



DANO DE RADIAÇÃO EM $\text{CaF}_2:\text{Gd}$

Lúcia Prado

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 109
IEA - DT - 109

ABRIL/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Fidvio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

DANO DE RADIAÇÃO EM $\text{CaF}_2:\text{Gd}$

Lúcia Prado

Disertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" – Área de Concentração: Tecnologia Nuclear. Orientador Dr. Spero Penha Morato. Apresentada e defendida em 5 de junho de 1978, no Instituto de Energia Atômica.

INIS Categories and Descriptors

A13

Calcium fluorides

Gadolinium

Physical radiation effects

Absorption spectroscopy

Color centers

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.1 – Introdução	1
1.2 – O Fluoreto de Cálcio	2
1.3 – Terras Raras	4
1.3.1 – Terras Raras em CaF_2	5
1.3.2 – Redução de Valência de Terras Raras	5
a) Redução Aditiva	7
b) Redução Eletrolítica	7
c) Redução por Radiação Ionizante	7

CAPÍTULO II

CENTROS DE COR EM CaF_2	8
II.1 – Centros de Cor Devidos a Defeitos da Rede Cristalina	8
a) Átomos ou Íons Intersticiais	8
b) Vacâncias	8
c) Impurezas Homovalentes e Aliovalentes	8
d) Deslocações	8
II.2 – Centros de Cor em CaF_2	8
II.2.1 – Introdução	9
II.2.2 – Tipos de Centros	9
a) Centro F	9
b) Centro M e Agregados Melhores de Centros F	10
c) Centro V_{Ca} ou Centro de Buraco Autoaprisionado	10
d) Centro H e Outros Centros de Buraco	10
e) Centros de Impureza	11

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	12
III.1 – Amostras	12
III.2 – Medidas de Irradiação	13
III.2.1 – Irradiação-X	13
III.2.2 – Irradiações com Luz Ultravioleta	13

III.3 – Tratamentos Térmicos	13
III.4 – Medidas Ópticas	14
III.4.1 – Medidas de Absorção Óptica	14
III.4.2 – Medidas de Emissão	14
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS E CONCLUSÕES	16
IV.1 – Curvas de Coloração	16
IV.2 – Processo de Redução e Reconversão de Íons Gd^{3+}	18
IV.3 – Fosforescência à Temperatura Ambiente	25
IV.4 – Ativação Térmica Pós-Irradiação-X – Temperatura Ambiente	29
IV.5 – Ativação Térmica Pós-Irradiação-X – Outras Temperaturas	33
IV.6 – Conclusões	41
APÊNDICE	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

DANO DE RADIAÇÃO EM $\text{CaF}_2:\text{Gd}$

Lúcia Prado

RESUMO

Cristais de fluoreto de cálcio contendo diferentes concentrações do íon Gd^{3+} foram submetidos a radiação-X à temperatura ambiente. O dano produzido pela radiação bem como os efeitos secundários pós-irradiação foram estudados por espectroscopia óptica. O aumento de absorção óptica variou de amostra para amostra em função de dose de radiação e da concentração de Gd^{3+} . As curvas de coloração mostraram a evolução de dois para três estágios de dano no caso da máxima concentração de Gd^{3+} utilizada. Os espectros obtidos foram analisados em comprimentos de onda característicos de centros eletrônicos (F, seus agregados e centros fotocromicos) e de centros de Gd^{3+} e Gd^{2+} .

Como resultado da ação da radiação, a mudança de valência de Gd^{3+} para Gd^{2+} foi diretamente observada, bem como a reversão desta reação por ativação térmica. Estes efeitos foram correlacionados com outros efeitos observados como a luminescência pós-irradiação e a formação não radiativa (no estado fundamental) de centros F a partir de centros fotocromicos e de buracos.

Foi feito também um estudo de ativação térmica dos vários defeitos responsáveis pelas diversas bandas de absorção observadas pós-irradiação. Obteve-se valores de energia de ativação dentro do esperado para o tipo de defeito participante nestas cinéticas de formação e destruição.

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 - Introdução

Cristais de fluoreto de cálcio (CaF_2) naturais ou sintéticos têm sido, há muito, objeto de intensa investigação. Inicialmente, o que despertou a atenção dos pesquisadores foi a grande facilidade de se incorporar impurezas à matriz de CaF_2 , sobretudo terras raras, que ocasionavam a formação de centros de cor além de proporcionar um rico campo para estudos de espectroscopia. Suas excelentes propriedades ópticas e mecânicas permitiram seu emprego, com sucesso, na obtenção do primeiro laser de estado sólido depois do laser de rubi: $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ (49). A procura de novos materiais para laser intensificou o estudo de CaF_2 dopado com terras raras no sentido de se produzir íons de terras raras divalentes estáveis nessa rede.

A pesquisa de centros de cor levou, em particular, à identificação de centros fotocromicos em CaF_2 dopado com La, Ce, Gd, Tb, Lu ou Y (2,3,50), abrindo perspectivas para a utilização desses cristais em armazenamento de informações. Todavia, os conceitos referentes aos mecanismos básicos de formação de defeitos em CaF_2 não se encontram fortemente estabelecidos.

Mais recentemente, dois fatos básicos reavivaram a importância do estudo desse cristal. A semelhança entre as estruturas cristalinas do CaF_2 e de certos materiais empregados como combustíveis nucleares, como UO_2 , UC_2 e ThO_2 , tornou o primeiro interessante como material modelo para o estudo do dano causado por radiação. Por outro lado, a procura de combustíveis não convencionais, como por exemplo o hidrogênio, levantou a questão da armazenagem e transporte deste combustível. Estudos feitos por Turkovich e Iton, levaram à constatação de que átomos de hidrogênio podiam ser absorvidos, a partir de um plasma gasoso, por fluoreto de cálcio em pó⁽⁵²⁾. A capacidade prevista de absorção foi de um átomo de hidrogênio por íon de cálcio existente na rede, o que implica numa capacidade de armazenagem de H por volta de 10^{22} cm^{-3} , maior que em hidrogênio líquido ou na forma de gás comprimido.

Além desses possíveis empregos de CaF_2 ele tem sido extensivamente estudado em dosimetria do estado sólido por apresentar propriedades termoluminescentes favoráveis ao seu emprego em dosimetria pessoal⁽⁴³⁾. Como o processo básico da medida de dose de radiação provém, de certa forma, da compreensão do mecanismo do dano de radiação em materiais, tivemos por objetivo do presente trabalho o estudo da formação e extinção de defeitos em CaF_2 exposto à radiação, sua interação com impurezas de terras raras bem como o estudo da formação de defeitos em presença destas impurezas de terras raras.

1.2 – O Fluoreto de Cálcio

O fluoreto de cálcio é um cristal iônico encontrado na natureza (fluorita) ou crescido artificialmente em laboratório. A fluorita apresenta-se na forma policristalina contendo várias impurezas, sobretudo íons de terras raras que, se estiverem no estado de oxidação divalente, serão responsáveis pelas diferentes colorações exibidas pelo cristal⁽⁴²⁾. O dano por radiação também dá origem a uma coloração que depende da dose e da concentração de impurezas presentes.

Os cristais sintéticos de CaF_2 , por outro lado, são obtidos na forma de monocristais sendo que as técnicas já desenvolvidas permitem a sua obtenção com um índice elevado de pureza. Em geral, os cristais haletos alcalino terrosos, quando puros, apresentam um caráter altamente isolante para temperaturas próximas à ambiente.

Existe um modelo em estado sólido que distribui os estados possíveis de energia dos elétrons num cristal em duas faixas: uma correspondente a estados ligados dos elétrons aos íons da rede (banda de valência) e outra, a estados em que os elétrons podem vagar livremente pelo cristal (banda de condução). Entre essas duas faixas encontra-se um intervalo de valores de energia que não podem ser assumidos pelos elétrons na rede perfeita ("gap" ou banda proibida). No caso do CaF_2 a largura dessa última banda é 10.6 eV, fator esse responsável pela transparência óptica do cristal para energias compreendidas entre o infravermelho distante e o ultravioleta distante.

A ocorrência de impurezas e a existência de defeitos no cristal introduzem estados energéticos localizados na banda proibida, cujas transições eletrônicas podem ser opticamente detetadas em virtude do aparecimento de bandas de absorção na região espectral normalmente transparente. Nessas condições, o cristal pode conduzir eletricidade pela migração de imperfeições da rede, condutividade essa rapidamente crescente com o aumento de temperatura.

A estrutura cristalina do CaF_2 é a de uma rede cúbica onde os vértices dos cubos são ocupados pelos íons de F^- e, o centro, alternadamente ocupado por íons de Ca^{2+} em vista da diferença de valência existente entre os íons constituintes. Obtém-se portanto a situação em que um cubo de corpo centrado é circundado por 8 cubos simples de íons negativos (Figura 1.1). A base do sistema é dada por um íon de Ca^{2+} na posição (0, 0, 0) e íons de F^- nas posições $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. O parâmetro da rede é 5.45 Å (célula unitária). Esse material é facilmente clivado e polido, tendo um grau de dureza 4 na escala Mohs.

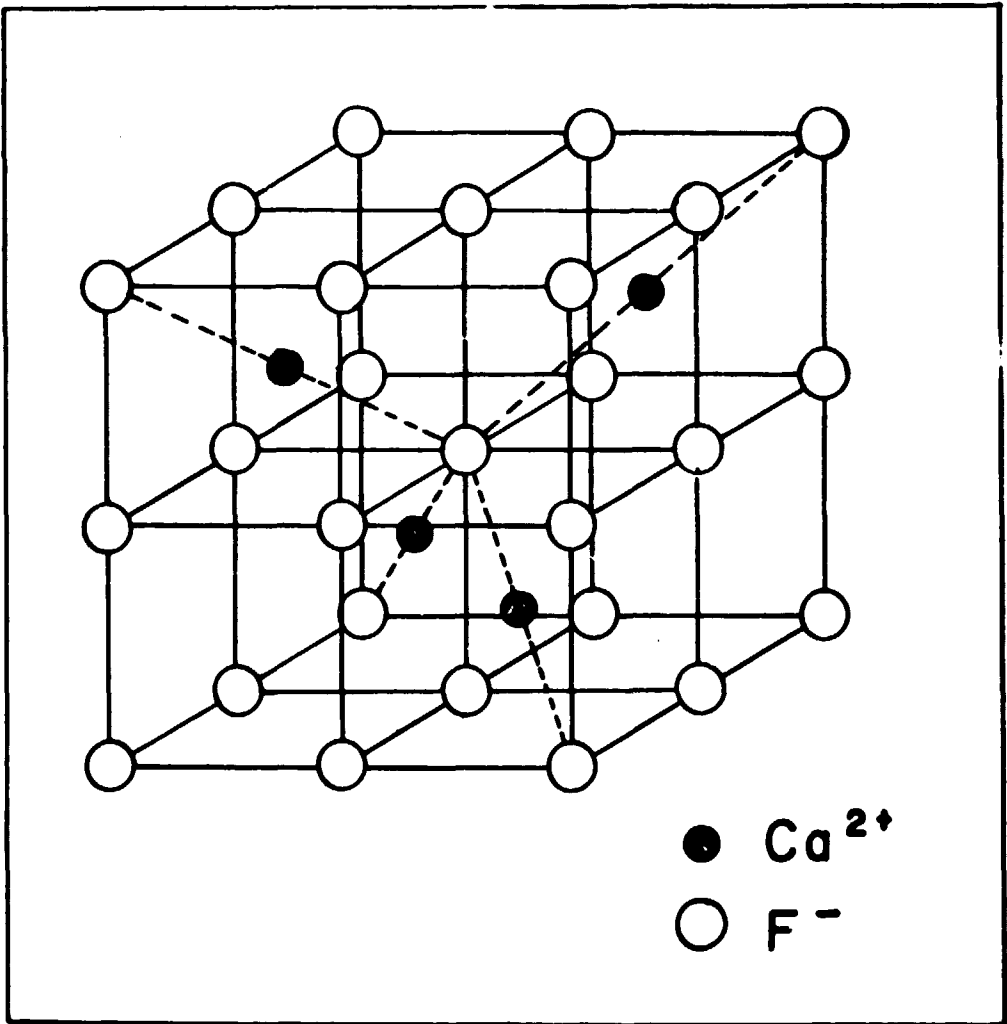


Figura 1.1 - Estrutura Cristalina do CaF₂

Fenômenos tais como fotocondutividade, termoluminescência e fotocromaticidade podem ser observados em CaF_2 . Outras características desse cristal são mencionadas na Tabela I.1.

Tabela I.1

Características Gerais do CaF_2

Características do CaF_2		
Raio iônico do Ca^{2+}	0.99 Å	(8)
Raio iônico do F^-	1.33 Å	(7)
Ponto de Fusão	1380 °C	(8)
Índice de refração a 198 nm	1.496	(8)
a 589 nm	1.434	(8)
a 884 nm	1.430	(8)
Distância entre os íons	2.36 Å	
Parâmetro de rede	5.45 Å	

1.3 – Terras Raras

Os átomos de terras raras distribuem-se em duas séries da tabela periódica: a série dos lantanídeos e a dos actínídeos. A característica principal desses átomos é a existência de uma camada eletrônica interna incompleta: 4f no caso dos lantanídeos e 5f no caso dos actínídeos. Os elétrons pertencentes a essas camadas sofrem uma espécie de blindagem eletrostática pelos mais externos que impede interações fortes deles com a rede quando estes átomos entram como impurezas num sistema cristalino. A série que apresenta interesse no presente trabalho é a série dos lantanídeos.

Os lantanídeos têm, em comum, a configuração eletrônica do xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6$), mais dois elétrons situados na camada $6s^2$. A distinção entre os elementos se dá pela adição de elétrons à camada interna 4f. A única exceção é dada pelo átomo de Gd que contém 7 elétrons na camada 4f e 1 elétron na camada 5d. À medida que os elétrons são adicionados à camada 4f ocorre um decréscimo do raio atômico (ou iônico), conhecido como contração lantanídica, causado pela contração da componente radial da função de onda 4f. A ionização dos átomos neutros ocorre por remoção dos elétrons 6s e 5d ou 4f. Um estudo detalhado dos níveis de energia eletrônicos correspondentes às quatro configurações mais baixas dos íons trivalentes e divalentes dos lantanídeos, do número de níveis e transições permitidas, bem como da natureza destas, foi feita por Dieke⁽¹²⁾.

Para os íons divalentes as configurações mais baixas ocorrem em geral na ordem $4f^N, 4f^{N-1} 5d, 4f^{N-1} 6s$. A separação em energia entre essas configurações é bem pequena sendo que no final do grupo dos lantanídeos, as posições relativas das configurações $4f^{N-1} 5d$ e $4f^{N-1} 6s$ são invertidas. No caso dos íons trivalentes isso não ocorre pois a separação entre as várias configurações é muito maior. Tanto para as terras raras trivalentes como divalentes, a configuração do estado fundamental é $4f^N$, com exceção do La^{2+} , Ce^{2+} e talvez Gd^{2+} e Tb^{2+} , para os quais o nível fundamental é provavelmente $4f^{N-1} 5d$.

No caso de íons trivalentes, o espectro correspondente a transições $4f - 5d$ ocorre, na maioria, na região do vácuo ultravioleta, abaixo de 2000 Å. Para os íons divalentes, em vista do espaçamento menor entre os níveis, as transições $4f - 5d$ ocorrem na região do visível e do ultravioleta próximo.

A Figura 1.2, elaborada por Dieke⁽¹²⁾, dá um panorama geral dos níveis de energia mais baixos observados para as terras raras trivalentes numa rede de LaCl_3 . A maioria das transições fracas entre os níveis da configuração $4f^n$ não são observadas nos íons divalentes em vista do "overlap" entre esses níveis e os da configuração $4f^{n-1} 5d$.

Outros dados a respeito da configuração dos elementos neutros da série dos lantanídeos bem como de seus primeiros estados ionizados podem ser encontrados nos trabalhos de Merz^(36,37) e Fong⁽¹⁵⁾.

1.3.1 – Terras Raras em CaF_2

A incorporação de elementos lantanídeos em CaF_2 no estado de oxidação trivalente é favorecida pelo fato desses íons possuírem raios comparáveis ao do íon Ca^{2+} (0,99 Å). A ocorrência de estados estáveis divalentes pode ser associada à existência de uma camada $4f$ vazia, semi-preenchida ou preenchida, como se verifica, por exemplo, com o Eu e Y com configurações estáveis $4f^7$ e $4f^6$ respectivamente. Considerações energéticas acerca do estado de oxidação da terra rara ao entrar na rede são encontradas no trabalho de Fong. A introdução de íons de terra rara na estrutura de CaF_2 pode ser feita pela adição na fusão do trifluoreto de terra rara apropriada.

Os íons de terras raras trivalentes (TR^{3+}) penetram no cristal substituindo um íon de Ca^{2+} . Em vista da diferença de valência entre os dois íons, ocorre uma compensação de carga principalmente por meio de íons de F^- intersticiais (Cap. 2). A simetria local da posição ocupada pelo íon de terra rara poderá ser alterada de acordo com a localização do íon compensador no cristal. Esta simetria será cúbica quando o íon intersticial compensador se estabelecer numa posição afastada relativa à TR^{3+} (compensação não local). Esse tipo de simetria foi observado, em particular, para cristais de CaF_2 contendo íons de Gd^{3+} por medidas de ressonância paramagnética como EPR^(29,47) ou ENDOR⁽⁸⁾, medidas ópticas⁽³⁴⁾ e de efeito Zeeman⁽¹⁷⁾. Se o íon compensador ocupar um dos seis centros vazios dos cubos simples que circundam a terra rara, a simetria local resultante será tetragonal com um eixo de rotação quaternário ao longo da direção cristalográfica (100) (compensação local). Um terceiro tipo de simetria, a trigonal, pode também ser observado em duas circunstâncias: quando o íon de F^- se localiza num dos oito segundos cubos simples mais próximos ou quando a compensação de carga é efetuada com íons de O^{2-} substituindo um dos 8 íons de F^- da rede que envolvem a TR^{3+} . Obtém-se nesse caso um eixo trigonal ternário em torno da diagonal (111).

Medidas experimentais revelaram a possibilidade de se encontrar mais de um tipo de simetria no mesmo cristal. Em geral, a abundância relativa das simetrias irá depender da procedência da amostra (condições de crescimento)⁽⁴⁵⁾, da concentração de impurezas existente no cristal^(30,54) e dos tratamentos por ela sofridos^(30,47,54). Para CaF_2 contendo íons de Gd^{3+} em locais de simetria cúbica e tetragonal observou-se que submetendo-se as amostras a tratamentos com vapor de água a altas temperaturas^(17,54) ou à irradiação- $\text{X}^{(30)}$ obtinha-se centros de simetria trigonal com a consequente diminuição dos tipos de simetrias iniciais. Tentativas de identificação dos tipos de simetria observados e dos íons compensadores correspondentes foram feitas por medidas de EPR^(28,30,47,54), e medidas ópticas com excitação por Raios- $\text{X}^{(34)}$.

