

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDOS ÓPTICOS DOS CENTROS DE COR EM CRISTAIS DE LiYF_4 : Nd^{3+}

①

TANIA CRISTINA ARANTES MACEDO

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre - Área de Concentração : Tecnologia Nuclear".

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

**São Paulo
1982**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDUSTRIA COMÉRCIO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDOS ÓPTICOS DOS CENTROS DE COR EM CRISTAIS
DE LiYF_4 Nd^{3+}

TANIA CRISTINA ARANTES MACEDO

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para
obtenção do grau de "Mestre"
Área de Concentração Tecnologia Nuclear

Orientador

Dr. Spero Penha Morato

SÃO PAULO
1982

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I P E A



AOS MEUS PAIS
BENEDICTO E LAURA

A0 JORGE

INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO NUCLEARES
I P E N

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

Agradeço a

Dr Spero Penha Morato pela amizade, encorajamento, co-
laboração e apoio, esforçando-se ao máximo para fornecer todas
as condições necessárias à minha formação e a conclusão da pre-
sente dissertação de mestrado

Izilda Márcia Ranieri pela colaboração e acompanhamen-
to da minha conduta experimental

e a

Laércio Gomes e Lúcia Prado pelo apoio e pelas provei-
tosas discussões

Bolsistas de Pós-Graduação Irene, João Carlos, Mirian
Nelson, Paulo e Vera pelo exemplo de amizade e união

IPEN, na pessoa do Sr Superintendente Dr Hernani Au-
gusto Lopes de Amorim, pelo auxílio financeiro

Dr Celso de Barros Gomes do Instituto de Geociências
da Universidade de São Paulo pela determinação do eixo óptico
do cristal utilizado neste trabalho

Maria Silvia Gorski pela colaboração nas medidas de
fosforescência

Dra Cecília Alvarenga Pimentel pela verificação se a
amostra de YLF era monocristalina

Florinda e Anacleto pela colaboração e orientação no
polimento das amostras

Meus pais e irmãos pela intensa e constante confiança
e apoio

Jorge Francisco pelo apoio, amizade, paciência e cari-
nho

àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para facilitar
a realização deste trabalho

Tânia Cristina

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I P E N

R E S U M O

O monocristal, sintético de estrutura "scheelite", LiYF_4 , dopado com íons terra rara triplamente ionizados, Nd^{3+} , foi submetido a radiação-X à temperatura ambiente. O dano produzido pela radiação foi estudado por técnicas de espectroscopia óptica de absorção. A banda de absorção óptica centrada em 3,70 eV é proposta como sendo devido ao Centro F (elêtron aprisionado na vacância do íon fluor), não apresentando deslocamento em energia com a polarização da luz incidente, indicando assim uma configuração de alta simetria espacial. Através de um sistema criogênico foi possível averiguar a dependência do perfil desta banda de absorção com a temperatura. Até temperaturas da ordem de 200K esta banda pode ser ajustada a uma gaussiana indicando uma forte interação elêtron-fonon do elêtron aprisionado neste centro de cor. Uma forte semelhança com o espectro óptico de absorção de quatro bandas do CaF_2 dopado com íons terra raras ou Ytrium foi observado. Para analisar a conduta fotocrômica deste monocristal irradiações com luz ultravioleta foram realizadas, verificando o caráter reversível destes centros. Através deste experimento verificou-se a dependência da transição $^4D_{3/2}$ do íon Nd^{3+} com a banda centrada em 4,57 eV. Esta banda foi identificada como sendo devida ao Centro PC (centro fotocrômico). Foi medida a fosforescência da amostra após a irradiação-X, identificando-a como sendo devida aos íons Nd^{3+} .

A B S T R A C T

The synthetic monocrystal of the structure scheelite, LiYF_4 , doped with rare-earth ions, thrice ionized, Nd^{3+} , was submitted to radiation-X at room temperature. The damage produced by the radiation was studied by techniques of optic spectrograph of absorption and emission. The band of optic absorption centered in 3.70 eV is proposed as being due to the Center F (electron imprisoned in the vacancy of the fluorine ion), not presenting dislocation of energy with the polarization of the light, thus indicating a configuration of high spacial symmetry. Through a cryogenic system it was possible to verify the dependence of the profile of this band of absorption with the temperature. Up to temperatures on the order of 200 K, this band can be adjusted to one gauss indicating a strong interaction electron-phonon of the electron imprisoned in this color center. A strong resemblance with the optic spectrum of absorption of four bands of the CaF_2 , doped with rare-earth ions or Yttrium was observed. To analyze the photochromic conduct of this monocrystal, irradiations with ultraviolet light were realized, verifying the reversible character of these centers. Through this experiment, the dependence of the transition $^4D_{3/2}$ of the ion Nd^{3+} with the band centered in 4.57 eV was verified. This band was identified as being due to the Center PC (photochromic center). The phosphorescence of the sample was measured after the irradiation-X, identifying it as being due to the ions Nd^{3+} .

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I P E N

I N D I C E

I CONSIDERAÇÕES GERAIS		
I-1	Introdução	1
	I-1 1 Objetivo	1
I-2	LiYF_4	3
	I-2 1 Considerações Gerais	3
	I-2 2 LiYF_4 Dopado com Nd^{3+}	9
	A) Terras Raras	9
	B) $\text{LiYF}_4 \text{Nd}^{3+}$	11
	I-2 3 Característica do Laser $\text{LiYF}_4 \text{Nd}^{3+}$	17
II CENTROS DE COR		
II-1	Introdução	18
II-2	O Centro F	21
	II-2 1 Definição	21
	II-2 2 Interação do Elétron com a Rede Cristalina	23
II-3	Centros Fotocrômicos	25
II-4	Centros de Cor no LiYF_4	30
III CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA		
III-1	Crescimento do Cristal	34
	III-1 1 Crescimento - Método "Fusão por Zona"	34
	III-1 2 Distribuição da Impureza ao Longo do Cristal	35
III-2	Determinação do Parâmetro de Rede	37
	III-2 1 Técnica de Difração de Raios-X pelo Método Guinier-Hagg	37
	III-2 2 Cálculo dos Parâmetros da Rede	40
	III-2 3 Conclusão	43
III-3	Orientação Espacial	44

III-3 1	Introdução	44
III-3 2	Microscópio Polarizador	44
III-3 3	Posição do Eixo Óptico	47
III-4	Determinação de Impurezas	48
III-4 1	Introdução	48
III-4 2	Fluorescência de Raios-X	49
III-4 3	Técnica de Fluorescência de Raios-X	49
III-4 4	Resultados Experimentais	51
III-4 5	Conclusão	52
IV	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL - EQUIPAMENTOS - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	
IV-1	Preparação das Amostras	53
IV-2	Irradiação da Amostra	53
IV-2 1	Irradiação-X	53
IV-2 2	Irradiação com Luz Ultravioleta	55
IV-3	Estudo Termodinâmico	56
IV-3 1	Introdução	56
IV-3 2	Sistema Criogênico	59
IV-4	Espectroscopia Óptica	60
IV-4 1	Medidas do Espectro Óptico de Absorção	60
V	RESULTADOS E CONCLUSÕES	
V-1	Curvas de Coloração	65
V-2	Fosforescência à Temperatura Ambiente	71
V-3	Centro F - Banda Óptica de Absorção em 3,7 eV	74
V-3 1	Simetria Cristalina	75
V-3 2	Interação Elétron-Fonon	76
V-3 3	Modelo Proposto para o Centro F	80
V-4	Interação do Íon Nd^{3+} com a Rede Hospedeira de $LiYF_4$	81

V-5	Centro Fotocrômico - Banda Óptica de Absorção em 4,57 eV	82
V-5 1	Caráter Reversível	85
V-5 2	Redução de Valência do Nd ³⁺	88
V-5 3	Modelo Proposto para o Centro PC	88
	REFERÊNCIAS	94

1

CAPÍTULO I
CONSIDERAÇÕES GERAIS

I-1 INTRODUÇÃO

I-1.1 Objetivo

É bem conhecido que em materiais altamente iônicos como os fluoretos quando dopados com impurezas de terras raras o processo de danos por radiação possa mudar as propriedades ópticas dos materiais introduzindo defeitos os quais afetam o processo de transferência de energia para o cristal dando origem a absorções ópticas em regiões espectrais normalmente transparentes.

O cristal de LiYF_4 de estrutura "scheelite", também designado por YLF, é um cristal sintético que apresenta uma transparência no espectro de absorção óptica para valores de energia que se estende do infravermelho até a região ultravioleta. Existe um modelo em estado sólido que distribui os estados possíveis de energia dos elétrons num cristal em duas bandas uma correspondente a estados ligados aos íons da rede (banda de valência) e outra corresponde a estados em que os elétrons podem vagar livremente pelo cristal (banda de condução). Entre essas duas bandas encontra-se um intervalo de energia que não pode ser ocupado pelos elétrons na rede perfeita (banda proibida) (23). No caso do LiYF_4 , a largura desta banda é cerca de 10 eV, fator este que garante a transparência óptica do cristal.

A ocorrência de impurezas e a existência de defeitos no cristal introduzem estados energéticos localizados na banda proibida cujas transições eletrônicas podem ser opticamente de-

tectadas em virtude do aparecimento de bandas de absorção na região espectral normalmente transparente

O LiYF_4 é um hospedeiro ideal para íons terras raras triplamente ionizados. Estes íons substituem o Y^{3+} na rede cristalina, não sendo necessário carga de compensação. O Nd^{3+} por ser um elemento de transição caracteriza-se por possuir camadas eletrônicas internas parcialmente preenchidas, possuindo assim transições eletrônicas na região espectral visível resultando na cor rósea da amostra de LiYF_4 quando dopada com Nd^{3+} .

Apesar da ampla investigação já realizada com este cristal pouco se conhece da física de seus centros de cor criados pela irradiação. O objetivo do presente trabalho é, pois, o estudo dos centros de cor criados pela radiação ionizante, seu mecanismo de formação e sua interação com o íon terra rara triplamente ionizado Nd^{3+} , através de observações das mudanças nas propriedades ópticas do cristal.

Neste trabalho tem-se como meta principal identificar o centro de cor responsável pela banda óptica de absorção centrada em 3,70 eV, para tal elaborou-se experimentos que demonstrem propriedades de simetria da configuração espacial deste centro de cor como também observar as semelhanças do espectro óptico de absorção deste cristal após a irradiação com os centros fotocromicos da estrutura fluorita, CaF_2 , quando dopada com íons terras raras triplamente ionizados.

I-2 LiYF_4 I-2.1 Considerações Gerais

O LiYF_4 é um cristal iônico sintético crescido a partir da mistura estequiométrica de LiF e YF_3 obtendo-o na forma de monocristais (34)(14). O LiYF_4 possui estrutura isomórfica à "scheelite" que é um cristal natural de CaWO_4 que tem sua importância histórica por ter sido o primeiro material utilizado para laser de estado sólido sendo o meio ativo o íon terra rara triplamente ionizado Nd^{3+} desenvolvido por Snetitzer (20).

A estrutura "scheelite" pertence ao grupo espacial $C_{4h}(S_4)$ com duas moléculas por célula primitiva. Devido as operações de simetria podemos chegar a 36 modos normais de fonons da rede com energia no intervalo de 10^{-2} eV a 10^{-1} eV. Estes modos normais de vibrações são distribuídos pelas representações irredutíveis do grupo C_{4h} como segue (25)

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5F_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u \quad (25)$$

Os comprimentos de onda dos fonons no LiYF_4 são

<u>Representação</u>	<u>λ (nm)</u>	<u>Representação</u>	<u>λ (nm)</u>
A_g	37 869	A_u	51 269/ 44 631
	23 523		39 672/ 35 327
	—		25 246/ —
B_g	56 483	B_u	ausente
	40 312		
	30 387		
	26 171		
	23 413		

Representação λ (nm)		Representação λ (nm)	
E_g	65 343	E_u	— / —
	50 238		69 912/ 57 789
	30 387		34 238/ 32 995
	27 167		30 667/ 27 241
	22 416		23 579/ 17 663

No isomorfismo entre o $LiYF_4$ e o $CaWO_4$ o Li^{1+} corresponde ao W^{4+} e o Y^{3+} ao Ca^{2+}

As posições dos átomos por célula unitária são (25)

$$Y = (0, 1/2, 3/4)$$

$$Li = (0, 0, 0)$$

$$F = (x, y, z), (-x, -y, z), (x, 1/2+y, 1/4-z)$$

onde $x = 1/4$

$$y = 3/20$$

$$z = 3/40$$

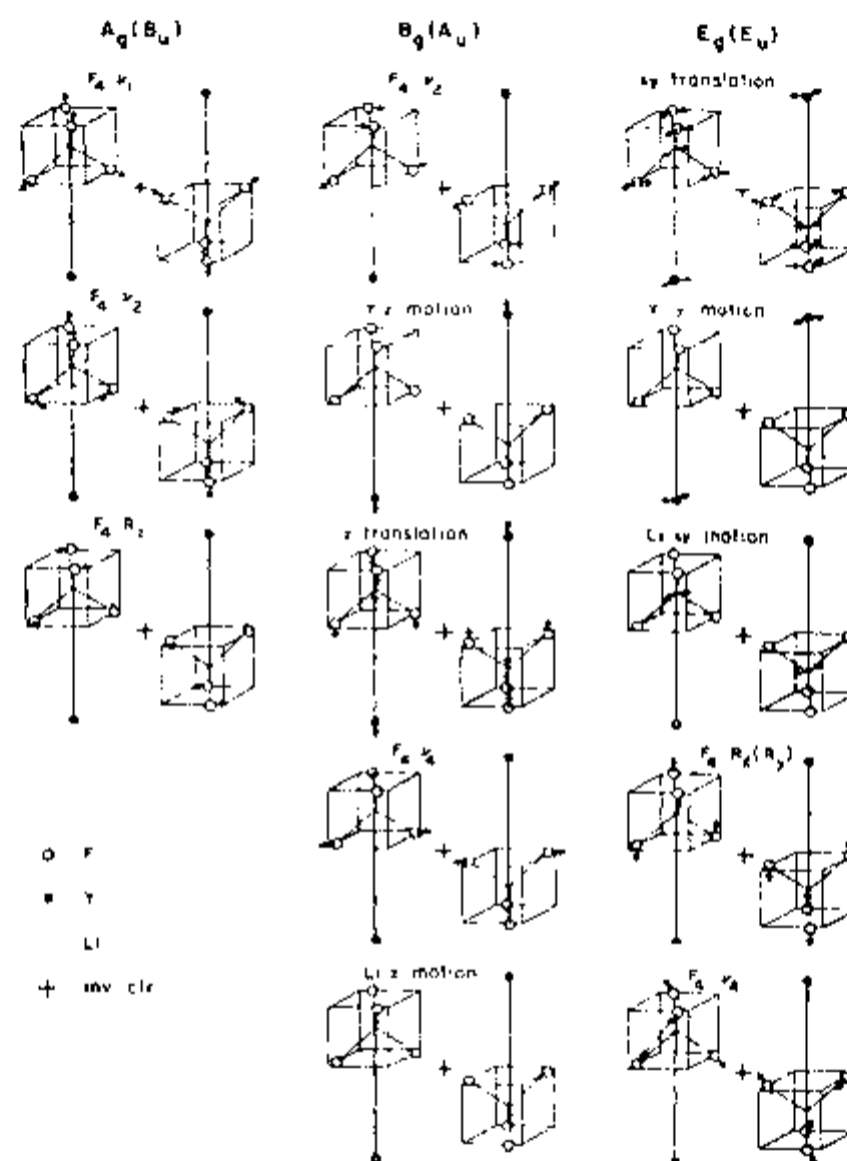
Algumas propriedades físicas do monocristal de estrutura "scheelite", $LiYF_4$ são

