristal ou é do tipo intrínseco complementar a vacância aniônica formando defeitos de Schottky. A vacância ligada faz parte do complexo i-v.

A presença de impurezas divalentes em cristais de halogenetos alcalinos altera a curva de coloração do cristal. Estudos de absorção ótica mostraram que a produção de centros F em cristais puros e dopados é diferente. Cristais de halogenetos alcalinos dopados com Cálcio quando expostos à radiação ionizante contêm mais centros F que os cristais puros na região do primeiro estágio da curva de coloração⁽⁴⁰⁾.

Ikeya e cols⁽³⁷⁾, combinando as técnicas de absorção ótica e de condutividade iônica, obtiveram resultados que mostraram que as vacâncias catiônicas livres do primeiro tipo citado acima são responsáveis pela formação dos centros F do primeiro estágio de coloração. As experiências de Chowdary e Itoh⁽¹⁹⁾ utilizando as técnicas de absorção ótica e de ressonância paramagnética eletrônica em cristais de KCl:Eu expostos à radiação X corroboram as conclusões de Ikeya. Um único resultado discordante e o apresentado por Beltrami, Cappelletti e Fieschi⁽²⁾ que, após medidas de condutividade termo-iônica e de absorção ótica em KCl:Sr sugerem que as vacâncias catiônicas que participam do processo de coloração no primeiro estágio de formação de centros F são as vacâncias ligadas. Essa sugestão se baseou na concordância obtida entre o número de complexos "destruídos" e o número de centros F formados por uma mesma dose de radiação nesses cristais.

Uma série de experiências foi então realizada na procura de uma relação quantitativa entre os fenômenos acima descritos, já qualitativamente relacionados nas Figuras 19 e 34, e 29 e 35.

Seqüência Experimental:

- a) tratamento térmico a 400 C/30 min.
- b) medida de CTI para determinação de $N_D(0)$
- c) medida de absorção ótica na faixa 2500 nm – 190 nm
- d) exposição à radiação gama durante t_{irr} .
- e) medida de absorção ótica na região 2500 nm – 190 nm para determinação de N_F e de N_D .
- f) medida de CTI para determinação de $N_D(t_{irr})$.
- g) medida de absorção ótica na região 2500 – 190 nm para verificar possíveis variações dos valores de N_F e de N_D em e) devido a f).

As variações máximas detetadas foram de 4%, evidenciando a inexistência de efeitos do tipo migração eletrônica em amostras com centros F e D polarizadas eletricamente à temperatura T_p .

Experiências segundo as etapas a-g foram realizadas para diferentes tempos de irradiação, bem como em amostras com diferentes concentrações de impurezas divalentes (Cálcio ou Estrôncio).

Os resultados para cristais de KBr:Sr (KBr:Ca) são apresentados na Figura 27 (Figura 28).

A separação entre os dois estágios não é bem distinta. Pode-se ver que a velocidade de diminuição da concentração de complexos i-v é maior que a velocidade de formação de centros F e D para o segundo estágio. Isso é devido ao fenômeno de agregação dos complexos i-v que se torna pronunciado quando a amostra é armazenada durante muito tempo, contribuindo para que $N_D(t_{irr})$ seja menor do que se obteria caso não houvesse agregação. Além disso, o número de complexos i-v destruídos é muito maior do que o número de elétrons armadilhados (centros F) e de buracos armadilhados (centros D), em discordância com os resultados apresentados por Beltrami, Cappelletti e Fieschi⁽²⁾ para KCl:Sr.

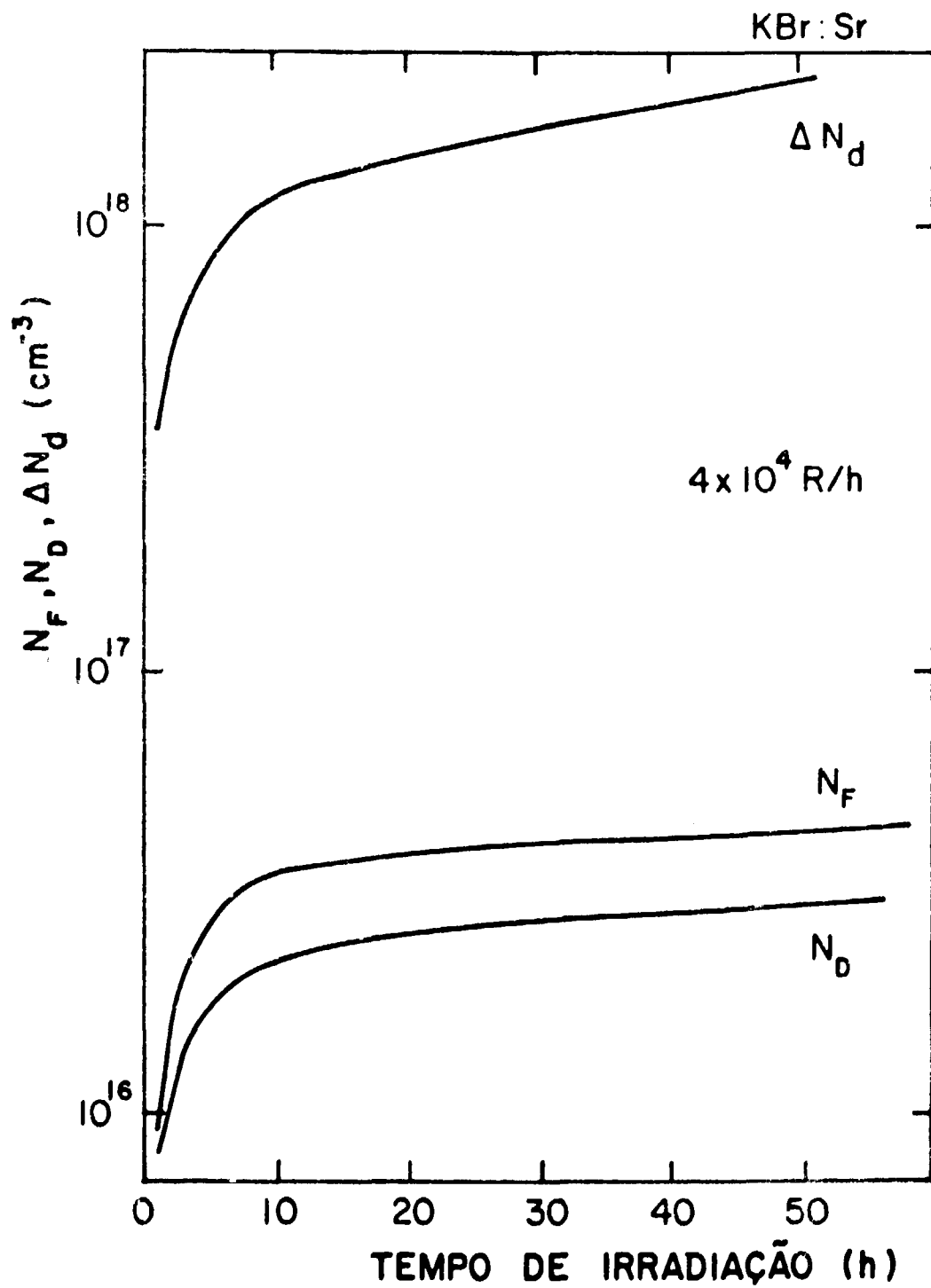


FIGURA 27 - Efeito do tempo de irradiação gama (intensidade de fonte gama: $4 \times 10^4 \text{ R/h}$) na diminuição de concentração de complexos i-v e nas concentrações de centros F e D.

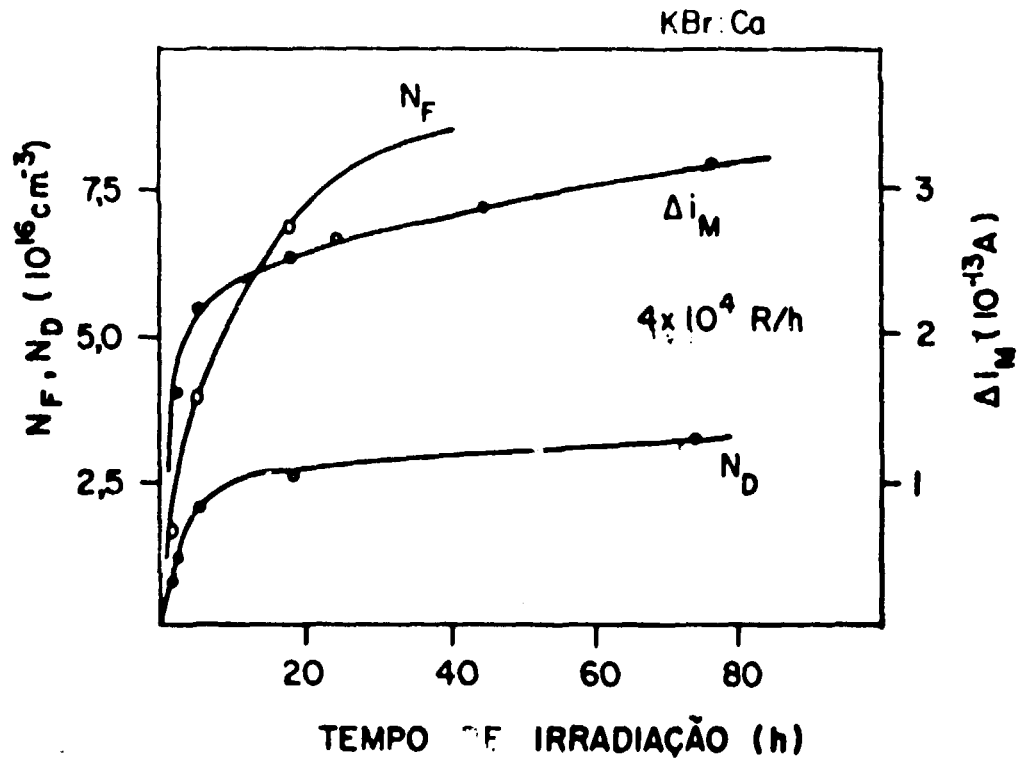


Figura 28 — Efeito do tempo de irradiação gama (intensidade da fonte gama: 4×10^4 R/h) na diminuição da concentração de complexos i-v e nas concentrações de centros F e D em cristais de KBr:Ca.

Nossos resultados mostram, portanto, que a relação entre concentração de complexos i-v e de centros F não é de 1:1.

Como primeiro estágio de coloração de cristais somente aparece em cristais de halogenetos alcalinos dopados, realizamos medidas sistemáticas de concentração de complexos i-v e de centros D.

A Figura 29 (30) mostra a correspondência entre esses valores para cristais de KBr:Sr (KBr:Ca) para diferentes tempos de irradiação.

Ao se observar o modelo proposto por Ishii e Rolfe⁽³⁸⁾ para os centros D, vê-se que esses centros são formados às custas de complexos i-v existentes no cristal dopado.