1.3.2 – Redução de Valência de Terras Raras

Como citado anteriormente, algumas terras raras podem ser encontradas no cristal no estado de oxidação divalente como sendo o mais estável. No caso do Eu^{2+} e Yb^{2+} esse fato talvez esteja

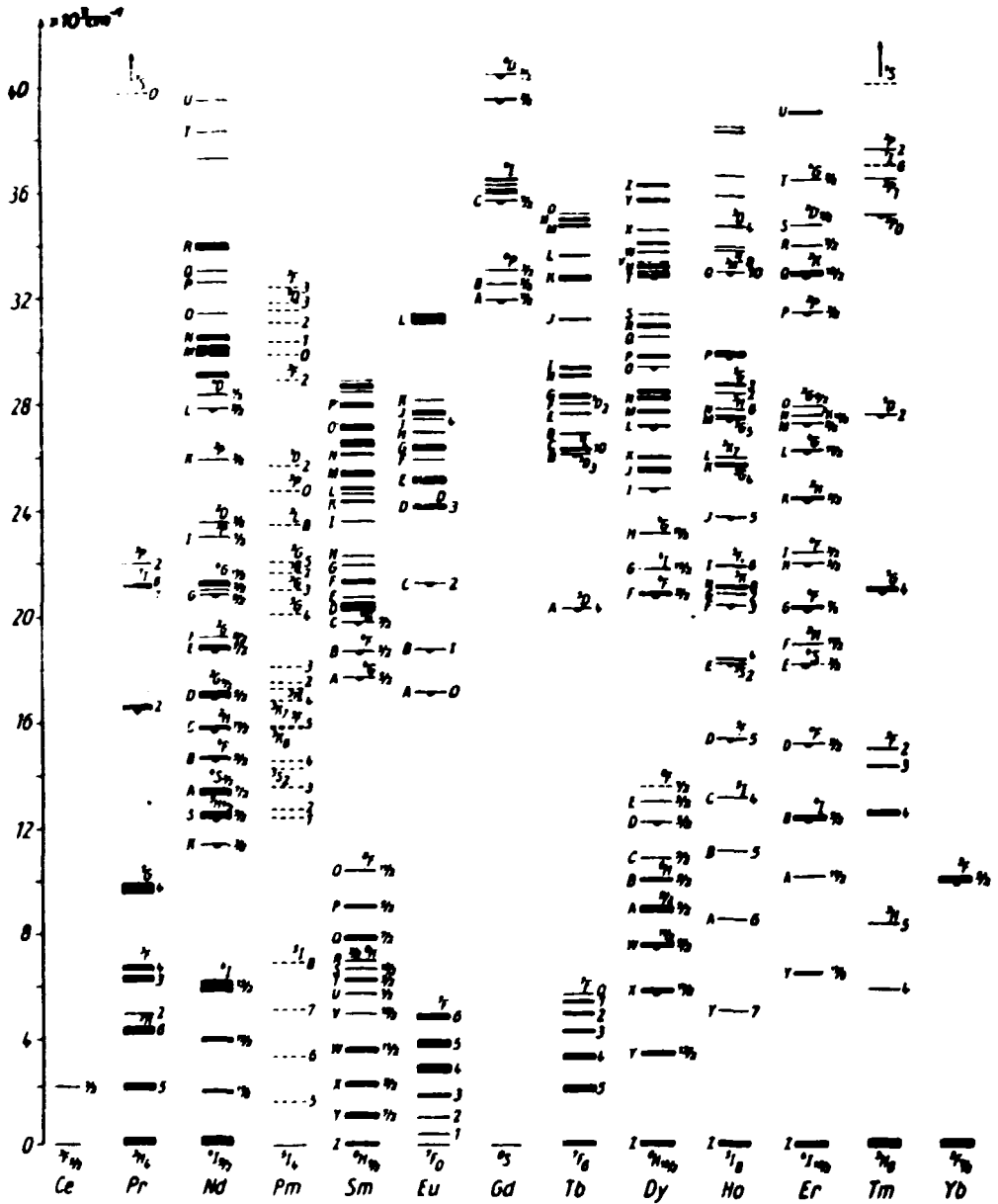


Figura 1.2 - Níveis de Energia mais Baixos Correspondentes às Terras Raras Trivalentes Numa Rede de LaCl_3 ⁽¹²⁾

relacionado à estabilidade de suas configurações $4f^7$ e $4f^{14}$ respectivamente. Observou-se, experimentalmente, que os íons de terras raras trivalentes em CaF_2 podiam ser reduzidos para o estado de oxidação divalente, pelos mesmos processos empregados na produção de centros de cor em haletos alcalino terrosos e haletos alcalinos ou seja: a) redução aditiva; b) redução eletrolítica e c) redução por radiação ionizante.

a) Redução Aditiva

No processo de redução aditiva, o cristal de CaF_2 contendo íons de terras raras trivalentes é aquecido no vapor do metal correspondente (Ca) a temperaturas entre 700 e 800°C⁽²⁷⁾. As TR^{3+} tornam-se divalentes à medida que os íons compensadores intersticiais são removidos da rede cristalina para formar camadas adicionais na superfície do cristal, não sendo conservada, portanto, a estequiometria do cristal. Esse processo é estável à temperatura ambiente e permitiu a obtenção de espectros ópticos de íons divalentes para todas as terras raras com exceção do La, Ce, Gd e Tb que formam centros fotocromicos mais complexos (2, 3 e 4).

b) Redução Eletrolítica

Por esse processo a oxidação é efetuada submetendo-se o cristal a um potencial moderado (6 a 10 V) a temperaturas elevadas, acima de 600°C. A TR^{3+} é então reduzida da remoção pelo anodo dos interstícios (Cap. 2) compensadores locais^(13,14).

c) Redução por Radiação Ionizante

É o único dos três processos que mantém a estequiometria do cristal. Os íons de terra rara foram identificados no estado divalente por intermédio de medidas ópticas submetendo-se o cristal à radiação gama⁽³³⁾ ou χ ^(36,37). Todavia, a redução por esse processo é instável com respeito à luz e temperatura⁽¹⁵⁾. Isso pode ser compreendido em termos do seguinte fato: para cada íon trivalente reduzido para o estado divalente (às custas da captura de um elétron da rede ionizado pela radiação) há formação de um centro de buraco (Cap. 2) em algum ponto do cristal; a absorção de fótons ou a ativação térmica do cristal pode então causar um processo de recombinação elétron-buraco restituindo a rede original.

Segundo Merz^(36,37), somente os íons de terras raras trivalentes, com simetria cúbica poderiam ser reduzidos pois no caso de compensação local a posição de menor energia para o elétron extra estaria localizada no íon compensador. Por medidas de EPR, Hayes e Twidell⁽²³⁾ identificaram íons de Tm^{2+} em locais cúbicos após irradiação-X de $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ à temperatura de 77K. Posteriormente esses autores obtiveram resultados semelhantes para Ho^{2+} e La^{2+} . Todavia, medidas de espectro de emissão termoluminescente efetuadas com cristais de $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ ⁽⁴⁵⁾ indicaram a possibilidade de redução de íons de terras raras em locais não cúbicos em cristais cuja concentração em locais cúbicos era relativamente pequena.

Os cristais de CaF_2 mais interessantes ao estudo por absorção óptica no campo dos centros de cor são aqueles que contêm terras raras divalentes pois estas induzem bandas de absorção óptica localizadas na região do visível e ultravioleta próximo.

No capítulo seguinte é feito um apanhado geral dos centros de cor observados em CaF_2 .

CAPÍTULO II

CENTROS DE COR EM CaF_2

II.1 – Centros de Cor Devidos a Defeitos da Rede Cristalina

Um cristal real não corresponde a um arranjo periódico perfeito mas apresenta por razões termodinâmicas, para uma dada temperatura, uma certa concentração de equilíbrio de defeitos.

As principais imperfeições encontradas numa rede cristalina são:

- a) **Átomos ou Íons Intersticiais** – Correspondem a íons que foram deslocados de suas posições normais da rede para locais não pertencentes à mesma.
- b) **Vacâncias** – Correspondem à ausência de um íon num ponto pertencente à rede. Se o íon ausente for o cátion teremos uma vacância catiônica; se for um ânion a vacância será aniônica. Fenômenos tais como a condutividade e difusão através do cristal iônico podem ser observados graças à existência de vacâncias e íons intersticiais na rede.
- c) **Impurezas Homovalentes e Aliovalentes** – Íons com valência diferente daquelas apresentadas pelos íons constituintes da rede podem ser incorporados pelo cristal cuja neutralidade elétrica como um todo é quebrada. Como esse desequilíbrio de carga não pode ocorrer, há concomitantemente, criação de vacâncias ou incorporação de íons intersticiais que compensam as cargas extras existentes. Um exemplo típico desse processo seria a incorporação de íons de terras raras em CaF_2 como já foi discutido anteriormente.
- d) **Deslocações** – Correspondem a defeitos macroscópicos. Constituem imperfeições de linha causadas pelo deslize de uma parte de planos de átomos do cristal em relação a outra parte. Pode haver diferentes tipos de deslocações conforme haja deslizes de semiplanos inteiros ou parciais em relação ao outro semiplano.

Apesar do cristal como um todo permanecer eletricamente neutro, os defeitos nele contidos criam regiões localmente carregadas. Por exemplo, uma vacância aniônica corresponde a uma região de carga positiva localizada, uma vez que o íon negativo que normalmente ocuparia o local foi retirado e as cargas dos íons positivos circundantes não se encontram completamente neutralizadas. Esses defeitos adquirem, portanto, uma função importante quando o cristal é submetido à radiação ionizante, pois irão servir como centros de captura para elétrons ionizados e buracos (ausência de elétron).

A exposição de um cristal à radiação-X pode induzir a formação de íons intersticiais, vacâncias e a ionização por perda de elétrons com a correspondente formação de buracos positivos (ausência do elétron). Esses defeitos podem sofrer recombinação restituindo a rede original, ou podem migrar através do cristal estabelecendo-se em locais energeticamente mais favoráveis (combinação com imperfeições existentes) dando origem aos centros de cor (defeitos que sofrem forte absorção de luz na região do visível).

A seguir serão mencionados e definidos os centros de cor mais conhecidos de estudos realizados com haletos alcalinos. Será feito ainda um apanhado geral de trabalhos realizados concernentes à produção e identificação desses centros em CaF_2 .

II.2 – Centros de Cor em CaF_2

11.2.1 – Introdução

Há muito foram iniciados os estudos de centros de cor em cristais de CaF_2 . Uma das primeiras investigações foi realizada por Przibram e colaboradores⁽⁴²⁾ referente a luminescência e cores naturais ou induzidas por radiação em fluoritas obtidas de várias origens. No entanto, a pesquisa nesse campo só obteve um impulso acentuado após a obtenção de monocristais sintéticos de CaF_2 .

Anterior a essa fase merece destaque o trabalho de Mollow⁽³⁸⁾. Este obteve um espectro de absorção óptica contendo duas bandas α (375 nm) e β (525 nm), por coloração aditiva em vapor de cálcio, seguido de resfriamento rápido, de cristais naturais de fluoreto de cálcio.

Por outro lado, Smakula⁽⁴⁸⁾ efetuando estudos de bandas ópticas criadas por irradiação-X de cristais sintéticos de CaF_2 , obteve um resultado bastante diferente do obtido por Mollow. O espectro de absorção óptica consistia, dessa vez, de quatro bandas em 580, 400, 335 e 225 nm.

Vários experimentos se seguiram utilizando diferentes técnicas (coloração aditiva, bombardeamentos por nêutrons e elétrons) que levaram a resultados semelhantes aos obtidos ou por Mollow, ou por Smakula. As tentativas propostas para se explicar a origem dessas bandas apresentaram-se todavia bastante conflitantes.

Lüty⁽³²⁾, em particular, sugeriu que o espectro de quatro bandas tipo Smakula era devido a impurezas não identificadas presentes no cristal. Mais tarde essas impurezas foram identificadas como sendo íons de Y (ítrio).

Uma discussão bem detalhada das experiências nessa época realizadas e de seus respectivos resultados pode ser encontrada nas revisões feitas por Schulman e Compton⁽⁴⁶⁾ ou Hayes⁽²⁰⁾. Beaumont e Hayes⁽⁵⁾ mostraram que a banda α em CaF_2 colorido aditivamente é uma superposição complexa de bandas provenientes de centros F, M e centros de agregados F maiores (esses centros serão definidos mais adiante) enquanto que a banda β corresponde à absorção de centros M.

A estrutura dos centros de cor só pode ser melhor compreendida a partir de 1962 quando se passou a efetuar medidas de EPR^(4,23), e outros métodos posteriormente desenvolvidos (ENDOR, etc).

Os principais centros de defeitos já produzidos e identificados utilizando-se várias técnicas são a seguir relacionados.

11.2.2 – Tipos de Centros

- a) **Centro F** – É formado por um elétron preso eletrostaticamente a uma vacância aniônica. A absorção óptica desse centro é atribuída a uma transição de dipolo elétrico para um estado excitado ligado. No caso de CaF_2 , o centro F consiste num elétron aprisionado numa vacância de flúor tendo por vizinhos mais próximos quatro cátions nos vértices de um tetraedro regular.

O centro F em CaF_2 foi detetado por medidas de espectro de EPR⁽⁴⁾ e de ENDOR⁽²²⁾ em cristais coloridos aditivamente. Valores mais precisos da posição do pico da banda F e de constantes de acoplamento spin-órbita foram obtidos por métodos magneto-ópticos (rotação de Faraday)⁽⁹⁾, obtendo-se a posição da banda F em 376 nm a 4K.

Em cristais sintéticos puros de CaF_2 o centro F pode ser criado por irradiação com nêutrons a 18K⁽⁴⁰⁾ e com elétrons⁽²⁶⁾ ou raios-X⁽⁵¹⁾ à temperatura de hélio líquido. Ao contrário dos resultados obtidos com cristais coloridos aditivamente, a irradiação-X induz a formação de banda F livre de superposição de bandas de agregados F. Irradiações à temperatura ambiente não levam à formação de

centros F estáveis. Estes podem tanto não ser criados a essa temperatura como, se criados, imediatamente convertidos para outros tipos de centros agregados.

Vários métodos teóricos foram propostos para análise do centro F. Os mais convenientes são os métodos de pseudo-potencial que utilizam um método variacional com funções de onda tentativas centradas na vacância. Uma revisão detalhada das teorias de centro F existentes foi feita por Hayes⁽⁴⁶⁾. Em geral, observou-se boa concordância entre resultados teóricos e experimentais.

- b) **Centro M e Agregados Maiores de Centros F** – Os centros M são formados pela reunião de dois centros F adjacentes que podem estar dispostos de duas formas distintas dando origem a dois tipos de centro M: centro M alinhado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ (aresta de um cubo de íons de flúor) e centro M ao longo de $\langle 110 \rangle$ (diagonal da face). Essas características justificam o comportamento dicróico desse centro.

A estrutura do centro M foi determinada através da anisotropia de sua absorção óptica e de medidas de fluorescência em cristais coloridos aditivamente⁽⁵⁾ e posteriormente confirmada por medidas de EPR⁽²⁵⁾. Foi mostrado ainda que a absorção de centros M contribui predominantemente para a banda β encontrada em CaF_2 em 521 nm⁽²⁵⁾.

Collins⁽¹⁰⁾ submetendo cristais de CaF_2 coloridos aditivamente à irradiação-X, a baixa temperatura, produziu o centro M^* (centro M ionizado) ao qual ele atribuiu a banda óptica em 545 nm. Mostrou também que esse centro podia ser criado por "bleaching" (branqueamento), com luz ultravioleta a baixa temperatura, de CaF_2 colorido aditivamente dopado com impurezas que capturam elétrons. Irradiações intensas com elétrons de 1 MeV a 77K também levaram à produção de centros M^* , M e R (3 centros F próximos) cujas propriedades ópticas medidas mostraram-se idênticas às apresentadas por cristais coloridos aditivamente⁽²¹⁾.

O centro R é composto por 3 centros F adjacentes. Beaumont e outros⁽⁶⁾ propuseram que em CaF_2 esses três centros F estariam alinhados ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ e o espectro de absorção óptica a 20K associado compreenderia uma banda assimétrica, larga, por volta de 665 nm com linha de fonon-zero em 677.4 nm. Mostraram ainda que sob determinadas condições a presença de centros R no cristal o torna opticamente dicróico.

Pouco se sabe de concreto a respeito de agregados maiores de centros F. Em particular Beaumont e outros⁽⁶⁾ sugeriram que a linha de 598.8 nm em CaF_2 colorido aditivamente corresponde à absorção de um centro N (4 centros F reunidos).

- c) **Centro V_K ou Centro de Buraco Autoaprisionado** – Estes centros são formados por dois íons haleto vizinhos da rede cuja distância entre eles é menor do que a observada entre íons da rede e que partilham um buraco (ausência de elétron) aprisionado. Essa configuração corresponderia a um íon molecular negativo.

A natureza do centro V_K em CaF_2 foi determinada por medidas de EPR⁽²⁴⁾ como sendo um buraco localizado em dois íons de flúor ao longo da direção $\langle 100 \rangle$. Medidas posteriores de ENDOR⁽³⁵⁾ confirmaram a estrutura acima. Hayes e Twidell⁽²⁴⁾ observaram que a presença de terras raras trivalentes no cristal, como o Tm, facilitava a formação de centros V_K por irradiação-X a baixa temperatura (80K). Isso ocorreria em vista da redução do íon de terra trivalente para o estado divalente, por aprisionamento do elétron ionizado pela radiação. Dessa forma, a probabilidade de recombinação elétron-buraco diminuía em relação a buracos formados em cristais não dopados.

Beaumont e outros⁽⁷⁾ mostraram que o centro V_K é imóvel a 77K. Determinaram as posições das bandas de absorção óptica do centro V_K como 320 nm (banda bastante intensa) e 750 nm. Anteriormente, estimativas da posição do pico foram feitas por Merz e Pershan^(36,37).

- d) **Centro H e Outros Centros de Buraco** – É um centro análogo ao V_K , constituído de um

íon molecular negativo de haletos que ocupa porém uma única posição da rede (o centro V_K partilha duas posições de íons haletos da rede). É formado, portanto, a partir de um íon haleto da rede e outro intersticial com um buraco aprisionado. Em CaF_2 o íon molecular é orientado na direção $\langle 111 \rangle$.

O centro H pode ser formado, por radiação, em cristais de CaF_2 dopados com íons de terras raras trivalentes pois esses apresentam um bom número de íons intersticiais compensadores. No caso de cristais puros não se obtém quantidades observáveis de centro H, mesmo para irradiações a temperaturas bastante baixas (menores do que 4K). Em particular, Beaumont e outros⁽⁷⁾ produziram centros H por irradiação-X a 77K de cristais dopados com terras raras e atribuíram a esse centro a banda de absorção óptica larga centrada em 308 nm aproximadamente. Observaram ainda que o centro H em CaF_2 é mais estável que o centro V_K e decai em torno de 170K.

Outros tipos de buracos foram observados por medidas de EPR. O centro V_{KA} (molécula-íon F_2^- associada a um íon estranho à rede), por exemplo, foi detetado por Gromovoi e outros em $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ a 77K⁽¹⁸⁾. Centros de buracos estáveis à temperatura ambiente com alinhamento $\langle 110 \rangle$ foram observados em CaF_2 dopado com Y ou Lu⁽¹⁹⁾. Um modelo provável para esses centros seria um buraco aprisionado por um par de íons compensadores intersticiais de flúor vizinhos associado a um par de íons impureza trivalente. Não existem, no entanto, dados experimentais disponíveis que permitam a elaboração de modelos concretos para centros de buraco de alta temperatura.

- e) **Centros de Impureza** — Centros de cor também podem ser formados devido à introdução de impurezas no cristal. Como visto no Cap. I, cristais de CaF_2 contendo terras raras divalentes apresentam diferentes colorações dependendo do tipo e quantidade de impureza existente no cristal.

Em particular, o centro de cor associado a impurezas encontrado em cristais de CaF_2 dopados com La, Ce, Gd, Tb, Lu ou Y, coloridos aditivamente (2, 3 e 4) mostrou-se interessante em vista de seu caráter fotocromico: havia uma mudança reversível de cor por fotoionização com luz ultravioleta. A observação desse fenômeno, abria possibilidades de se empregar esses cristais em sistemas de armazenamento de informações além de outras aplicações. A proposição do modelo para esse centro foi feita em termos de medidas ópticas, incluindo dicroísmo circular magnético e dicroísmo linear produzidos por exposição à luz linearmente polarizada⁽⁵⁰⁾. O centro de cor associado à impureza poderia ser descrito como um íon de terra rara divalente próximo a um centro F (REF). Nesse complexo tipo molecular o estado estável seria formado por um íon de terra rara trivalente com sua configuração $4f^n$, uma vacância de flúor mais próximo dele e dois elétrons tornando o complexo neutro. Segundo estudos teóricos de Alig⁽⁴⁾ os dois elétrons ocupariam provavelmente orbitais tipo centro F perturbados. Os dois elétrons teriam spins emparelhados de forma que as propriedades magnéticas do centro REF estariam diretamente associadas ao íon de terra rara trivalente. Isso foi confirmado por estudos de EPR⁽⁵⁰⁾. Quando o centro absorve luz ultravioleta, o elétron ionizado pode ser aprisionado por um íon de terra rara trivalente de simetria cúbica resultando dois novos espectros de absorção: um da terra rara divalente, outro do centro REF ionizado. As bandas ópticas em 390 e 580 nm corresponderiam a transições de ligações σ e π do elétron pertencente ao centro REF.

Um outro tipo de centro associado tentativamente ao íon de Gd^{2+} foi detetado por medidas de EPR⁽³⁹⁾ em cristais de CaF_2 contendo como impureza dominante o Gd^{3+} , submetidos à irradiação-X à temperatura ambiente. O espectro de absorção óptica correspondente também apresentou uma banda em 580 nm atribuída, todavia, à superposição da banda π do centro REF⁽⁴⁹⁾ e da banda correspondente ao íon de Gd^{2+} (600 nm⁽³³⁾). Essa superposição poderia explicar a não linearidade entre o crescimento das intensidades do novo sinal de EPR e da banda de absorção de 580 nm. O centro seria formado a partir de um complexo $\text{Gd}^{3+}\text{F}_i^-$ (terra rara trivalente – íon de flúor intersticial). Por irradiação-X o F_i^- perderia seu elétron ou seria removido do complexo deixando o Gd^{3+} isolado que poderia, portanto, capturar um elétron e tornar-se divalente.

Uma visão geral dos vários centros bem como dos valores mais aceitos das respectivas bandas de absorção óptica extraídos da literatura podem ser vistos na Tabela II.1.