Ponto de fusão $1050^\circ C$ (38)

Densidade por célula primitiva $3,77 \text{ g/cm}^3$ (38)

$3,995 \text{ g/cm}^3$ (34)

Índice de Refração (Figura I-4) (34)



A_u e E_u corresponde a translação rígida de todo o cristal

FIGURA I-1 Operações de simetria do $LiVF_4$ (25)

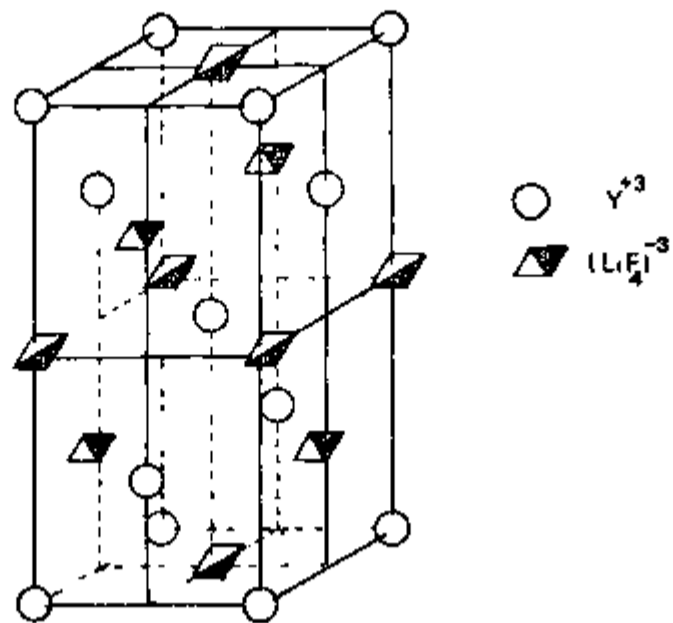


FIGURA 1-2 Estrutura "Scheelite" - (Simetria tetragonal) (25), [5]

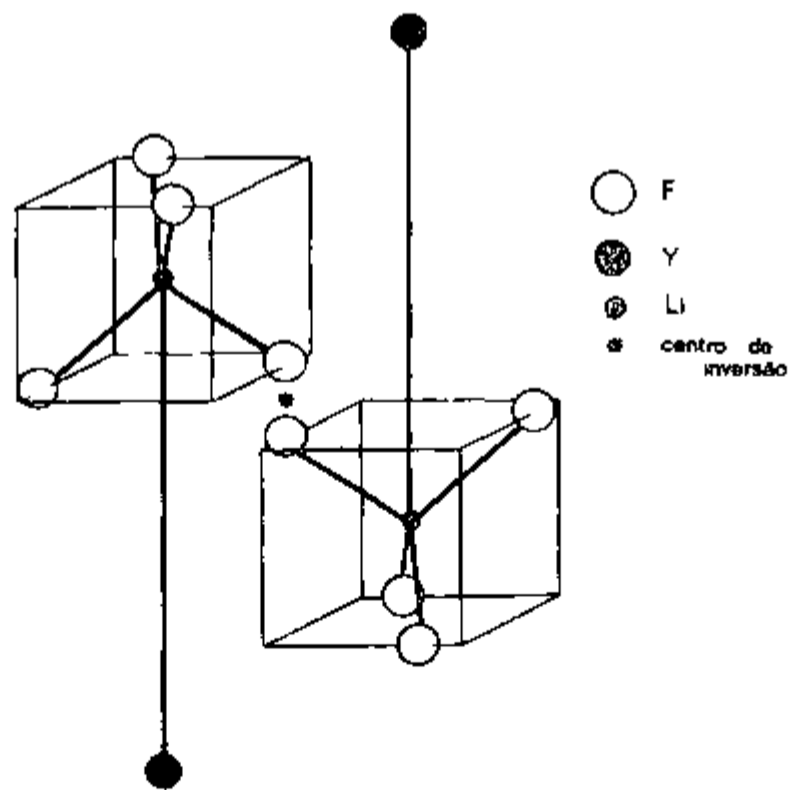


FIGURA 1-3 Célula primitiva do LiVF_4 (25), [5]

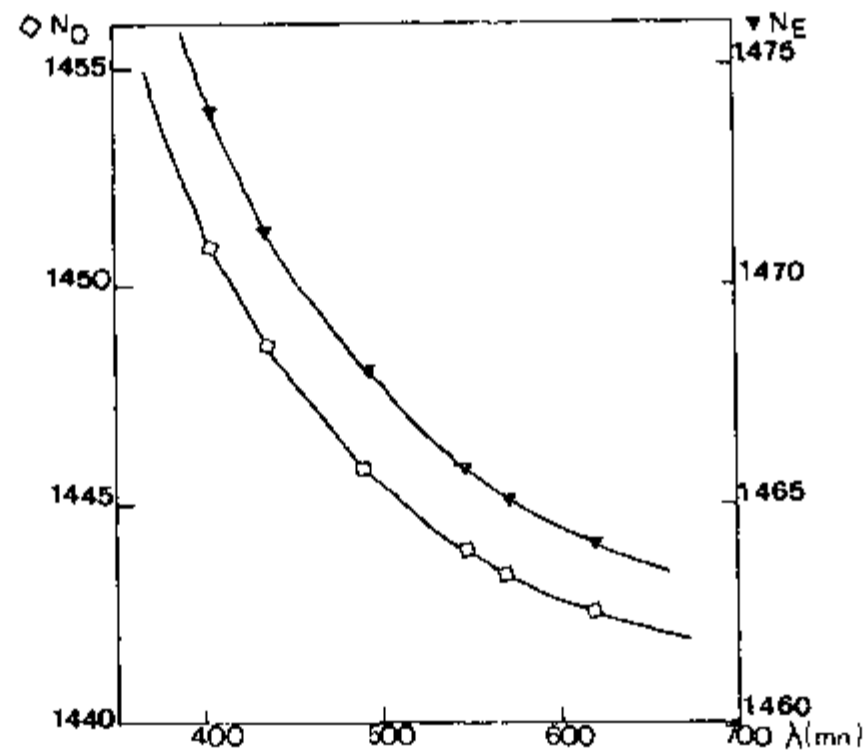


FIGURA I-4 Índice de refração versus comprimento de onda

Como $n_o < n_e$ o cristal é dito ser uniaxial positivo, isto é, tem uma única direção de polarização. A variação com a temperatura dos índices de refração n_e (índice de refração extraordinário) e n_o (índice de refração ordinário), medidos pelo parâmetro $\frac{\partial n}{\partial T}$, são pequenos e negativos, a 540 nm temos (03)

$$\frac{\partial n_e}{\partial T} = - 2,30 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$$

$$\frac{\partial n_o}{\partial T} = - 0,67 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$$

Comparando a variação do índice de refração do LiYF_4 com alguns materiais comumente utilizado como janelas em medidas ópticas obtemos (Tabela I-1)

T A B E L A 1-1

(3)

MATERIAL	$\frac{\partial n}{\partial T}$ ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
SiO_2	10,0
CaF_2	-16,0
KCl	-33,2 \pm 0,2
NaCl	-31,0 \pm 0,2
Ge	396 \pm 40
Si	154 \pm 15

Essa pequena variação negativa do índice de refração do LiYF_4 representa uma vantagem na utilização deste monocristal como material hospedeiro para impureza laser ativa, com o íon terra rara triplamente ionizado Nd^{3+} em relação ao monocristal de YAG não sendo necessário um sistema de refrigeração inserido na cavidade óptica laser, isto porque uma pequena variação negativa do índice de refração tende a minimizar o efeito de focalização em laser de estado sólido na forma cilíndrica dado que, num "laser rod" o foco é definido como

$$f = \frac{\pi a^2 K_c}{P_h} \left[C \alpha n_1^3 + 1/2 \frac{\partial n_1}{\partial T} \right]^{-1} \quad (3) \quad (11)$$

onde

P_h = Calor gerado dentro do cilindro

a = Raio do cilindro

K_c = Condutividade térmica do cristal

α = Coeficiente de dilatação linear

C = Parâmetro que depende da polarização da luz incidente e da constante fotoelástica

I-2 2 LiYF₄ Dopado com Nd³⁺

A) Terras Raras

Os átomos de terras raras distribuem-se em duas séries da tabela periódica a série dos lantanídeos e a dos actinídeos. A característica principal desses átomos é a existência de uma camada eletrônica interna incompleta. No caso dos lantanídeos é a camada 4f e 5f para os actinídeos. 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 ocupam posições substitucionais (ou intersticiais) num sistema cristalino.

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 $6s^2$, eles se diferem pela adição de elétrons na camada interna 4f, exceto o 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, 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. Dieke, 1968 (10) fez um estudo detalhado dos níveis de energia eletrônica correspondentes as quatro configurações mais baixas dos íons trivalentes e divalentes dos lantanídeos, como também do número de níveis de transições permitidas, bem como da natureza destas (Figura I-5).

Para os íons divalentes as configurações mais baixas ocorrem em geral na ordem $4f^n$, $4f^{n-1}5d$ e $4f^{n-1}6s$. A separação em energia entre essas configurações é bem pequena sendo que no final do grupo dos lantanídeos, as posições relativas das con

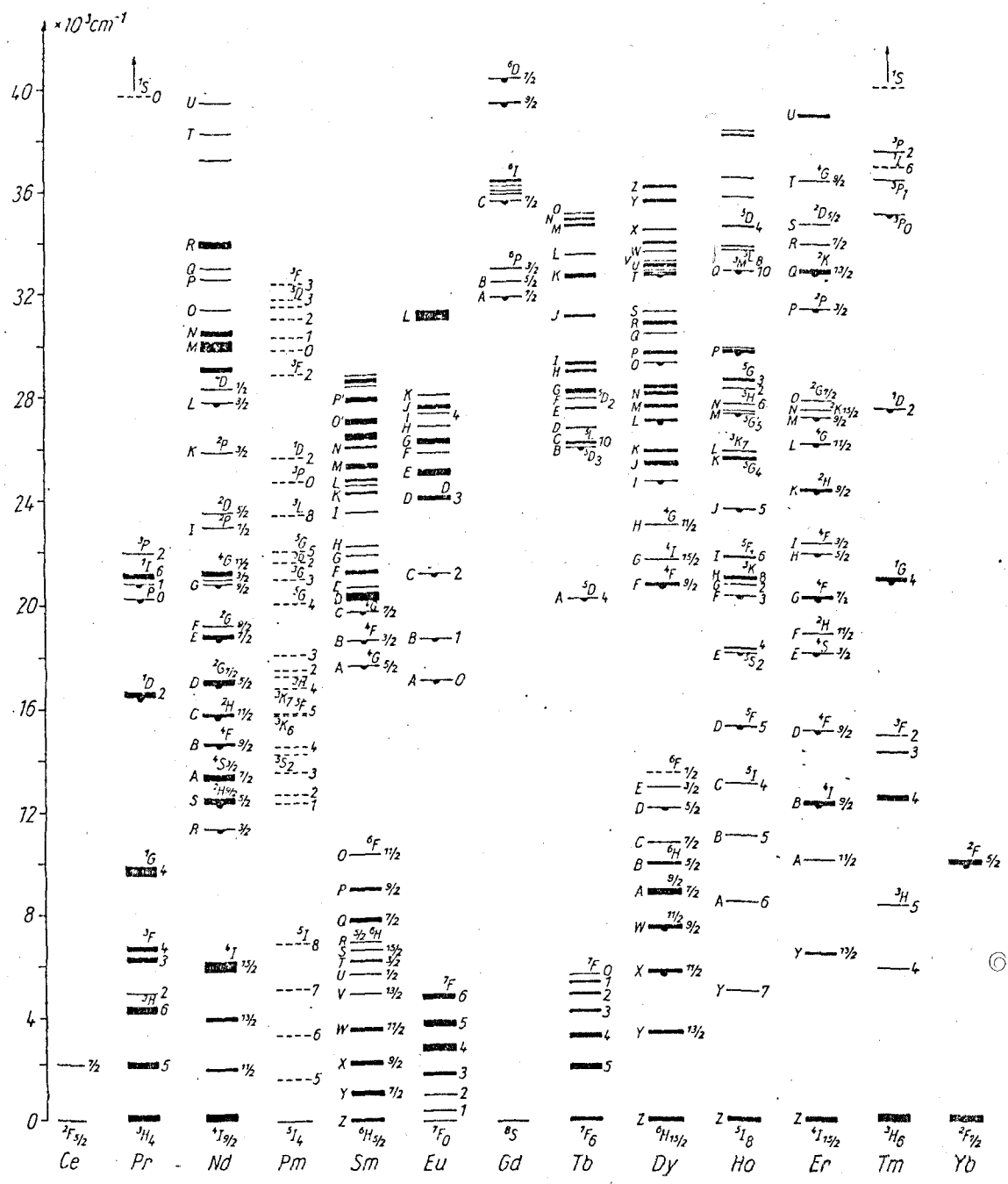


FIGURA I-5. Níveis de energia mais baixos correspondente às terras raras trivalentes numa rede de LaCl_3 (10).

figurações $4f^{n-1}5d$ e $4f^{n-1}6s$ são invertidas

Todos os íons terras raras divalentes são obtidos na irradiação em cristais hospedeiros contendo íons terras raras triplamente ionizados e alguns podem ser obtidos por redução química num "melt" do cristal hospedeiro

Para os íons terras raras triplamente ionizado o espectro de absorção óptico tem como característica linhas finas e relativamente fracas. Quando o íon terra rara aprisiona um elétron seu espectro de absorção óptico apresenta bandas largas e fortes nas regiões visível e/ou ultravioleta

MacClure e Kiss (24) observaram que íons terras raras podem existir no estado divalentes na estrutura fluorita, CaF_2 , após a irradiação com Raios-X. Os espectros destes íons indicam que o estado fundamental e o primeiro estado excitado derivam da configuração f^n , mas a fraca absorção devido a estas transições é ocultada na região ultravioleta por bandas fortes e largas de transições $f^n - f^{n-1}d$. Os resultados obtidos por MacClure e Kiss em 1963 são apresentados na Figura I-5 para a série dos lantanídeos

B) LiYF_4 Nd^{3+}

A introdução de íons Nd^{3+} na estrutura de LiYF_4 foi feita pela adição na fusão do fluoreto de neodímio, NdF_3

Os íons de Nd^{3+} ocupam no cristal posições substitucionais ao Y^{3+} sendo que carga de compensação não é requerida

Vishwamittar e Puri (39) comparando o centro de gravidade de vários estados J dos íons Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} no LiYF_4