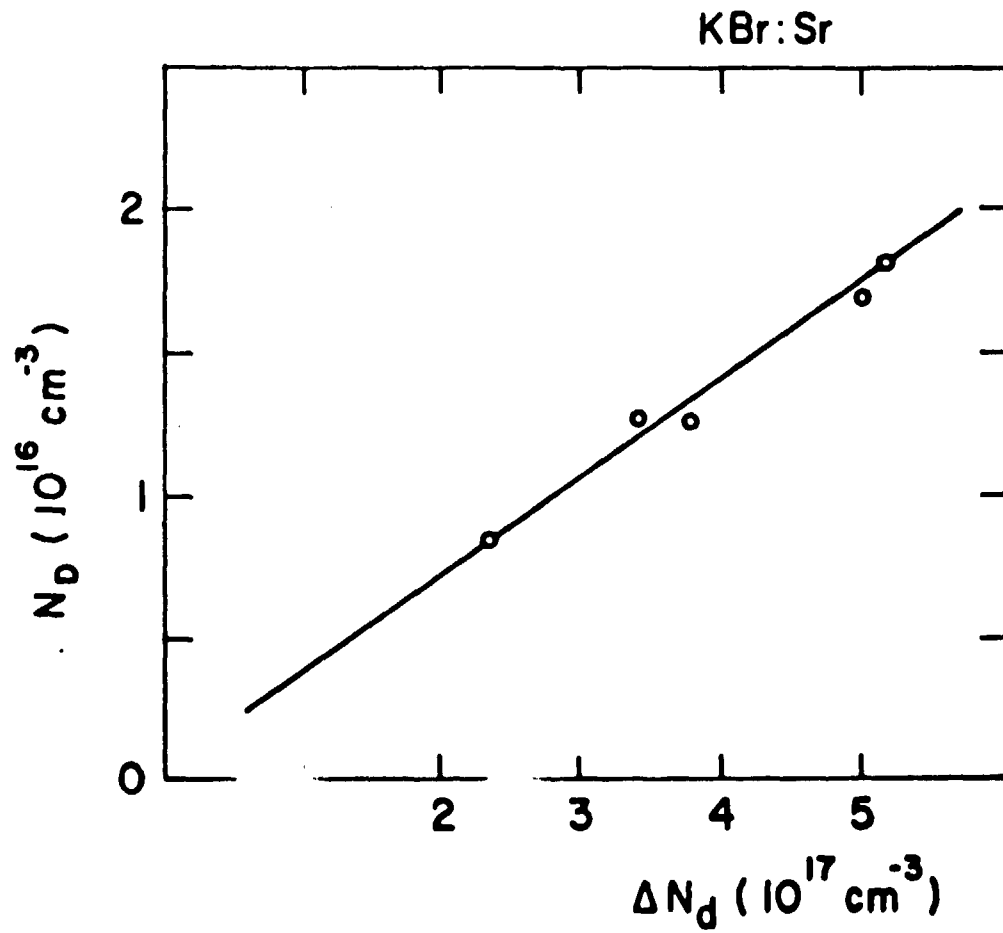


Figura 29 – Relação entre a concentração relativa de centros D e a diminuição na concentração de complexos i-v em cristais de KBr:Sr.

O estudo da variação da concentração desses complexos com a produção de centros D em cristais irradiados foi feita para tempos de irradiação correspondentes ao primeiro estágio de coloração não somente devido à conhecida participação das impurezas divalentes nesses estágios, mas também devido à não variação na concentração de complexos i-v decorridas poucas horas após o fim do tratamento térmico do cristal.

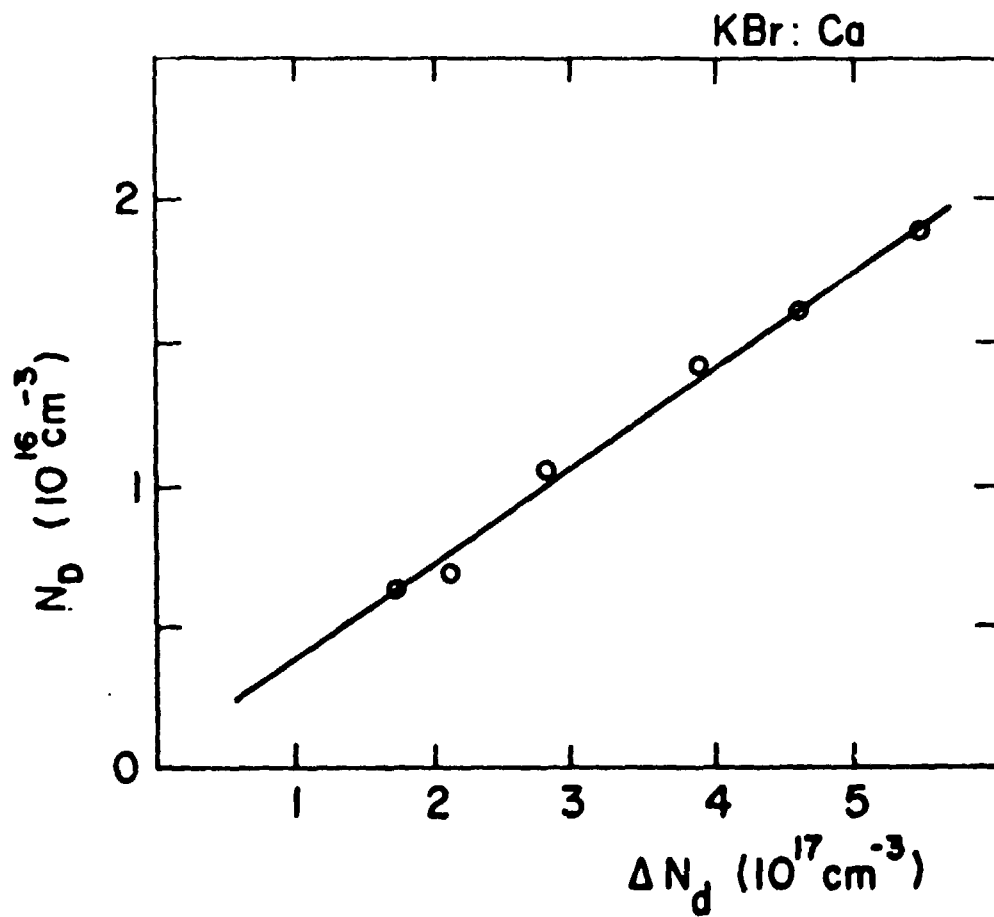


Figura 30 - Relação entre a concentração relativa de centros D e a diminuição na concentração de complexos i-v em cristais de KBr:Ca.

A Figura 29 (30) mostra que para o primeiro estágio de coloração a perda de complexos i-v devido à irradiação é diretamente proporcional ao número relativo de centros D criados. Nessas figuras o número de complexos é aproximadamente trinta vezes maior que o número de buracos armadilhados, se admitirmos a existência de um buraco capturado por centro D.

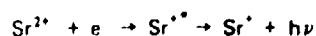
É nesse fator trinta que nossos resultados discordam dos previamente publicados para sistemas cristalinos semelhantes: Beltrami, Cappelletti e Fieschi⁽²⁾ encontraram a relação 1:1 em cristais de KCl:Sr enquanto que Stott e Crawford⁽⁷⁰⁾ encontraram 0,15:1 em cristais de KCl:Pb. Aqui estamos admitindo que $N_D \approx N_F$ pois os valores citados acima são para concentrações de complexos i-v relativamente às concentrações de centros F.

A diferença entre nossos resultados e os de Stott e Crawford⁽⁷⁰⁾ pode ser explicada devido ao comportamento diferente do Pb relativamente ao Sr na mesma matriz cristalina. O mesmo não é de se esperar ao passarmos da matriz KCl para KBr, com a mesma impureza. Temos, então, que procurar o mecanismo que causa a diminuição da concentração de complexos i-v com a irradiação, que concilie os resultados obtidos.

Uma possível explicação é a baseada nos resultados da Figura 28. Admitamos que, devido à proporcionalidade entre N_D e ΔN_D , cada complexo i-v é destruído pela captura de buracos, e que a banda de absorção na região UV é causada por buracos capturados em complexos i-v. Isso leva a um absurdo porque o número de buracos capturados seria de uma ordem de grandeza maior que o número de elétrons capturados (medido através da absorção ótica no visível), com conseqüente grande desequilíbrio de cargas.

Apresentamos então outra hipótese para explicar o mecanismo da destruição do complexo i-v pela radiação. Em primeiro lugar vamos admitir como válido o modelo proposto por Ishii e Rolfe para os centros responsáveis pela banda de absorção ótica na região UV. Sem utilizar considerações de simetria – porque até agora os resultados não permitem isso – verificamos que segundo o modelo proposto, um trímero captura buracos para cada centro D formado. Se isso é verdade, então a agregação dipolar (dipolo \rightarrow trímero) deve acontecer ANTES que o centro seja formado. Mas, como a agregação em cristais não irradiados é desprezível, concluímos que o EFEITO DA RADIAÇÃO É O DE AUMENTAR SUBSTANCIALMENTE A VELOCIDADE DE AGREGAÇÃO.

Sabemos que um fator preponderante na agregação de complexos i-v em KBr:Sr está relacionado com o salto do íon Sr^{2+} para a vacância catiônica vizinha. O aumento da velocidade de agregação implicaria num aumento do valor da frequência de ocorrência desse salto. Sugerimos então que o processo responsável por isso é a captura temporária de um elétron pelo íon Sr^{2+} quando o cristal tem disponibilidade de elétrons livres causando sua captura temporária através da interação



A frequência de salto do íon Sr^+ aumenta de várias ordens de grandeza relativamente à do íon Sr^{2+} , na direção do valor da frequência de salto do íon K^+ para uma vacância vizinha. Terminada a irradiação, elétrons e buracos recombina-se rapidamente sendo que uma fração dos elétrons fica capturada em vacâncias aniônicas formando os centros de cor responsáveis pela banda de absorção ótica com máximo em 625 nm (centros F) e uma fração dos buracos fica capturada em trímeros de complexos i-v próximos de intersticiais moleculares formando os centros D responsáveis pela banda de absorção ótica com máximo em 269 nm à temperatura ambiente.

Sugerimos o mecanismo acima descrito para cristais de KBr:Sr como também válido para KBr:Ca.

Se admitirmos que o número de buracos capturados é igual ao número de elétrons capturados, então podemos calcular o valor do "oscillator strength" para os centros D como sendo 0,7 um valor mais razoável se comparado com 0,03 das hipóteses anteriores.

Treacy e Royce⁽²²⁾, tomando por base o valor do "oscillator strength" do centro F, realizaram experiências de destruição ótica em cristais de KBr irradiados, determinando assim o valor do oscillator strength para o centro D₃ como 0,57. Essa é a única determinação para oscillator strength de centros envolvendo impureza de terra alcalina em KBr.

O valor por nós determinado para centros do mesmo tipo está em razoável concordância com o determinado de maneira relativa por Treacy e Royce.

Um outro mecanismo, foi proposto por Crawford⁽²²⁾ para explicar o alto valor de $\Delta N_D/N_F$ por nós obtido. Segundo Crawford, a velocidade de produção de vacâncias e de intersticiais – defeitos Frenkel – na sub-rede aniônica é muito menor que a produção residual de centros F e D. Em cristais dopados com impurezas divalentes metálicas (Me^{2+}) a produção de centros F é contida ainda mais, ou através de recombinação elétron-buraco em centros de recombinação específicos (Me^{2+}) curto-circuitando a produção de centros F, ou por armadilhamento temporário de elétrons em armadilhas preferenciais (Me^{2+}) aumentando o intervalo de tempo no qual uma vacância aniônica permanece vazia (e móvel) à temperatura ambiente. Crawford também considera que a captura de um elétron pela impureza divalente ligada à vacância catiônica remove a ligação eletrostática entre eles, aumentando a probabilidade de dissociação do complexo i-v. Crawford vai um pouco mais além propondo que a vacância catiônica migrante pode ser capturada por uma vacância aniônica formando um par de vacâncias (defeitos Schottky). Esse processo pode degenerar na formação de "voids" cúbicos dentro do cristal através de sucessivas capturas de vacâncias catiônicas e aniônicas móveis.

Nenhum trabalho experimental foi projetado ainda para testar a viabilidade desses mecanismos propostos por Crawford.

III.B.2 – Destruição Ótica de Centros de Cor em Cristais de KBr:Sr Previamente Expostos à Radiação Gama

Cristais de KBr:Sr expostos à radiação gama por um tempo menor que 10 horas (correspondente ao primeiro estágio de coloração, Figura 19) foram submetidos a tratamentos óticos até o completo desaparecimento da banda de absorção devida a centros F.

Esses cristais foram submetidos à seqüência experimental abaixo descrita com a finalidade de verificar a participação de elétrons F (liberados no processo de destruição ótica) no processo de diminuição da concentração de complexos i-v.

Seqüência Experimental:

- a) tratamento térmico a 400 C/30 min seguido do esfriamento rápido até temperatura ambiente.
- b) medida de CTI.
- c) medida de Absorção Ótica.
- d) exposição à radiação gama.
- e) medida de Absorção Ótica.
- f) medida de CTI.

- g) medida de Absorção Ótica.
- h) tratamento ótico.
- i) medida de Absorção Ótica.
- j) medida de CTI.
- k) medida de Absorção Ótica.

As etapas h) e i) acima foram repetidas até a completa destruição dos centros F. As etapas g) e k) são necessárias para se verificar a não modificação nas concentrações de centros de cor por ter sido o cristal submetido a polarização elétrica à temperatura T_p nas etapas experimentais h) e j).

i) Tratamento Ótico com $\lambda = 625$ nm.