Tabela II.1
Bandas de Absorção Óptica mais Aceitas Correspondentes
à Vários Tipos de Centros

Tipo de Centro	F	M	M ⁺	R	V _k	H
posição da banda em nm	376 ⁽³³⁾ (34,35,36) 375	521 ⁽³⁷⁾	545 ⁽³⁹⁾ 552 ⁽³⁹⁾	665 ⁽⁴⁰⁾	320 ⁽⁴³⁾ 310 ⁽¹⁰⁾	308 ⁽⁴³⁾

Embora o problema da identificação de alguns centros esteja aparentemente resolvido o espectro de absorção óptica como um todo, obtido com cristais de CaF₂ puro ou dopado com terras raras submetidos ao processo de coloração aditiva ou à radiação, não é bem compreendido. Além da complexidade do espectro, devida provavelmente à interação da terra rara com os defeitos criados na rede, pouco se sabe a respeito do mecanismo de formação de defeitos no cristal. Uma forma de se explorar o problema seria o estudo de cinética de ativação térmica das bandas espectrais com a posterior correlação dessas bandas. Esta constitui uma das linhas de pesquisa a ser seguida no presente trabalho.

Observando-se a Figura 1.2 nota-se que a terra rara trivalente que menos afeta a transparência do cristal na região do visível e ultravioleta próximo é o íon de Gd³⁺ que permite a detecção óptica de centros de defeitos livres de superposição com suas transições ópticas, facilitando portanto a observação do defeito. O CaF₂:Gd³⁺ constitui portanto um excelente material para estudos ópticos e foi por isso escolhido como o cristal a ser aqui investigado.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.1 – Amostras

Foram utilizados no presente estudo, cristais sintéticos de fluoreto de cálcio (CaF₂) dopados com diferentes concentrações do íon de terra rara trivalente Gd³⁺ cujas transições ópticas ocorrem apenas na região do ultravioleta, tornando o cristal em questão excelente para o estudo óptico de formação de defeitos conforme mencionado anteriormente.

Esses cristais, provenientes da Optovac, foram crescidos da adição ao CaF₂, na fusão, do trifluoreto da terra rara correspondente (GdF₃) sendo a concentração nominal do dopante dada pela porcentagem molar de GdF₃ presente no processo de crescimento. Quatro foram as concentrações utilizadas: 1, 0,1, 0,01 e 0,001%. Estes valores nominais fornecidos pela Optovac estão relativamente corretos conforme indicam medidas de absorção realizadas por Okuno⁽⁴¹⁾ em blocos monocristalinos de aproximadamente 4 cm. como recebido.

As amostras foram clivadas no plano $\langle 111 \rangle$ e apresentavam-se na forma de discos com cerca de 1 cm de diâmetro e espessura variando entre 1 e 2 mm aproximadamente. Foram utilizados como referência cristais nominalmente puros de procedência da Harshaw.

III.2 – Medidas de Irradiação

III.2.1 – Irradiação-X

Para as irradiações com raios-X utilizou-se um gerador de raios-X cat. nº 4053 A 3 da Rigaku que permite a produção de altas tensões compreendidas entre 20 e 60 KV e correntes situadas entre 2 e 50 mA. O tubo empregado contém um alvo de tungstênio (W) e janela de berílio. A maioria das irradiações foram efetuadas nas condições de 50 KV e 30 mA, salvo indicação contrária, e sempre à temperatura ambiente.

Com intuito de se reproduzir ao máximo as condições de irradiação para todas as amostras foi construído um sistema de porta-amostras cuja distância ao tubo de raios-X foi fixada por meio de uma referência de material rígido, preso ao chão do compartimento de irradiação. Esse sistema permitiu que as amostras fossem irradiadas no próprio suporte a ser utilizado em medidas com o espectrofotômetro, sendo dispostas no plano da janela num raio de 9 cm desta.

Durante as irradiações utilizou-se um filtro de Al de 1 mm de espessura aproximadamente, colocado junto à janela com a finalidade de barrar os raios-X de baixa energia, cuja penetração na amostra é pequena causando intensa coloração apenas na superfície. O emprego deste filtro possibilitou uma coloração mais homogênea das amostras. Estas foram irradiadas em envólucros de papel preto para se evitar a incidência de luz ambiente nas mesmas ao serem transportadas do aparelho de irradiação-X para o de medida óptica.

III.2.2 – Irradiações com Luz Ultravioleta

As iluminações com luz ultravioleta monocromática foram efetuadas ou no espectrofotômetro, com a lâmpada incandescente ou com uma lâmpada HBO-200 Hg, dependendo da intensidade de luz requerida. No primeiro caso a amostra foi colocada em seu compartimento dentro do espectrofotômetro, e foram estabelecidas as condições de máxima abertura da fenda (2 mm) e de único feixe. O comprimento de onda desejado do feixe monocromático foi selecionado por meio do monocromador do aparelho que utiliza um prisma de quartzo. No segundo caso, o sistema continha um monocromador do tipo BL, cat. 33-86-07 com 1200 ranhuras/mm e uma fonte de alimentação da lâmpada do tipo SP-200. As irradiações foram efetuadas prendendo-se a amostra a um suporte situado cerca de 20 cm da fenda do sistema BL.

III.3 – Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados num forno que utiliza resistência de Kantal (4Ω), de pequenas dimensões especialmente construído em nosso laboratório, para aquecimentos de até 900°C e obtenção de temperaturas constantes por períodos longos e com estabilidade térmica de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. A variação da tensão de alimentação do forno é efetuada por meio de um variac. O controle de temperatura é feito com um termopar NiCr – Ni preso numa de suas extremidades a uma barquinha de quartzo onde a amostra é colocada, e na outra conectado a um multímetro digital 160 Keithley que nos fornece temperatura em mV. A conversão para graus centígrados foi feita por meio de uma tabela da Leeds & Northrup baseada na circular 561 do National Bureau of Standards.

Nos tratamentos térmicos realizados, as amostras foram introduzidas na barquinha previamente aquecida, somente após o forno ter atingido a estabilidade térmica desejada. Terminado o aquecimento

as amostras foram submetidas a resfriamento rápido por contacto das amostras com uma placa de latão (aproximadamente 1 minuto), ou resfriamento lento, ocasião em que o forno era desligado e a amostra permanecia dentro do mesmo até o sistema resfriar (cerca de 2 horas).

III.4 – Medidas Ópticas

III.4.1 – Medidas de Absorção Óptica

As medidas ópticas dos cristais foram realizadas com um espectrofotômetro registrador DMR21 da Carl Zeiss de duplo feixe, equipado com um monocromador M4Q111 com prisma de quartzo. Os espectros de absorção foram estudados no intervalo entre 2500 e 190 nm. Para leituras entre 2500 e 320 nm o aparelho dispõe de uma lâmpada incandescente e para o intervalo de 360 a 190 nm, de uma lâmpada de deutério. A detecção fotoelétrica é efetuada com uma célula fotocondutora de PbS para o intervalo de 3200 a 625 nm e com uma fotomultiplicadora para o intervalo de 625 a 185 nm. As leituras foram feitas com a fenda mais estreita MT2-1 cuja abertura é 2 mm, com o feixe de luz incidindo perpendicularmente ao plano $\langle 111 \rangle$ da amostra. Os espectros de absorção óptica são obtidos da comparação de dois feixes de luz, um atravessando um material referência (no nosso caso o ar) e o outro atravessando o cristal estudado.

Para leituras de absorção óptica efetuadas após a exposição da amostra à irradiação-X, o intervalo-padrão entre o término da irradiação e o início da leitura foi sempre 3 minutos. Como resultado de medida o que se obtém é a densidade óptica de defeitos em função do comprimento de

onda varrido, definida por $D.O. = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$ onde $\frac{I}{I_0}$ = transmitância, I_0 correspondendo à intensidade

de luz que atravessa a referência e I é a intensidade transmitida através do cristal em estudo. Considerando-se que o decréscimo na intensidade de luz que atravessa uma amostra é dado por $I = I_0 e^{-Kx}$ onde x = espessura da amostra em cm e K = coeficiente de absorção, pode-se relacionar D.O. e K segundo a expressão

$$K = \left(\frac{I_0}{I} \right)^{2.303} = \frac{2.303 \text{ D.O.}}{x} \quad (\text{cm}^{-1})$$

Essa última expressão normaliza os dados obtidos quanto ao efeito de espessura e tem o significado físico de energia absorvida pela amostra.

III.4.2 – Medidas de Emissão

O espectro e cinética da emissão fosforescente exibida pelas amostras irradiadas foram detetados por arranjos modificados do espectrofotômetro em que é empregado o sistema de feixe único. Nesses tipos de medidas as fontes de luz do sistema não são utilizadas.

Num primeiro arranjo (Figura 3.1) a amostra foi colocada na célula de medida (1) e a fotomultiplicadora acionada. O decaimento da emissão total em função do tempo foi registrado a partir de 2 minutos após o término da irradiação. Nesse caso, a medida representa apenas uma contagem sem a distinção energética de fótons.

Num segundo arranjo, tal como num espectrofluorímetro, a amostra foi colocada no caminho do feixe óptico, mas em posição anterior ao monocromador (2) de forma a se poder obter o espectro da luz emitida. Utilizou-se condições de máxima abertura de fenda e alto ganho. Feito isso, a cinética de

decaimento da região espectral onde se deteta a emissão foi efetuada por meio do controle automático do espectrofotômetro, com o respectivo detetor.

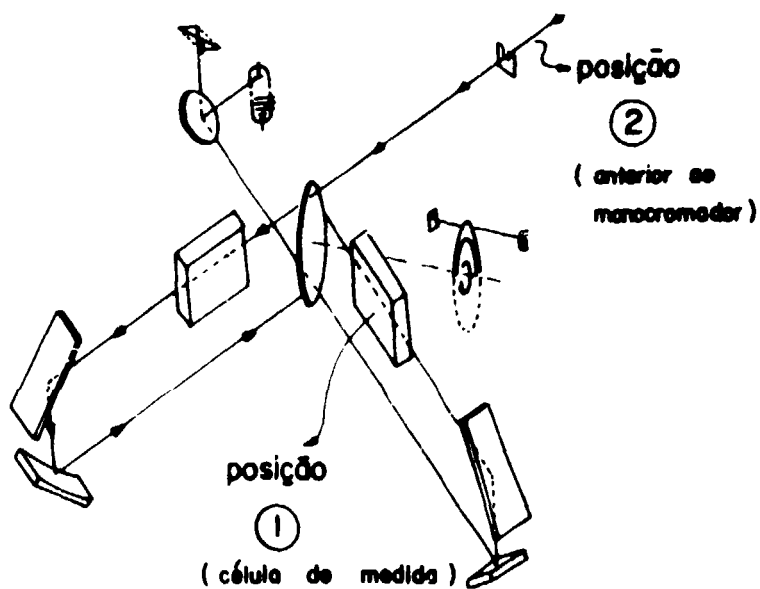


Figura 3.1 - Caminho Óptico no Espectrofotômetro

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Como já foi discutido nos capítulos I e II onde se fez um apanhado geral sobre o efeito da radiação em cristais de $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$, de posse de amostras de quatro concentrações diferentes de Gd estudou-se, em primeiro lugar, o efeito primário da radiação na transparência das amostras. O efeito macroscópico da radiação é o da coloração do cristal e o da mudança de sua constante de absorção local, com o aparecimento de bandas de absorção. Essas bandas são atribuídas ao dano intrínseco à rede e também à mudanças de configuração (simetria) ou de valência dos defeitos extrínsecos à rede como, por exemplo, à redução de valência do Gd^{3+} para Gd^{2+} , assunto que será tratado neste capítulo.

IV.1 – Curvas de Coloração

As curvas de coloração foram obtidas por medidas de absorção óptica das amostras de CaF_2 nominalmente puro ou dopado com 0,001; 0,01; 0,1 e 1% de Gd^{3+} , todas submetidas a irradiações-X sucessivas num total de 150 minutos. Os espectros obtidos entre 2500 e 245 nm para as cinco amostras antes e após 5, 15, 60, 90 e 150 minutos de irradiação podem ser vistos na Figura 4.1.

Para as amostras de CaF_2 puro e de $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+} 10^{-3}\%$, obteve-se espectros do tipo Smakula com bandas (máximos de intensidade) em 578, 397 e 333 nm aproximadamente para a primeira e em 595, 397 e 352 nm para a segunda. Espectros de absorção óptica obtidos posteriormente abrangendo comprimentos de onda de até 200 nm indicaram a existência de mais uma banda bastante larga e difusa em torno de 225 nm que não será analisada por estar próxima aos limites do campo de detecção do espectrofotômetro.

As amostras com concentrações maiores de Gd apresentaram um espectro mais complexo envolvendo composição de várias bandas e o deslocamento de alguns máximos, além de apresentar um forte efeito de fundo ("background") que se inicia em 650 nm aproximadamente e se estende por toda a região do ultravioleta. Pode-se observar de imediato que esta absorção de fundo aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de Gd^{3+} . Entretanto, ela não mostrou estrutura e tem sido motivo de diversas e controvertidas interpretações sobre o que estaria causando tal efeito⁽⁴⁴⁾. Nas amostras contendo concentrações de Gd^{3+} superiores a 0.01% ocorreu ainda a formação de uma nova banda por volta de 847 nm que se acredita ser devido a um alto agregado de centros F sendo sua origem entretanto ainda não identificada.

As transições eletrônicas 4f do grupo ⁶I do Gd^{3+} entre 285 e 270 nm, só puderam ser observadas na amostra de $\text{CaF}_2:\text{Gd} 1\%$. Nas amostras contendo concentrações menores da impureza essas transições só foram detetadas naquelas mais espessas, conforme medidas realizadas com boa resolução por Okuno⁽⁴¹⁾ em blocos de 3 a 4 cm de espessura. Verificou-se que com a irradiação a intensidade dos picos dessas transições diminui, indicando a redução do íon de Gd^{3+} para o estado de oxidação divalente Gd^{2+} . O processo de redução do Gd^{3+} será considerado em maior detalhe no item seguinte (IV.2).

As absorções observadas em todas as amostras podem ser inicialmente identificadas entre outras transições mais complexas como devidas a centros F criados pela radiação (376 nm) e seus agregados (M, R etc), bem como bandas largas devidas à absorção de centros fotocromicos e de Gd^{2+} . Estas últimas transições, do tipo 5d, são muito mais parecidas com transições de centros eletrônicos como o centro F, pois sua largura demonstra uma forte interação com a rede. O mesmo não ocorre com as transições ⁶I em que a interação com a rede é muito fraca, em vista do efeito de blindagem eletrostática já mencionado no capítulo I. Além disso uma análise cuidadosa das posições dos máximos quando se vai de

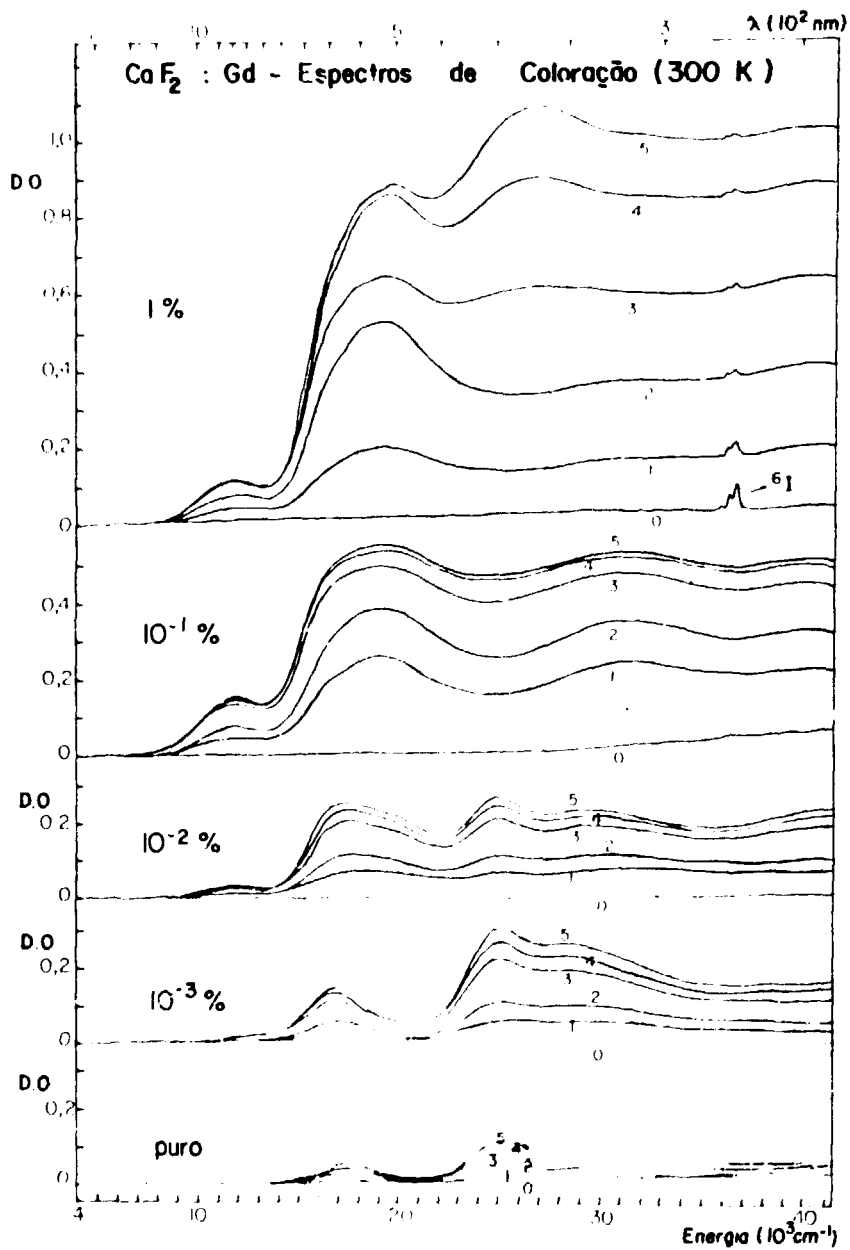


Figura 4.1 -- Espectros de Absorção Óptica Após 5 (curva nº 1), 15 (curva nº 2), 60 (curva nº 3), 90 (curva nº 4) e 150 (curva nº 5) minutos de Irradiação-X à Temperatura Ambiente de Amostras de CaF₂ Puro (1,38mm) ou Contendo 0,001 % (1,74mm), 0,01% (1,64mm), 0,1% (1,75mm) e 1% (1,64mm) de Gd³⁺. A Curva nº 0 Refere-se ao Espectro de Absorção Óptica Antes de Irradiação. As Medidas Acima, entre Parênteses, Indicam a Espessura de Cada Amostra Utilizada

amostra "pura" para a mais concentrada, revela um deslocamento na posição dos máximos relativos quando o efeito de concentração passa a predominar. Na amostra contendo 10^{-3} % de Gd, por exemplo, podemos observar máximos em 595 e 397 nm. Esses máximos segundo Staebler e Schnatterly⁽⁵⁰⁾ são devidos a transições perpendiculares e paralelas (π e σ) de elétrons aprisionados numa vacância de flúor ao lado de um íon de Gd^{3+} formando um dipolo na direção $\langle 111 \rangle$ ou o centro fotocromico (par F - Gd^{2+}).

Como se pode ver do estudo do dano de radiação feito em função da concentração de Gd^{3+} , para baixas concentrações o dano típico de radiação ocasiona a formação desses pares sem que haja uma visível redução de valência como no caso de concentrações mais altas. Pode-se sem perda de generalidade inicialmente considerar que a banda na região de 400 nm se trata de um centro F perturbado pelo Gd^{3+} vizinho.

Com o aumento da concentração a formação de centros F pouco perturbados aumenta consideravelmente como pode ser constatado pelo deslocamento do máximo em 397 para 375 nm. Esse processo é favorecido pelo número de armadilhas Gd^{3+} disponíveis para elétrons que são convertidas em Gd^{2+} obtendo-se, então, uma neutralidade local de carga, o que ocasiona além da formação do par F - Gd^{3+} a formação adicional de centros F isolados. Comparando-se os dados obtidos com as identificações feitas por Staebler e Schnatterly⁽⁵⁰⁾ pode-se dizer que nas amostras menos concentradas (0,001 e 0,01%) a radiação induz a formação principalmente de centros fotocromicos enquanto que para as mais concentradas (0,1 e 1%) a produção de centros fotocromicos ionizados e centros M^+ passa a competir com a formação daqueles centros.

Fazendo-se gráficos das constantes de absorção óptica em função do tempo de irradiação para algumas regiões espectrais observa-se que as curvas de coloração apresentam dois estágios: um de crescimento rápido durante os primeiros trinta minutos e outro de crescimento mais lento tendendo a uma saturação. O comportamento exibido foi idêntico ao obtido com haletos alcalinos, isto é, obteve-se uma saturação que aumenta com a concentração de impurezas. Em geral, após duas horas de irradiação, a região de saturação foi atingida exceto para regiões espectrais situadas no ultravioleta. Esse resultado pode ser visualizado nas Figuras 4.2 e 4.3. Nestas figuras observa-se que o comportamento típico de saturação é bem visível para amostras com concentrações de Gd inferiores a 1% sendo que em 1% já se observa uma dispersão de resultados causada pelos diferentes comportamentos das bandas que contribuem para a região de máximo resultante. Em particular, para a concentração de 1% de Gd^{3+} observa-se uma anomalia na curva de coloração representada por uma aparente quebra de continuidade que foi sistematicamente verificada para todas as regiões espectrais tratadas. Um terceiro estágio de coloração retardado de aproximadamente 60 minutos está também presente nas amostras de 1% formando a curva descontínua vista nas Figuras 4.2 e 4.3. Este estágio já pode ser levemente observado nas amostras de 0,1%.