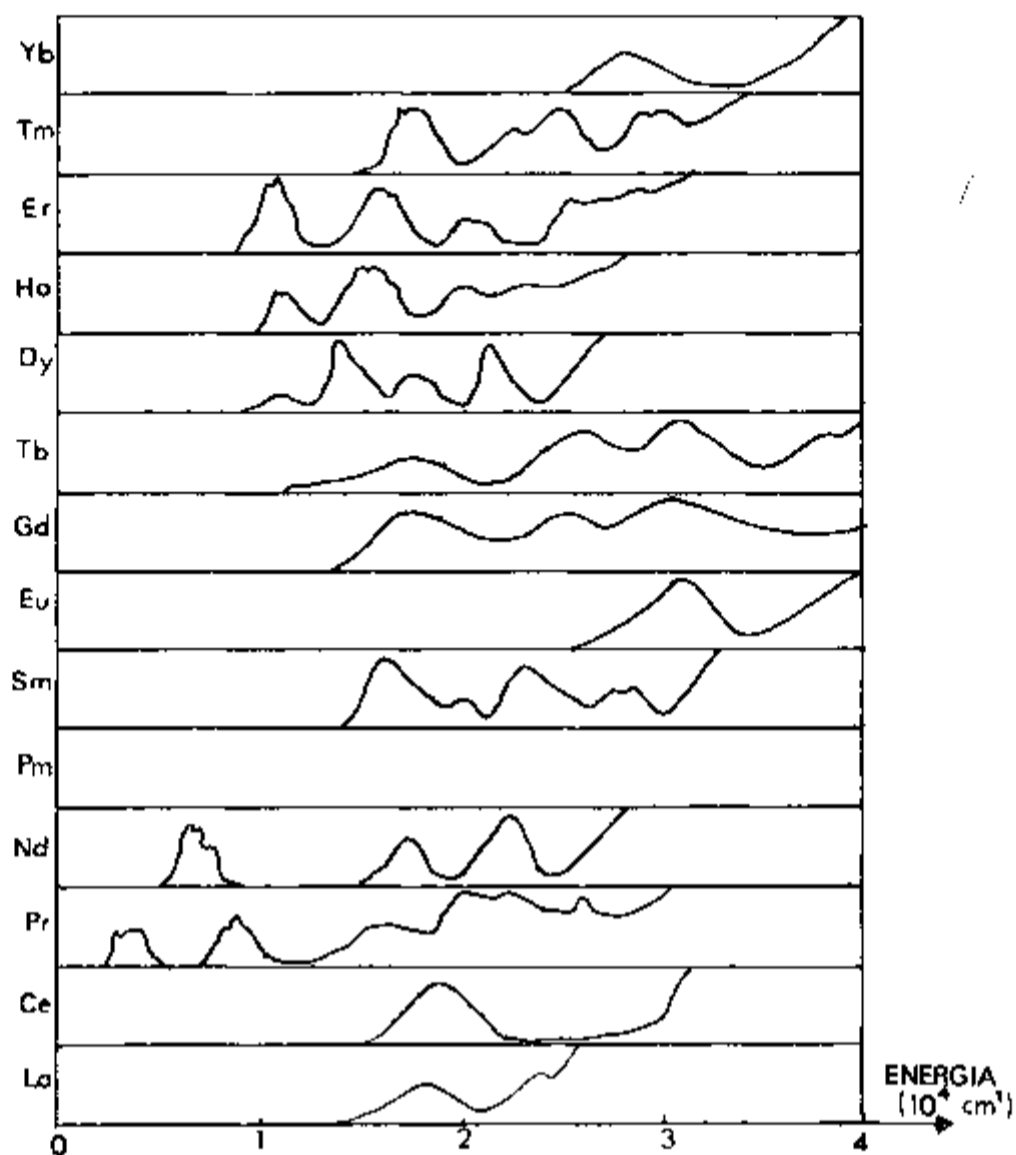


FIGURA 1-6 Espectro de absorção óptica dos íons terras raras divalentes à temperatura ambiente (24)

com posição correspondente no LaF_3 concluíram que a ligação do íon terra rara triplamente ionizado no LiYF_4 é tão iônica quanto no cristal de LaF_3 .

Sanderson (1967) sugeriu um método de aproximação para estimar a ionicidade do composto através de cálculos baseados na equação da eletronegatividade e concluiu que o campo cristalino na posição do íon terra rara triplamente ionizado é geralmente determinado pela interação com os fluoretos e os átomos de Li, os quais possuem baixa eletronegatividade, não têm participação importante.

O fato dos íons terras raras triplamente ionizado possuírem raios comparáveis ao íon Y^{3+} faz com que as coordenadas de Fluor no $LiYF_4$ e $LiNdF_4$ sejam próximas, podendo com isto assumir que a substituição do Nd^{3+} na posição do Y^{3+} não cause distorção no campo cristalino

Lasers baseados na fluorescência do neodímio triplamente ionizado são de especial interesse por ele possuir um largo "splitting" no estado fundamental de aproximadamente 2000 cm^{-1} . Por isso Nd^{3+} pode ser operado em laser de quatro níveis tendo relativamente um baixo "thresholds", o qual implica que a operação contínua de tal laser é possível

Harmer, Linz e Grabbe (1969) (17) identificaram as bandas ópticas polarizadas de absorção e fluorescência de Nd^{3+} no $LiYF_4$

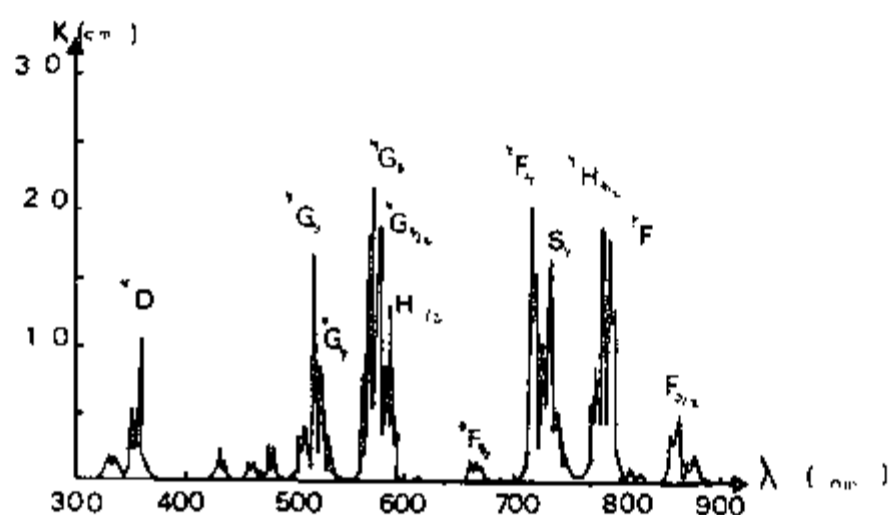


FIGURA 1-7 Espectro de absorção σ polarizado do $LiYF_4$ com 2,2% de Nd^{3+} a 300K

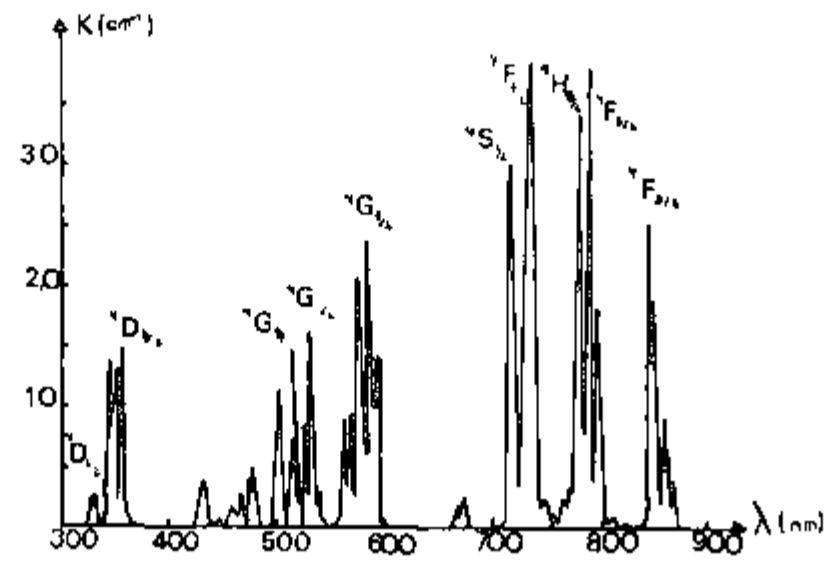


FIGURA 1-8 Espectro de absorção π polarizado do LiYF_4 com 2,2% de Nd^{3+} à 300K

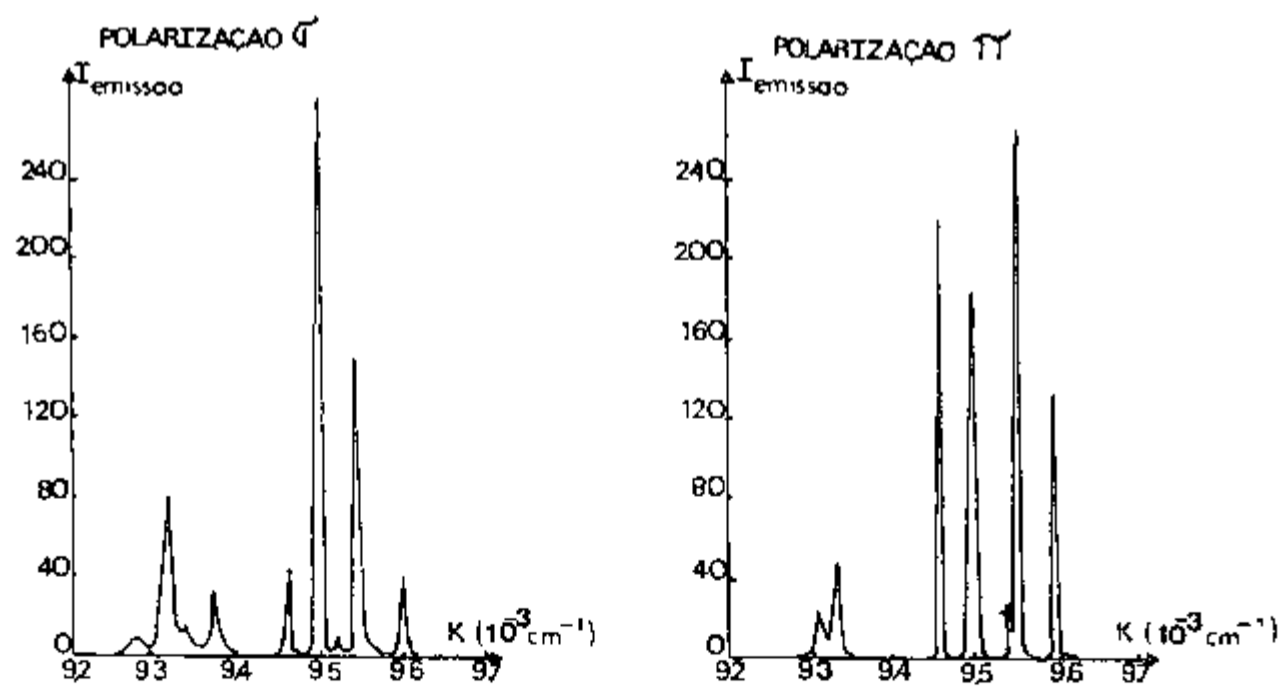


FIGURA 1-9 Espectro de fluorescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do LiYF_4 com 1,4% de Nd^{3+} à 77K

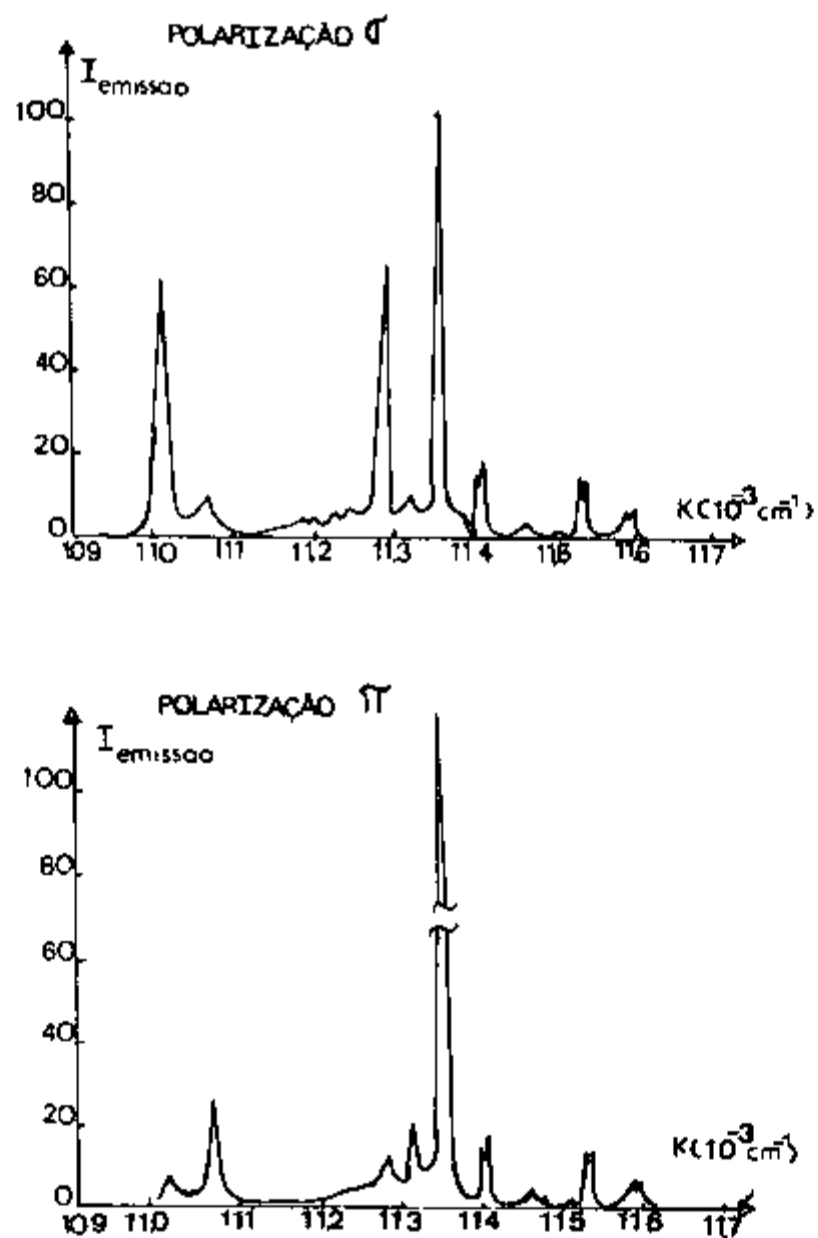


FIGURA 1-10. Espectro de fluorescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do LiYF_4 com 1,4% de Nd^{3+} a 77K

O espectro de fluorescência foi observado em duas regiões correspondendo as transições

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1040 nm a 1080 nm
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	860 nm a 910 nm

As linhas espectrais devidas às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ tem maior intensidade do que na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. A largura a meia altura dos picos é praticamente independente da concentração das impurezas Nd^{3+} , no entanto a diminuição do tempo de vida têm uma dependência aproximadamente linear com o aumento da concentração. O tempo de vida da transição ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} no $LiYF_4$ é consideravelmente maior do que em qualquer outro de estrutura "scheelite" mas é menor do que no LaF_3 (17)

O espectro óptico de absorção e excitação contém duas bandas próximas do infravermelho que são devidas às transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$ e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4S_{3/2}$ na região que perfazem 50% da absorção total. Uma comparação do espectro de excitação do $LiYF_4 Nd^{3+}$ com $CaWO_4 Nd^{3+}$ e $YAG Nd^{3+}$ mostra que o YAG e $LiYF_4$ têm as mesmas bandas de absorção no infravermelho possuindo uma maior fluorescência de saída.

Harmer, Linz e Grabbe também observaram que ocorre um deslocamento de 3 cm^{-1} no sentido de maiores energias quando se abaixa a temperatura de 300K para 70K. Este pequeno deslocamento demonstra o efeito de blindagem eletrostática que os íons terra raras possuem impedindo que eles interajam com a rede.

Considerações de bases físicas e propriedades ópticas do $LiYF_4 Nd^{3+}$ indicam sua vantagem como um material "laser", pois o $LiYF_4$ é quimicamente estável sendo que o íon Nd^{3+} existe em um arranjo mais homogêneo do que no seu isomórfico $CaWO_4$, isto faz com que a largura da linha de emissão seja mais fina e produza um valor de "threshold" menor (Figura 1-6) com isto o bombeamento óptico pode ser feito com uma lâmpada de Xenônio ou de arco de tungstênio.