Na Figura 31 mostramos o efeito do tratamento ótico num cristal de KBr:Sr exposto à radiação gama, através de medidas de absorção ótica. Nesse caso, a amostra irradiada foi exposta a fótons de comprimento de onda de 625 nm até o completo desaparecimento da banda F. Como vemos, o efeito foi o da destruição total dos centros F e de uma destruição parcial dos centros de buracos responsáveis pela banda D.

O mesmo resultado se obtém quer se exponha o cristal irradiado à luz ambiente quer se o coloque no foco de um sistema ótico composto de lente convergente-monocromador. A vantagem ao se usar esse último é o de conseguir um desaparecimento mais rápido da banda F, evitando-se ter de considerar problemas de agregação térmica de complexos i-v ao se fazer experiências combinando as técnicas de absorção ótica e de correntes de despolarização.

Os resultados da Figura 31 estão de acordo com os obtidos por Ishii e Rolfe nesse mesmo laboratório. O efeito primário do tratamento ótico na região do visível é o de liberar elétrons presos nas vacâncias aniônicas ou, em outras palavras, os elétrons são liberados de armadilhas localizadas na banda energética proibida indo para a banda de condução. Diz-se nesse caso que o cristal irradiado é, durante o tratamento ótico, inundado por elétrons (chamados elétrons F), uma fração deles recombinando-se com buracos durante o "bleaching" ótico, o restante sendo novamente recapturado assim que cesse a exposição ótica. Voltaremos a discutir esse mecanismo mais adiante. Na Figura 32 pode-se ver a modificação causada no espectro CTI pelo tratamento ótico. Esse tratamento, que destrói totalmente a banda F e parcialmente a banda D (Figura 31) causa uma ulterior redução na intensidade da condutividade termoiônica, ou na quantidade de carga detetada durante a despolarização do cristal. Efeito similar foi observado por Stott e Crawford⁽⁷⁰⁾ em cristais de KCl:Pb onde o tratamento ótico provocou um completo desaparecimento do pico de condutividade termoiônica. Por outro lado, Unger e Perlman⁽⁷⁴⁾ detetaram efeito contrário em cristais de KCl:Eu, isto é, uma regeneração, se bem que parcial, da concentração de complexos i-v que havia diminuído após a exposição à radiação ionizante.

Na tabela VI abaixo damos os valores de N_d obtidos em algumas das experiências de condutividade termoiônica com tratamentos de exposição à radiação gama e a fótons da região do visível.

Com alguns dos valores de N_d para um mesmo cristal após o tratamento ótico são iguais dentro do erro experimental, dezenas de experiências foram feitas com tratamentos óticos em cristais irradiados e, em mais de 95% das experiências o número de complexos i-v diminuiu mostrando que, mesmo impossibilitando uma análise quantitativa definitiva, podemos afirmar que o efeito do "bleaching" ótico é o de diminuir o número de complexos i-v no cristal irradiado. Essa diminuição significa que a polarização induzida no cristal é menor.

Vamos discutir esse resultado tendo em vista a hipótese formulada na secção anterior sobre a diminuição do número de complexos i-v no cristal exposto à radiação gama relativamente ao cristal não irradiado.

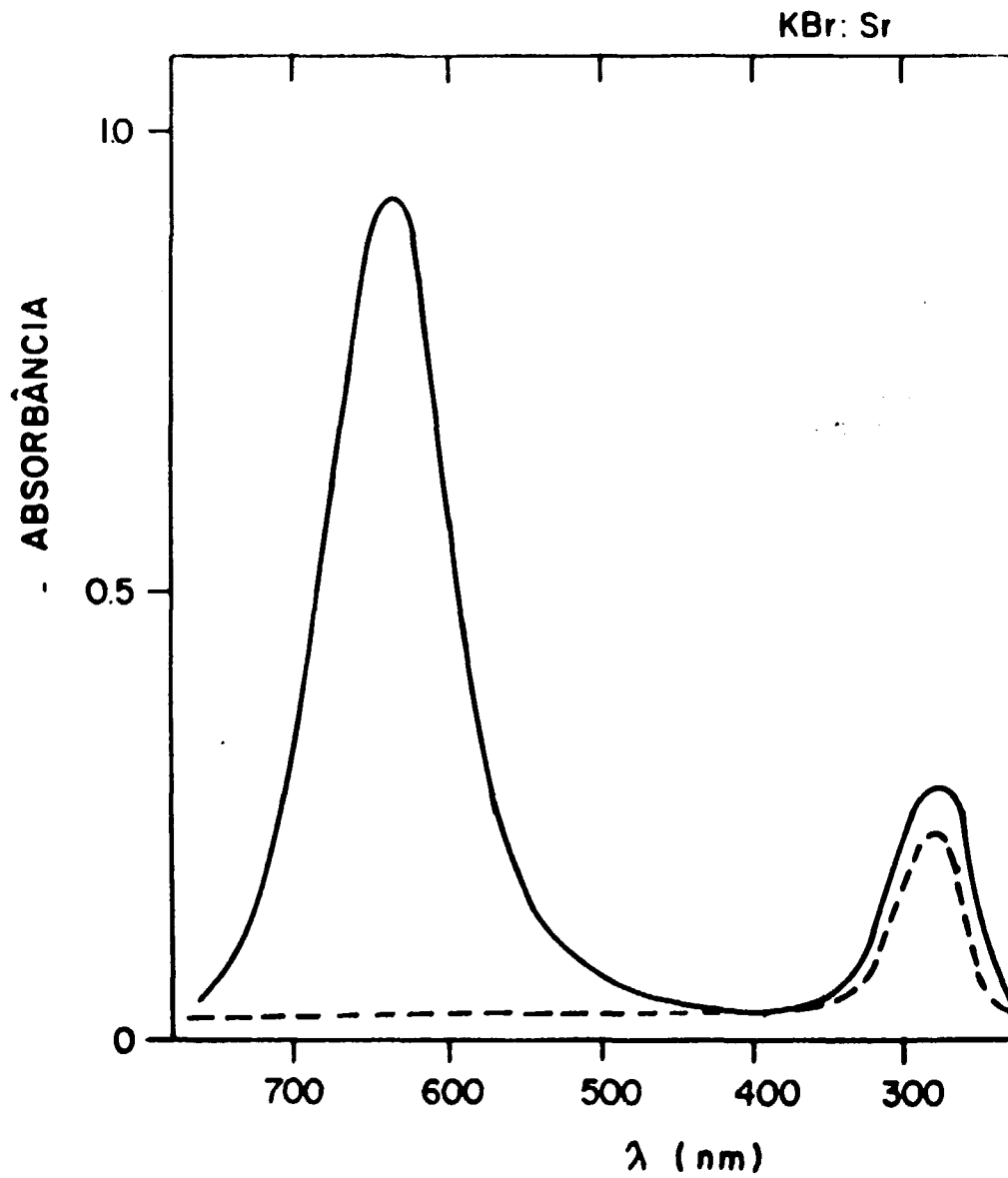


Figura 31 – Espectros de absorção ótica de um cristal de KBr: Sr. (a) após exposição à radiação gama e (b) após exposição a fótons de comprimento de onda λ_f do cristal previamente exposto à radiação gama.

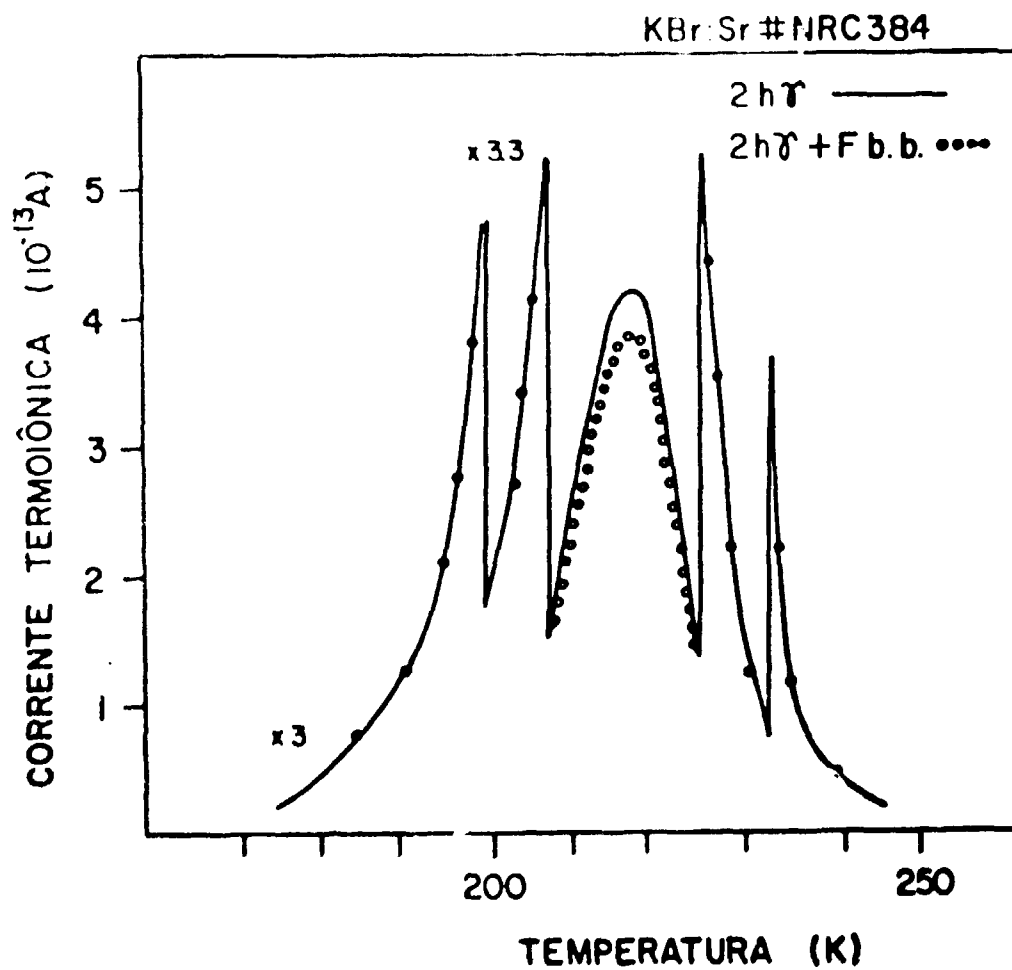


Figura 32 -- Espectros de condutividade termoiônica de um cristal de KBr: Sr. (a) após exposição à radiação gama por 2 h e (b) mesmo tratamento que em (a) complementado com exposição a fótons de comprimento de onda λ_F .

Tabela VI

Efeito da Exposição à Radiação Gama com Subsequente Tratamento Ótico ($\lambda = 625 \text{ nm}$) na Concentração do Complexos i-v em Cristais de KBr:Sr

cristal numero	tratamento	$N_d (10^{18} \text{ cm}^{-3})$
383	4 h radiação gama	3,75
383	como acima + tratamento ótico	3,59
384	2 h radiação gama	1,89
384	como acima + tratamento ótico	1,73
385	2 h radiação gama	3,01
385	como acima + tratamento ótico	2,95

Como o efeito do tratamento ótico é o de inundar o cristal com elétrons F, esses elétrons seriam capturados temporariamente pela impureza divalente com conseqüente aumento da velocidade de agregação dos complexos i-v. Os nossos resultados não podem ser comparados com os de Unger e Perlman⁽⁷⁴⁾ porque a possibilidade de mudança de valência dos íons de terras raras causada pela captura de elétrons ou de buracos é maior relativamente a íons de terra alcalina. Além disso, embora eles não tenham feito experiências de absorção ótica podemos dizer que mesmo se as tivessem feito, as bandas de absorção ótica devidas à impureza divalente teriam mascarado a banda D formada por irradiação.

O mecanismo proposto por Crawford citado na secção anterior também concorda com o decréscimo na concentração de complexos i-v após tratamento ótico.