Na Figura 4.4a tem-se o aumento, para todas as concentrações, da absorção de fundo ("background") em 270 nm e na 4.4b o decaimento do pico mais intenso (273 nm) das transições 6I_1 para a amostra de 1%. Dos resultados apresentados pode-se observar que, após 60 minutos, não se registra mais redução de valência o que coincide com a ocorrência do 2º estágio de coloração uma vez que, em não se tendo mais armadilhas Gd^{3+} disponíveis, o efeito causado pela redução de carga atua intrinsecamente na rede e cuja cinética apresenta uma meia vida mais lenta.

Quanto ao "terceiro estágio" de coloração apresentado na amostra 1% um mecanismo diferente estaria envolvido devido a um efeito de concentração que favoreça a formação de defeitos após a saturação da reação de redução. Entretanto, não foi possível, até o presente, encontrar um mecanismo satisfatório que explicasse o aparecimento deste estágio uma vez que nenhuma correlação foi estabelecida.

IV.2 - Processo de Redução e Reconversão de Íons Gd^{3+}

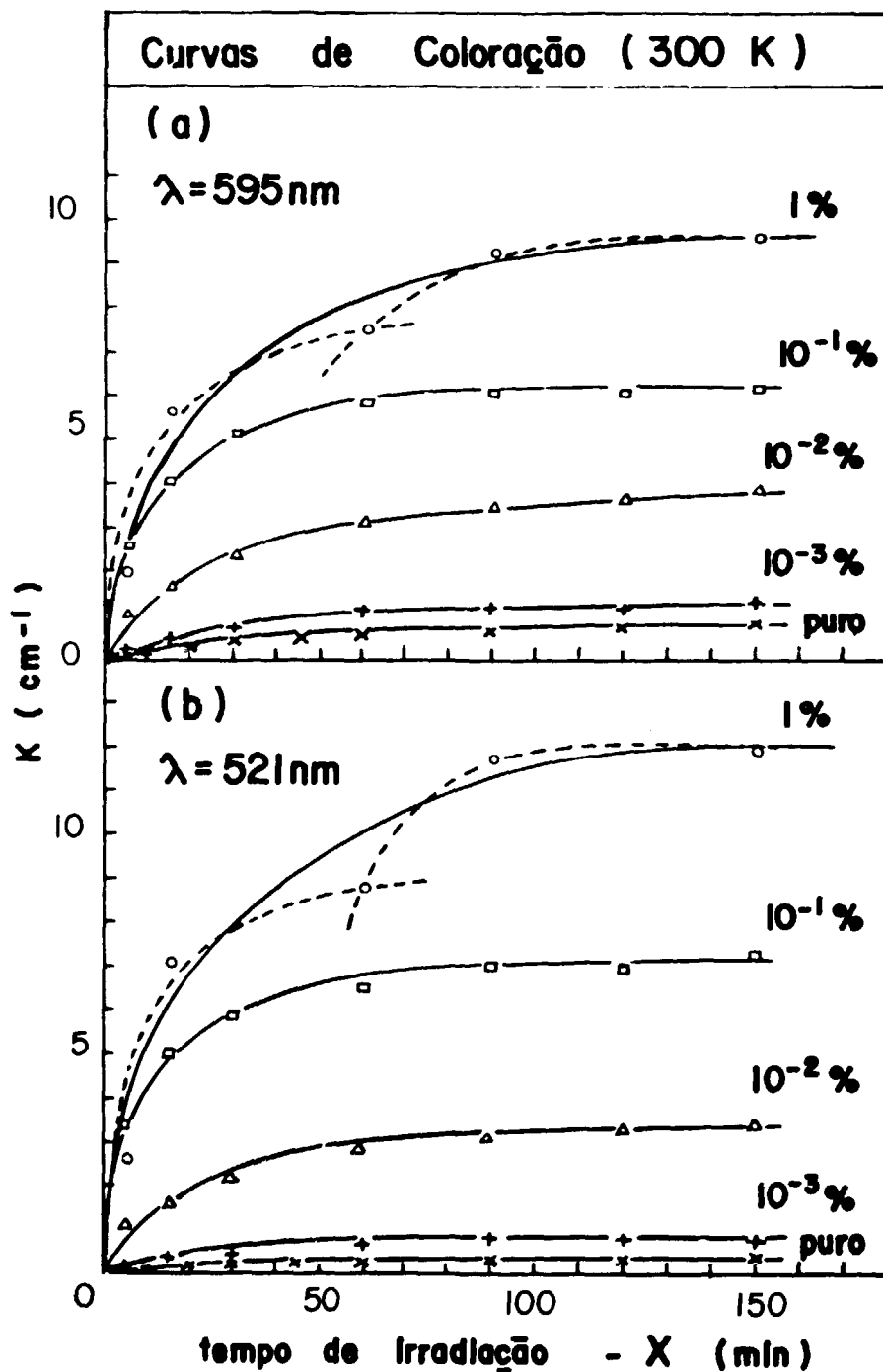


Figura 4.2 – Comportamento do Coeficiente de Absorção em Função do Tempo de Irradiação-X, à Temperatura Ambiente, para os Comprimentos de Onda de 595 nm (a) e 521 nm (b) para Amostras de CaF_2 Puro e Contendo Diferentes Concentrações de Gd. A Curva Pontilhada Indica a Possível Ocorrência de um Terceiro Estágio de Coloração

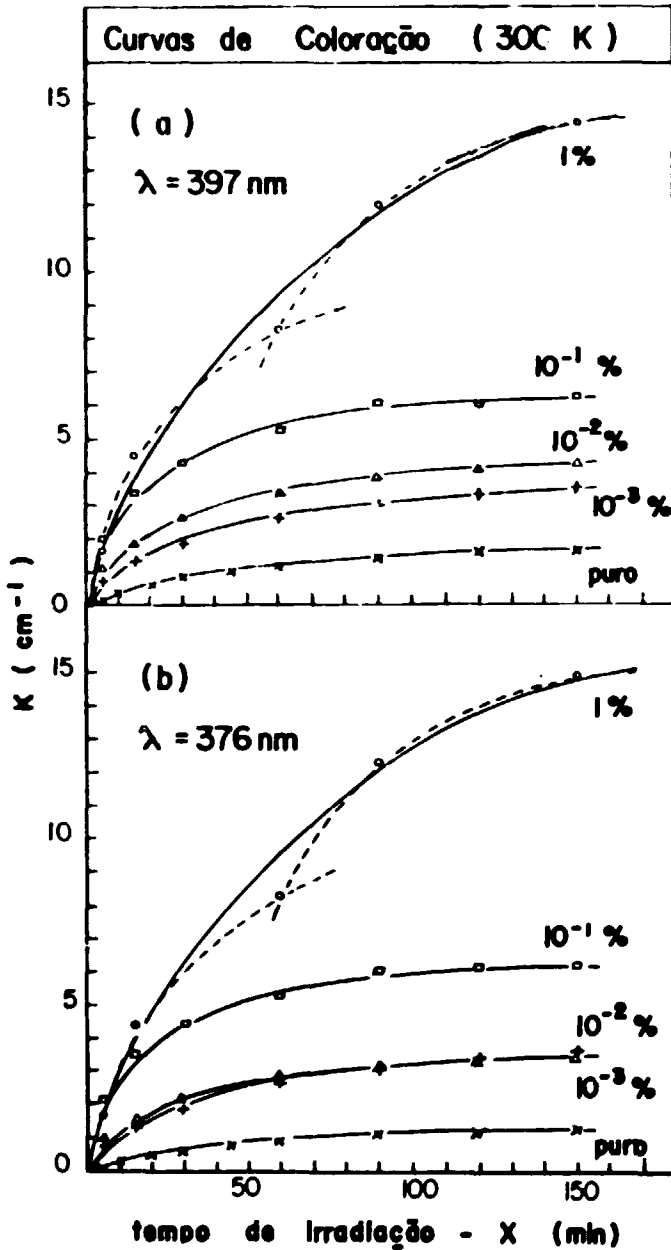


Figura 4.3 – Comportamento do Coeficiente de Absorção em Função do Tempo de Irradiação-X, à Temperatura Ambiente, para os Comprimentos de Onda de 397 nm (a) e 376 nm (b) para Amostras de CaF_2 Puro e Contendo Diferentes Concentrações de Gd. A Curva Pontilhada Indica a Possível Ocorrência de um Terceiro Estágio de Coloração

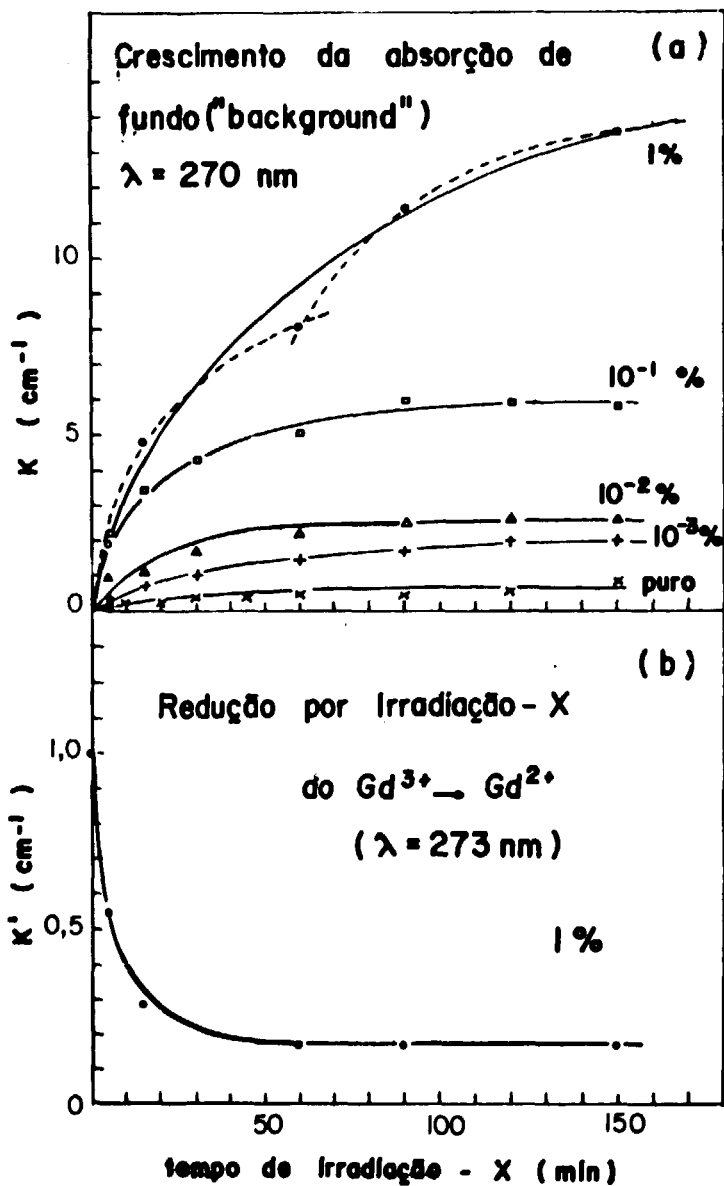


Figura 4.4 - a) Aumento da Absorção de Fundo com a Irradiação-X Mostrado por meio do Coeficiente de Absorção Óptica em 270 nm Durante 150 minutos de Irradiação.

b) Redução por Irradiação-X da Banda mais Intensa (273 nm) das Transições do Grupo 6I do Gd^{3+} nos Primeiros 150 minutos de Irradiação. K' Indica Valores da Constante de Absorção Óptica Normalizados para a Leitura Útilada Antes da Irradiação

Como mencionado anteriormente, a intensidade dos picos correspondentes às transições 6I_1 , observadas apenas para as amostras contendo 1% de Gd, diminuem com exposição à radiação-X, em vista da redução de íons de Gd^{3+} para o estado de oxidação divalente Gd^{2+} . O máximo de redução foi atingido após uma hora de irradiação conforme indica a Figura 4.4b, extraída do experimento de curvas de coloração descrito no item anterior. Esse processo porém não é estável à temperatura ambiente podendo haver mesmo reconversão total dos íons de Gd^{2+} para Gd^{3+} .

Uma série de três experiências foi feita posteriormente com o intuito de se estudar detalhadamente o processo de redução durante a primeira hora de irradiação. As experiências foram realizadas com a mesma amostra, havendo um intervalo de 22 horas entre o término de uma irradiação e o início de outra, sempre na temperatura ambiente. Durante esse intervalo foram feitas medidas de absorção óptica à temperatura ambiente. As medidas foram efetuadas apenas na região de interesse entre 35000 e 38000 cm^{-1} . Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 4.5 onde temos a constante de absorção em função do tempo decorrido após o término da irradiação.

Na primeira experiência a porcentagem de íons reduzidos após uma hora de irradiação foi de 86%. A reconversão após o término da irradiação não foi total, decorridas 22 horas, a porcentagem de íons Gd^{3+} existentes em relação à quantidade inicial foi de 91% aproximadamente.

Para as segunda e terceira experiências a porcentagem de íons reduzidos foi de 87 e 84% respectivamente. Ao contrário do observado para a primeira experiência, 7 horas após o término da irradiação, na segunda e terceira experiências, a quantidade de Gd^{3+} existente logo antes do início da irradiação foi restituída. A quantidade original de Gd^{3+} existente na amostra antes de ser submetida a qualquer irradiação foi restaurada após aquecimento da amostra durante 4 horas em torno de 250°C.

Fazendo-se um gráfico dilogarítmico da constante de absorção óptica em função do tempo de irradiação e do tempo decorrido após o término desta obtém-se a Figura 4.6. Nesse gráfico os dados foram sempre normalizados para as quantidades iniciais de Gd^{3+} existentes logo antes da irradiação. Pelo tipo de curva obtido observou-se que tanto o processo de redução $Gd^{3+} \rightarrow Gd^{2+}$, como o de reconversão $Gd^{2+} \rightarrow Gd^{3+}$ não seguem uma cinética de primeira ordem sendo o comportamento destes processos

ajustado por uma relação do tipo $K = \frac{cte}{(t + t_0)^p}$ onde p é estimado pelo valor absoluto da inclinação da reta traçada no gráfico dilogarítmico. Para o processo de redução, visto na Figura 4.6a, nas três experiências obteve-se em média $p = 0,42$. Esse comportamento logarítmico pode ser interpretado como causado por um processo de ordem menor do que 2 (bimolecular) e, embora não se possa dar uma interpretação mais segura para o valor de $p = 0,42$, este dá uma idéia da razão:

$$\frac{\text{secção de choque de captura de armadilhas } Gd^{3+}}{\text{secção de choque de captura de centros}}$$

que para o nosso caso segundo o critério adotado por Adirovitch⁽¹¹⁾, é maior do que 10^3 . Isso equivale a dizer que elétrons são preferencialmente aprisionados em centros de Gd^{3+} .

Quanto à reconversão do $Gd^{2+} \rightarrow Gd^{3+}$ a Figura 4.6b nos mostra as duas retas ajustadas graficamente com os dados obtidos para cada experiência. As retas da primeira região que abrange os vinte primeiros minutos apresentaram uma inclinação média de 0,63. Na segunda região que abrange o restante do período experimental, a inclinação média das retas obtidas foi 0,34 indicando, portanto, a ocorrência de processos distintos em cada etapa, justificadas pelos diferentes valores de ordem p.

É em geral aceito que a reconversão $Gd^{2+} \rightarrow Gd^{3+}$ ocorre pela recombinação de um íon Gd^{2+} com um buraco criado durante a irradiação deixando o Gd^{3+} num estado excitado. O decair

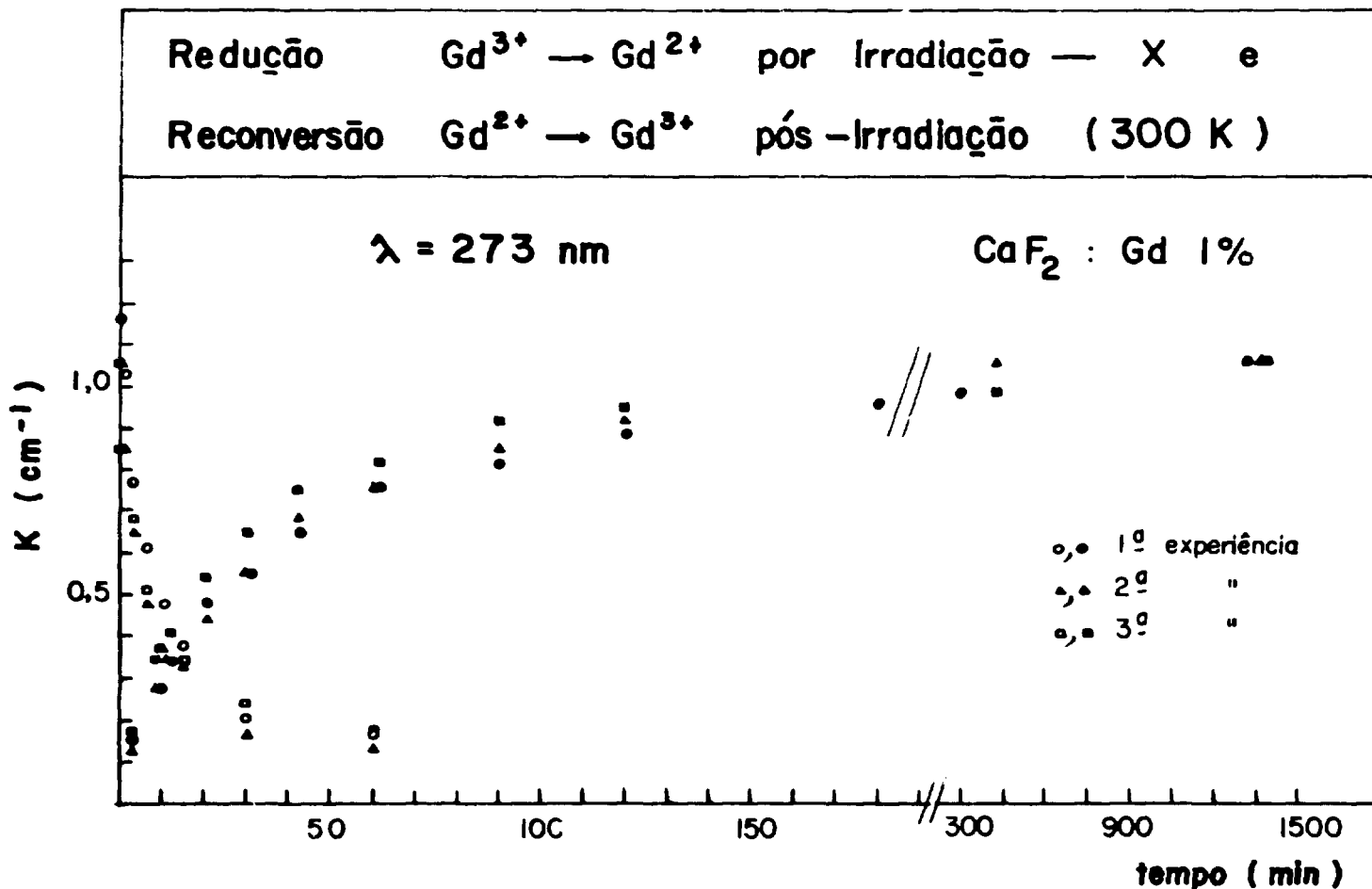


Figura 4.5 — Experiências Sequenciais de Redução do Gd^{3+} (Pontos Vazios) nos Primeiros 60 minutos de Irradiação. A Restituição dos Ions de Gd^{3+} (Pontos Cheios) foi Acompanhada nas 22 horas Pós-Irradiação que Separavam uma Experiência da Outra