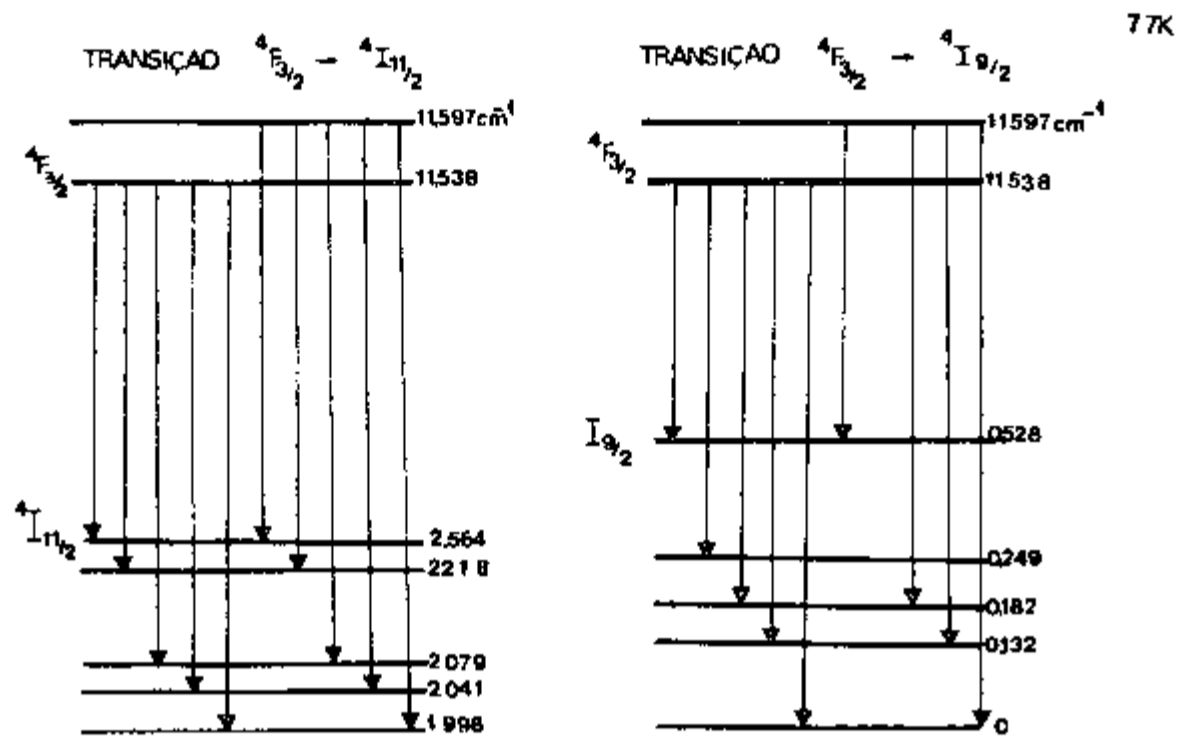


FIGURA 1-11 Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} no YLF à 77 K (33)

I-2 3 Característica do Laser $LiYF_4 Nd^{3+}$

Transição laser	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
Comprimento de onda da emissão laser	1053,0 nm - σ polarizada 1047,1 nm - π polarizada
Concentração de Nd^{3+}	2,2%
Tempo de vida da emissão laser	1,110 msec
Largura da linha laser	$12,5 \text{ cm}^{-1}$
Temperatura de operação	300 K
Bombeamento óptico	Lâmpada de Xe - 1000 W

CAPÍTULO II
CENTROS DE COR

II-1 INTRODUÇÃO

As configurações eletrônicas para todos os íons de um cristal iônico correspondem a camadas fechadas, como no caso dos átomos dos gases inertes. Logo devemos esperar que as distribuições de cargas de cada íon de um cristal iônico tenham aproximadamente simetria esférica, com alguma distorção próxima da região de contato entre átomos vizinhos.

No entanto quando átomos se combinam para formar uma rede cristalina, novos modos de excitação são introduzidos, são modos vibracionais que não são possíveis em átomos isolados. Geralmente, contudo, a energia de excitação vibracional é pequena, sendo dissipada como radiação no infravermelho ou na forma de calor.

Este processo não radiativo em cristais resulta, pois, da interação do íon com os modos normais de vibração da rede e através desta interação um íon em um estado eletrônico excitado transfere energia para a rede criando fonons.

As vibrações que podem induzir as transições não radiativas apresentam propriedades de simetria resultante do produto direto entre as simetrias dos estados eletrônicos envolvidos nas transições e ao mesmo tempo pertencem a uma das representações do grupo de simetria do sítio ocupado pelo íon.

Como os íons que compõem a rede cristalina de um cristal iônico possuem configuração eletrônica de camadas fechadas (todos os elétrons emparelhados) as transições eletrônicas destes íons são deslocadas para a região ultravioleta resultando

na transparência óptica deste cristal iônico que se estende desde o infravermelho, onde situa as bandas de absorção devido aos modos normais de vibração, até a região de absorção dos excitons em ultravioleta

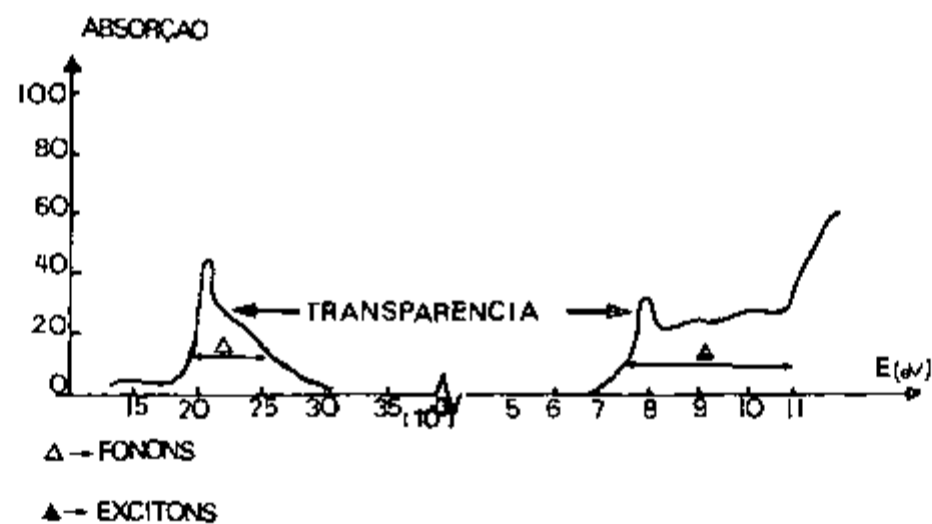


FIGURA 2-1 Espectro de absorção de um cristal de haleto alcalino (NaCl; [23])

No caso do LiF esta região de transparência óptica é de 12,9 eV, para LiYF₄ é de 10 eV e 6,4 eV para CsI

Quando um cristal iônico recebe um átomo ou íon impureza de elemento de transição como o ferro, cromo e terras raras possuindo elétrons desemparelhados, isto é, camadas eletrônicas internas parcialmente preenchidas, como as terras raras, poderá ocorrer que tais elétrons possuam estados eletrônicos excitados muitas vezes localizados no espectro visível, sendo eles responsáveis pela coloração do cristal inicialmente transparente

Os estados eletrônicos de tais impurezas estando localizados na região espectral de transparência óptica do cristal hospedeiro permitem a sua identificação, como também averiguar a interação destas impurezas com a rede cristalina. Isto é possível através das mudanças das propriedades ópticas destes íons

quando livres e após a sua incorporação à rede

As propriedades físicas dos íons modificam-se quando se encontram num sólido devido, as forças eletrostáticas exercidas pelos íons vizinhos mais próximos, polarizando os elétrons do orbital não preenchido do íon levantando com isto a degenerescência espacial existente no íon livre, existindo assim uma relação entre a degenerescência dos níveis eletrônicos da impureza com a simetria do sítio ocupado por este íon (degenerescência normal)

Para impurezas terras raras o potencial do campo cristalino é, em geral, pequeno comparado com a interação spin-órbita. Neste caso o desdobramento causado pelo campo cristalino (da ordem de 10^2 cm^{-1} a 10^3 cm^{-1} (08)) é menor em relação a separação entre múltiplos (o acoplamento spin-órbita é da ordem de 10^3 cm^{-1} (08)). Isto devido a blindagem das camadas externas.

O mecanismo físico responsável pela coloração dos cristais iônicos é devido a fatores além de íons metálicos de transição incorporados na rede cristalina (impurezas). Um elétron adicional não preso a um átomo da rede ou a impurezas pode ser aprisionado em algum defeito estrutural, tal como a ausência de um íon de seu sítio na rede cristalina (vacância) ou um buraco (ausência de um elétron para formar um par) pode ter o mesmo efeito. Anomalias destas espécies são chamadas de "CENTROS DE COR".

Em cristais transparentes os centros de cor podem ser produzidos pela exposição à radiação ionizante (Raios-X, Raios- γ , elétrons, etc) ou através da coloração aditiva introduzindo estados eletrônicos localizados na região espectral óptica normalmente transparente deste cristal.

II-2 O CENTRO F

II-2.1 Definição

Nos cristais iônicos de haletos-alkalinos o Centro F foi identificado como sendo um elétron aprisionado na vacância aniônica

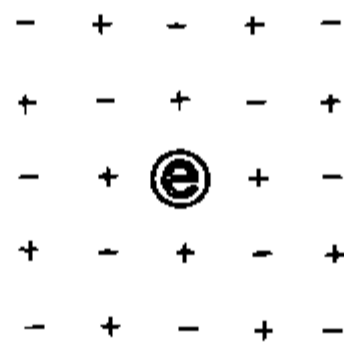


FIGURA 2-2 Esquema do Centro F, onde "+" representa o íon al-
calino e "-" o íon halogênio

As propriedades físicas do Centro F são determinadas pela interação do elétron, preso à vacância aniônica, com os íons que são seus primeiros vizinhos na rede cristalina. Deste modo um conhecimento detalhado desta interação é necessário antes de podermos compreender as propriedades fisicamente observáveis des-
tes centros localizados.

Na região da vacância a energia potencial pode ser descrita por um poço de potencial tridimensional cuja a profundidade é constante e igual a energia eletrostática de Madelung. Para os cristais iônicos de haletos-alkalinos este poço de po-
tencial tridimensional é quadrado e os autovalores de energia da Hamiltoniana do sistema (elétron (na vacância aniônica) mais rede cristalina) será quantizada de modo que a diferença de e-
nergia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, é dado por

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8 m a^2} \quad (2.1)$$

Mollwo-Ivey em 1947 estabeleceram empiricamente uma relação entre a posição de máxima absorção em energia da banda F E_F (eV), em função da separação entre primeiros vizinhos, a (Å) (26)

$$E_F \text{ (eV)} = 17,7 [a \text{ (Å)}]^{-1,84} \quad (2.2)$$

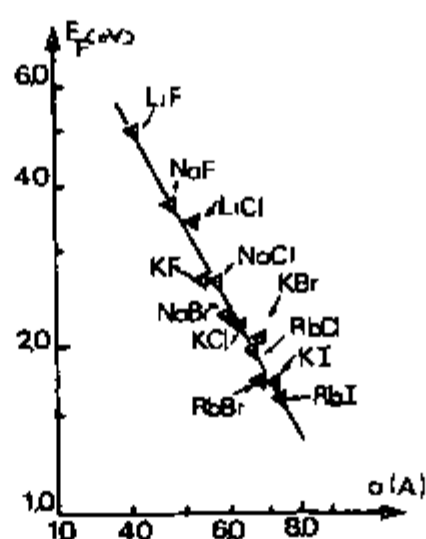


FIGURA 2-3 Posição do pico no espectro de absorção óptica da banda F em vários cristais de haletos-alcalinos em função da distância entre primeiros vizinhos (26)

Outro modelo simples proposto para níveis de energia do elétron aprisionado na vacância eletrônica aniônica é semelhante ao átomo de hidrogênio. Neste modelo a energia de absorção é dada por

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3 e^4 m^*}{8 k_0 \hbar^2} \quad (2.3)$$

Sendo m^* a massa efetiva do elétron e k_0 constante dielétrica (26)

II-2 2 Interação do Elétron com a Rede Cristalina

Uma maneira simples de visualizarmos o processo de absorção e emissão óptica dos Centros de Cor em monocristais é através do diagrama de coordenadas de configuração proposto inicialmente para a Física Molecular

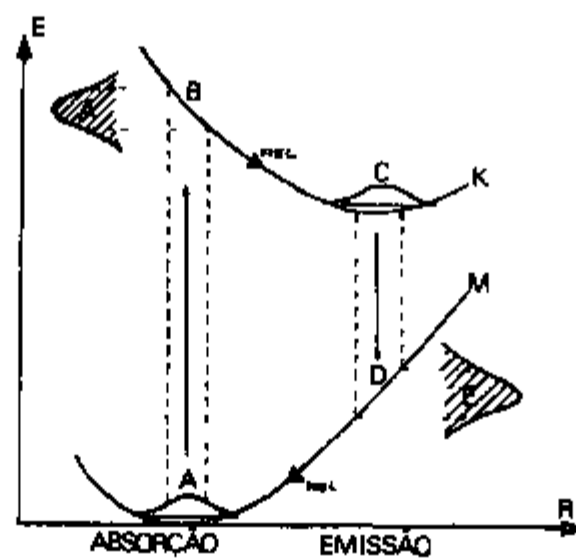


FIGURA 2-4 Esquema do Diagrama de Coordenada de Configuração onde R - distância entre primeiros vizinhos (coordenada nuclear), E - energia eletrônica do sistema, K - função que descreve o estado eletrônico excitado, M - função que descreve o estado eletrônico fundamental

Devido a coesão dos íons na rede, novos modos de excitação são introduzidos, são os modos normais de vibração com energia da ordem de décimos de elétrons volts. Para um dado estado eletrônico a aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática estabelece que o elétron move-se no poço de potencial determinado pela posição real de seus primeiros vizinhos, onde a posição de equilíbrio e os estados vibracionais do núcleo são determinados pela posição média dos elétrons e deste

modo, somente sobre o estado eletrônico, visto que os elétrons movem-se rapidamente comparado com os modos vibracionais da rede. Com isto a função de onda total pode ser escrita com separação de movimentos, um devido a unicamente ao estado eletrônico e outro devido aos modos normais de vibração

$$\psi(R, \nu) = \psi_{\text{eletr}}(R) \psi_{\text{vib}}(\nu) \quad (2.4)$$

O Princípio de Franck-Condon estabelece que a coordenada nuclear não muda durante a transição óptica, ou seja, no diagrama de coordenada de configuração as transições são sempre verticais. Na verdade este princípio não é rigoroso, mas deve ser interpretado como uma condição de alta probabilidade.

Através do diagrama de coordenada de configuração pode-se obter imediatamente a interpretação e o valor do desvio de Stokes e a largura das bandas de absorção e emissão.

Para a absorção, a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado dependerá do estado vibracional da rede (distribuição de Boltzmann). O valor mais provável da diferença de energia, e deste modo a posição do pico de absorção está associado com a posição de equilíbrio R_G e da amplitude de vibração é igual a $E_B - E_A$. Como é evidente o valor da largura a meia altura da banda de absorção depende da população estatística do estado vibracional inicial, ou seja, da temperatura.