Sabemos que a captura de um elétron na vizinhança de um complexo i-v em cristais de halogenetos alcalinos dopados com impurezas de terra alcalina resulta na formação de centros $F_2^{(55)}$. O nosso aparelhamento experimental não oferece condições de detetar óticamente esse tipo de centro de cor durante a exposição à radiação gama ou a fótons da região do visível durante o tratamento ótico. Cumpre salientar aqui que cessada a exposição à radiação ionizante não é detetada nenhuma banda de absorção ótica devida a centros outros que F e D; idêntico resultado é obtido cessado o tratamento ótico de cristais previamente expostos à radiação gama.

ii) Tratamento Ótico com $\lambda = 269 \text{ nm}$

Foram realizadas experiências na tentativa de se eliminar completamente, através de tratamentos óticos, os centros responsáveis pela banda de absorção ótica em 269 nm (banda D), expondo-se os cristais irradiados a exposição durante várias horas com fótons de comprimento de onda de 269 nm. Destruídos totalmente os centros F, o mínimo a que se conseguiu reduzir a amplitude da banda D foi de aproximadamente 1/3 da amplitude obtida logo após o fim da exposição à radiação gama. A impossibilidade de destruição ótica dos centros D em cristais sem centros F está de acordo com o modelo proposto por Ishii e Rolfe⁽³⁸⁾. Como os centros D podem se apresentar com estrutura idêntica, mas com duas diferentes disposições de simetria das impurezas divalentes resultantes do dicroísmo ótico desse centro. Então, o tratamento ótico após a destruição total dos centros F provoca nada mais do que uma conversão de uma dessas configurações para outra num equilíbrio dinâmico.

III.C - Absorção Ótica e Termoluminescência

Examinando a sequência de tratamentos físicos a que foram submetidos os cristais de **KBr:Sr** nas experiências relatadas na secção anterior, verificamos que estávamos perdendo uma série de informações quando dos tratamentos térmicos das amostras irradiadas devido à possibilidade de decaimento radiativo termicamente ativado dos centros de cor produzidos pela radiação gama, e decidimos estudar a produção termoluminescente de cristais irradiados.

Destruição Térmica de Centros de Cor em **KBr:Sr**

Na Figura 33 apresentamos as curvas de emissão termoluminescente dos seguintes cristais: **KBr** "puro", **KBr:Ca**, **KBr:Sr** e **KBr:Ba**. Essas curvas foram obtidas para cristais envelhecidos (e portanto contendo agregados de complexos i-v) recém clivados com dimensões aproximadas de $3 \times 3 \times 0,5 \text{ mm}^3$ expostos a radiação gama durante 15 minutos à temperatura ambiente, sem prévio tratamento térmico, com a primeira finalidade de testar os equipamentos para aquecimento do cristal e de detecção de luminescência. Além disso queríamos também verificar as possíveis diferenças nas curvas de emissão termoluminescente entre cristais de **KBr** puro e dopados com diferentes impurezas de terra alcalina. Esses espectros TL foram obtidos logo após o fim da exposição à radiação gama.

Vários picos de emissão são detetados entre a temperatura ambiente e 350 C sendo que os máximos de cada um desses picos aparecem a temperaturas diferentes dependendo da impureza presente no cristal matriz. Isso é devido às diferentes configurações de potencial que apresentam as impurezas de Ca, Sr e Ba quando em posição substitucional na sub-rede catiônica sugerindo a existência de armadilhas com diferentes energias em cada caso.

O nosso procedimento será o de utilizar essa técnica para obter informações sobre a destruição térmica dos centros de elétrons e de buracos, para os mesmos tratamentos físicos que nos levaram às conclusões da secção anterior.

Na Figura 34 mostramos a curva de emissão TL obtida 10 minutos após o fim da exposição à radiação gama (15 min) para um cristal de **KBr:Sr** previamente tratado termicamente a 400 C/1 h. Dois picos de emissão predominam nessa curva. Nós os denominamos pico 3 (com máximo em 88 C para uma velocidade de aquecimento de 105 C/min) e pico 5 (162 C, 105 C/min) porque experiências de decaimento da emissão TL de cristais irradiados e armazenados à temperatura ambiente mostraram a existência de dois picos de emissão entre a temperatura ambiente e 88 C (picos 1 e 2 com máximos em 42 C e 61 C, respectivamente), e experiências com doses mais altas de radiação deteta-se um outro pico de emissão TL (pico 4) com máximo em 130 C. As curvas de emissão TL das Figuras 34 e 33 diferem pois no 2º caso o cristal não é tratado termicamente tendo portanto configuração de defeitos em estado termodinâmico estável (cristal envelhecido) diferindo portanto os tipos de armadilhas existentes.

A destruição térmica dos defeitos produzidos por irradiação também foi estudada seguindo-se o comportamento das bandas de absorção ótica F e D.

A Figura 35 mostra o decaimento das bandas F e D por excitação térmica de cristais de **KBr:Sr** previamente expostos à radiação gama.

Os valores de absorbância são apresentados normalizados em amplitude máxima relativamente ao valor obtido à temperatura ambiente, antes da excitação térmica da amostra.

Observamos que os centros F e D são destruídos termicamente em pelo menos dois estágios distintos. O resultado mais importante é que os centros F são destruídos concomitantemente com os centros D, em concordância com os resultados de Seretlo^(59,60) para cristais de **KCl:Ca** e **KCl:Sr**.

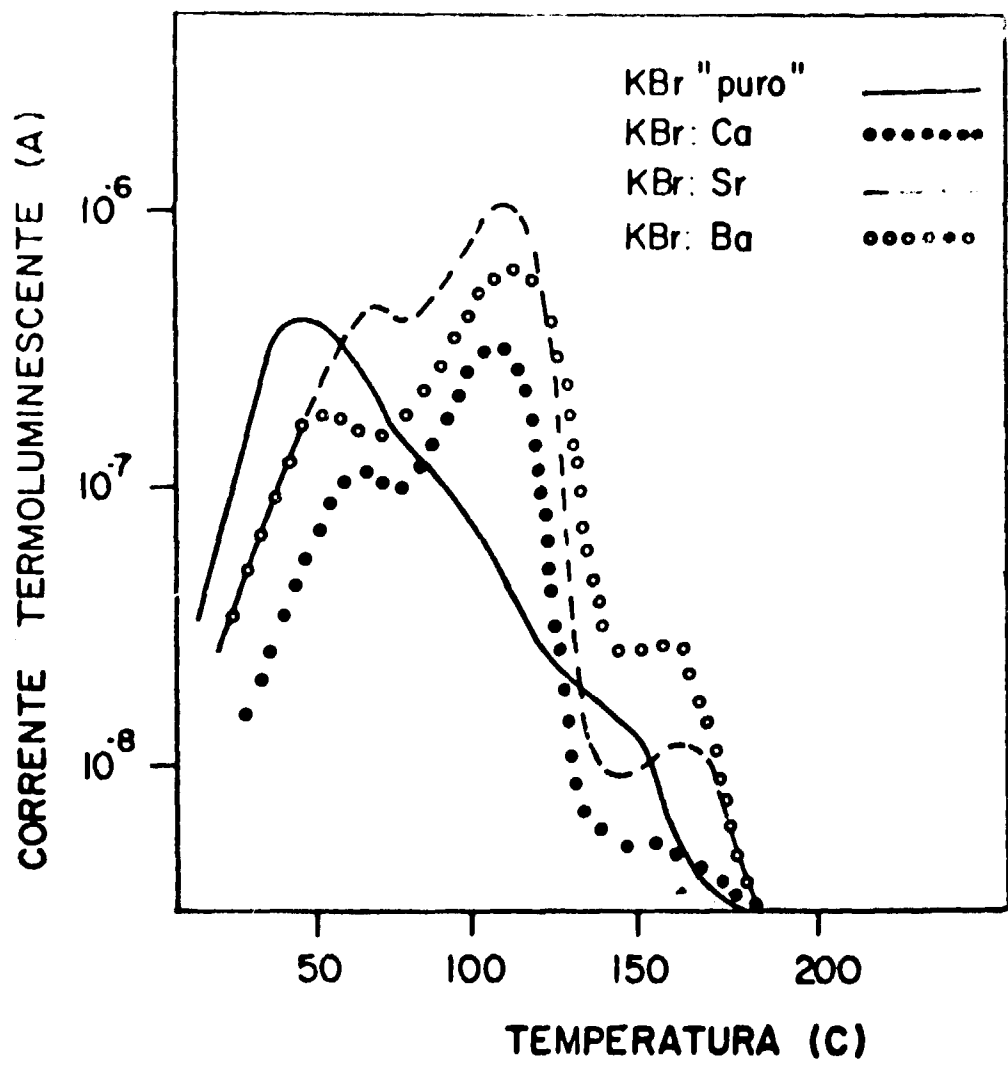


Figura 33 - Curvas de emissão termoluminescente de cristais de KBr "puro", KBr:Ca, KBr:Sr e de KBr:Ba expostos a 10^4 R de radiação gama.

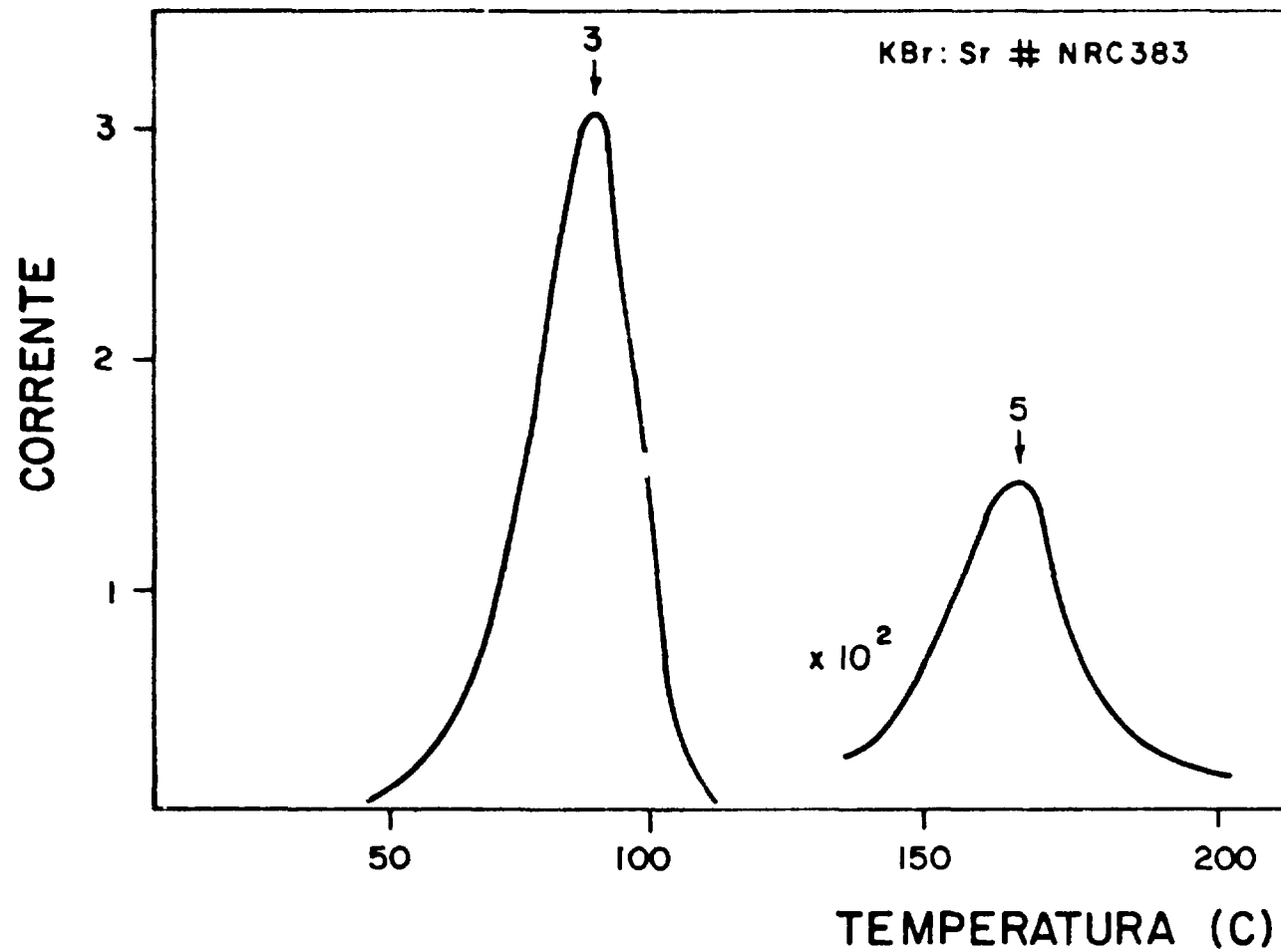


Figura 34 - Curva de emissão termoluminescente de um cristal de KBr: Sr obtida 10 min após exposição à radiação gama (10^4 R). Antes da irradiação o cristal foi tratado termicamente a 400 C/30 min.