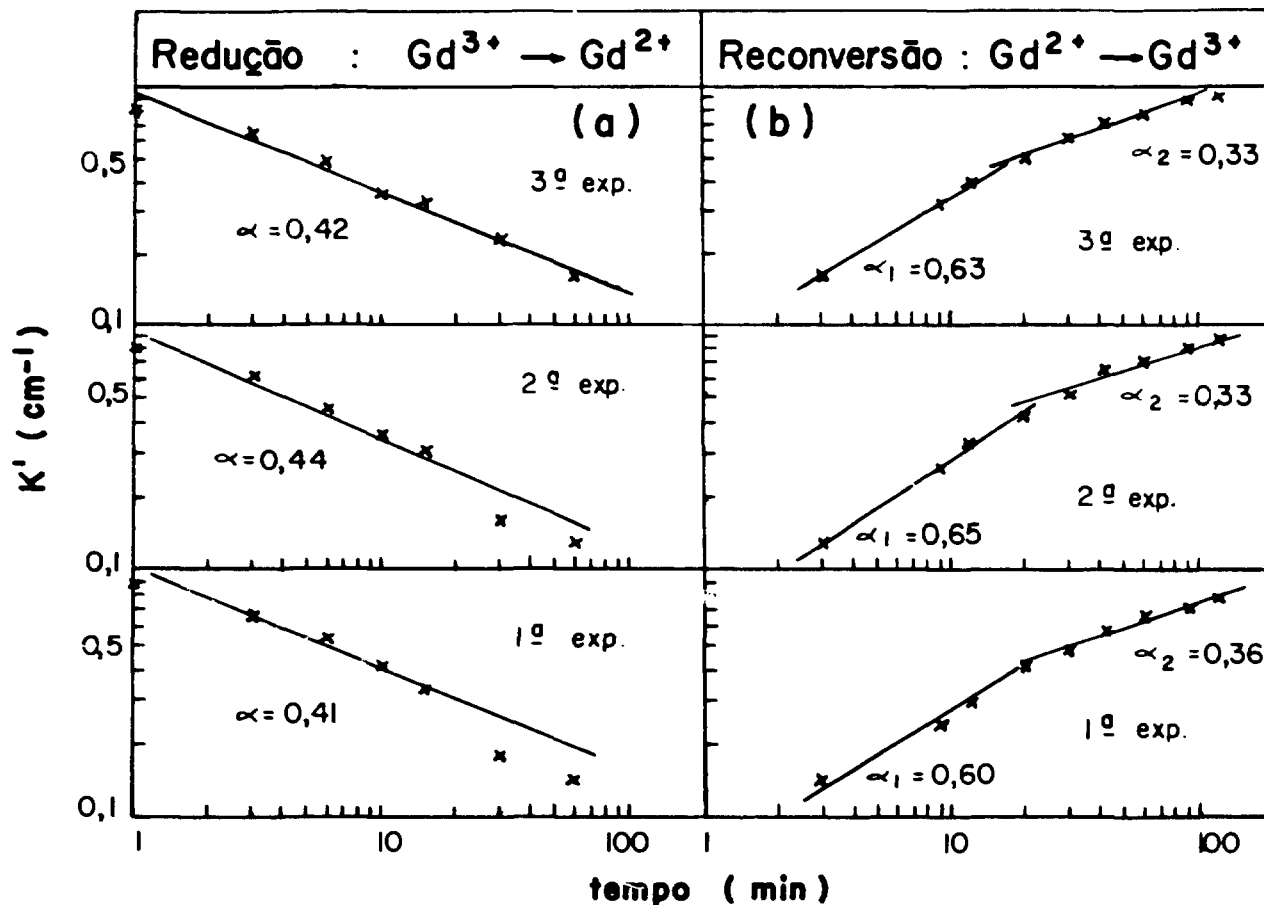


Figura 4.6 – Tratamento dos Dados Apresentados na Figura Anterior Colocados num Gráfico Dilogarítmico do Coeficiente de Absorção Óptica em Função do Tempo de Irradiação (a) ou do Tempo Decorrido Após o Término da Irradiação (b). Os Dados Foram Normalizados para a Leitura Realizada Antes do Início de Cada Irradiação

$(Gd^{3+})^*$ para o estado fundamental Gd^{3+} ocorre instantaneamente ($\approx 10^{-8}$ s) com emissão de fótons. Como o tempo de recombinação é muito maior do que o tempo de desexcitação, uma vez que o processo de recombinação envolve efeitos térmicos e não quânticos como a desexcitação do $Gd^{3+})^*$, pode-se obter informações a respeito do primeiro, pela análise do comportamento cinético da fosforescência observada como será mostrado a seguir.

IV.3 – Fosforescência à Temperatura Ambiente

As amostras recém-irradiadas apresentaram uma emissão fosforescente que foi analisada com as modificações do espectrofotômetro mencionadas no capítulo anterior. Efetuou-se uma simples contagem (por intensidade) de fótons emitidos pela amostra após duas horas de irradiação-X. O decaimento dessa emissão registrado nos primeiros 90 minutos após o término da irradiação pode ser visto nas Figuras 4.7 e 4.8 em que se mostra o logaritmo da intensidade da emissão em função do logaritmo do tempo decorrido pós-irradiação para amostras de CaF_2 contendo as quatro concentrações de Gd consideradas. As medidas de intensidade da emissão foram normalizadas para a leitura realizada aos 4 minutos. O decaimento observado não é do tipo exponencial mas segue a relação, anteriormente mencionada,

$$K = \frac{cte}{(t + t_0)^p}$$

possível dependência do processo de fosforescência com a concentração do íon dopante existente no material.

Além disso as curvas experimentais de fosforescência mostradas nas Figuras 4.7 e 4.8 indicaram a ocorrência de dois mecanismos distintos. Isto pode ser explicado em termos das diferentes simetrias do local em que o Gd^{2+} se encontra. Como foi mostrado por Schlesinger e Whippey por medidas de emissão⁽⁴⁵⁾, íons de Gd^{3+} situados em locais de simetria não cúbica podem ser reduzidos para o estado divalente quando a concentração de Gd^{3+} em locais de simetria cúbica for pequena.

Em geral mais do que um tipo de simetria é encontrada num mesmo cristal. Em particular Sook Lee e outros⁽³⁰⁾ determinaram por medidas de EPR a predominância de íons de Gd^{3+} em locais de simetria tetragonal para concentrações inferiores a 0,1% da impureza ao passo que para $CaF_2 : Gd$ 1% há predominância de locais de simetria cúbica. A restituição do Gd^{3+} poderia então ser feita pela transferência do elétron do Gd^{2+} para centros de buraco com diferentes energias de ativação. O tipo de centro de buraco bem como a posição relativa deste em relação ao Gd^{2+} iriam determinar a diferença entre os mecanismos envolvidos.

Comparando-se agora a curva de decaimento fosforescente obtido para $CaF_2 : Gd$ 1% mostrado na Figura 4.8a com a curva de restituição do pico mais intenso das transições 6I do Gd^{3+} (Figura 4.6b) verifica-se que a ordem do processo inicial é aproximadamente a mesma nos dois casos indicando haver uma correlação entre estes dois efeitos observados. O fato de mecanismos de ordens diferentes serem obtidos no período de tempos maiores do que 20 minutos aproximadamente pode ser explicado, como sugerido por Garlick e Wilkins⁽¹⁶⁾ pela diferença de tempos de excitação com raios-X envolvidos nas duas experiências uma vez que a curva de fosforescência de armadilhas de elétrons depende da duração da excitação.

Ocorre que a fosforescência detetada poderia estar representando uma superposição das emissões dos vários tipos de centros fosforescentes. Para se verificar tal hipótese foram feitas medidas de espectro de fosforescência com o próprio espectrofotômetro para a amostra de $CaF_2 : Gd$ 1%. O registro da emissão foi efetuado entre 2500 e 200 nm e indicou a existência de dois grupos de emissão fosforescentes entre 340 e 265 nm (Figura 4.9). Apesar das condições experimentais não serem ideais uma vez que o aparelho foi adaptado para funcionar como um espectrofluorímetro, a forma do espectro indicou ser a emissão estruturada. Comparando-se esse espectro de emissão com o obtido por Schlesinger e Whippey⁽⁴⁵⁾ verificou-se que a região em que se dá uma das emissões, entre 340 e 290 nm, coincide

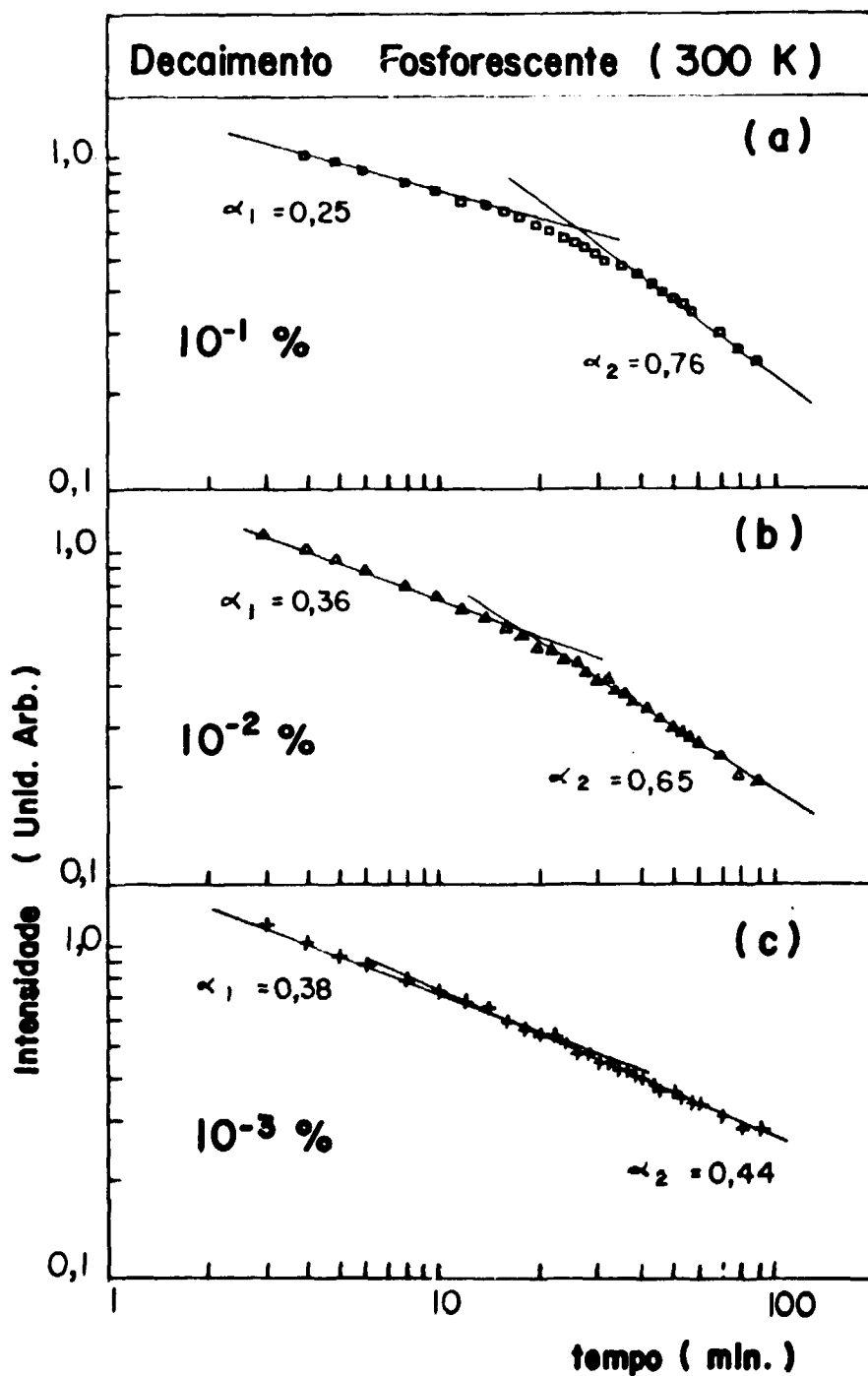


Figura 4.7 – Decaimento da Fosforescência à Temperatura Ambiente (Sem Distinção de Fótons) Apresentada Após 2 horas de Irradiação-X pela Amostra de $\text{CaF}_2:\text{Gd}$ 0,1% (a), 0,01% (b) e 0,001% (c). A Ordem dos Mecanismos Envolvidos é Jada pelos Valores de α Indicados na Figura

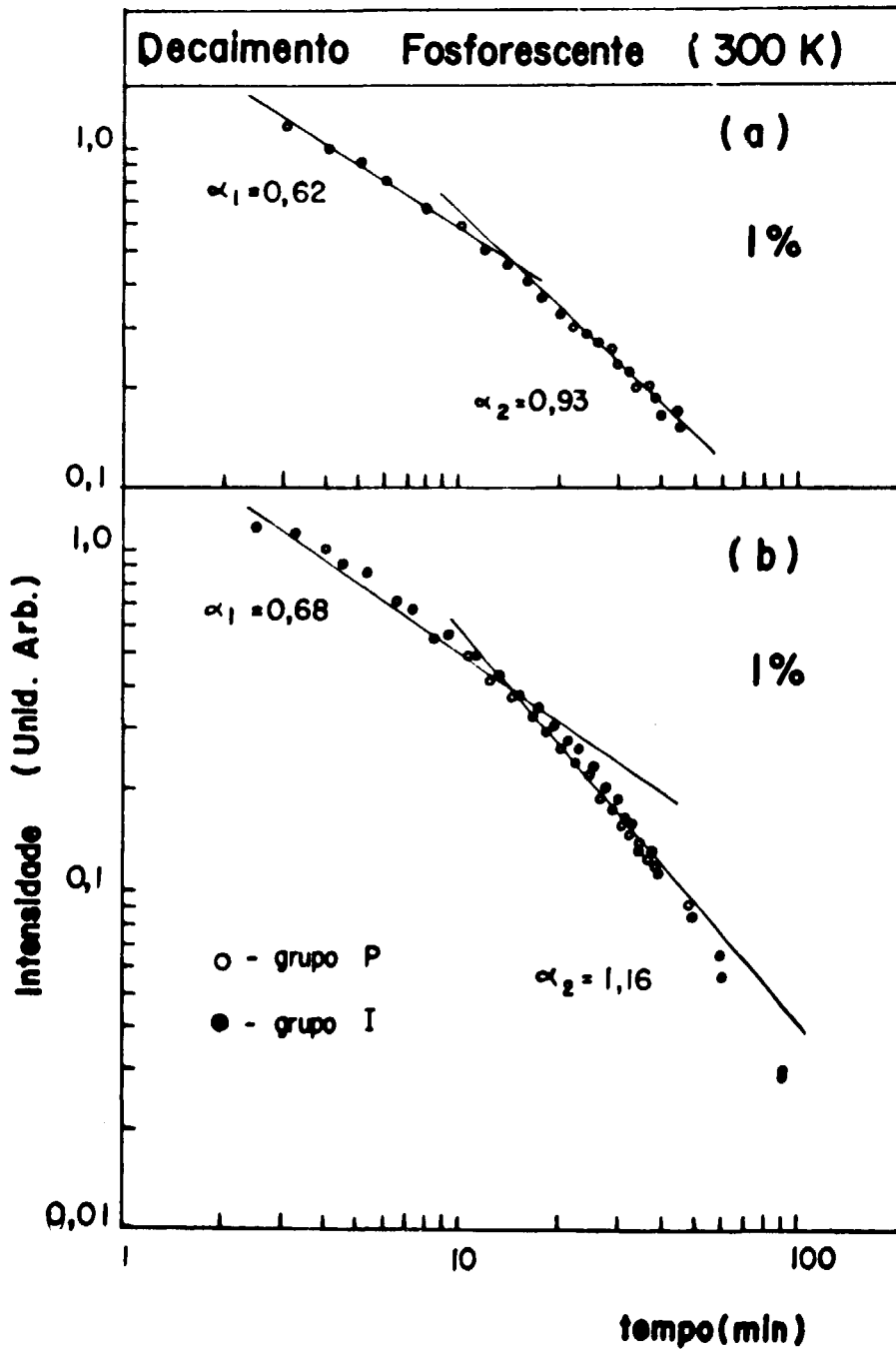


Figura 4.8 – a) Decaimento da Fosforescência à Temperatura Ambiente (Sem Distinção de Fótons) Apresentada Após 2 horas de Irradiação-X pela Amostra de $\text{CaF}_2:\text{Gd}$ 1%.
b) Cinética de Decaimento da Emissão dos Grupos ^6P e ^4I do $(\text{Gd}^{3+})^*$ Registrado em Função do Decaimento das Posições de 311 e 273 nm Respectivamente, para a Amostra de $\text{CaF}_2:\text{Gd}$ 1%

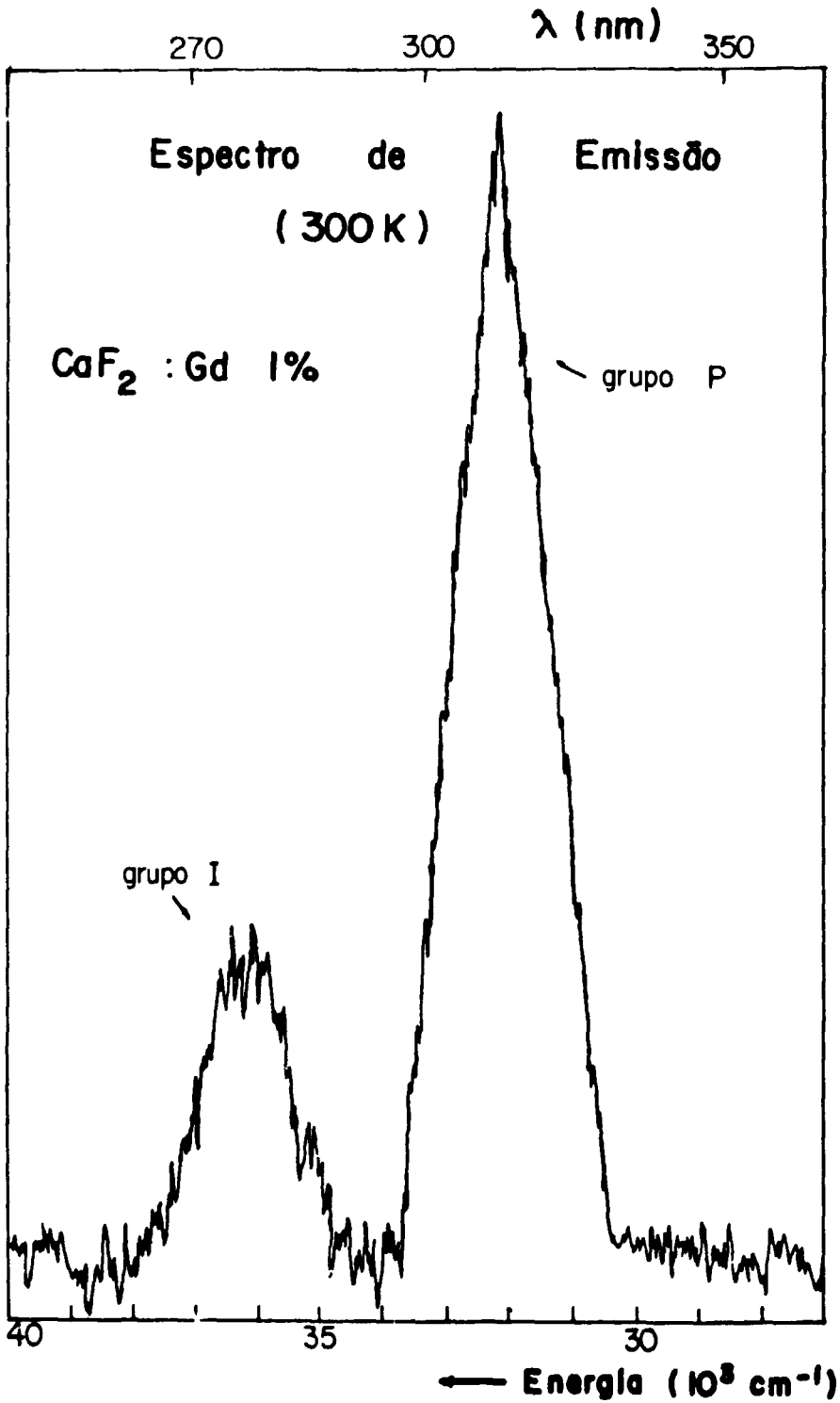


Figura 4.9 – Espectro de Emissão Fosforescente à Temperatura Ambiente Obtido para a Amostra de $\text{CaF}_2 : \text{Gd} \ 1\%$ Após 2 horas de Irradiação-X

com a região de emissão associada às transições 6P do íon de terra rara enquanto que a outra, entre 290 e 265 nm coincide com a emissão associada às transições do grupo 6I .

O registro do decaimento das emissões do grupo 6I e 6P foi feito num outro experimento nos primeiros 90 minutos. Os resultados das duas emissões foram normalizados para um mesmo sistema de coordenadas a título de comparação. A cinética de decaimento da emissão desses dois grupos pode ser vista na Figura 4.8b. A ordem dos mecanismos envolvidos no decaimento do grupo P difere ligeiramente daqueles relacionados ao grupo I.

IV.4 – Ativação Térmica Pós-Irradiação-X – Temperatura Ambiente

Além da emissão observada à temperatura ambiente bem como da recuperação da transição 6I , o espectro geral de absorção óptica para todas as amostras sofreu modificações distintas, como uma consequência dos efeitos já mencionados e observados por meio da emissão à temperatura ambiente e da própria recuperação da transição 6I .