Depois da absorção, a rede relaxa e o sistema estabiliza-se próximo de R_E . A emissão de fótons pode então ocorrer e o pico da banda óptica de emissão será $E_C - E_D$, o desvio de Stokes é obtido de $(E_B - E_A) - (E_C - E_D)$. A largura da banda de emissão igualmente da banda de absorção dependerá da amplitude de vibração da rede cristalina.

Um resultado importante e quantitativo que obtemos com o método de coordenada de configuração é

10) Este método prediz bandas de absorção e emissão gaussianas (ou, com alguma modificação mais sempre próxima de uma gaussiana)

20) Prediz que a largura a meia altura "W" dependerá da temperatura segundo a relação

$$W = W_0 \left[\coth \left(\frac{hw}{2KT} \right) \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

onde w é a frequência de vibração no estado inicial e W_0 é a meia largura a $T = 0 \text{ K}$. Este resultado vem da probabilidade de ocupação térmica de vários níveis vibracionais

30) Se a teoria for utilizada para ajustar dados experimentais, quantidades como constante de força, frequência vibracional efetiva, e os valores de $E_C - E_A$ e $R_E - R_G$ podem ser obtidos

II-3 CENTROS FOTOCRÔMICOS

A coloração do CaF_2 a temperatura ambiente é fortemente afetada por algumas impurezas, apresentando uma grande resistência a coloração pela exposição a radiação ionizante quando dopado com baixas concentrações, contudo amostras de CaF_2 não dopadas apresentam um espectro óptico de absorção com quatro bandas. Scouler e Smacula em 1960 mostraram que a intensidade deste espectro de quatro bandas poderia ser aumentada se dopássemos as amostras com o íon triplamente ionizado Y^{3+} (18), (29)

O'Connor e Chen, 1963 (27) sugeriram que estas bandas resultam da excitação dos íons Y^{2+} criados pela redução de Y^{3+}

pela irradiação ionizante. Contudo a observação da luminescência polarizada mostra que o espectro óptico de absorção de quatro bandas é devido a um centro de simetria trigonal. Gorlich, Karras, Kotitz e Rauch, 1968 (16), sugerem que estas bandas são excitações de um complexo constituído de uma impureza Y^{3+} associado a um Centro F (elêtron aprisionado a uma vacância do íon fluor)

Staebler e Kiss, 1967 e 1969 (36), observaram que os espectros de absorção óptica de monocristais dopados com La, Ce, Gd, Tb ou Lu depois da coloração aditiva eram muito parecidos com o espectro dos cristais dopados com Y e não apresentam dependência com uma determinada impureza (Figura 2-5 e Figura 2-6)

Se CaF_2 contendo centros trigonais e obtidos por radiação X associados com La, Ce, Gd ou Tb é irradiado a temperatura ambiente com luz ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) a absorção dos centros trigonais diminui e uma nova banda de absorção cresce na região visível. Esta mudança da coloração é termicamente instável e o cristal retorna ao seu estado original dentro de dias ou semanas a temperatura ambiente. Contudo, o processo de retorno pode ocorrer dentro de segundos se o cristal é exposto a luz visível. Este processo de troca é reversível e os materiais que possuem esta propriedade são conhecidos como fotocromicos (19)

A conduta fotocromica destes cristais resulta da ionização do centro trigonal neutro (chamado PC) formando centros PC^+ e aprisionando elétrons ionizados em outros defeitos da rede. Em alguns casos o sítio que aprisiona o elétron tem sido identificado como sendo uma terra rara triplamente ionizada. A terra rara divalente dá um aumento da absorção óptica na região

visível e/ou ultravioleta no estado ligado. O retorno ao estado inicial acontece pela ionização do íon terra rara divalente para triplamente ionizado e a converção do PC^+ para o PC. O processo de ionização não parece ser termicamente ativado. A estabilidade do fotocroísmo ocorre a temperatura da ordem de 2K (18) no CaF_2 dopado com íon terra rara.

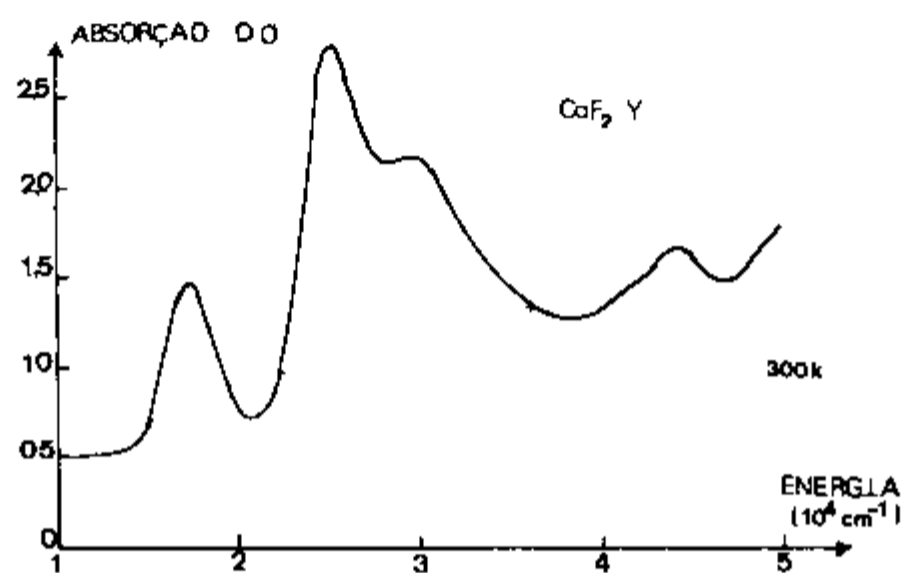


FIGURA 2-5 Espectro óptico de absorção do $CaF_2 Y^{3+}$ (37)

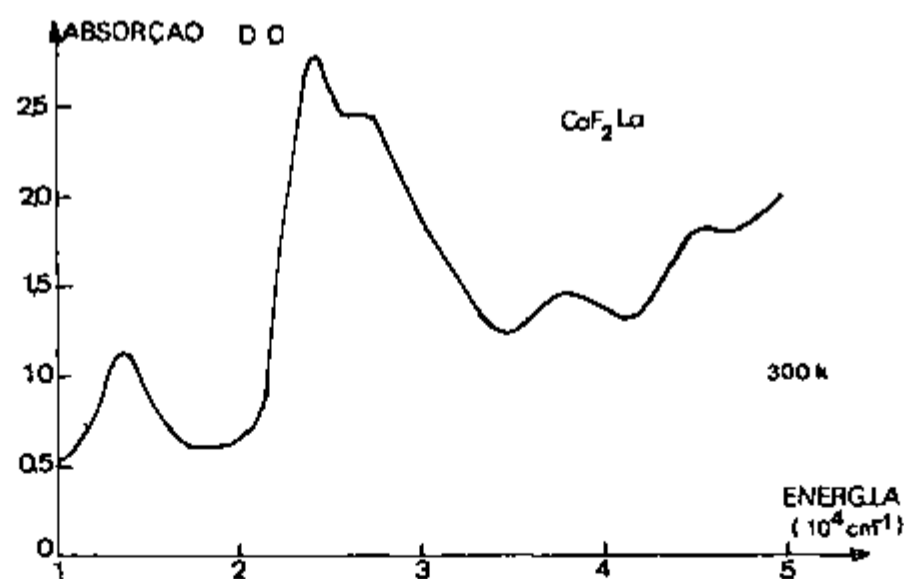


FIGURA 2-6 Espectro óptico de absorção do $CaF_2 La^{3+}$ (37)

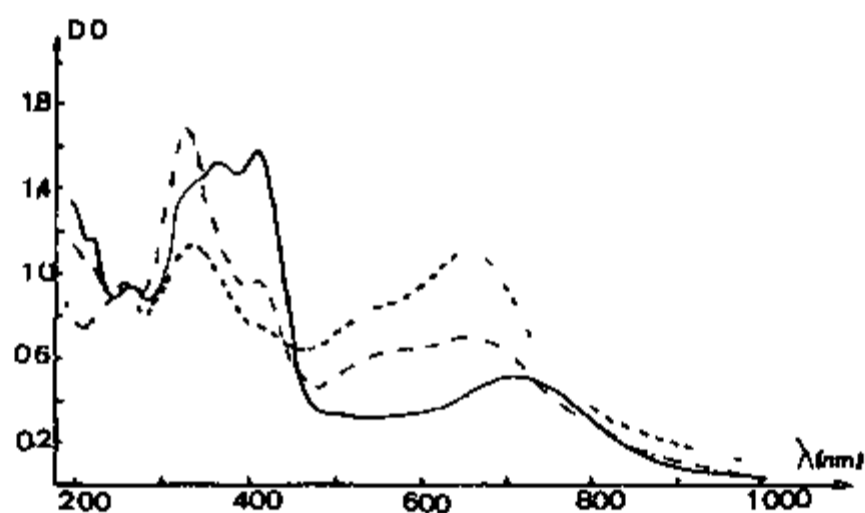


FIGURA 2-7 "Bleaching" óptico do $\text{CaF}_2 \text{La}^{3+}$ a 300 K
 — Estado original, — — 5 min de irradiação
 em 400 nm, - - - 10 min de irradiação em 350 nm
 [18]

A redução do íon terra rara pela radiação ionizante depende da simetria do sítio na rede cristalina ocupado por este íon, no entanto, foi encontrado por Staebler em 1970 ao irradiar amostras de $\text{CaF}_2 \text{Ce}^{3+}$ a 78K que a redução do Ce^{3+} para Ce^{2+} ocorreu em sítios de simetria cúbica, mas nenhum centro PC foi formado. Irradiando a temperatura ambiente produziu-se Ce^{2+} em sítios cúbicos e centros PC, mas não centros PC^+ . Os centros Ce^{2+} , produzidos inicialmente, satura rapidamente e a seguir diminui em intensidade é quando o centro PC cresce mais rápido (Figura 2-8). O mecanismo pelo qual a irradiação ionizante converte os íons TR^{3+} para TR^{2+} ainda não é compreendido, mas parece que a formação de TR^{2+} pode ser um primeiro estágio e que o movimento iônico, termicamente ativado, está envolvido. Se o centro PC^+ é um estágio intermediário na formação do centro PC a secção de captura de elétrons do centro PC^+ deve ser muito grande.

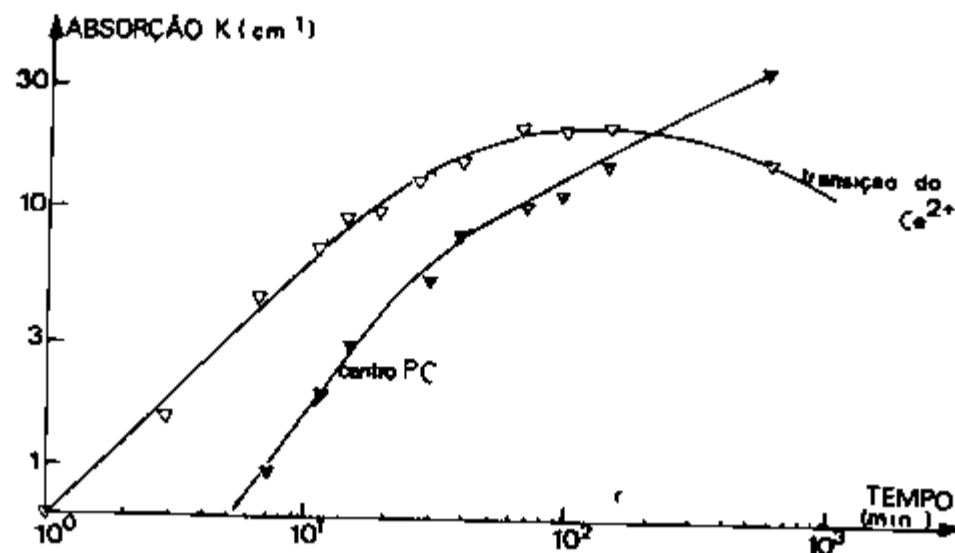


FIGURA 2-8 Curva de coloração do CaF_2 La a temperatura ambiente [18]

Para estabelecer a origem das bandas ópticas de absorção em CaF_2 fotocromico Staebler e Schnatterly, 1971 (37), investigaram o dicroísmo óptico linear produzido nas bandas pelo "bleaching" com luz linearmente polarizada. A absorção de luz polarizada com o vetor elétrico \vec{E} paralelo a $[111]$ pelo centro PC e PC^+ dá origem a reorientação preferencial dos centros, contudo a absorção de luz com \vec{E} paralelo a $[100]$ não produz reorientação e isto confirma a estrutura trigonal dos centros (37).

Irradiando o cristal com luz visível a baixa temperatura garante-se que nenhuma nova reorientação acontece. Os centros PC^+ alinhados aprisionam os fotoelétrons resultando em centros PC alinhados. O espectro dos centros PC é similar ao do centros PC^+ , mas é deslocado para baixa energia. Aparentemente, o elétron adicional no estado fundamental não perturba o estado excitado do complexo.

A reorientação opticamente induzida dos centros PC e PC^+ é termicamente ativa e não ocorre a temperaturas inferiores a 200K. Os centros PC podem ser termicamente reorientados e a energia de ativação diminui com o decréscimo do raio iônico da TR^{3+} envolvida no centro PC. Este resultado sugere que quando o íon terra rara torna-se menor a vacância aniônica move-se mais facilmente ao redor dele. Resultado similar é obtido em centro F_A .

II-4 CENTROS DE COR NO $LiYF_4$

Renfro, Halliburto e Sibley (1980) foram os primeiros a estudarem o efeito da radiação ionizante no $LiYF_4$ (31). Eles utilizaram amostras deste cristal dopadas com íons terras raras triplamente ionizadas de Pr^{3+} (amostra 1) e Er^{3+} (amostra 2) e analisaram as mudanças das propriedades ópticas e magnéticas do cristal após a irradiação com técnicas de medidas de absorção óptica e ESR, bem como a dependência destas propriedades com a temperatura.

As amostras depois de irradiadas durante cinco minutos com um feixe de elétrons de 1,7 MeV e intensidade de $3,6 \times 10^{14}$ elétrons/cm² a 77 K apresentaram intensa radiancia (a amostra 1 radiancia rosa e amostra 2 radiancia verde). Em ambas as amostras uma forte e larga banda de absorção óptica adicional na região acima de 4 eV foi produzida pela radiação.

No ESR quatro novas linhas surgiram depois da irradiação. Estas linhas são típicas do centro $[F_2^-]$ em compostos fluorídricos. O espectro ESR resulta da interação de um spin não emparelhado (buraco auto aprisionado) com dois núcleos de ^{19}F .

com spin $1/2$. O espectro consiste de três linhas com largura de aproximadamente 10 gauss e a razão entre as intensidades é de 1 2 1 centrada na região de $g = 2$. O máximo "splitting" ocorre quando o campo magnético está alinhado ao longo do íon molecular ligado F_2^- . O "splitting" da linha central pode ser interpretado também como devido a distribuição espacial desigual do buraco auto-aprisionado entre os dois flúors o qual abrange o centro. A grande separação entre a maior e menor linha de campo sugere que o centro F_2^- está alinhado dentro de ± 5 com o eixo "c" (31).

O centro $[F_2^-]$ é instável a 77 K. A curva do decaimento do centro $[F_2^-]$ pode ser ajustada a uma exponencial tendo constante de decaimento igual a 1/56 minutos. Esta curva prediz que somente 18% dos centros $[F_2^-]$ formados são estáveis a 77 K.