Vamos analisar em detalhe, etapa por etapa, os resultados da Figura 35.

1ª etapa 20 C a 60 C.

Nessa etapa a destruição dos centros é lenta, com estrutura no decaimento de α_F (não mostrado na Figura) a qual após uma análise mais detalhada mostrou que esse estágio se compõe de dois estágios correspondentes aos dois primeiros picos de emissão TL citados anteriormente (picos 1 e 2). Não foi possível observar estrutura semelhante no decaimento de α_D devido, provavelmente, à baixa absorbância na região UV.

2ª etapa 60 C a 110 C.

Tanto α_F como α_D caem abruptamente nessa faixa de temperatura.

Na Figura 36 mostramos resultados de experiências subsequentes em que vários espectros de absorção ótica foram obtidos após levar o cristal da temperatura indicada com uma seta na Figura 35 até a temperatura ambiente para possibilitar o estudo qualitativo do espectro após parcial destruição dos centros F e D.

Nas figuras 36-a, 36-b e 36-c os espectros de absorção ótica foram obtidos após destruição parcial dos centros F e D, enquanto que a Figura 36-d evidencia a destruição parcial dos centros D. Essa última mostra que a destruição dos centros D com máximo de absorção ótica a 269 nm é total, assinalando ainda a existência de outro tipo de centro na região UV com amplitude máxima de absorção ótica em 259 nm. Denominamos essa banda de absorção como banda V_{259} e os centros responsáveis pela mesma como centros V_{259} . A estabilidade desses centros para temperaturas maiores que 120 C explica o resultado da Figura 35, isto é, a aparente não destruição dos centros D. Na realidade o que estava sendo medido era o prolongamento, na região de baixas energias, da banda V_{259} .

É aparente a discordância entre as regiões de máximos de temperaturas dos picos de emissão TL 3 e 5 (Figura 34) com a região de temperaturas onde há destruição simultânea de centros F e D (Figura 35). No último caso, a velocidade de aquecimento da amostra é de aproximadamente 20% da utilizada na obtenção dos dados da Figura 34, sendo já bem estabelecido que a temperatura de máximo de um pico de emissão TL depende da velocidade de aquecimento da amostra⁽³¹⁾.

A Figura 35 mostra claramente que há uma correlação entre a destruição térmica dos centros de cor F e D e a emissão luminescente em cristais de KBr:Sr previamente expostos à radiação gama.

Resultado idêntico foi obtido, paralelamente, por Katz, Chenfoux e Kristianpoller⁽⁴⁶⁾ em cristais de KCl:Sr expostos à radiação X.

III.D – Termoluminescência e Condutividade Termoiónica

A possibilidade de um complexo i-v atuar como armadilha ou centro de recombinação de portador(es) de carga pode ser verificada experimentalmente pela determinação quantitativa da produção termoluminescente de cristais com diferentes concentrações de complexos i-v⁽²⁷⁾.

Na Figura 37 mostramos as amplitudes máximas dos picos de emissão TL 3 e 5 (h_3 e h_5 , respectivamente) para cristais de KBr:Sr com diferentes concentrações N_d de complexos i-v. Essas diferentes concentrações foram obtidas tratando termicamente os cristais às temperaturas indicadas na Figura 37 por um tempo não inferior a vinte horas, para assegurar uma concentração de complexos i-v em equilíbrio a essas temperaturas. Verificamos que a amplitude máxima do pico de emissão TL 5 é proporcional à concentração de complexos i-v no cristal. Por outro lado, a amplitude máxima do pico de emissão TL 3 permanece inalterada. Consequentemente, maior o número de complexos i-v, maior o número de portadores de carga presos à armadilha correspondente ao pico de emissão TL 5.

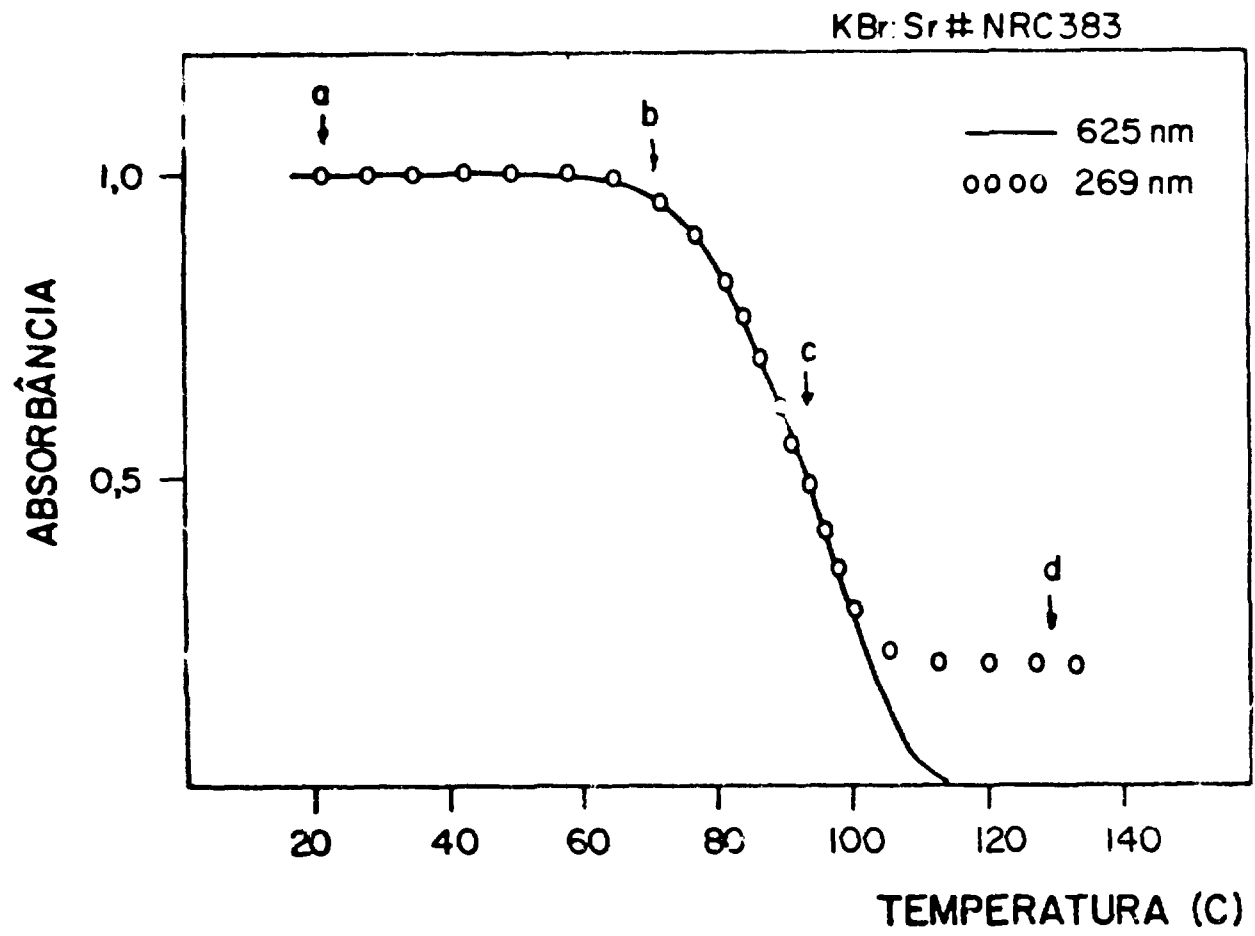
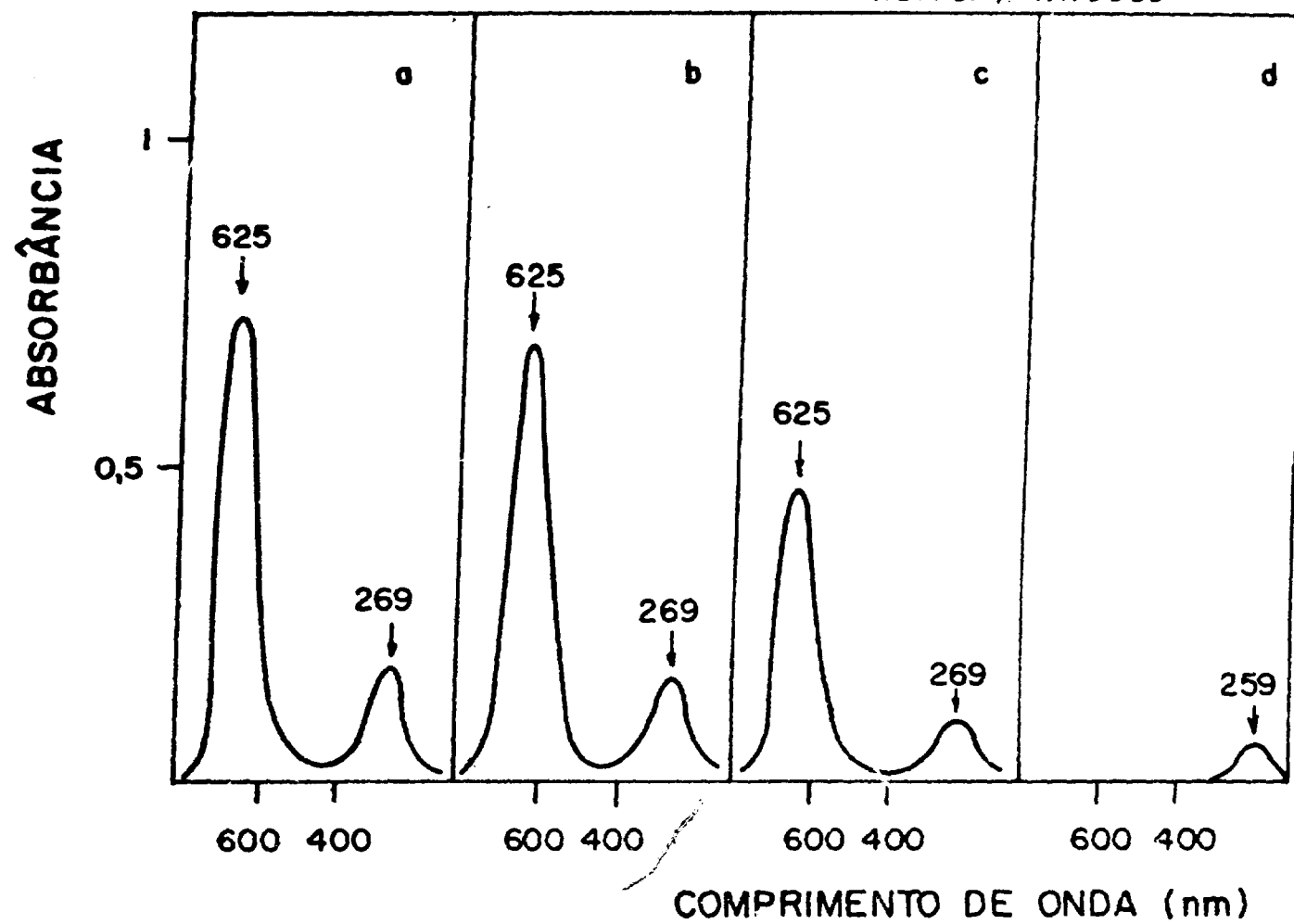


Figura 35 – Comportamento do tratamento térmico isócrono das bandas de absorção ótica devidas a centros F (linha cheia) e a centros D (linha pontilhada) medidas através de suas amplitudes máximas.

KBr: Sr # NRC383



Espectros de absorção ótica de cristais de KBr: Sr obtidos à temperatura ambiente após o cristal ter sido aquecido até temperaturas indicadas na figura anterior.