Nas Figuras 4.10 e 4.11 são encontradas algumas das curvas de absorção óptica compostas, registradas nos primeiros 1500 minutos após o término da irradiação para cristais com diferentes concentrações de Gd^{3+} . Destas figuras pode-se dizer que somente no caso do CaF_2 "puro" não houve decaimento da absorção óptica pelo menos durante as 12 primeiras horas após o término da irradiação. Iluminação da amostra por 60 minutos com luz monocromática de comprimento de onda 521 nm obtida com a lâmpada incandescente do espectrofotômetro também não foi eficaz em induzir qualquer alteração no espectro de absorção induzido pela irradiação-X. Modificações no espectro só foram obtidas após irradiação da amostra por 30 minutos com luz monocromática de 365 nm gerada por uma lâmpada de mercúrio. A irradiação anterior induziu, em particular, a diminuição das bandas em 400 nm e, em menor escala, a de 578 nm além de um ligeiro aumento de absorção na região compreendida entre as duas bandas. Uma leitura de absorção óptica efetuada 14 dias depois, período em que a amostra foi guardada num envólucro que a protegia da luz, indicou um rearranjo dos defeitos de forma a restituir o tipo de espectro original, embora menos intenso.

Para todos os cristais dopados com Gd^{3+} observou-se que à temperatura ambiente ocorrem vários processos de agregação e desagregação de defeitos formados pós-irradiação. Esse novo efeito de agregação e desagregação é fortemente dependente da concentração de Gd^{3+} como pode ser observado em ambas as Figuras 4.10 e 4.11.

A partir da menor concentração (0,001%) em que se tem um decaimento geral e lento de toda a absorção óptica, o que se observa com esta concentração é algo ainda próximo do que foi observado para a amostra "pura", quando se obteve pouco ou quase nenhum decaimento da absorção óptica mostrado, por exemplo, para duas posições espectrais em 595 (Figura 4.12a) e 397 nm (4.12b). Nessas figuras é mostrada a variação da constante de absorção óptica em função do tempo decorrido pós-irradiação-X.

À medida em que a concentração de Gd^{3+} aumenta e com ela a absorção óptica inicial pós-irradiação para várias regiões do espectro, obtém-se um decaimento acentuado na posição de 595 nm. Entretanto, um comportamento inverso foi observado para a posição espectral de 397 nm. Na posição de 376 nm surge uma banda que foi identificada como sendo devida à transição $1s-2p$ do centro F em CaF_2 e cuja meia largura foi de aproximadamente 0.65 eV apresentando um desvio de 15% do valor de 0.56 eV obtido com os dados de Arends⁽⁴⁾. Esse desvio pode ser interpretado como sendo devido a transições perturbadas do centro F como ocorre no caso do centro F_A⁽³¹⁾.

O aparecimento do centro F é mais acentuado na amostra mais concentrada (Figura 4.11). O período da formação do centro F abrange os 150 primeiros minutos após o término da irradiação, conforme pode ser visto na Figura 4.12c, enquanto que para a amostra contendo 0,1% de Gd esse

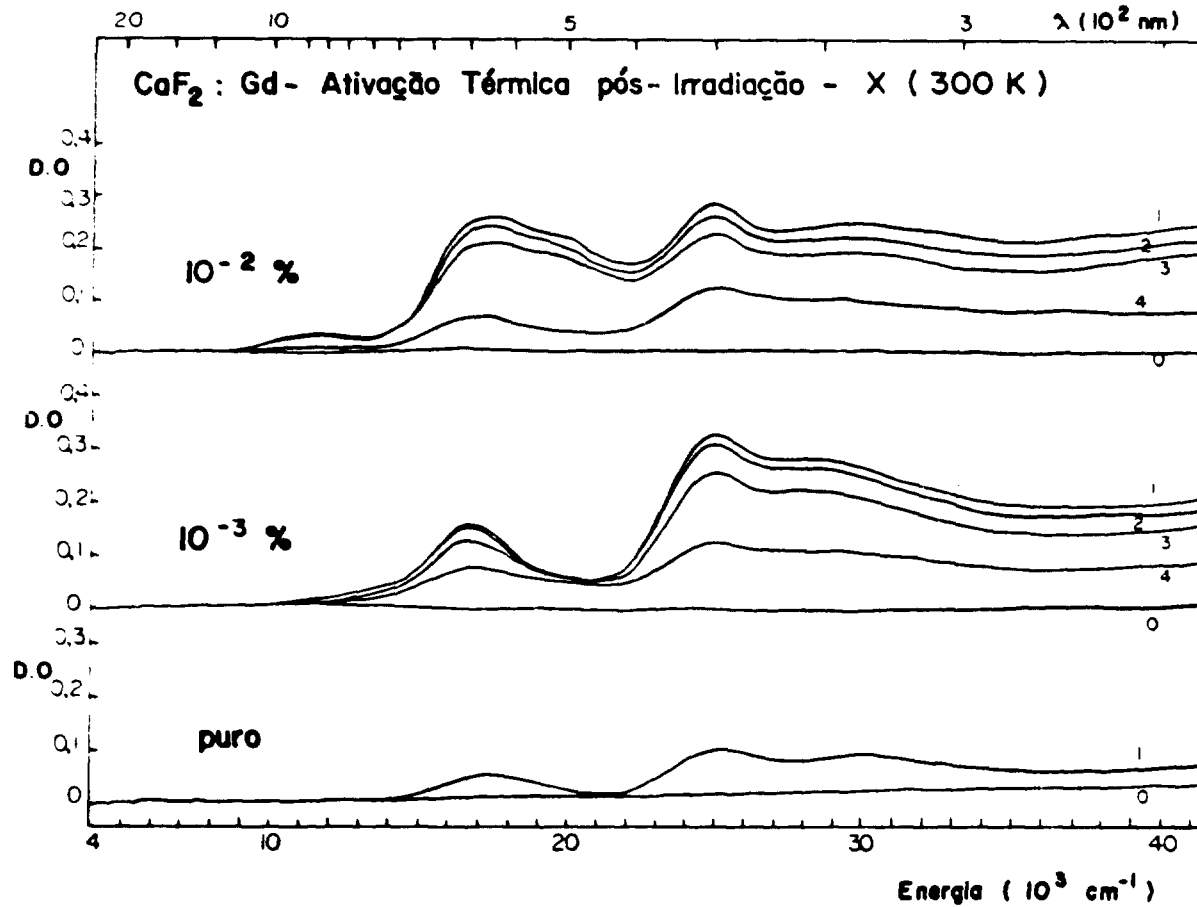


Figura 4.10 — Espectros de Absorção Óptica Obtidos aos 3 (curva nº 1), 20 (nº 2), 120 (nº 3) minutos Após o Término da Irradiação-X, à Temperatura Ambiente, para as Amostras de CaF₂ Puro e Contendo 0,001% e 0,01% de Gd³⁺. A Curva nº 4 Refere-se à Leitura Efetuada aos 1305 minutos para a Amostra Contendo 0,01% de Gd³⁺ e a 1449 minutos para Aquela Contendo 0,001%. A Curva nº 0 Refere-se à Leitura Efetuada Antes da Irradiação

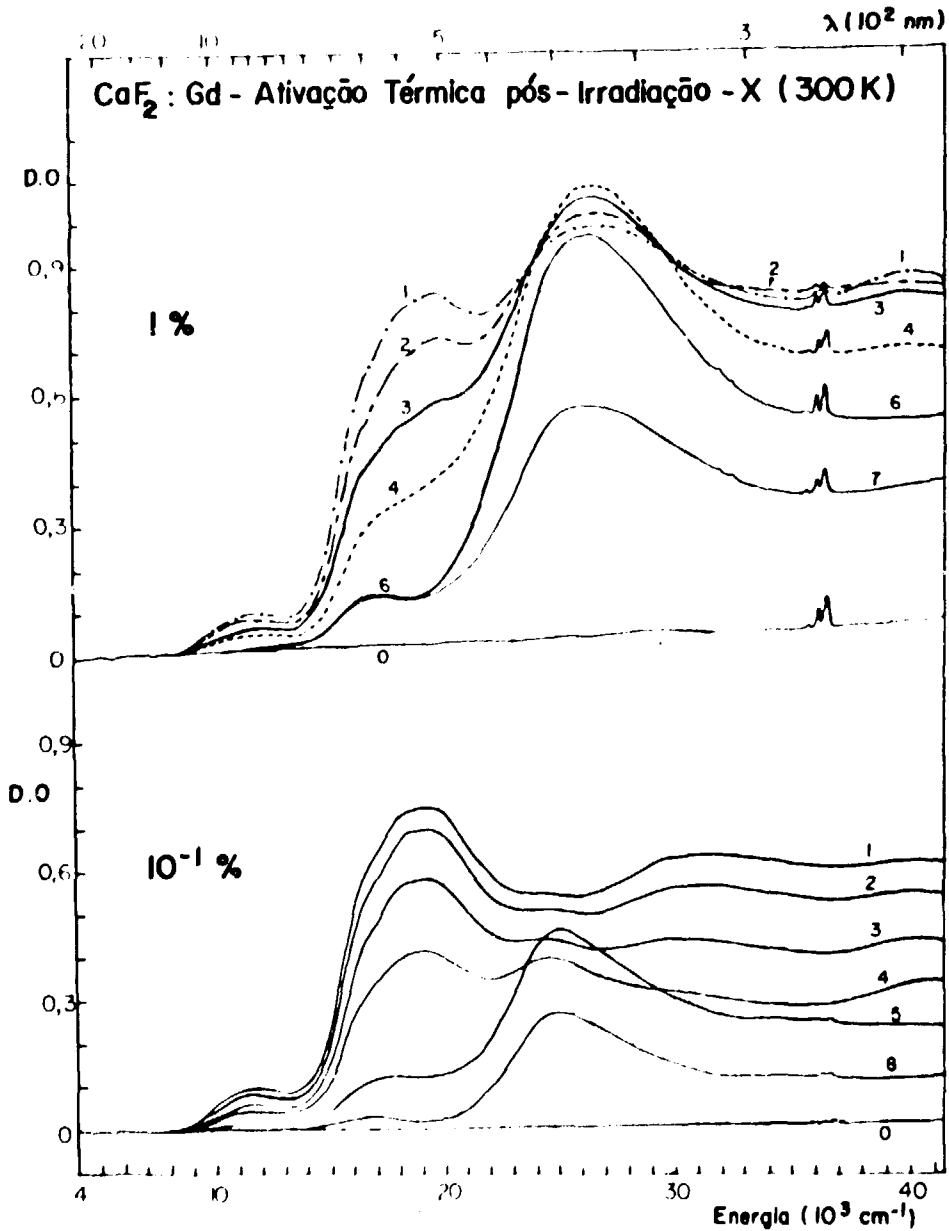


Figura 4.11 — Espectros de Absorção Óptica Obtidos aos 3 (curva nº 1), 20 (nº 2), 60 (nº 3), 195 (nº 4), 2740 (nº 5), 7112 (nº 6) minutos Após o Término da Irradiação-X, à Temperatura Ambiente para as Amostras de CaF₂ Contendo 0,1% e 1,0% de Gd³⁺. As Curvas 7 e 8 Referem-se a Leituras Realizadas Sete e Dez Meses Depois Respetivamente

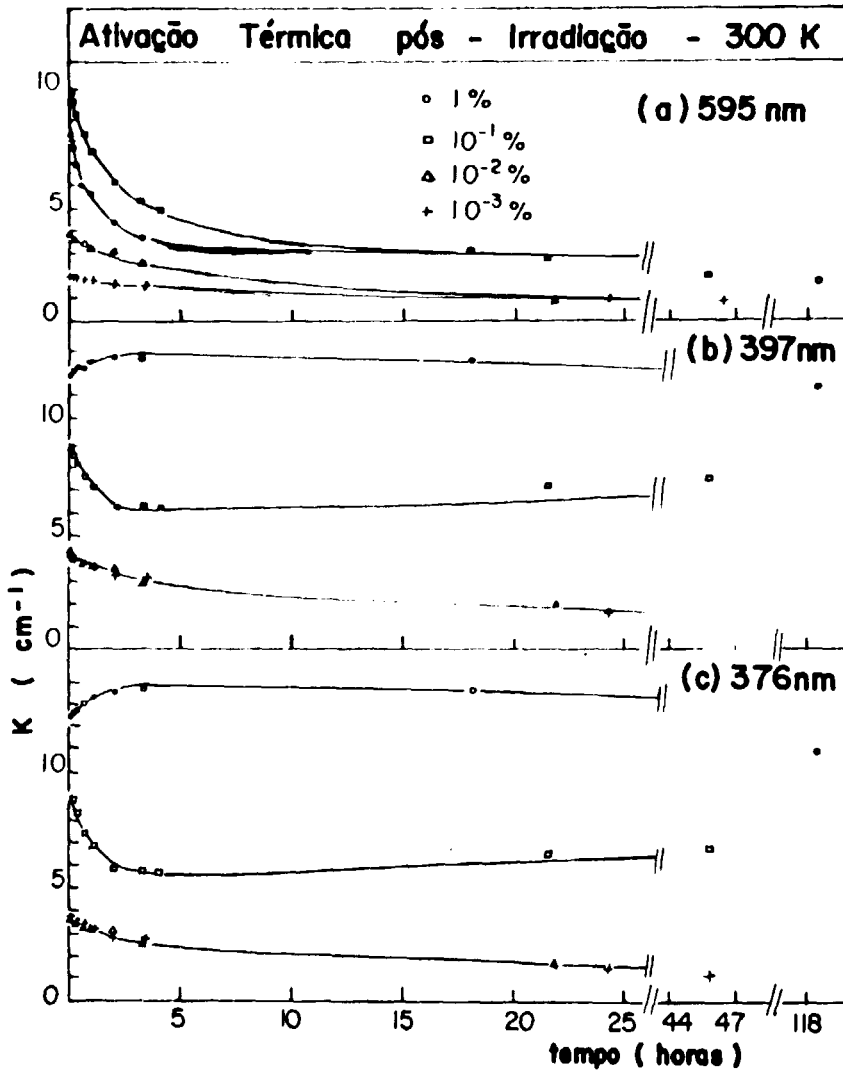


Figura 4.12 - Comportamento da Constante de Absorção Óptica em Função do Tempo Decorrido Pós-Irradiação-X, à Temperatura Ambiente para as Posições de 595 nm (a), 397 nm (b) e 376 nm (c) para Amostras de CaF₂ Contendo 0,001% (+), 0,01% (△), 0,1% (□) e 1% (○) de Gd³⁺

crescimento é bastante lento estendendo-se pelas 200 primeiras horas aproximadamente. O comportamento pós-irradiação nas regiões espectrais de interesse para as várias concentrações pode ser visto também nas Figuras 4.12.

Comparando-se os tempos de crescimento pós-irradiação da absorção da banda correspondente a centros F com o tempo de reversão da redução de Gd^{3+} , para a amostra contendo a maior concentração da impureza, verifica-se que as meias-vidas envolvidas nos dois processos são as mesmas (aproximadamente 35 minutos), indicando de certa forma, a existência de uma correlação entre os dois efeitos. A formação de centros F será discutida no final deste capítulo.

A variação da constante de absorção óptica normalizada para a primeira leitura (K') em função do tempo pós-irradiação pode ser vista nas Figuras 4.13 e 4.14 para as posições espectrais de 595, 521, 397 e 376 nm e para todas as concentrações da impureza. Para as amostras de CaF_2 contendo 0,01% e 0,001% de Gd, os decaimentos das posições espectrais de 595 e 521 nm foram ajustados para uma curva exponencial pelo método dos mínimos quadrados conforme indicam as Figuras 4.13a e b. Nas demais posições espectrais os dados foram melhor ajustados por duas curvas exponenciais o que novamente sugere a interferência de dois processos responsáveis pelo decaimento total observado naquela posição (Figura 4.14a e b). Quanto às amostras contendo maior concentração da impureza, os dados correspondentes aos decaimentos espectrais nas posições de 595 e 521 nm foram melhor ajustados por duas curvas exponenciais. Para a região de comprimentos de onda entre 400 e 330 nm aproximadamente os resultados indicaram processos competitivos entre criação e destruição de tipos diferentes de defeitos como já foi mencionado. As vidas médias dos vários processos ativados termicamente para cada comprimento de onda e para cada amostra podem ser vistas na Tabela IV.1.

A ocorrência de uma ativação térmica pós-irradiação à temperatura ambiente está coerente com a observação feita por Merz^(36,37) sobre o pico de emissão termoluminescente nº 5 a 325K. A região de temperaturas em que se dá a ativação térmica que estamos estudando está próxima da região correspondente ao pico TL de forma que os tipos de defeitos e processos por ele responsáveis devem ser os mesmos que envolvem os efeitos descritos nesta secção. Merz sugeriu que esses defeitos seriam átomos de flúor intersticiais F_i^0 que se difundem na rede cristalina. Essa identificação parece razoável uma vez que, no presente trabalho verificou-se que o processo de ativação térmica depende da concentração de íons de Gd^{3+} existentes no cristal. Ora, o aumento da concentração dessas impurezas implica no aumento do número de íons de flúor intersticiais compensadores que podem perder o seu elétron quando submetidos à irradiação. Dessa forma também seria explicado o fato de não se observar decaimento no espectro do CaF_2 puro uma vez que nesse caso a porcentagem de íons F_i^- é praticamente nula.

IV.5 – Ativação Térmica Pós-Irradiação-X – Outras Temperaturas

Além dos estudos de ativação térmica à temperatura ambiente considerados na secção anterior, esse mesmo tipo de estudo foi feito para as temperaturas de 53, 81 e 110°C para a amostra contendo 1% de Gd^{3+} . No caso das amostras contendo as demais concentrações de impureza, o estudo só foi feito para a temperatura de 110°C, apenas para se ter uma idéia qualitativa do comportamento do espectro

As amostras foram submetidas a duas horas de irradiação-X e as curvas de absorção óptica foram obtidas após tratamentos térmicos seqüenciais, seguidos de resfriamento rápido, num total de 1140 minutos de aquecimento na temperatura escolhida.

Das medidas efetuadas com as amostras contendo as menores concentrações de impurezas (0,001 e 0,01%) a ativação térmica a 110°C indicou um decaimento rápido do espectro como um todo nos primeiros minutos e uma ativação bem lenta com os tratamentos posteriores (Figura 4.15a e b). Por outro lado, para o $CaF_2:Gd$ 0,1%, o tratamento inicial de 10 minutos induziu um decaimento intenso apenas em algumas regiões deixando transparecer a existência de uma banda assimétrica por volta de

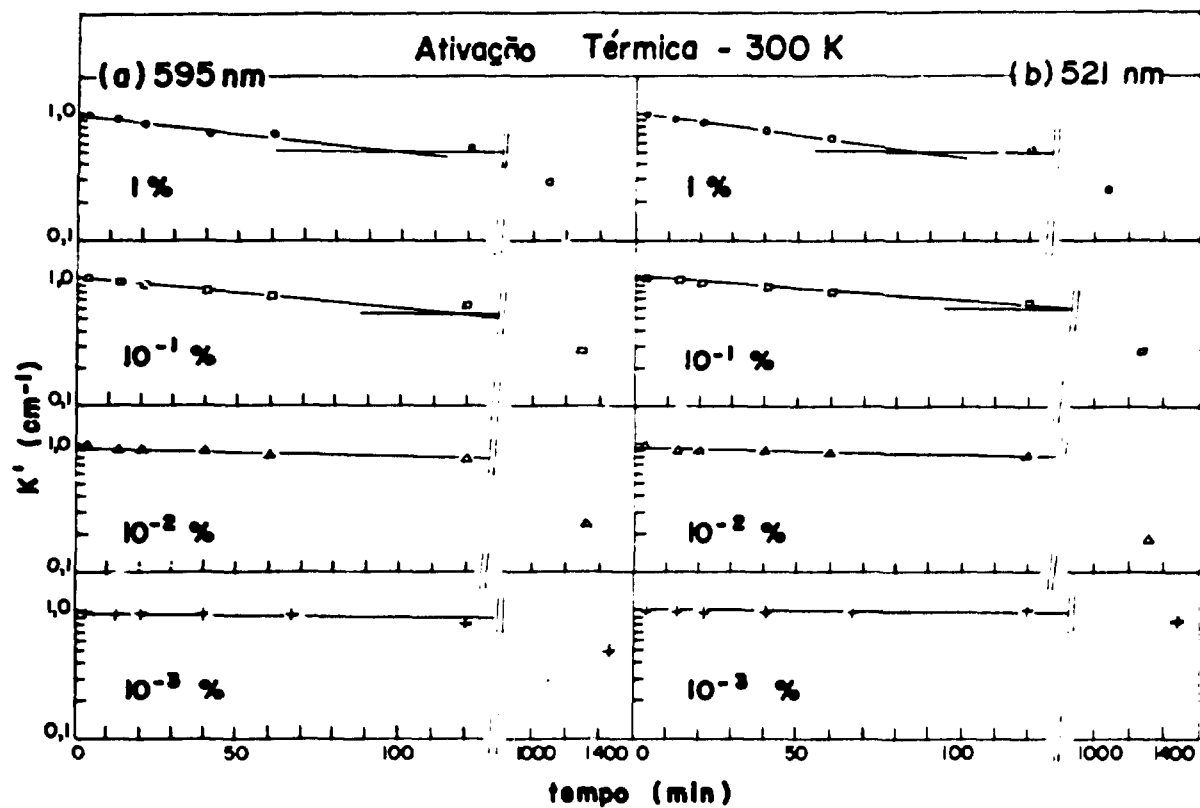


Figura 4.13 — Comportamento da Constante de Absorção Óptica Normalizada para a Primeira Leitura (K') em Função do Tempo Decorrido Pós Irradiação X, à Temperatura Ambiente, para os Comprimentos de Onda de 595 nm (a) e 521 nm (b) para as Amostras de CaF_2 Contendo 0,001% (+), 0,01% (Δ), 0,1% (\square) e 1% (\circ) de Gd^{3+}