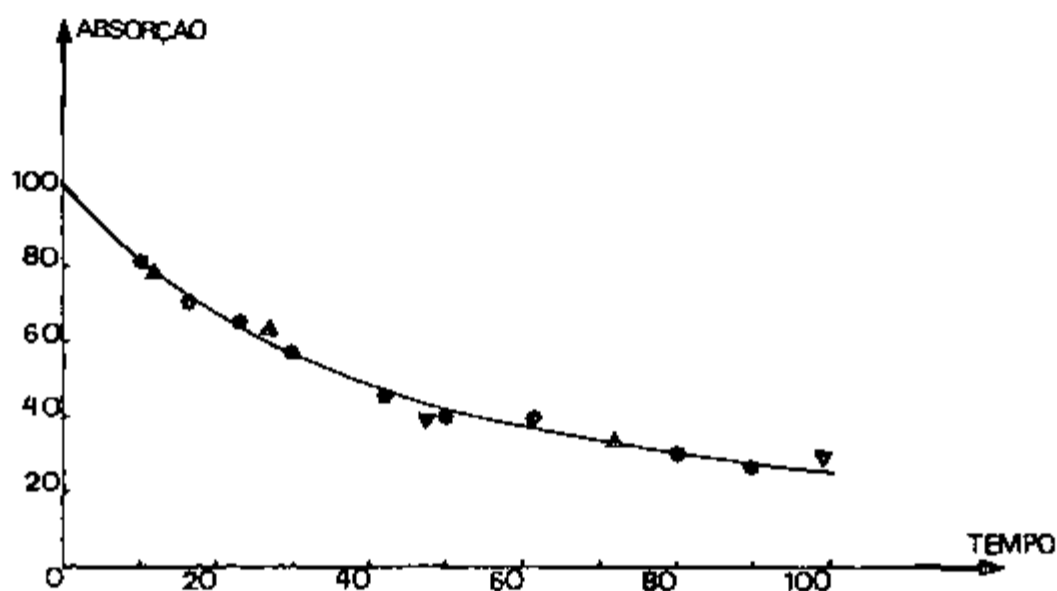


FIGURA 2-9 Curva de decaimento da amostra 2 a 77 K. A curva foi ajustada a uma exponencial. • sinal ESR, ▲ absorção óptica em 3,99 eV.

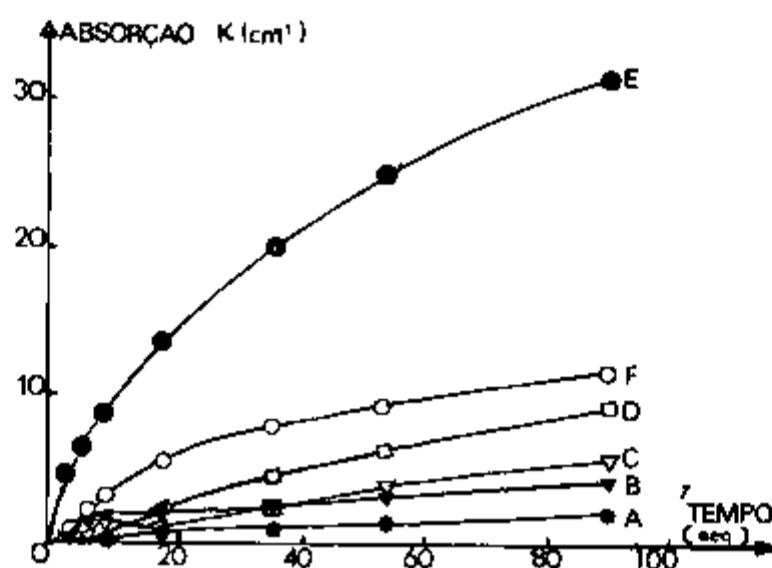


FIGURA 2-10 Crescimento dos picos de danos de radiação a 77 K
 curva A) banda óptica σ polarizada em 2,29 eV
 curva B) banda óptica π polarizada em 3,02 eV
 curva C) banda óptica σ polarizada em 2,88 eV
 curva D) banda óptica σ polarizada em 3,70 eV
 curva E) banda óptica π polarizada em 3,70 eV
 curva F) sinal ESR X_2^- normalizada a 3,99 eV

No espectro de absorção óptico a banda centrada em 3,99 eV (310 nm) com meia largura de 0,92 eV, completamente π -polarizada também é similar àquelas encontradas para o centro $[F_2^-]$ em outros fluoretos, e além disto, esta banda óptica foi encontrada decaindo da mesma maneira como o sinal ESR do centro $[F_2^-]$

Sibley et al, estabeleceram, portanto, uma relação de correspondência entre a banda óptica de 3,99 eV e a banda F_2^- do espectro ESR. Contudo, evidências existentes nos dados do ESR mostram que uma pequena porção de centros F_2^- permanecem no cristal depois de aquecido a 90 K, logo no nosso trabalho não será observada esta banda de absorção

Além da banda óptica centrada em 3,99 eV identificada como centro F_2^- , outras bandas polarizadas foram observadas após a radiação no entanto acima de 350 K todas as bandas decaem e nenhuma absorção é observada acima de 450 K Neste mesmo trabalho Sibley sugere que a banda de 3,7 eV (335 nm) seja candidata ao centro F

CAPÍTULO III
CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

III-1 CRESCIMENTO DO CRISTAL

III-1.1 Crescimento - Método "Fusão por Zona"

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas de um monocristal crescido pelo "Bell Telephone Laboratories - USA" pelo método "Fusão por Zona". Este processo consiste no deslocamento de uma zona estreita de temperatura através de uma mistura sólida, correspondendo ao ponto de fusão do material (ou ligeiramente superior) ao longo de seu comprimento.

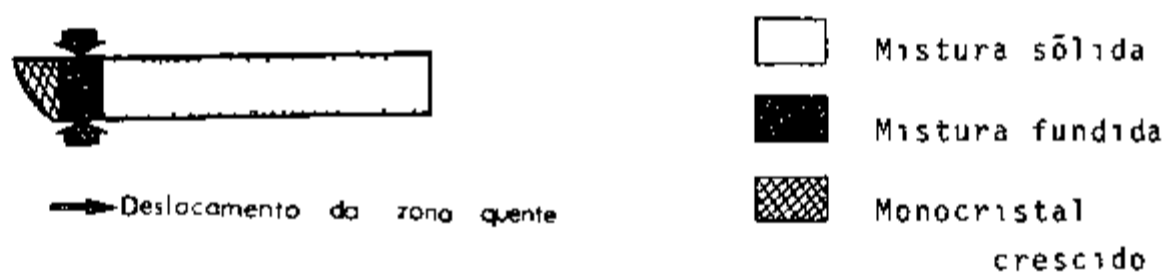


FIGURA 3-1 Esquema do processo "Fusão por Zona"

No caso, a mistura sólida é constituída de 52% de LiF e 48% YF_3 devido ao ponto de fusão do LiF ser menor do que o YF_3 , evitando assim que ocorrendo a evaporação do LiF ocorra a precipitação de YF_3 . Este processo é geralmente utilizado para a purificação do material tendo sido primeiramente utilizado por Pfann em 1952 (22). O processo de purificação é baseado no fenômeno da segregação, o qual consiste na migração de impurezas de uma fase (sólida ou líquida) para outra (líquida ou sólida) devido à diferença na solubilidade nas duas fases.

III-1 2 Distribuição da Impureza ao Longo do Cristal

1ª Região

$$(07) \quad \frac{C_S}{C_0} = \left[1 - (1 - k) e^{-kx/L} \right] \quad (3.1)$$

onde

k coeficiente de distribuição do soluto

x comprimento da zona fundida

L comprimento total do sólido

C_0 concentração inicial do soluto no material

C_S concentração de soluto na zona fundida

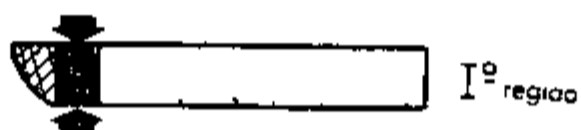


FIGURA 3-2 Esquema do processo "Fusão por Zona"

2ª Região

No final do cadinho a mistura sólida é completamente fundida e é progressivamente solidificada



FIGURA 3-3 Esquema do processo "Fusão por Zona" em seu final - Cristalização normal

Este processo é chamado "Cristalização Normal" e a distribuição da impureza nesta região após solidificação é dada por

$$(07) \quad \frac{C_S}{C_0} = k(1 - g)^{k-1} \quad (3.2)$$

onde

C_S concentração da impureza no sólido no ponto correspondendo
do ã fração cristalizada no líquido

C_0 concentração média de impureza no sólido antes da fusão

Para o $LiYF_4 Nd^{3+}$ temos $k = 0,38$ (06)

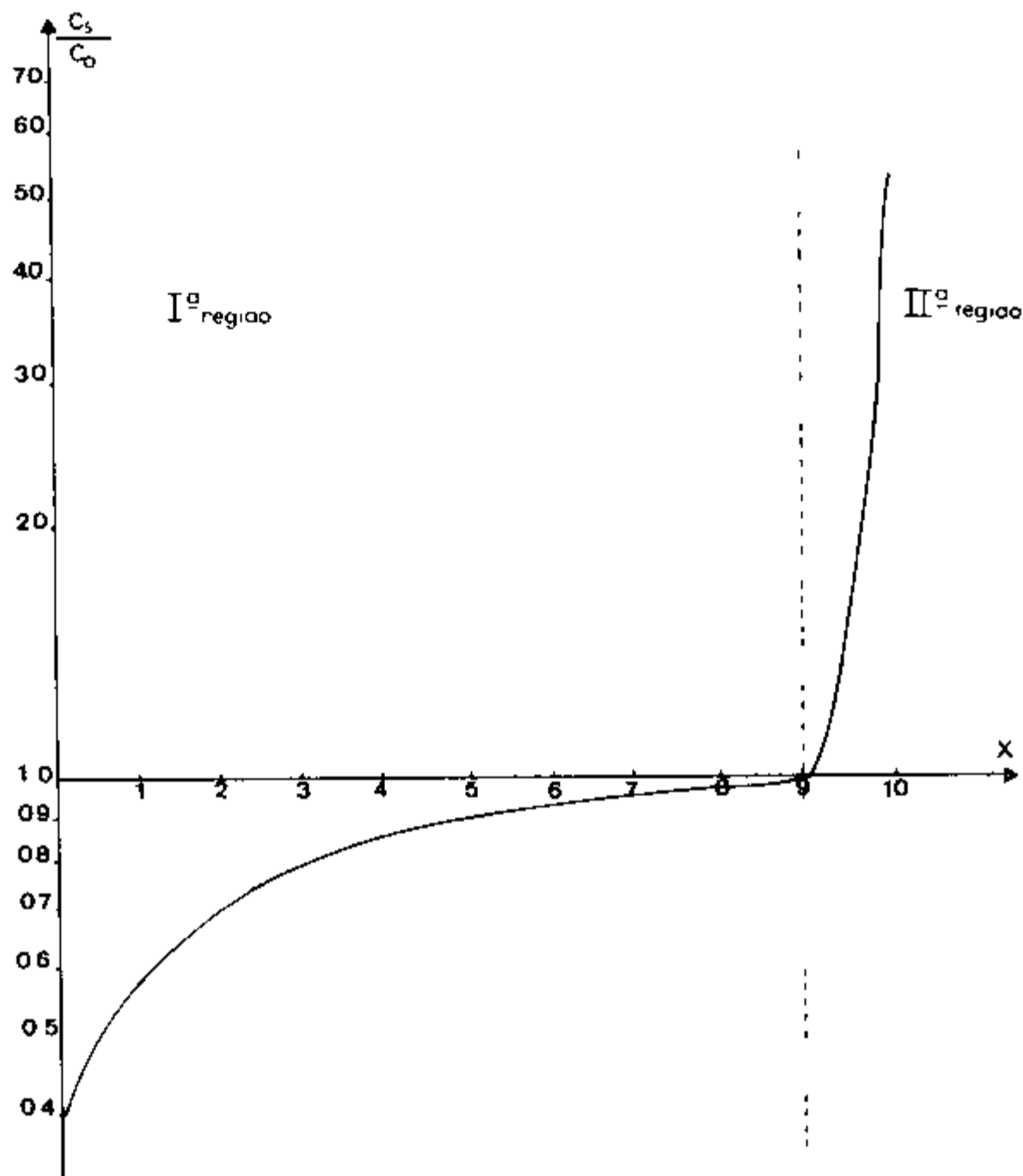


FIGURA 3-4 Gráfico da distribuição de impurezas no $LiYF_4$

III-2 DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE

III-2.1 Técnica de Difração de Raios-X pelo Método Guinier-Hagg

As técnicas de Raios-X mais utilizadas para a obtenção das constantes de rede e de informações sobre a estrutura cristalina são as técnicas de "Debye-Scherrer" e a de "Guinier-Hagg". Ambas fornecem valores de θ_{hkl} (ângulo de Bragg). Conhecendo-se o comprimento de onda da radiação monocromática incidente calcula-se d_{hkl} pela Lei de Bragg e através deste as constantes de rede.

Neste trabalho utilizou-se a Câmera Guinier-Hagg XDC-700. Esta é uma câmera focalizadora de Raios-X em combinação com cristais monocromadores.

A amostra de LiYF_4 foi triturada num almofariz de ágata, obtendo-a na forma de pequenos monocristais e depositada sobre uma fita adesiva presa a um disco de diâmetro externo 2 cm e 0,5 cm de diâmetro interno, colocado tangente ao cilindro que é revestido por um filme fotográfico.

Do valor da medida entre a raia em consideração e a raia correspondente ao feixe direto ($\theta = 0^\circ$), obtém-se o valor de θ_{hkl} (ângulo de Bragg) dado pela relação

$$\theta_{hkl} = k_0 S \quad (3.3)$$

onde

k_0 constante de calibração da câmera usada

A câmera utilizada possui constante de calibração $k_0 = 0,285838$. O cristal monocromador é de LiF e o comprimento de onda incidente $\lambda = 1,54051$ (Å) (k_α do Cobre).