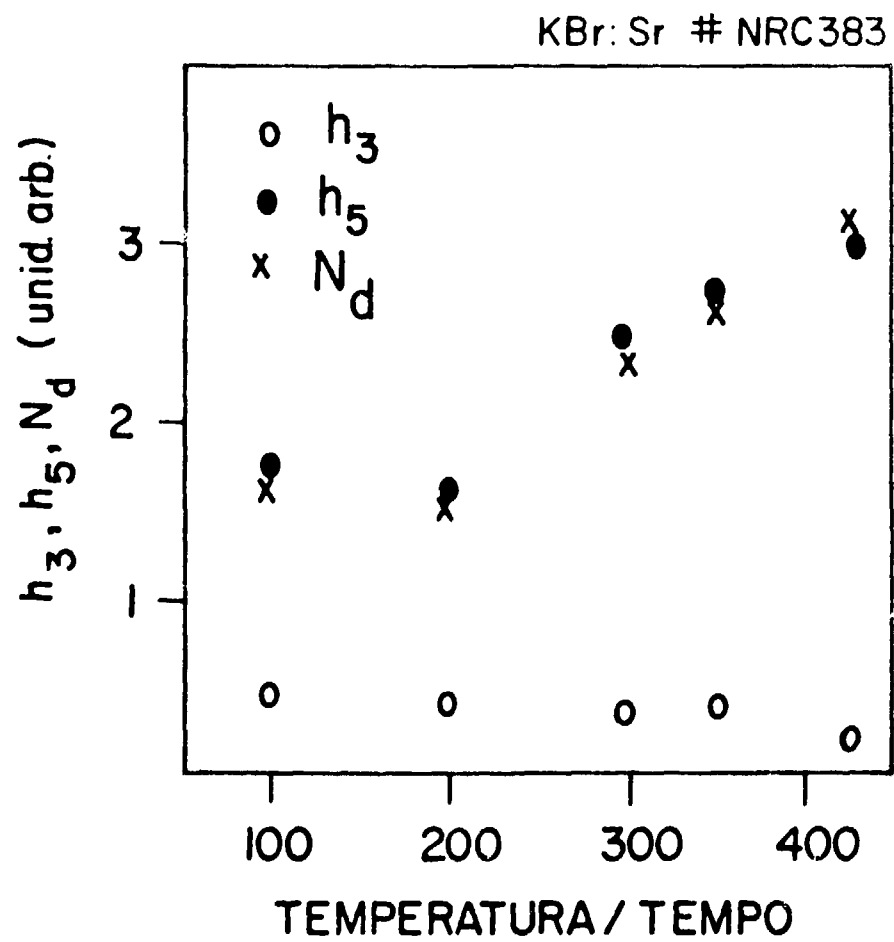


Figura 27 – Valores da concentração de complexos rv e gas amplitudes máximas dos picos de emissão termoluminescente 3 e 5 em função de tratamentos isotérmicos pré-irradiação em cristais de KBr: Sr.

A associação feita na secção anterior entre concentração de complexos i-v e centros D nos permite sugerir que os defeitos responsáveis pelo pico de emissão TL 5 são centros de buracos. Essa sugestão seria reforçada se tivéssemos realizado as experiências que levaram à Figura 37 utilizando cristais com diferentes concentrações de impurezas divalentes. Resta provar então que, no processo de formação de centros D em um cristal de KBr:Sr onde coexistam complexos i-v isolados com agregados desses complexos, somente os primeiros contribuem para a formação desses centros de buracos.

Na Figura 38 mostramos resultados que comprovam essa afirmação. As curvas da Figura 38 representam a absorção ótica na região do ultravioleta de um cristal de KBr:Sr exposto a duas horas de radiação gama após ter sido tratado termicamente a 200 C/40 h (curva a). Nesse cristal coexistem complexos i-v com aglomerados desses complexos. Na mesma figura (curva b) mostramos a banda de absorção ótica devida a centros D para o mesmo cristal, exposto à mesma dose de radiação gama, mas após tratamento térmico de 400 C/1h. Nesse cristal os aglomerados de complexos i-v foram destruídos, existindo somente complexos i-v isolados⁽¹²⁾. Reiteramos então a sugestão, agora reforçada, de que os defeitos responsáveis pelo pico de emissão TL 5 são centros de buracos (centros D). Essa sugestão veio a ser confirmada com as experiências complementares que relatamos na secção seguinte.

III.E – Processos de Conversão e de Recombinação de Centros de Cor em KBr:Sr

Seguindo as idéias de Braner e Israeli⁽⁴⁾ e de Schlesinger⁽⁵⁸⁾, estudos de re-excitação ótica preferencial de picos de emissão TL em cristais de KBr:Sr foram realizados.

Na Figura 39 mostramos quatro curvas de emissão TL: para a primeira (curva a) o cristal foi exposto à radiação gama à temperatura ambiente e sua emissão TL detetada aquecendo-se o cristal até 150 C com subsequente esfriamento até a temperatura ambiente. Esse ciclo térmico permite liberar os portadores de carga estáveis até 150 C, mantendo no cristal armadilhados os portadores de carga responsáveis pelo pico de emissão 5. Isso pode ser comprovado pela curva b obtida durante o aquecimento da mesma amostra após o fim do ciclo térmico descrito acima. A Figura 39-c mostra a curva de emissão TL após um tratamento idêntico ao da curva 39-a, mas expondo-se a amostra a fótons de comprimento de onda λ_F antes do aquecimento para detecção da curva de emissão TL. Como era de se esperar, o ciclo térmico inicial destrói completamente os centros de elétrons, isto é, não há elétrons F disponíveis para serem liberados durante um tratamento ótico com energia correspondente a λ_F . Restam centros de buracos no cristal, energeticamente mais estáveis que centros de elétrons. Somente um tratamento ótico com feixes de fótons mais energéticos pode provocar uma degradação parcial desses centros, como vimos na secção anterior. O efeito dessa degradação parcial pode ser visto nos resultados apresentados na Figura 39-d. O pico de emissão óticamente tem amplitude máxima em 100 C e é denominado pico 3' para diferenciar do pico 3 com amplitude máxima em 88 C.

Uma tentativa de apresentar os resultados de absorção ótica e de termoluminescência em cristais de KBr:Sr foi feita utilizando-se de diagramas simplificados de níveis de energia. Apresentação semelhante foi feita por Hageseth⁽³⁴⁾ para cristais de KBr puro. O primeiro diagrama mostra a localização dos centros F e D: 1,98 eV é a profundidade média da armadilha ótica dos centros F. É um valor médio devido à várias configurações de potencial que pode ter um elétron numa vacância aniônica num cristal dopado⁽⁴²⁾. Os valores 4,6 eV e 4,78 eV são as energias correspondentes à banda D (269 nm) e V_{259} , respectivamente.

O próximo diagrama mostra o efeito do aquecimento até 150 C da amostra irradiada. Há o esvaziamento das armadilhas F, os elétrons F se recombinando nos centros de buracos, que seriam portanto centros de recombinação (Cf. Figura 27-a e também Figura 24).

Um aquecimento posterior até 350 C mostra a destruição dos centros D com os íons Br^{2-} se deslocando espacialmente até vacância aniônicas, voltando o cristal à situação primitiva, isto é, sub-rede catiônica + sub-rede aniônica, sem intersticiais.

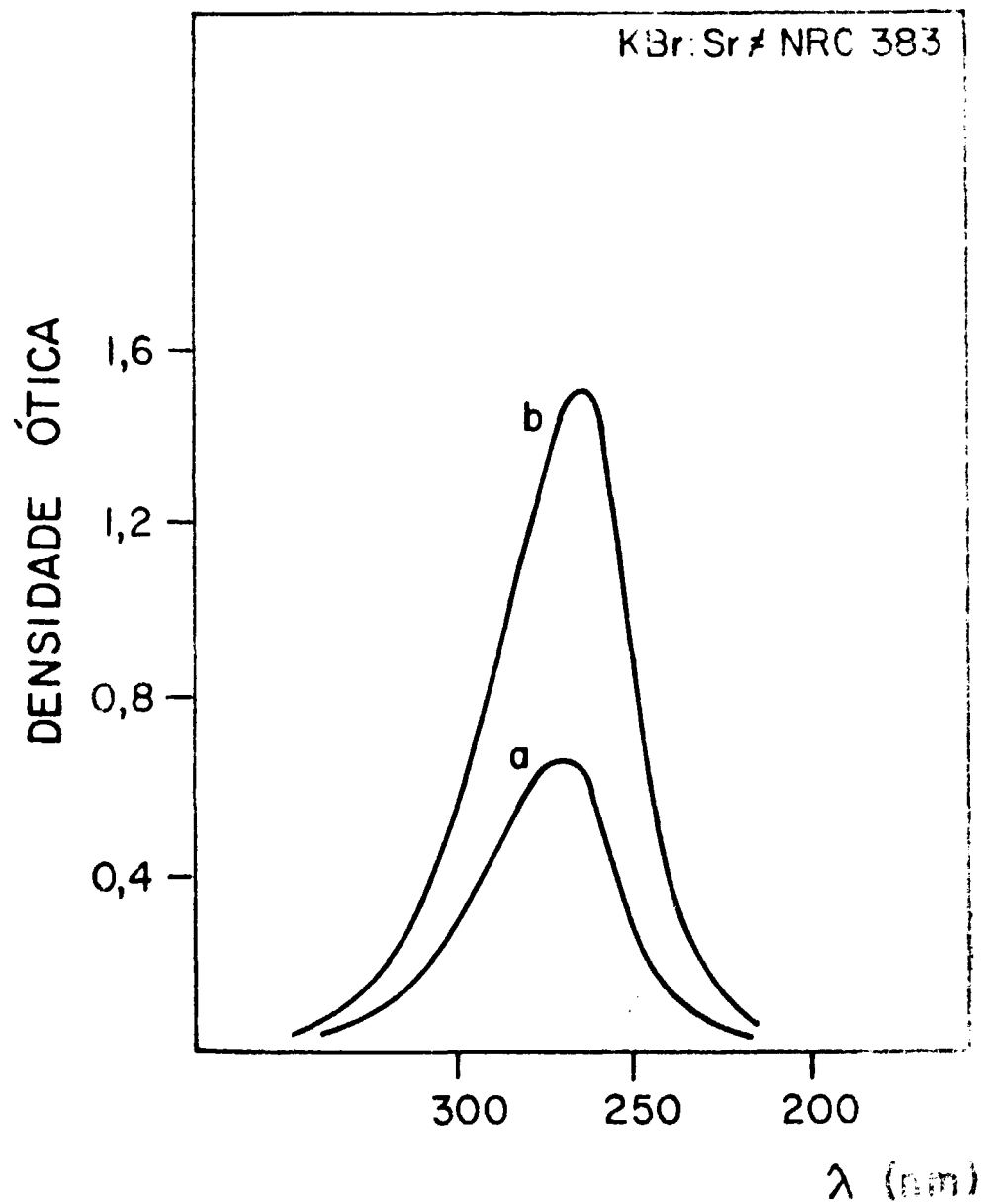


Figura 38 – Espectro de absorção óptica na região do ultravioleta de um cristal de KBr:Sr. (a) cristal envelhecido, (b) cristal tratado termicamente a 400 C/30 min e esfriado em 60 seg até a temperatura ambiente.