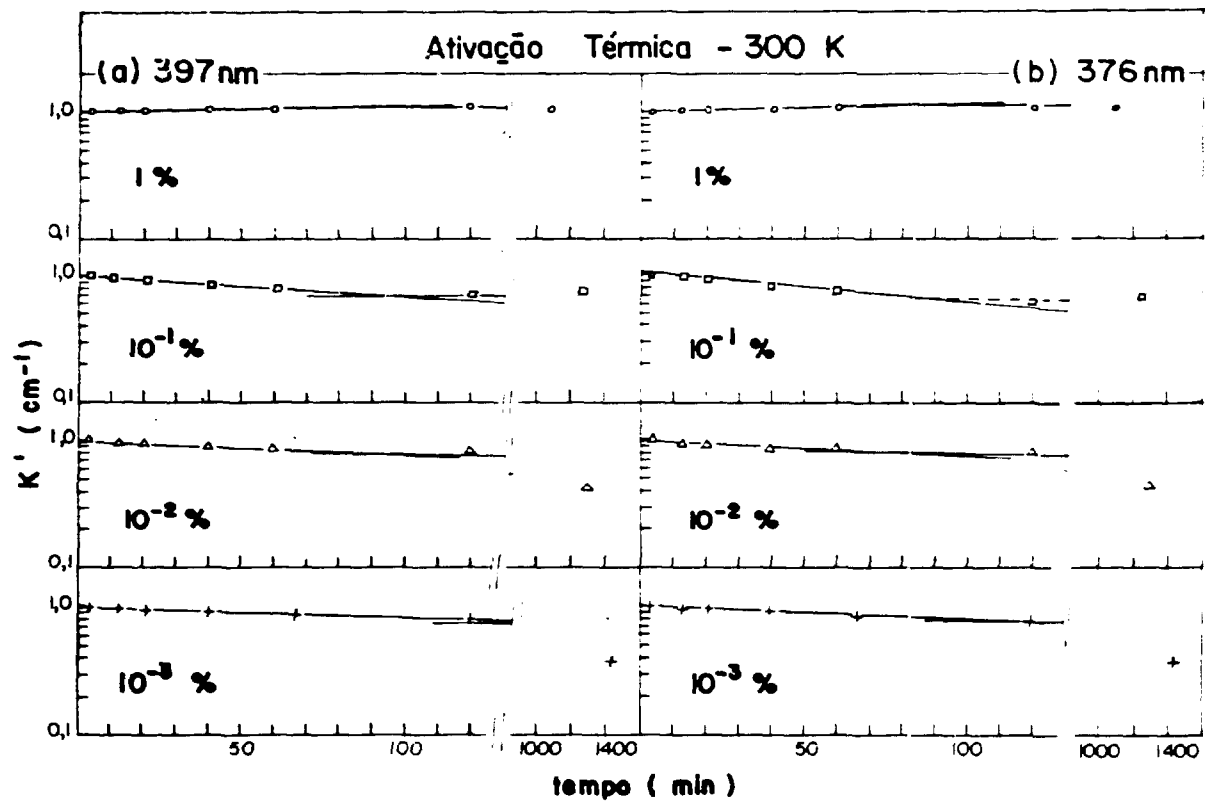


Figura 4.14 — Comportamento da Constante de Absorção Óptica Normalizada para a Primeira Leitura (K') em Função do Tempo Decorrido Pósirradiação-X à Temperatura Ambiente, para os Comprimentos de Onda de 397 nm (a) e 376 nm (b) para as Amostras de CaF_2 Contendo 0,001% (+), 0,01% (Δ), 0,1% (\square) e 1% (\circ) de Gd^{3+}

Tabela IV.1

Vidas Médias dos Decaimentos em Algumas Posições Espectrais para o
CaF₂ Contendo Diferentes Concentrações de Gd

Posição Espectral (nm)	Processo ou Região	1% τ (min)	0,1% τ (min)	0,01% τ (min)	0,001% τ (min)
595	I	145	189	974	3212
	II	1736	2312		
521	I	132	221	820	6094
	II	1443	2018		
397	I	1278*	262	435	500
	II	—	—	2086	2629
376	I	1510*	197	380	484
	II	—	—	2234	2713

OBS.: O coeficiente de determinação r^2 (ver Apêndice) variou entre 0,84 e 0,92 para as regiões com asterístico e entre 0,92 e 0,99 para as demais regiões.

* Os números assinalados com asterisco são vidas-médias de formação de defeitos.

397 nm (Figura 4.15c). Essa banda deve corresponder à transição σ do centro fotocromico mencionada anteriormente. Ela também sofre ativação térmica nos tratamentos posteriores.

Quanto ao $\text{CaF}_2:\text{Gd } 1\%$, a ativação térmica a 53°C induziu um rearranjo dos defeitos semelhante ao observado à temperatura ambiente, envolvendo evidentemente processos com vidas médias mais curtas. Por outro lado, tratamentos térmicos de 10 minutos em temperaturas como 81 e 110°C foram suficientes para mascarar o processo de ativação intermediário de crescimento da banda F de forma a se observar apenas um decaimento total do espectro com o tempo de aquecimento, mais intenso em algumas regiões de energia do que em outras. O processo de ativação térmica a 110°C dos defeitos causados pela radiação em $\text{CaF}_2:\text{Gd } 1\%$ podem ser vistos na Figura 4.15d. Mesmo após 19 horas de aquecimento não houve aniquilação total das bandas formadas de modo que o espectro original anterior à irradiação não foi restituído havendo, ainda, uma absorção em 595 e 397 nm aproximadamente

O decaimento de várias posições do espectro como 595, 521, 397 e 376 nm para cada temperatura podem ser vistos nas Figuras 4.16 e 4.17 para o $\text{CaF}_2:\text{Gd } 1\%$ onde a constante de absorção normalizada para a leitura de absorção óptica realizada logo após a irradiação-X (K') é mostrada com função do tempo de aquecimento. As curvas obtidas foram ajustadas por duas curvas exponenciais pelo método dos mínimos quadrados indicando também aqui a ocorrência de dois processos: um inicial com vida média inferior a 500 minutos, exceto para a ativação térmica à temperatura ambiente (27°C), e outro processo mais lento com vida média superior a 1000 minutos. As vidas médias de cada processo para cada posição espectral e para cada temperatura podem ser vistas na Tabela IV.2. Esta também apresenta os valores de energia de ativação obtidos para o processo inicial por ajuste das vidas médias calculadas da ativação térmica.

Tabela IV.2

Ativação Térmica Pós-Irradiação a Diferentes Temperaturas para $\text{CaF}_2:\text{Gd } 1\%$
Cálculo das Vidas Médias e Energia de Ativação para cada Processo

Posição Espectral (nm)	T($^\circ\text{C}$)	27	53	81	110	Energia de Ativação (eV)
	Região	τ (min)	τ (min)	τ (min)	τ (min)	
595	I	145	15	12	8	0.32
	II	1736	3715	2200	4856	—
521	I	132	14	11	7	0.34
	II	1443	1993	3871	—	—

OBS: O coeficiente de determinação r^2 (ver Apêndice) variou entre 0,80 e 0,90 para as vidas médias e entre 0,79 e 0,84 para o cálculo das energias. Cálculos de energia de ativação não foram realizados para comprimentos de onda menores que 400 nm pois nessa região ocorrem comportamentos simultâneos de crescimento e decrescimento das regiões espectrais não tendo sido possível discriminar um efeito do outro.

Observa-se da Tabela IV.2 que aos defeitos ativados na região I correspondem energias de ativação de alguns décimos de eV. As energias de ativação para a segunda região não são mostradas pois

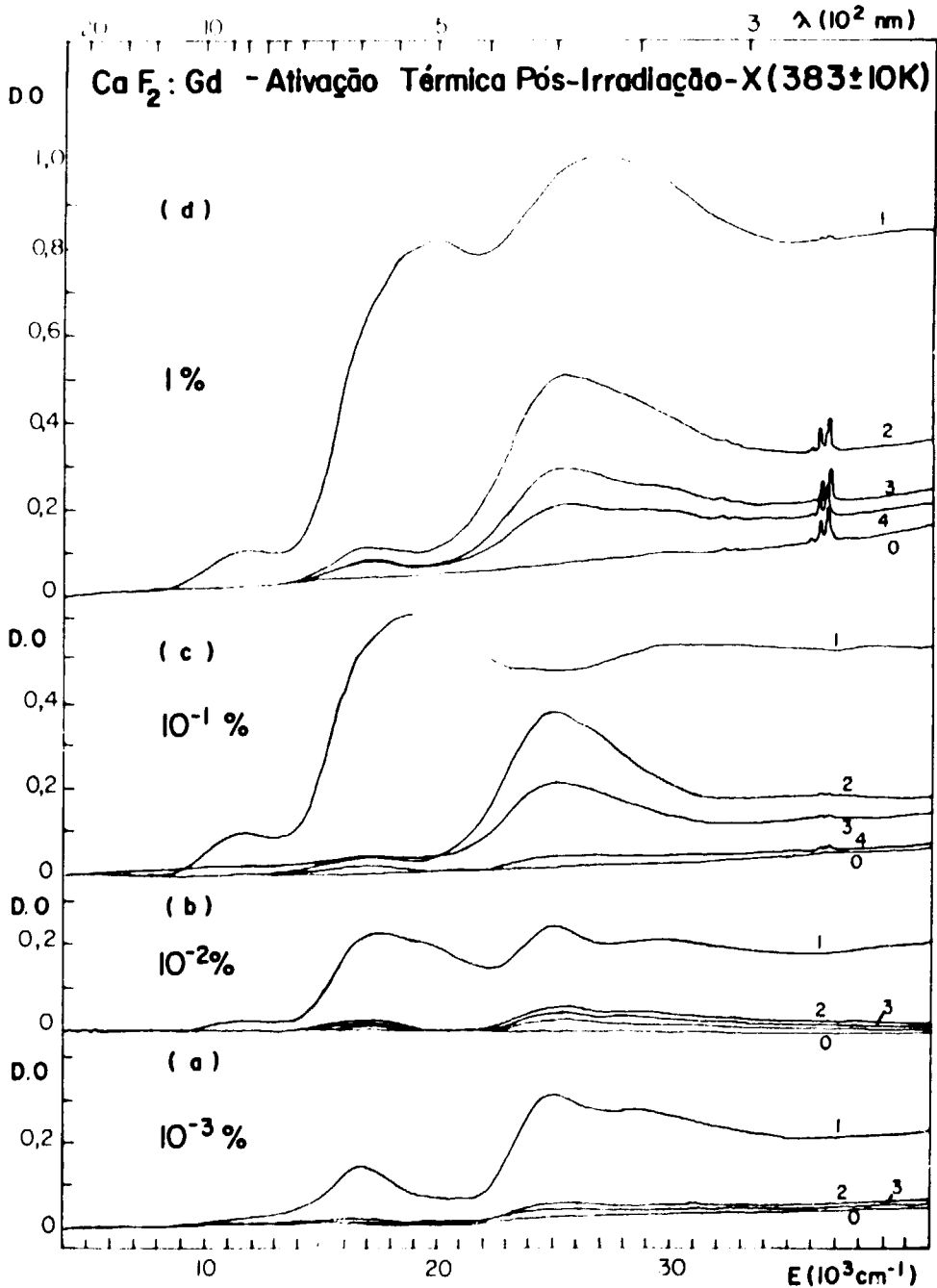


Figura 4.15 — Espectros de Absorção Óptica Obtidos Após Tratamentos Térmicos a 383 K de 10 (curva nº 2), 60 (nº 3) e 1140 (nº 4) minutos para Amostras de CaF₂ Contendo 0,001% (1,84 mm), 0,01% (1,52 mm), 0,1% (1,45 mm) e 1% (1,81 mm). A curva nº 1 Refere-se à Leitura Realizada Logo Após o Término da Irradiação; a nº 0 à Leitura Anterior à Irradiação. As Medidas Acima, entre Parênteses, Indicam a Espessura de Cada Amostra Utilizada

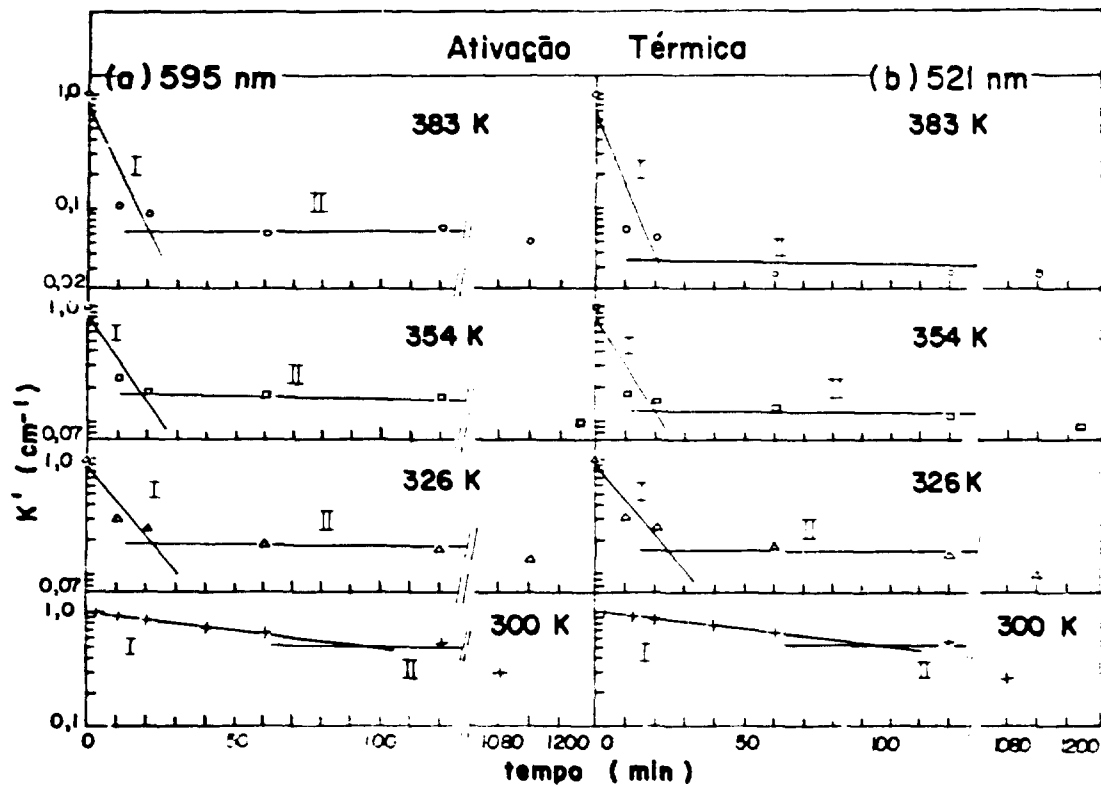


Figura 4.16 – Decaimento da Constante de Absorção Óptica em Função do Tempo de Duração do Tratamento Térmico Aplicado Pós-Irradiação-X para a Amostra de CaF_2 : Gd 1%. Os Resultados, Normalizados para a Primeira Leitura Pós-Irradiação, Mostram o Decaimento das Posições de 595 nm (a) e 521 nm (b) para Quatro Temperaturas Distintas: 300, 326, 354 e 383 K

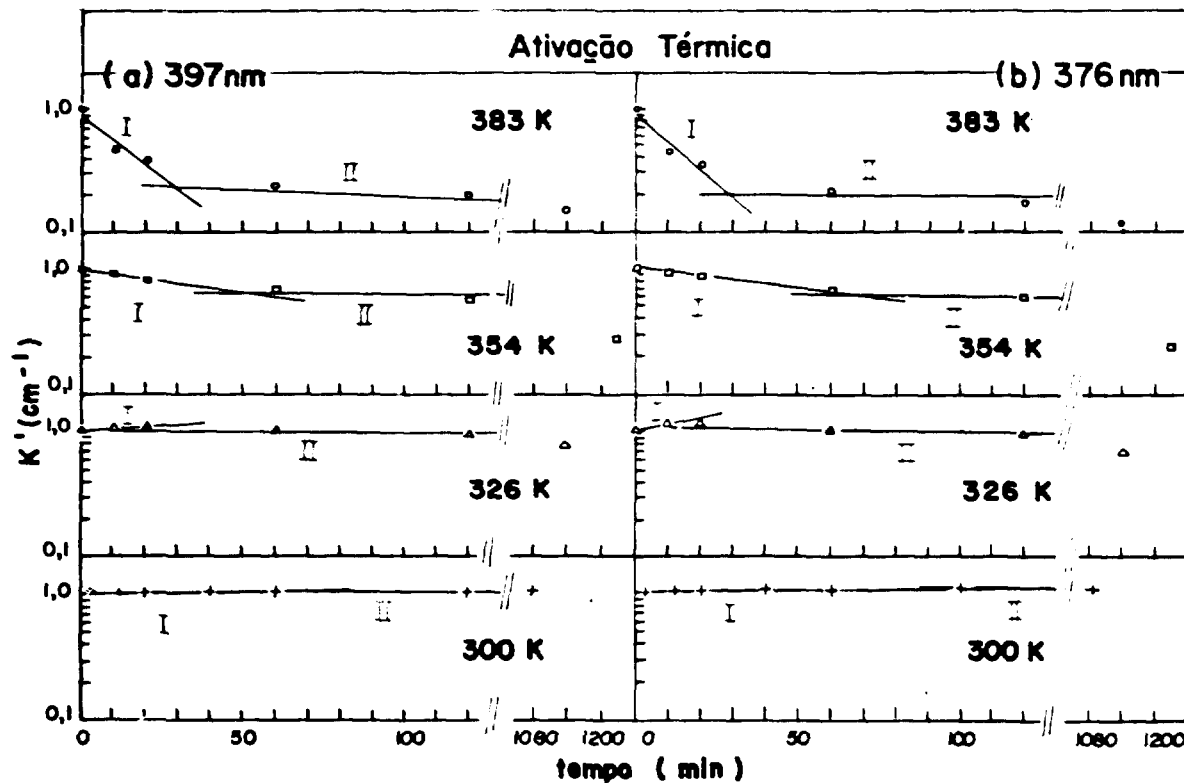


Figura 4.17 – Decaimento da Constante de Absorção Óptica em Função do Tempo de Duração do Tratamento Térmico Aplicado Pós-Irradiação-X para a Amostra de CaF_2 : Gd 1%. Os Resultados, Normalizados para a Primeira Leitura Pós-Irradiação, Mostram o Decaimento nas Posições de 397 nm (a) e 376 nm (b) para Quatro Temperaturas Distintas: 300, 326, 354 e 383 K

uma análise das vidas médias calculadas indica uma dispersão de dados causada talvez pela interferência de processos distintos competitivos de formação e destruição de defeitos influenciados pelo efeito de temperatura e que ocorrem simultaneamente.

Do que foi obtido para as energias de ativação térmica dos vários defeitos responsáveis pelas bandas ou composição de bandas que originou o espectro complexo observado, pode-se afirmar que estes valores estão dentro dos valores esperados para processos que envolvem elétrons aprisionados em impurezas e que causam mudanças de valência⁽¹¹⁾. Estes são valores de energia requeridos para liberar elétrons dos poços de potencial em que se encontram aprisionados. Em outras palavras, estes valores indicam uma profundidade em energia do poço de potencial considerado.