Os resultados experimentais, ângulos de Bragg θ_{hkl} ,

foram comparados com o padrão da ASTM, microficha nº 17874, para a identificação dos índices de Miller - hkl (Tabelas III-1 e III-2)

T A B E L A III-1

Padrão da ASTM

hkl	$d(A)$	I/I_{\max} 100%
101	4,68	100
112	3,02	100
103	2,936	80
004	2,682	50
200	2,584	10
202	2,325	80
211	2,261	80
114	2,164	80
105	1,984	80
213	1,942	80
204	1,860	80
220	1,829	80
222	1,731	10
301	1,702	50
116	1,609	80
215	1,573	50
312	1,561	80
303	1,550	50
224	1,540	50
321	1,421	50

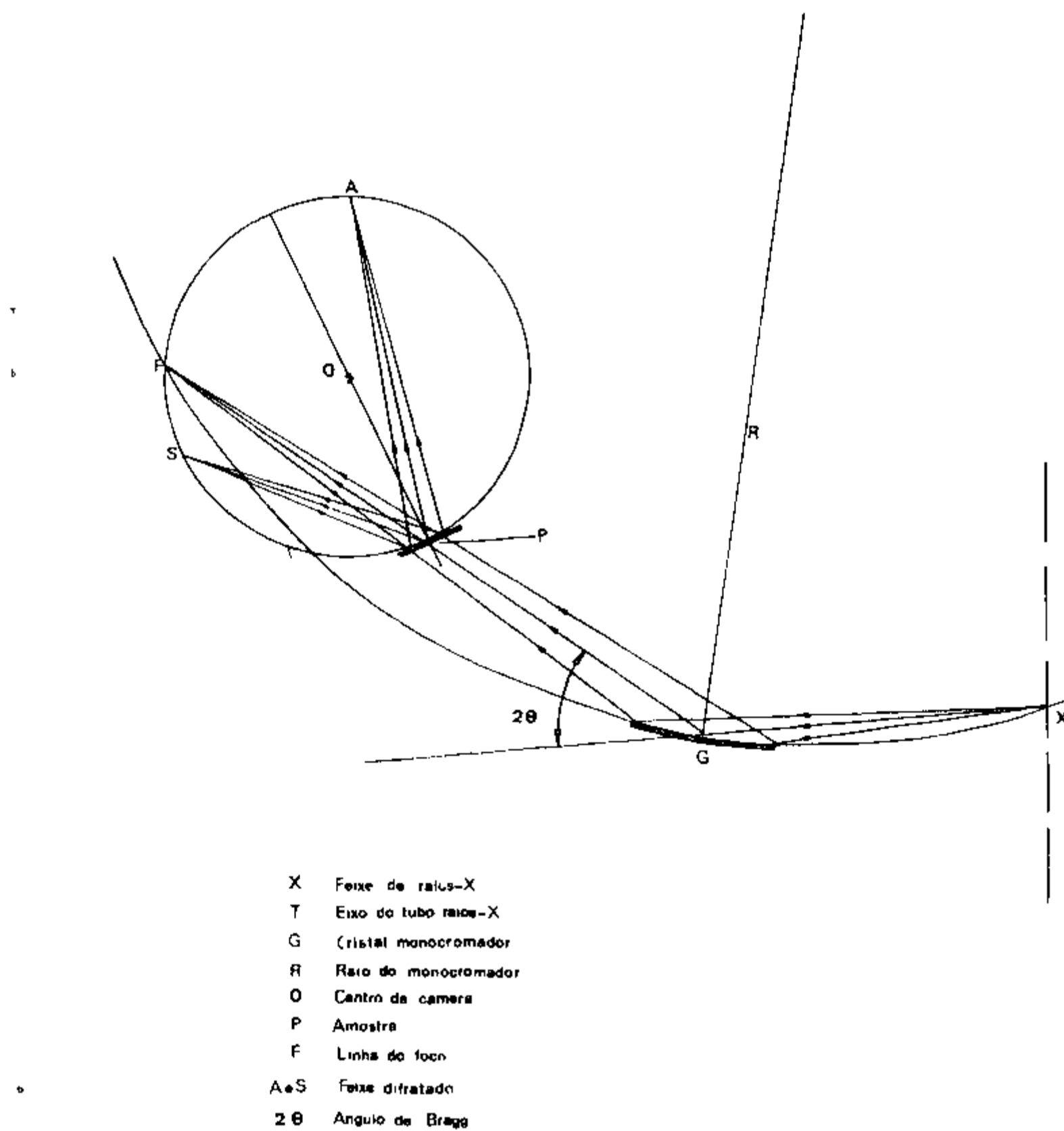


FIGURA 3-5 Esquema do método Guinier-Hagg

III-2 2 Cálculo dos Parâmetros da Rede

Formulação de Laue para Lei de Bragg (02)

\vec{H}_{hkl} vetor translação da rede recíproca

$$\vec{H}_{hkl} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3 \quad (3.4)$$

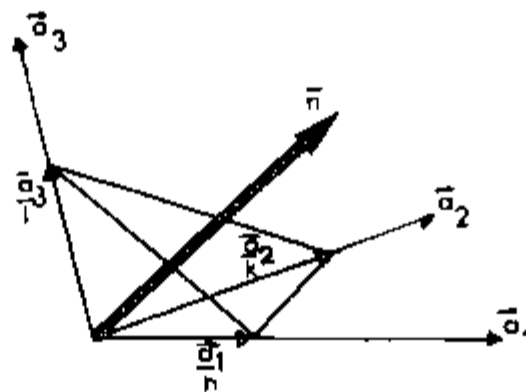


FIGURA 3-6 Representação do plano cristalográfico cujo os Índices de Miller são (h, k, l)

\vec{n} vetor unitário normal ao plano cujo os índices de Miller são (h, k, l)

$$\vec{n} = \vec{H}_{hkl} / |\vec{H}_{hkl}| \quad (3.5)$$

A distância entre dois planos paralelos consecutivos é, portanto, dada por

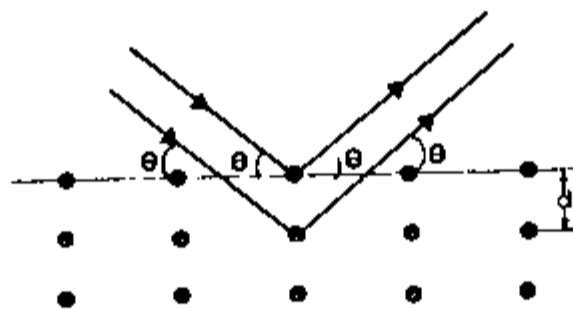
$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}}{h} \frac{|\vec{H}_{hkl}|}{|\vec{H}_{hkl}|} \quad (3.6)$$

Pela "condição de ortogonalidade" entre vetores da rede recíproca e direta

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.7)$$

Temos
$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{H}_{hkl}|} \quad (3.8)$$

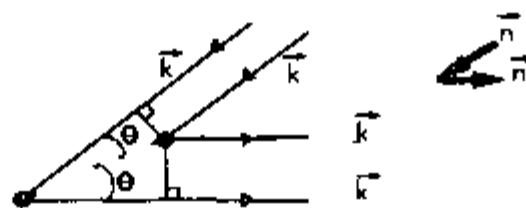
Lei de Bragg



Para ocorrer interferência construtiva temos

$$2 d_{hkl} \operatorname{sen} \theta_{hkl} = n \lambda \quad (3.9)$$

Formulação de Laue para Lei de Bragg



$$d_{hkl} \cos \theta + d_{hkl} \cos \theta' = n \lambda \quad (3.10)$$

$$\vec{d} \cdot \vec{n} - \vec{d} \cdot \vec{n}' = n \lambda \quad (3.11)$$

$$\vec{d} (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi n \lambda \quad (3.12)$$

Substituindo em (3.9) segue-se que a difração construtiva se dá quando $\Delta \vec{k}$ for um vetor da rede recíproca

No nosso caso sendo a simetria da estrutura cristalina do LiYF_4 tetragonal vem que

$$\vec{a} = \vec{b} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad (3.13)$$

A equação geral para a distância entre planos é dada por

$$\begin{aligned}
\frac{1}{d_{hkl}^2} &= \left[\frac{1}{1 + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma} \right] \\
&\times \left[\frac{h^2 \sin^2\alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2\gamma}{c^2} \right. \\
&+ \frac{2hk}{ab} (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) \\
&\left. + \frac{2lh}{ac} (\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta) \right] \quad (3.14)
\end{aligned}$$

Substituindo as relações de simetria que possui a estrutura tetragonal temos

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.15)$$

Substituindo na Lei de Bragg (relação (3.9)) temos

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} \quad (3.16)$$

$$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} \quad (3.17)$$

T A B E L A III-2
Resultados experimentais

hkl	θ_{hkl}	d_{hkl}
101	9,5041	4,665
112	14,7550	3,024
103	15,1780	2,942
004	—	—
200	—	—
202	—	—
211	19,9172	2,261
114	20,8519	2,164
105	22,385	1,984
213	23,3845	1,941
204	24,4248	1,863
220	24,9079	1,829
222	—	—
301	—	—
116	28,6267	0,4791
215	—	—
312	29,4985	1,564
303	29,7414	1,553
224	—	—
107	—	—
321	—	—

III-2 3 Conclusão

Com os valores de θ_{hkl} , determinados experimentalmente através da Técnica de Difração de Raios-X pelo método Guinier-Hagg, determinamos os parâmetros de rede de nossa amostra de $LiYF_4$ através da relação (3 17). Os resultados obtidos concordam com os valores encontrados na literatura

Resultados encontrados na literatura

$$a = 5,168 \text{ (A)} \quad c = 10,736 \text{ (A)} \quad (38)$$

$$a = 5,16 \text{ (A)} \quad c = 10,85 \text{ (A)} \quad (34)$$

$$a = 5,26 \text{ (A)} \quad c = 10,94 \text{ (A)} \quad (17)$$

Resultado determinado neste trabalho

$$a = (5,171 \pm 0,006) \text{ (A)}$$

$$c = (10,741 \pm 0,045) \text{ (A)}$$

III-3 ORIENTAÇÃO ESPACIAL

III-3 1 Introdução

Devido a estrutura cristalina do LiYF_4 ser tetragonal é de se esperar que as bandas de absorção devido ao dano de radiação apresentarem características de dicroísmo. Portanto faz-se necessário conhecer a orientação da amostra relativa ao seu eixo óptico ("c"). Para tanto utilizou-se um microscópio polarizador do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

III-3 2 Microscópio Polarizador

O microscópio polarizador possui uma platina circular graduada e giratória, um dispositivo de polarização situado abaixo da platina, denominado polarizador e outro semelhante colocado acima da objetiva de nome analisador. Pode-se referir ao polarizador e ao analisador simplesmente como "polars" superior e inferior, sendo fabricados de prismas de calcita transparentes (Nicol), ou de discos de Polaroides ou de material semelhante.

Cada polarizador (ou analisador) transmite as ondas e

eletromagnéticas incidentes polarizadas, isto é, os vetores campo elétrico \vec{E} são selecionados de modo que a onda eletromagnética emergente do polarizador possua \vec{E} somente em uma direção. Para a maioria das finalidades do microscópio polarizador, o polarizador e o analisador polarizam a onda eletromagnética perpendicularmente.

Quando o polarizador e o analisador estão cruzados, nenhuma luz é transmitida pelo microscópio, a menos que ela passe através de uma substância opticamente anisotrópica.

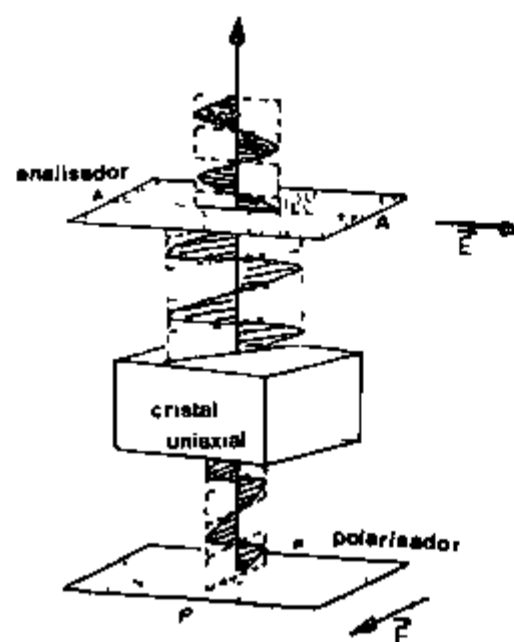


FIGURA 3-6 Esquema para determinação do eixo óptico de um cristal uniaxial.

Se o ângulo entre o campo elétrico \vec{E} da onda eletromagnética incidente e o eixo óptico "c" do cristal for diferente de 0° ou de 90° , devido a birrefringência do cristal o vetor campo elétrico da onda eletromagnética emergente do cristal te-

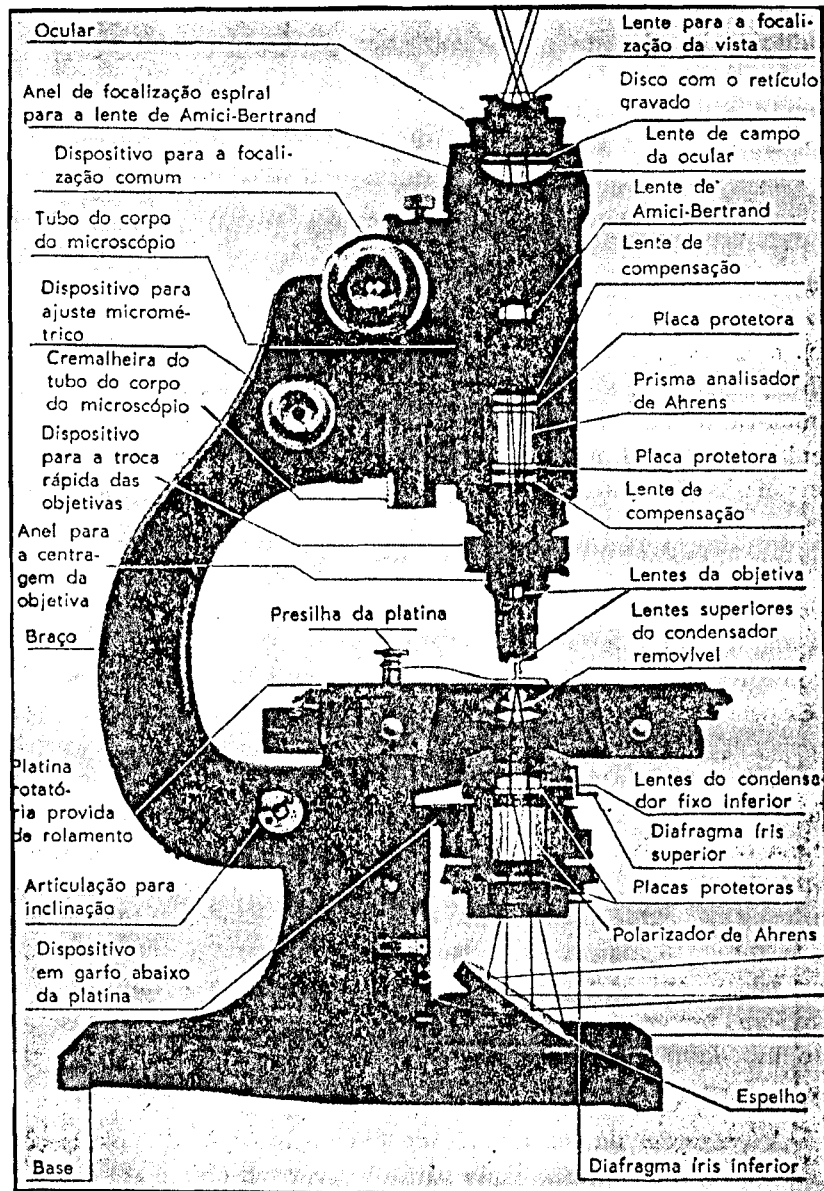


FIGURA 3-7. Seção transversal de um microscópio polarizador (41).

rã duas componentes, uma paralela e outra perpendicular ao eixo "c" do cristal. Portanto a onda eletromagnética que incide no analisador não mais será orientada perpendicularmente a ele, resultando uma imagem na ocular.

Uma placa de cristal uniaxial cortada perpendicularmente ao eixo óptico (eixo c) permanece escura a imagem na ocular durante uma rotação completa da platina do microscópio. Portanto o processo utilizado para determinar o eixo óptico da amostra consiste em prenderem uma lamínula do cristal na platina e girarmos-na até que nenhuma luz fosse observada na ocular.

III-3 3 Posição do Eixo Óptico

Com esta técnica determinou-se o eixo óptico "c" tendo-se obtido as coordenadas em relação ao eixo de simetria (o crescimento) como representado na Figura 3-8.