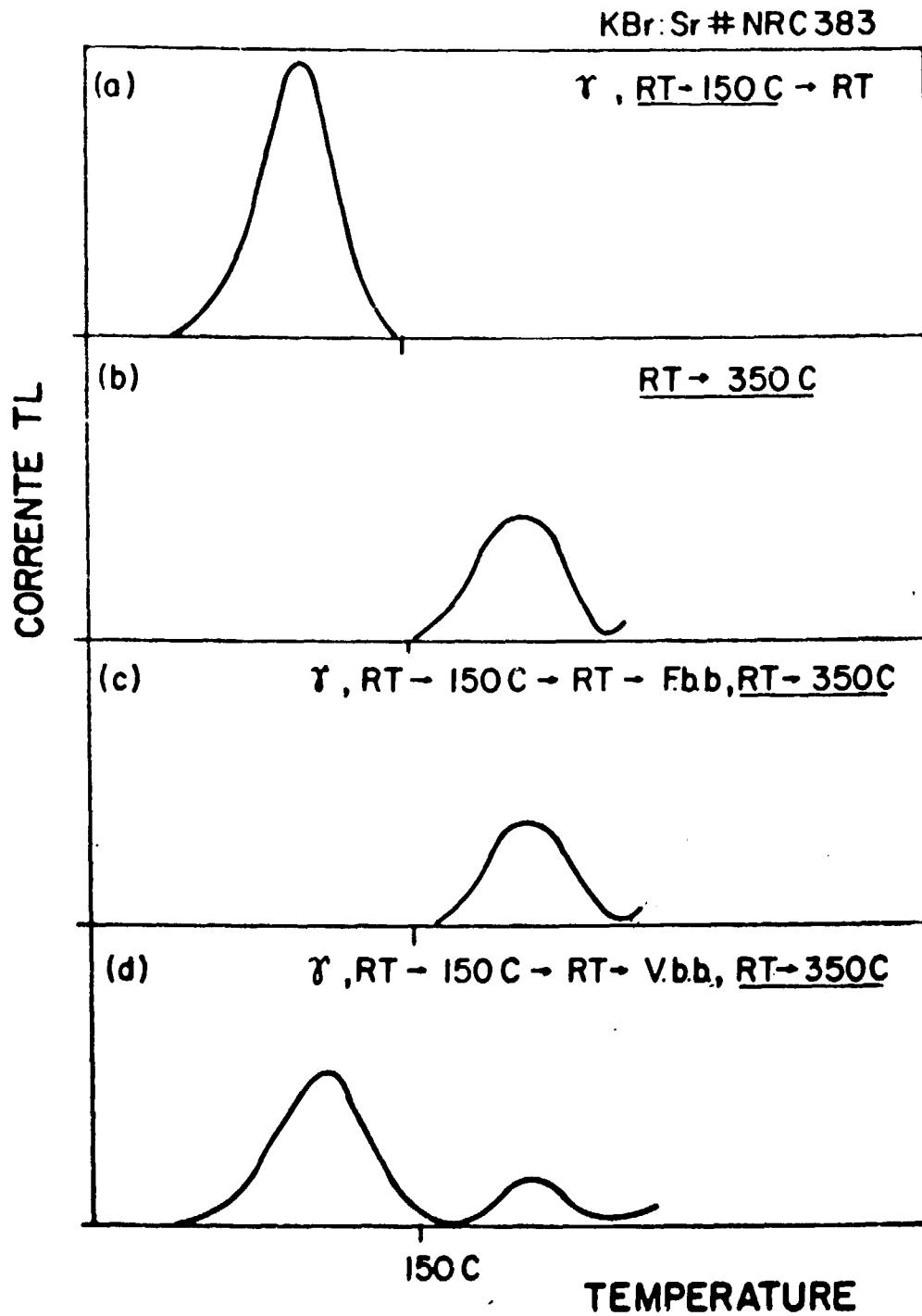
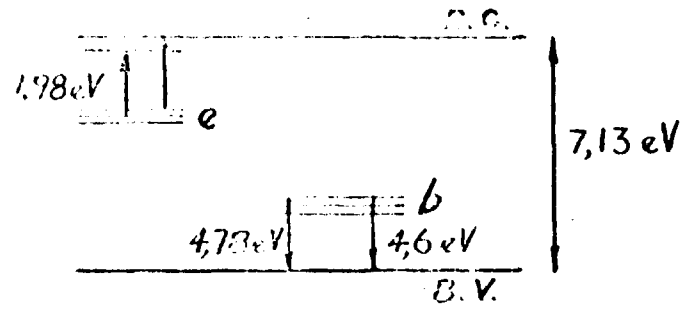
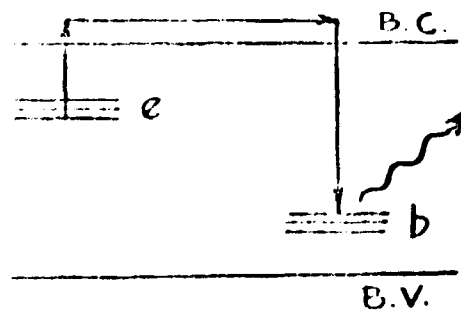


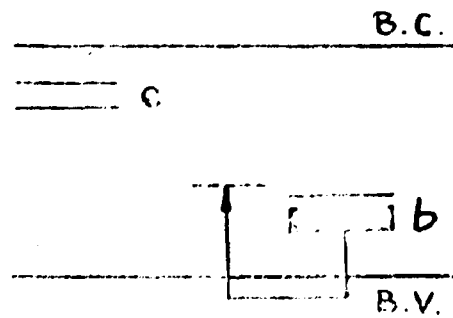
Figura 39 - Curvas de emissão termoluminescente de cristais de KBr: Sr submetidos a tratamentos óticos após exposição à radiação gama. (a) curva de emissão TL até 150 C; (b) curva de emissão TL até 350 C após obtenção de (a); (c) curva de emissão TL com prévio tratamento ótico após (a) e antes de (b); (d) curva de emissão TL com prévio tratamento ótico após (a) e antes de (b). (c) - 625 nm e (d) - 269 nm.



Se, antes desse aquecimento posterior até 350 C o cristal é exposto, à temperatura ambiente a fótons λ_F , a ausência de elétrons disponíveis não provoca alteração na curva de emissão TL do cristal (Figura 27 b idêntica a Figura 27-c).



Mas, se o tratamento ótico for com fótons λ_D , para explicar os resultados da Figura 27 d, o diagrama seguinte é proposto:



Os centros D são parcialmente destruídos pela instabilidade do íon molecular Br_2 provocada por fótons de alta energia, a exemplo do que acontece em situação idêntica em cristais de $\text{NaCl}:\text{Sr}$, segundo Joshi e KeKan⁽⁴⁵⁾, causando uma ulterior diminuição do número de centros D e deslocando buracos para um nível menos energético (tracejado no diagrama). Esses portadores de carga seriam os responsáveis pelo pico de emissão 3'.

Com essa última série de experiências consideramos terminado o ciclo experimental a que nos propusemos no início do trabalho. As experiências de Absorção Ótica e de Condutividade Termoiônica comprovaram a participação de complexos i-v na formação de centros D; as de Absorção Ótica e de Termoluminescência comprovaram a participação dos centros D no processo de emissão termoluminescente; e, finalmente, as de Termoluminescência e de Condutividade Termoiônica relacionaram os complexos i-v com o pico de emissão TL devido a centros de buracos.

IV – CONCLUSÕES

1) Foram determinados os parâmetros de relaxação de complexos impureza-vacância em cristais de $\text{KBr}:\text{Ca}$, $\text{KBr}:\text{Sr}$ e $\text{KBr}:\text{Ba}$ por meio da técnica de Condutividade Termoiônica (tabela III). Os valores por nós obtidos estão em concordância com os obtidos por outros autores utilizando outras técnicas experimentais.

2) O efeito da exposição à radiação de cristais de $\text{KBr}:\text{Ca}$ e de $\text{KBr}:\text{Sr}$ é o de diminuir a concentração de complexos i-v; a curva que descreve essa diminuição com o aumento da dose de radiação tem dois estágios, sendo que a passagem do primeiro para o segundo estágio coincide com o limite entre o estágio rápido e o lento de coloração radiativa – formação de centros de elétrons e de buracos – nesses cristais.

3) A proporcionalidade obtida entre o número de complexos i-v “destruídos” e o número relativo de centros D produzidos em cristais de $\text{KBr}:\text{Sr}$ expostos à radiação gama permitiu uma avaliação indireta do oscillator strength para os centros D ($f_D = 0,7$).

4) O efeito da radiação gama sobre cristais de $\text{KBr}:\text{Sr}$ é o de aumentar a velocidade de agregação de complexos i-v.

5) É proposto um mecanismo para explicar a diminuição do número de complexos i-v com a radiação gama, baseado na hipótese da captura temporária de um elétron pelo íon divalente. O mesmo modelo se coaduna com os resultados experimentais que evidenciaram uma diminuição do número de complexos i-v em cristais gama-irradiados expostos a tratamentos óticos preferenciais.

6) O espectro de emissão termoluminescente de cristais de $\text{KBr}:\text{Sr}$ expostos à radiação gama apresenta dois picos de emissão proeminentes, identificados, após análises de resultados de experiências de tratamentos óticos preferenciais, como sendo um devido a centros de elétrons e outro a centros de buracos. Esse último depende da concentração de complexos i-v no cristal gama-irradiado, estando também relacionado com a banda devida a centros D, confirmando a participação de complexos i-v nos centros D.

7) Os centros de elétrons (centros F) e os centros de buracos (centros D) em cristais de $\text{KBr}:\text{Sr}$ gama-irradiados, apresentam curvas de destruição térmica com estruturas semelhantes, mostrando que esses centros são destruídos concomitantemente. Cada fase dessa destruição apresenta um pico de emissão luminosa, em acordo com os resultados de experiências de termoluminescência das mesmas amostras.

A conclusão 4 pode ser testada ainda com a técnica de autoradiografia, que consiste em medir a difusão térmica de uma impureza num cristal através da introdução no cristal de um isótopo dessa impureza que seja emissor beta, por exemplo. A difusão da impureza marcada é seguida através da detecção de partículas beta em filmes justapostos a cristais clivados com diferentes espessuras.

O modelo de Crawford para a diminuição de complexos i-v com a radiação ionizante, implicando em formação de voids de vacâncias, pode ser testado através de um estudo da variação de densidade de cristais dopados com impurezas divalente positiva, em função de doses de radiação ionizante. Essa variação de densidade pode ser detectada experimentalmente através de medidas sensíveis de variação de capacitância do dielétrico.

ABSTRACT

Experiments utilizing the following techniques: Optical Absorption in the visible and ultraviolet spectral regions, Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) in the 120 K - 300 K temperature range, and Thermoluminescence in the 290 K - 620 K temperature range - have been performed to study radiative production, and thermal and optical destruction of color centres in Sr-doped KBr crystals.

The main results on TSDC and Optical Absorption of gamma-irradiated samples show that gamma radiation enhances the aggregation rate of Sr²⁺-cation vacancy complexes. Moreover a proportionality constant between the relative D-center density and the decrease in the density of impurity-vacancy complexes is determined. A mechanism for radiative D-center formation based upon the temporary capture of an electron by the divalent impurity during irradiation is proposed. The same mechanism may also explain the observed further decrease in impurity-vacancy density in gamma-irradiated specimens after optical bleaching.

The thermal destruction of color centres in gamma-irradiated KBr:Sr crystals has been studied by combining Optical Absorption and Thermoluminescence techniques, yielding, besides the characterization of the glow curve of irradiated KBr:Sr, the following results: i) The electron-trapped centres anneal out along with the hole-trapped centres in several thermal steps; ii) every thermal step is associated with a thermoluminescence glow peak. All these results are in agreement with the ones recently reported by Seretfo for KCl:Sr crystals.

Preferential optical bleaching experiments have also been carried out in gamma-irradiated samples, allowing us to identify the defects (electron or hole-trapped centers) which upon thermal destruction produce radiative recombination to emit light in the UV and/or visible spectral region. This identification was also reached after TSDC and Thermoluminescence experiments.

Some of the main results described above were also obtained after experiments with Ca-doped KBr crystals.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREEV, G. A. Distribution of divalent impurities during the growth of NaCl single crystals. *Soviet Phys. solid St.*, New York, 7:1339-42, 1965.
2. BELTRAMI, M.; CAPELLETTI, R. & FIESCHI, R. Ionic thermo-conductivity of X-irradiated Sr doped KCl. *Phys. Lett.*, Amsterdam, 10:279-80, 1964.
3. BOTTCHEER, C. J. F. *Theory of electric polarisation* Amsterdam, Elsevier, 1957.
4. BRANER, A. A. & ISRAELI, M. Effects of illumination on the thermoluminescence of alkali halides. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 132:2501-5, 1963.
5. BUCCI, C. Ionic thermocurrents in alkali halide crystals containing substitutional beryllium ions. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 164:1200-6, 1967.
6. _____; CAPELLETTI, R.; FIESCHI, R.; GUIDI, G. & PIROLA, L. Ionic thermocurrents in dielectric solids. *Nuovo Cim.*, Pisa, 4(Suppl.):807-29, 1966.