IV.6 – Conclusões

A grande dificuldade em se estudar o cristal de fluoreto de cálcio advém da forte interação existente entre íons de terra rara divalente e a rede bem como com defeitos nela existentes. Em medidas de absorção óptica, em particular, tem-se como resultado uma superposição de bandas correspondentes a diferentes centros o que gera um espectro bastante complexo. Em geral a maioria dos trabalhos realizados até agora optaram pelo estudo de vários cristais contendo tipos distintos de terras raras. A linha de pesquisa por nós adotada no presente trabalho foi a de extrair informações do mecanismo de formação de defeitos sob irradiação por meio da variação da concentração de íons de terra rara existentes no cristal. As conclusões obtidas com este estudo são relacionadas a seguir:

- 1) A exposição das amostras de $\text{CaF}_2 : \text{Gd}$ à irradiação-X resultou em curvas de coloração de dois estágios: a) um estágio inicial de trinta minutos em que a intensidade da coloração variou rapidamente; b) um segundo estágio em que a curva tendeu a uma saturação. A análise dos espectros de absorção óptica indicou ainda um aumento da complexidade do espectro quando se aumentou a concentração de Gd^{3+} . Nas amostras menos concentradas predominaram espectros de absorção óptica semelhantes ao espectro característico de centros fotocromicos⁽⁵⁰⁾ e nas mais concentradas o espectro obtido consistiu numa superposição de absorções atribuídas aos centros fotocromicos, fotocromicos ionizados, Gd^{2+} , centros F e seus agregados maiores (M e M+) além de tipos diferentes de buracos. A formação de centros F foi favorecida na amostra contendo 1% de Gd. Detetou-se ainda a formação de uma nova banda em 847 nm, nas amostras contendo concentrações de Gd superiores a 0.01%, que não pode ser identificada.
- 2) A irradiação-X ocasionou a redução dos íons de Gd^{3+} para Gd^{2+} em $\text{CaF}_2 : \text{Gd}$ 1% em concordância com a formação do espectro de coloração devido, em parte, à absorção do Gd^{2+} . O processo de redução atingiu a saturação após uma hora de irradiação-X com uma redução máxima de 85% aproximadamente.
- 3) Cessada a irradiação, houve reconversão do Gd^{2+} para o Gd^{3+} acompanhado de emissão fosforescente na região entre 340 e 265 nm, identificados como pertencentes às transições 6I e 6P do Gd^{3+} excitado. A curva de decaimento obtida não foi exponencial, nem seguiu um mecanismo de segunda ordem mas indicou a ocorrência de dois mecanismos: um inicial rápido e outro posterior mais lento. Obteve-se inclinações de curvas diferentes para cada concentração que mostram a dependência da emissão fosforescente com a concentração de Gd^{3+} bem como com os tipos de simetrias existentes no cristal que favorecem a formação de centros de buracos distintos.
- 4) A restituição dos íons de Gd^{3+} pós-irradiação se deu em função de um processo de ativação térmica à temperatura ambiente dos defeitos induzidos pela irradiação, processo este consistente com a existência de um pico de emissão termoluminescente em 325K^(36,37). A ativação térmica causa a difusão de átomos de flúor intersticiais

portadores de buracos formados durante a irradiação que, ao se aproximarem do Gd^{2+} , fornecem um buraco para a recombinação elétron-buraco. O comportamento espectral por irradiação à temperatura ambiente foi distinto para cada concentração o que mostra uma dependência de processos com a quantidade de íons de flúor intersticiais existentes na rede bem como com a simetria predominante do íon compensador. Comportamentos bem distintos foram observados nas amostras de CaF_2 contendo 0,1 e 1% de Gd causados por processos competitivos. Em $CaF_2:Gd$ 1% a detecção de centros F pouco perturbados constituiu uma etapa intermediária do processo de ativação térmica. O produto final desta ativação resultou em espectros de absorção semelhantes ao obtido com os centros fotocromicos e indicou uma certa estabilidade, mesmo para ativações térmicas à temperaturas mais altas (110°C).

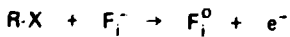
5) Cessada a irradiação houve a formação de centros F. Antes porém de se proceder a uma discussão de um provável mecanismo para este efeito, os seguintes fatos devem ser ressaltados:

- a) Existe uma correlação aparente entre o crescimento da banda F e o processo de restituição do Gd^{3+} ; uma estimativa das meias-vidas de cada processo deu como resultado valores da mesma ordem, ou seja 35 minutos.
- b) A simetria dos complexos $Gd^{3+} - \text{íons de flúor intersticiais compensadores } (Gd^{3+} - F_i^-)$ depende da concentração de Gd^{3+} existente no cristal conforme indicam medidas de EPR feitas por Sook Lee e outros⁽³⁰⁾. Em particular, as proporções de simetria por eles encontradas em cristais de CaF_2 contendo diferentes concentrações de Gd foram: $CaF_2:Gd$ $10^{-3}\%$, 90% tetragonal e 10% cúbico; $CaF_2:Gd$ $10^{-2}\%$, 80% tetragonal e 20% cúbico e $CaF_2:Gd$ 1%, 10% tetragonal e 90% cúbico.

Levando-se em conta os fatos citados acima, o crescimento da absorção de centros F observada para a amostra de $CaF_2:Gd$ 1% nos primeiros 195 minutos após o término da irradiação pode ser explicado da seguinte forma: a incidência de radiação-X nesse cristal retira íons de F^- situados nos vértices dos cubos que contém o Gd^{3+} para uma posição intersticial e provoca, ainda, a ionização dos íons de flúor intersticiais compensadores que se encontram afastados do Gd^{3+} , uma vez que em $CaF_2:Gd$ 1% predomina a simetria cúbica. Escrevendo-se em forma de equações tem-se:

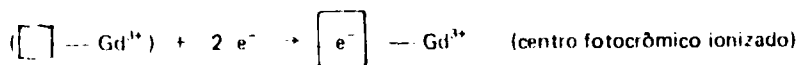


ou



O complexo resultante vacância- Gd^{3+} ($\boxed{} - Gd^{3+}$), quebra localmente a neutralidade de carga do cristal e pode capturar os elétrons arrancados do F_i^- . Caso haja captura de dois elétrons haverá formação do par centro $F - Gd^{2+}$ (centro fotocromico); se somente um elétron for capturado ter-se-á o par centro $F - Gd^{3+}$ (centro fotocromico ionizado) ou seja:



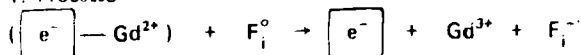


Cessada a irradiação dois processos podem ocorrer. No primeiro, átomos de flúor intersticiais F_i^0 migram pelo cristal e eventualmente encontram centros fotocrômicos. Como o flúor é bastante eletronegativo, ele captura um dos elétrons pertencentes ao centro fotocrômico passando a F_i^- . Este F_i^- resultante estando próximo ao Gd^{3+} passa a compensá-lo localmente havendo, então, a localização do elétron na vacância dando origem a um centro F. Esse centro F está perturbado pela presença do Gd^{3+} e essa perturbação poderia ser responsável pelo desvio de 15% do valor da meia largura da banda observada em relação à banda de centros F isolados. Dessa forma estaria explicada a observação do crescimento da banda correspondente ao centro F, simultâneo ao decaimento das absorções na região de 600 a 500 nm características dos centros fotocrômicos, fotocrômicos ionizados e do Gd^{2+} . No caso do F_i^0 se aproximar do centro fotocrômico ionizado, haveria captura do elétron pelo primeiro e em seguida a captura do F_i^- pela vacância sem formação de centros F.

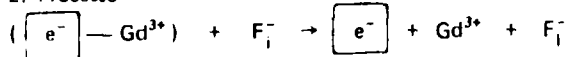
No segundo processo, íons de flúor intersticiais resultantes da radiação e situados próximos a centros fotocrômicos ionizados fornecem a compensação de carga para o Gd^{3+} e o elétron é então localizado na vacância.

O produto final dos dois processos é então o mesmo conforme mostram as equações:

1º Processo



2º Processo



O decaimento posterior da absorção dos centros F após se atingir uma saturação pode ser explicado pela migração de centros de buraco envolvendo os F_i^0 que, ao se aproximarem do centro F capturam o seu elétron e acabam caindo na vacância restituindo a rede.

O desvio posterior que se observa da posição de 376 nm para 397 nm (Figura 4.11) poderia ser explicado pela formação de centros de buracos mais estáveis tais como os identificados por Hall e outros⁽¹⁹⁾ por medidas de EPR envolvendo o F_i^0 que se moveu e o F_i^- compensador local do Gd^{3+} . Dessa forma o centro F estaria ainda mais perturbado pelo íon de Gd^{3+} agora compensado por um buraco do tipo $(F_2^-)_i$.

Na amostra de $\text{CaF}_2:\text{Gd} 0,1\%$ a formação de buracos envolvendo F_i^0 e F_i^- compensadores é favorecida, inicialmente, de forma a só se observar um crescimento bastante lento da banda em 397 nm após o espectro ter sofrido algum decaimento (Figura 4.11). O que se obtém nesse caso é o predomínio do crescimento de centros F perturbados.

A fim de se obter uma confirmação posterior das idéias aqui apresentadas seria necessário melhorar a resolução das medidas de absorção, bem como uma correlação mais profunda com medidas por espectrofluorimetria além do emprego de baixas temperaturas. Outras técnicas como exposição do cristal a luz polarizada, medidas de dicroísmo e EPR, com posterior correlação entre as várias técnicas, também seriam indicadas para um estudo complementar ao que aqui foi realizado.

APÊNDICE

AJUSTE DE PONTOS POR UMA CURVA EXPONENCIAL

Os ajustes de n pares de pontos experimentais $\{(x_i, y_i)\}$ por uma curva exponencial foram efetuados utilizando-se o método dos mínimos quadrados onde $y_i > 0$ para uma função exponencial da forma $y = a e^{bx}$ ($a > 0$). A equação anterior é linearizada na forma $\ln y = \ln a + bx$ a partir da qual os coeficientes a e b são calculados a partir das expressões:

$$b = \frac{\sum x_i \ln y_i - \frac{1}{n} (\sum x_i) (\sum \ln y_i)}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2}$$

$$a = \exp \left[\frac{\sum \ln y_i}{n} - b \frac{\sum x_i}{n} \right]$$

A qualidade do ajuste é dada pelo coeficiente de determinação r^2 expresso por:

$$r^2 = \frac{\left[\sum x_i \ln y_i - \frac{1}{n} \sum x_i \sum \ln y_i \right]^2}{\left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] \left[\sum (\ln y_i)^2 - \frac{(\sum \ln y_i)^2}{n} \right]}$$

O coeficiente de determinação pode assumir valores compreendidos entre 0 e 1. Em particular $r^2 = 1$ corresponde a um ajuste de 100% dos pontos experimentais à curva traçada.

ABSTRACT

Calcium fluoride crystals doped with Gd^{3+} at four different concentrations were irradiated at room temperature. The damage produced by radiation and the primary and secondary effects as well were studied by optical spectroscopy. The increase in optical absorption (with loss of transparency) varied from sample as a function of concentration and dose. The coloration curves showed an evolution from two to three radiation damage steps when going from a pure to the most Gd^{3+} concentrated sample. The obtained spectra were analysed for characteristic wave lengths of electronic defects (photochromic centers, F and its aggregates) and of Gd^{3+} and Gd^{2+} defects.

As a result of the radiation damage the valence change ($Gd^{3+} \rightarrow Gd^{2+}$) and its reversible character under thermal activation were directly observed. These effects were correlated with other observed effects such as the room temperature luminescence after the irradiation ceased. The non radiative F centers formation from the interaction of holes and photochromic centers was also observed and analysed.

A thermal activation study of the several defects responsible for the different absorption bands was made. Values of activation energies were obtained as expected for the kind of defects involved in these processes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *

1. ADIROVITCH, E. I. *J. Phys. Radium*, 17:705, 1956.
2. ALIG, R. C. Theory of photochromic centers in CaF_2 . *Phys. Rev., B*, 3(2):536-45, Jan. 1971.
3. ANDERSON, C. H. & SABISKY, E. S. EPR studies of photochromic CaF_2 . *Phys. Rev., B*, 3(2):527-36, Jan. 1971.
4. ARENDS, J. Color centers in additively colored CaF_2 and BaF_2 . *Phys. Status Solidi*, 7:805-15, 1964.
5. BEAUMONT, J. H. & HAYES, W. M centres in alkaline earth fluorides. *Proc. R. Soc. London*, A309:41-52, 1969.
6. BEAUMONT, J. H.; HARMER, A. L.; HAYES, W. The F_3 centre in alkaline earth fluorides: I. *J. Phys. C: Solid State Phys. (London)*, 5:257-65, 1972.
7. BEAUMONT, J. H.; HAYES, W.; KIRK, D. L.; SUMMERS, G. P. An investigation of trapped holes and trapped excitons in alkaline earth fluorides. *Proc. R. Soc. London*, A315:69-97, 1970.
8. BILL, H. EPR investigation of Gd^{3+} in CaF_2 crystals. *Phys. Lett.*, 29A(10):593-4, Aug. 1969.
9. CAVENETT, B. C.; HAYES, W.; HUNTER, I. C.; STONEHAM, A. M. Magneto optical properties of F centres in alkaline earth fluorides. *Proc. R. Soc. London*, A309:53-68, 1969.
10. COLLINS, W. C. The M' center in CaF_2 . *Phys. Status Solidi, B*, 56:291-8, 1973.
11. CURIE, D. *Luminescence in crystals*. London, Methuen, 1963.
12. DIEKE, G. H. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York, N.Y., Interscience, 1968.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-66 de ABNT.

13. FONG, F. K. Electrolytic reduction of trivalent rare-earth ions in alkaline-earth halides. *J. chem. Phys.*, 41(8):2291-6, Oct. 1964.
14. FONG, F. K. Gamma-induced divalent dysprosium in calcium fluoride. *J. chem. Phys.*, 41(1):245-54, Jul. 1964.
15. FONG, F. K. Lattice defects, ionic conductivity, and valence change of rare earth impurities in alkaline-earth halides. In: REISS, H., ed. *Progress in solid state chemistry*, v.3. Oxford, Pergamon, 1967. p.135-211.
16. GARLICK, G. F. J. & WILKINS, M. H. F. *Proc. R. Soc., A*, 184:408, 1945.
17. GIL'FANOV, F. Z.; LEUSHIN, A. M.; STOLGV, A. L. Symmetry of centers and nature of excited stork levels of Gd^{3+} ion in CaF_2 crystals. *Soviet Phys. solid St.*, 9(5):1061-5, Nov. 1967.
18. GROMOVOI, Y. S.; GRACHEV, V. G.; TESLENKO, V. V. ESR of hole centers in CaF_2 . *Soviet Phys. solid St.*, 16(1):71-4, Jul. 1974.
19. HALL, T. P. P.; LEGGEAT, A.; TWIDELL, J. W. The structure of some trapped hole centres in CaF_2 -II. *J. Phys. C: Solid State Phys. (London)*, 3:2352-8, 1970.
20. HAYES, W., ed. *Crystals with the fluorite structure*. Oxford, Claredon, 1974.
21. HAYES, W. & LAMBOURN, R. F. Production of F and F-aggregate centres in CaF_2 and SrF_2 by irradiation. *Phys. Status Solidi, B*, 57:693-9, 1973.
22. HAYES, W. & STOTT, J. P. Electron nuclear double resonance of the F centre in CaF_2 . *Proc. R. Soc. London*, A301:313-26, 1967.
23. HAYES, W. & TWIDELL, J. W. Paramagnetic resonance of X-irradiated $CaF_2:Tm$ and of $CaF_2:Yb$. *J. chem. Phys.*, 35(4):1521-2, Oct. 1961.
24. HAYES, W. & TWIDELL, J. W. The self-trapped hole in CaF_2 . *Proc. R. Soc. London*, 79:1295-6, 1962.
25. HAYES, W.; LAMBOURN, R. F.; SMITH, P. H. S. The metastable triplet state of the M centre in CaF_2 . *J. Phys. C: Solid State Phys. (London)*, 3:1797-806, 1970.
26. KAMIKAWA, T.; KAZUMATA, Y.; KIKUCHI, A.; OZAWA, K. The F center in calcium fluoride. *Phys. Lett.*, 21(2):126-8, May 1966.
27. KISS, Z. J. & YOCOM, P. N. Stable divalent rare-earth-alkaline-earth halide systems. *J. chem. Phys.*, 41(5):1511-2, Sep. 1964.
28. KITTS JR., E. L.; IKEYA, M.; CRAWFORD JR., J. H. Reorientation Kinetics of dipolar complexes in gadolinium-doped alkaline-earth fluorides. *Phys. Rev., B*, 8(12):5840-6, Dec. 1973.
29. LEE, S.; BEVOLO, A. J.; YANG, C. C. Investigations of ESR superhyperfine structure for the cubic Gd^{3+} center in CaF_2 , SrF_2 , and BaF_2 . *J. chem. Phys.*, 60(4):1628-33, Feb. 1974.
30. LEE, S.; YANG, C. C.; BEVOLO, A. J. Investigations of the new trigonal Gd^{3+} ESR center produced in irradiated alkaline-earth fluoride crystals. *Phys. Rev., B*, 10(11):4515-22, Dec. 1974.

31. LÜTY, F. F_a centers in alkali halide crystals. In: FOWLER, W. B., ed. *Physics of color centers*. New York, N. Y., Academic, 1968. p.181-242.
32. LÜTY, F. *Zeits. f. Physik*, 134:596, 1953 apud SCHULMAN, J. H. & COMPTON, W. D. *Color centers in solids*. Oxford, Pergamon, 1963. p.278. (International series of monographs on solids state physics, v.2).
33. McCLUDE, D. S. & KISS, Z. Survey of the spectra of the divalent rare-earth ions in cubic crystals. *J. chem. Phys.*, 39(12):3251-7, Dec. 1963.
34. MAKOVSKY, J. On the optical spectra of Gd³⁺ in CaF₂. *Phys. Lett.*, 19(8):647-9, Jan. 1966.
35. MARZKE, R. F. & MIEHER, R. L. Electron-nuclear resonance of the self-trapped hole in CaF₂ and BaF₂. *Phys. Rev.*, 182(2):453-8, Jun. 1969.
36. MERZ, J. L. & PERSHAN, P. S. Charge conversion of irradiated rare-earth ions CaF₂. II. Thermoluminescent spectra. *Phys. Rev.*, 162(2):235-47, Oct. 1967.
37. MERZ, J. L. & PERSHAN, P. S. Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride. I. *Phys. Rev.*, 162(2):217-35, Oct. 1967.
38. MOLLWO, E. *Nachr. Gessell. Wiss. Göttingen*, 6:79, 1934. apud SCHULMAN, J. H. & COMPTON, W. D. *Colors centers in solids*. Oxford, Pergamon, 1963. p.275. (International series of monographs on solids state physics, v.2).
39. NAKATA, R.; KOHNO, K.; SUMITA, M.; HIGUCHI, E. Studies of a new ESR center in X-irradiated CaF₂. *J. phys. Soc. Japan*, 36(1):196-201, Jan. 1974.
40. OKADA, M.; ATOBE, K.; NAKAGAWA, M. F center production in undoped CaF₂ crystals by neutron irradiation at low temperature. *Radiat. Eff.*, 19(1):65-6, 1973.
41. OKUNO, E. *Precipitação e solubilidade das impurezas nos cristais iônicos, utilizando a técnica de corrente termoiônica*. [Relatório científico].
42. PRZIBRAM, K. *Irradiation colours and luminescence*. London, Pergamon, 1956.
43. SCHAYES, R.; BROOKE, C.; KOZLOWITZ, I.; LHEUREX, M. Thermoluminescent properties of natural calcium fluoride. In: ATTIX, F.H., ed. *Luminescence dosimetry: proceedings of international conference on ... held in Stanford, California, June 21-23, 1965*. Oak Ridge, Tenn., U.S. Atomic Energy Commission, Apr. 1967. p.138-57. (CONF-650637).
44. SCHLESINGER, M. [Comunicação pessoal].
45. SCHLESINGER, M. & WHIPPEY, P. H. Investigation of the energy-level scheme of Gd³⁺ in CaF₂ using thermoluminescence. *Phys. Rev.*, 162(2):286-90, Oct. 1967.
46. SCHULMAN, J. H. & COMPTON, W. D. Trapped-hole color centers in alkali halides. In: SCHULMAN, J. H. & COMPTON, W. D. *Color centers in solids*. Oxford, Pergamon, 1963. p.139-59. (International series of monographs on solids state physics, v.2).
47. SIERRO, J. Résonance paramagnétique de Gd³⁺ dans CaF₂, SrF₂ et BaF₂. *Helv. phys. Acta*, 36:505-29, 1963.
48. SMAKULA, A. Color centers in calcium fluoride and barium fluoride crystals. *Phys. Rev.*, 77(3):408-9, Feb. 1950.

49. SOROKIN, P. P. & STEVENSON, M. J. Solid-state optical maser using divalent samarium, in calcium fluoride. *IBM J. Res. Dev.*, 5(1):56-8, Jan. 1961.
50. STAEBLER, D. L. & SCINATTERLY, S. E. Optical studies of a photochromic color center in rare-earth-doped CaF_2 . *Phys. Rev., B*, 3(2):516-26, Jan. 1971.
51. TANTON, G. A.; SHATAS, R. A.; WILLIAMS, J. E. H and F bands in alkaline-earth fluorides. *J. chem. Phys.*, 49(12):5532-6, Dec. 1968.
52. TURKEVICH, J. *Novel energy sources based on utilization of catalyst in atomic energy: progress report, June 1, 1974 - May 15, 1975.* [s.n.t.]. (COO-3029-13).
53. WEAST, R. C., ed. *Handbook of chemistry and physics, 1972-1973.* 53. ed. Cleveland, Ohio, CRC, 1972.
54. YANG, C. C.; LEE, S.; BEVOLO, A. J. Investigations of two trigonal (T_1 and T_2) Gd^{3+} ESR centers in treated alkaline-earth-fluoride crystals. *Phys. Rev., B*, 12(11):4687-94, Dec. 1975.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Caixa Postal, 11049 - Pinheiros

CEP 05508

01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011

Endereço Telegráfico - IEATOMICA

Telex - 011-23592 IENA BR