7. _____ & FIESCHI, R. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators. *Phys. Rev. Lett.*, New York, 12:16-9, 1964.
8. _____; FIESCHI, R. & GUIDI, G. Ionic thermocurrents in dielectrics. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 148:816-23, 1966.
9. CAPELLETTI, R. & DE BENEDETTI, E. Aggregation of divalent impurities in sodium chloride doped with cadmium. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 165:981-5, 1968.
10. _____ & FIESCHI, R. *Ionic thermoconductivity: a method for the study of temperature dependent ionic polarization in condensed matter*. Parma, Italia, Università degli Studi di Parma, Istituto de Física, ott. 1972. (IFPR-S-121).
11. _____ & FIESCHI, R. The role of OH⁻ addition on solution and precipitation processes of divalent metal impurities in alkali halides. In: THE INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED PHYSICS. 1971 *International conference on colour centres in ionic crystals...*, from 6th-10th September 1971, at the University of Reading, England. S.1., Programme Committee of the Conference, 1971. p.81-2, H163.
12. _____ & FIESCHI, R. Solubility of metal impurities in alkali halides, measured by means of ionic thermoconductivity. *Crystal Lattice Defects*, London, 1:69-81, 1969.
13. _____; FIESCHI, R. & LAMBOLETTI, C. Solubility and precipitation of metal impurities in alkali halide crystals: dielectric, Mossbauer and optical measurements. *Radiat. Effects*, London, 4:85-7, 1970.
14. CAPELLETTI, R.; FIESCHI, R.; MARTEGANI, G. & PIROLA, L. Dielectric and optical properties in alkali halides doped with cobalt. *J. Phys.*, Paris, 28:C4/130-C4/134, 1967.
15. _____ & OKUNO, E. Dissolution kinetics of precipitates of divalent cadmium in sodium chloride studied by means of ionic thermoconductivity. In: PERLMAN, M. M., ed. *Electrets: charge storage and transport in dielectrics*. Princeton, N. J., The Electrochemical Soc., 1973. p.15-24.
16. _____ & OKUNO, E. "High-temperature" range phenomena in the solution process of impurity π dipoles in alkali halides. In: SMYTH, D. M., ed. *Proceedings of the symposium on thermal and photostimulated currents in insulators*. Princeton, N. J., The Electrochemical Soc., 1976. p.53-65.
17. CHANDRA, S. & ROLFE, J. Ionic conductivity of potassium bromide crystals. *Can. J. Phys.*, Ottawa, 49:2098-105, 1971.
18. CHEN, R. Glow curves with general order kinetics. *J. electrochem. Soc.*, New York, 116:1254-7, 1969.
19. CHOWDARI, B. V. R. & ITOH, N. X-ray coloration of Eu²⁺-doped KCl. *Physica St. solidi, B*, New York, 46:549-57, 1971.
20. COLLINS, W. C. *Polarized luminescence and dipolar relaxation of the Pb-vacancy complexes in KCl and NaCl*. Chapel Hill, N. C., 1971. (Ph.D. Thesis).
21. COOK, J. S. & DRYDEN, J. S. An investigation of the aggregation of divalent cationic impurities in alkali halides by dielectric absorption. *Phys. Soc.*, London, 80:479-88, 1962.
22. CRAWFORD JR., J. H. Comunicação pessoal.

23. DANIEL, V. V. Dielectric relaxation. London, Academic Press, 1967.
24. DEXTER, D. L. Theory of the optical properties of imperfections in nonmetals. *Solid St. Phys.*, New York, 6:353-411, 1958.
25. DREYFUS, R. W. Dielectric relaxation due to impurity-vacancy complexes in NaCl crystals. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 121:1675-87, 1961.
26. DRYDEN, J. S. & MEAKINS, R. J. Dielectric relaxation processes in lithium, sodium and potassium halides. *Discuss. Faraday Soc.*, London, 23:39-49, 1957.
27. _____ & SHUTER, B. The dependence of the thermoluminescence of LiF:Mg²⁺ crystals on the state of aggregation of the Mg²⁺ ions. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, London, 6:123-30, 1973.
28. FIELDS, D. E. *Influence of irradiation and doping on thermally activated polarization and luminescence in lithium fluoride*. Madison, Wis., 1972. (Ph.D. Thesis). [Publicado em parte como ORNL-4850, março 1973]
29. FRIDKIN, V. M. & ZHELUDEV, I. S., eds. Thermo-electret state in dielectrics. In: _____ *Photoelectrets and the electrophotographic process*. New York, Consultants Bureau, 1961. p.1-47.
30. FROHLICH, H. *Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss*. 2.ed. Oxford, Clarendon, 1958. (Monographs on the physics and chemistry of materials).
31. GORBICS, S. G.; NASH, A. E. & ATTIX, F. H. Thermal quenching of luminescence in six thermoluminescent dosimetry phosphors. 1. Quenching of x-ray-excited radioluminescence. *J. appl. Radiat. Isotopes*, London, 20:829-41, 1969.
32. GROSS, B. *Models and the kinetics of thermally activated processes*. Ottawa, Northern Electric, Research & Development Lab., Sep. 1970. (TO145).
33. _____. On permanent charges in solid dielectrics. 2. Surface charges and transient currents in carnauba wax. *J. chem. Phys.*, Lancaster, Pa., 17:866-72, 1949.
34. HAGESETH, G. T. Optical absorption and thermoluminescence of X-ray-irradiated KBr crystals at room temperature. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 5:4060-4, 1972.
35. HARTMANOVÁ, M. Ionic transport parameters of alkali halides. 1. NaCl. *Fyzikálny cas., Slov. Akad. Vied*, Bratislava, 22(1-2):5-28, 1972.
36. HELLWEGE, K. H., ed. *Landolt-Bornstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie*. Berlin, Springer, 1974. Bd.2, Grp.8, S.2419.
37. IKEYA, M.; ITOH, N.; OKADA, T. & SUITA, T. Study of the enhancement of x-ray coloration of NaCl by divalent impurities. *J. phys. Soc. Japan*, Tokyo, 21:1304-9, 1966.
38. ISHII, T. & ROLFE, J. V centers in potassium bromide crystals. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 141 758-67, 1966.
39. ITOH, N. Interstitial and trapped-hole centers in alkali halides: review paper. *Crystal Lattice Defects*, London, 3:115-43, 1972.
40. _____ & IKEYA, M. Growth of optical absorption bands in Ca-doped KBr by X-irradiation. *Proc. phys. Soc. Japan*, Tokyo, 22:1170-5, 1967.

41. JAIN, S. C. & KHAN, S. A. Defects in alkali halides. In: BALAKRISHNA, S.; KRISHNAMURTI, M. & RAO, R. *Physics of the solid state*. New York, Academic Press, 1969. p.105-47.
42. _____ & MEHENDRU, P. C. Evidence of different types of F centers from thermoluminescence studies in x-irradiated alkali halides. 1. Highly pure KCl crystals. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 140:A957-71, 1965.
43. JAIN, V. K. Behavior of divalent cation impurities in alkali halide crystals. *Physica St. solidi, B*, New York, 44:11-28, 1971.
44. JANNUZZI, N. *Aplicações da técnica de I.T.C. a problemas da física de sólidos*. São Carlos, SP, USP, Instituto de Física e Química, 1968. (Tese de doutoramento).
45. JOSHI, R. V. & KEKAN, N. L. Absorption and thermal glow of X-irradiated NaCl:Sr. *J. Luminescence*, Amsterdam, 8:338-40, 1974.
46. KATZ, I.; CHENFOUX, B. & KRISTIANPOLLER, N. Thermal annealing of X-ray-induced defects in Sr-doped KCl crystals. *Physica St. solidi, A*, New York, 12:307-15, 1972.
47. _____; KRISTIANPOLLER, N. & ENGLMAN, R. Absorption of X-coloured RbCl:Sr in the F region. *Phil. Mag.*, London, 29:373-82, 1974.
48. KUBO, R. & NAGAMIYA, T., eds. Cohesive energy of crystals. In: _____. *Solid state physics*. New York, McGraw-Hill, 1969. p.15-31.
49. LAJ, C. *Influence des impuretés divalentes sur quelques propriétés physiques du LiF et du NaF*. Paris, Université de Paris, Faculté des Sciences d'Orsay, Mai 1969. (Thèse).
50. _____ & BERGÉ, P. On the enhancement of γ -ray coloration by Mn^{2+} in lithium fluoride. *J. Phys. Chem. Solids*, Oxford, 30:845-50, 1969.
51. _____ & BERGÉ, P. Study by the ionic thermocurrent method of the properties of impurity-vacancy dipoles in doped lithium fluoride. *J. Phys.*, Paris, 28:821-4, 1967.
52. LIDIARD, A. B. Ionic conductivity. In: FLUGGE, S., ed. *Handbuch der Physik*. Berlin, Springer, 1957. Bd.20, S.246-349.
53. LUTY, F. Hoher Anregungszustände von Farbzentren. *Z. Phys.*, Braunschweig, 160:1-15, 1960.
54. NOWICK, A. S. Defect mobilities in ionic crystals containing divalent ions. In: CRAWFORD JR., J. H. & SLIFKIN, L. M., eds. *Point defects in solids. v.1. General and ionic crystals*. New York, Plenum Press, 1972. p.151-200.
55. RADHAKRISHNA, S. & CHOWDARI, B. V. R. Z centres in impurity-doped alkali halides. *Physica St. solidi, A*, New York, 14:11-39, 1972.
56. ROLFE, J. Infrared and ultraviolet absorption bands in KBr crystals containing hydroxide ion impurity. *Can. J. Phys.*, Ottawa, 41:1525-7, 1963.
57. RUSSEL, G. A. & KLICK, C. C. Configuration coordinate curves for F-centers in alkali halide crystals. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 101:1473-9, 1956.
58. SCHLESINGER, M. Optical studies of electron and hole trapping levels in quartz. *J. Phys. Chem. Solids*, Oxford, 26:1761-6, 1965.

59. SERETTO, J. R. Annealing of defects produced by room temperature irradiation in KCl:Ca and KCl:Si crystals. 2. *Physica St. solidi, A*, New York, 11:319-25, 1972.
60. _____. Annealing of defects produced by room temperature irradiation in nominally pure KCl crystals. 1. *Physica St. Solidi, A*, New York, 10:639-50, 1972.
61. SHELLEY, R. D. *Dipole-dipole interaction in calcium fluoride doped with sodium fluoride*. Salt Lake City, 1969. (Ph. D. Thesis).
62. SHENKER, D. & CHEN, R. Numerical curve fitting of general order kinetics glow peaks. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, London, 4:287-91, 1971.
63. SIMMONS, J. G. & TAYLOR, G. W. Dielectric relaxation and its effect on the isothermal electrical characteristics of defect insulators. *Phys. Rev., B*, Ithaca, N. Y., 6:4793-803, 1972.
64. _____ & TAYLOR, G. W. Dielectric relaxation and its effect on the thermal electrical characteristics of insulators. *Phys. Rev., B*, Ithaca, N. Y., 6:4804-14, 1972.
65. _____ & TAYLOR, G. W. Dielectric relaxation currents in insulators. *Phys. Rev., B*, Ithaca, N. Y., 5:553-6, 1972.
66. _____ & TAYLOR, G. W. High-field isothermal currents and thermally stimulated currents in insulators having discrete trapping levels. *Phys. Rev., B*, Ithaca, N. Y., 5:1619-29, 1972.
67. SMITH, D. Y. & DEXTER, D. L. Optical absorption strengths of defects in insulators: the f-sum rule, Smakula's equation, effective fields, and application to color centers in alkali halides. *Prog. Optics*, Amsterdam, 10:165-228, 1972.
68. SQUIRE, W. A rational approximation to an integral appearing in glow curve theory. *J. computational Phys.*, New York, 6:152-3, 1970.
69. STIEFBOLD, D. R. & HUGGINS, R. A. Dipole reorientation kinetics in rare earth-doped CaF_2 . *J. solid St. Chem.*, New York, 5:15-27, 1972.
70. STOTT, J. P. & CRAWFORD JR., J. H. Effect of ionizing radiation of impurity-vacancy dipoles in lead-doped NaCl and KCl. *Phys. Rev., B*, Ithaca, N. Y., 4:639-47, 1971.
71. STRUT, J. E. & LILLEY, E. Kinetics of clustering in MnCl_2 doped NaCl. In: REACTIVITY of solids: proceedings of the seventh international symposium on the reactivity of solids, Bristol, 17-21, July 1972. London, Chapman and Hall, 1972. p.84-96.
72. TREACY, D. J. & ROYCE, B. S. H. V centers in KBr. *J. Phys. Chem. Solids, Oxford*, 33:853-8, 1972.
73. UNGER, S. & PERLMAN, M. M. Dimerization of impurity-vacancy dipoles in alkali halides. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 10:3692-6, 1974.
74. _____ & PERLMAN, M. M. Dipole relaxation, aggregation, and X-ray effects in KCl doped with Eu^{2+} , Yb^{2+} , or Sm^{2+} . *Phys. Rev., B*, Ithaca, N. Y., 6:3974-81, 1972.