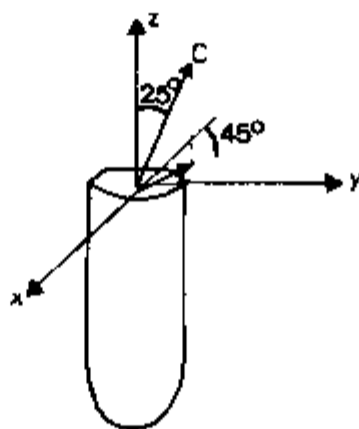


FIGURA 3-8 Posição do eixo óptico da amostra de LiVF_4 relativa ao seu eixo de crescimento (z)

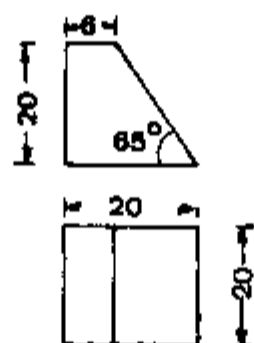


FIGURA 3-9 Peça suporte confeccionada para o corte de amostras

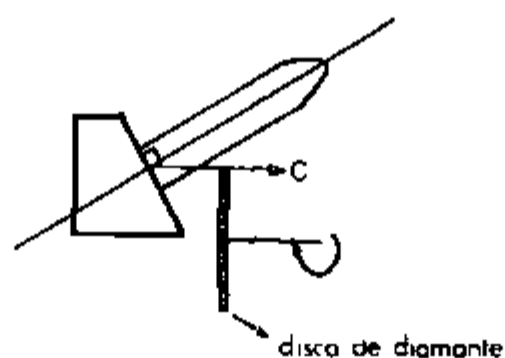


FIGURA 3-10 Posição de corte

III-4 DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS

III-4.1 Introdução

A técnica de análise por fluorescência de Raios-X é largamente utilizada na determinação de um elemento numa mistura multicomponente apresentando uma boa sensibilidade.

Os espectrômetros de Raios-X convencionais geralmente utilizam a faixa de comprimento de onda de 0,03 nm até 1,2 nm, abrangendo os elementos de $Z = 11$ (Na) até $Z = 92$ (U). Os comprimentos de onda menores que 0,03 nm são difíceis de serem excitados e os maiores que 1,2 nm resultam principalmente

em transições de orbitais exteriores que são menos usados para caracterização dos elementos (04)

III-4 2 Fluorescência de Raios-X

Os materiais ao sofrerem irradiação por Raios-X, absorvem uma parte dessa energia incidente, e um elétron de um átomo pode ser removido, desde que o quantum de energia absorvida seja maior que a energia de seu nível energético. Neste processo, uma parte de energia é consumida no trabalho de remoção do elétron do átomo e o restante aparece como energia cinética do fotoelêtron. Portanto, quando um elétron é removido, no seu lugar fica um vazio que é preenchido pelo elétron de um nível energético mais externo. Neste processo uma radiação de energia correspondente à diferença das energias entre os dois níveis é emitida e expressa como

$$\Delta E = \{E_f - E_i\} = h\nu = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (4.1)$$

Portanto quando ocorre transição de elétrons das camadas L ou M para K ($n_i = 2$ ou 3 para $n_f = 1$) originam-se as radiações da série K (K_α, K_β). Se ocorre transições das camadas M, N ou O para camada L ($n_i = 3, 4$ ou 5 para $n_f = 2$) originam-se as radiações da série L ($L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, L_\delta$).

III-4 3 Técnica de Fluorescência de Raios-X

Cada elemento químico, possui séries K e L características. Esta radiação secundária ao incidir num cristal será difratada segundo a Lei de Bragg, para uma determinada família de

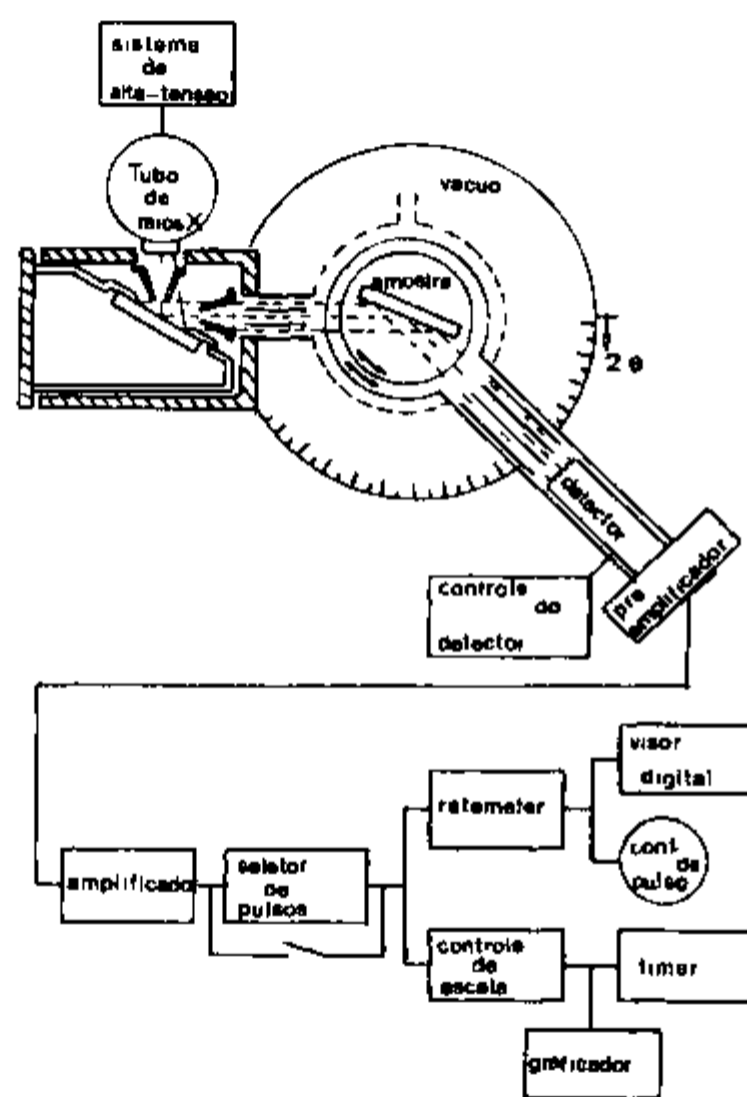


FIGURA 3-11 Espectrômetro de Raios-X para análise de fluorescência (04)

planos (h,k,l) fixo do cristal analisador temos que os valores de θ_{hkl} nos fornecem o comprimento de onda da radiação incidente, que por sua vez sendo característico de um determinado elemento resultará na identificação deste

O espectrômetro de Raios-X usado foi o modelo semiautomático da Rigaku Denki Co Ltda, com gerador Geigerflex e goniômetro que fornece os ângulos de Bragg com 0,01 de precisão

Para o preparo das amostras foi escolhido o método de dupla camada utilizando ácido bórico como aglutinante (32) O cristal foi triturado num almofariz de ágata e prensado, resultando numa pastilha de 25 mm de diâmetro por 2 mm de espessura

III-4 4 Resultados Experimentais

Neste trabalho só podemos fazer uma análise qualitativa de impurezas pois não dispunhamos de elementos padrões que possibilitassem uma análise quantitativa

Resultados

1-

Cristal analisador LiF

Tubo W - 20 mA - 35 kV

Impurezas observadas Nd - Fe - V - Cr

2-

Cristal analisador EDDT

Tubo W - 20 mA - 35 kV

Impurezas observadas Nd - Ti - Cu

3-

Cristal analisador LiF

Tubo Ag - 30 mA - 35 kV

Impurezas observadas Nd - Fe - Cr - Cu

4-
Cristal analisador ADP
Tubo W - 20 mA - 40 kV
Impurezas observadas Nd

III-4 5 Conclusão

Pela análise semi-quantitativa feita pelo Laboratório de Espectroscopia de Emissão da Área de Processos Especiais - APE-IPEN, sabemos que a concentração média de Nd^{3+} no cristal é 0,5% podemos afirmar que a concentração das demais impurezas é da ordem de alguns "ppm" pois foram observadas poucas transições e de intensidade muito inferior as transições do Nd^{3+}

CAPÍTULO IV
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL - EQUIPAMENTOS
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

IV-1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foi utilizado neste trabalho um monocristal sintético de LiYF_4 fornecido pela "Bell Laboratories - USA" pelo método fusão por zona (página 34) dopado com o íon de terra rara triplamente ionizado Nd^{3+} ($Z = 60$) da série dos Lantanídeos, cuja a concentração de impurezas é apresentada na Figura 3-4

Este cristal foi orientado e cortado com um disco de diamante para baixas concentrações, sendo utilizado para este fim uma cortadora Isomet com velocidade 0,4 a 0,5

As amostras foram cortadas de modo que o caminho óptico fosse perpendicular ao eixo "c" e outra paralela (orientação σ e π , onde "c" é o eixo óptico do monocristal) e algumas amostras sem orientação preferencial. As espessuras das amostras variam entre 1,0 e 1,50 mm aproximadamente

IV-2 IRRADIAÇÃO DA AMOSTRA

IV-2.1 Irradiação-X

Para as irradiações com Raios-X utilizou-se o espectrômetro modelo semi-automático da Rigaku Denki Co Ltda, com gerador Geigerflex de porta amostra girante, permitindo assim uma maior homogenização da energia absorvida pelo cristal. O tubo empregado contém um alvo de tungstênio (W) e janela de Berílio. As irradiações foram efetuadas nas condições de 50 kV e

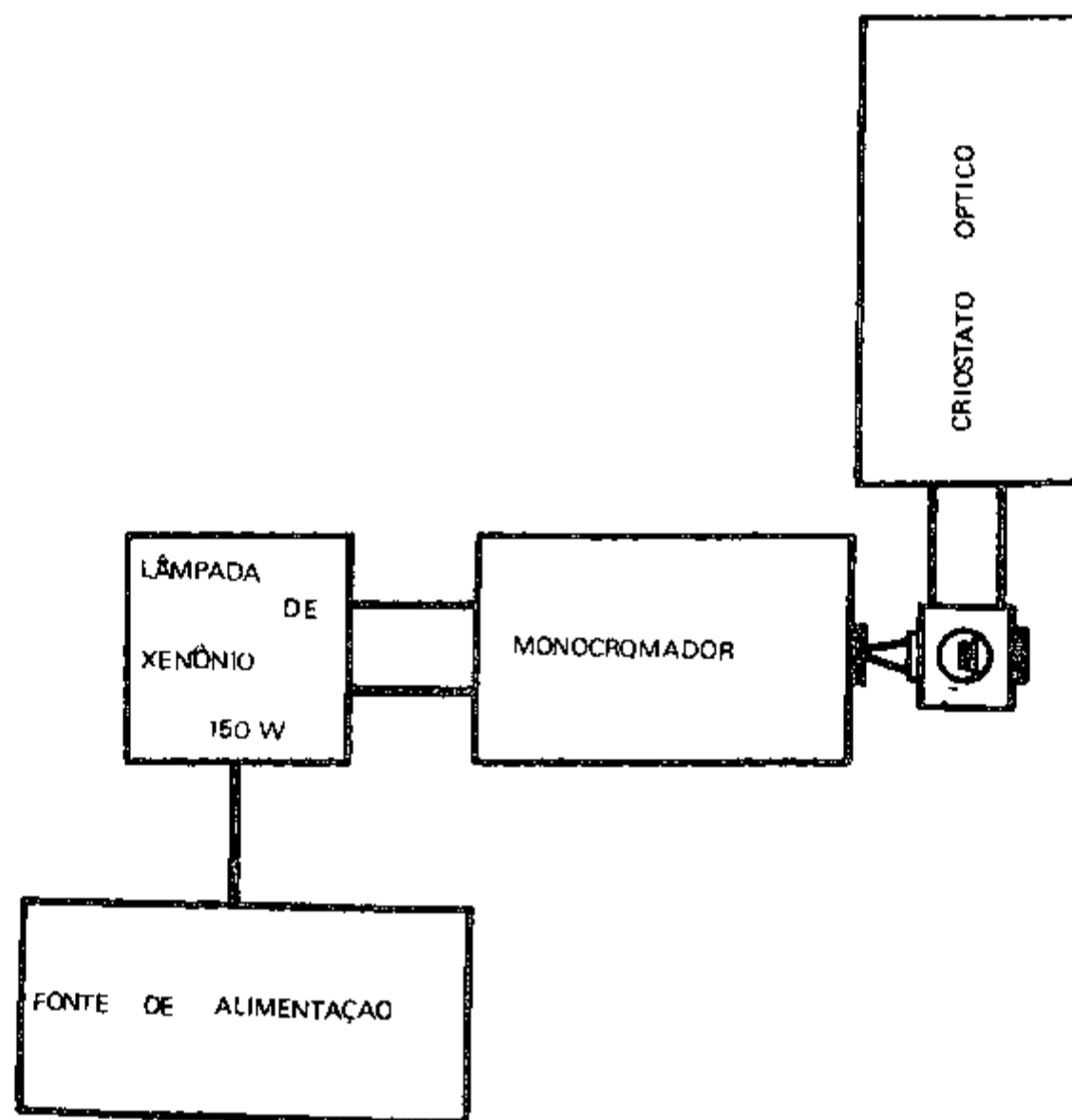


FIGURA 4-1 Diagrama esquematizado do conjunto para irradiação ultravioleta

50 mA , sempre a temperatura ambiente

Durante as irradiações utilizou-se um filtro de Al de 1 mm de espessura, aproximadamente, com a finalidade de absorver os raios-X de baixa energia, cuja penetração na amostra é pequena causando intensa coloração na superfície. O emprego deste filtro possibilitou uma coloração mais homogênea das amostras.

Optou-se pelo curto tempo de irradiação (tempo máximo 400 segundos) para evitar o aquecimento da amostra que causaria a destruição térmica prematura dos centros de cor.

IV-2 2 Irradiação com Luz Ultravioleta

Todo processo de irradiação com luz ultravioleta foi realizado a 77K com uma amostra de 1,41 mm de espessura após sofrer 10 000 segundos de irradiação-X.

Este estudo tem como objetivo observar a variação do equilíbrio termodinâmico dos centros de cor a partir de uma configuração estável obtida a 77K, como também, a relação existente entre a intensidade da banda de 270 nm com a transição $^4D_{3/2}$ do Nd^{3+} .

O "bleaching" óptico foi obtido com uma lâmpada de Xe de 150 W da Bausch-Lomb modelo 30-g6-20-01 com corrente contínua de 7,5 mA e 20 V e um monocromador da Jarrell-Ash modelo 82-410 com grade de 2360 ranhuras/milímetros. A resolução do monocromador é da ordem de 0,3 nm. Em todo o processo de irradiação ultravioleta utilizou-se um conjunto de fendas de entrada e saída do monocromador de 10 mm de largura. Os espectros de ordem mais altas foram eliminados com um filtro da Jenna Glaswerk Schott e Cem de 3,0 mm de espessura e dimensões 40 x 40 mm.

IV-3 ESTUDO TERMODINÂMICO

IV-3.1 Introdução

Foram feitos dois tipos de estudos com a temperatura, a saber

- 1º) Dependência do perfil das bandas de absorção com a temperatura, verificando a interação do elétron armadilhado no dano de irradiação com os modos normais de vibração da rede (interação elétron-fonon)
- 2º) Interação do íon terra rara triplamente ionizado substitucional ao Y^{3+} , o Nd^{3+} , com o material hospedeiro $LiYF_4$

Para tanto, montou-se um arranjo experimental móvel, Figura 4-2, capaz de produzir e controlar temperaturas no intervalo de 52 K a 300 K na amostra a ser estudada com técnicas ópticas, com uma variação de $\Delta T = 1$ K na produção e controle de temperatura

Este arranjo compõe-se de

- 1 - Sistema de produção e controle de vácuo
- 2 - Sistema de gás de troca
- 3 - Sistema pneumático
- 4 - Criostato óptico
- 5 - Controlador e indicador de temperatura

O conjunto de vácuo mecânico está em série com o do alto vácuo com bomba difusora, obtendo pressões da ordem de 1×10^{-6} torr

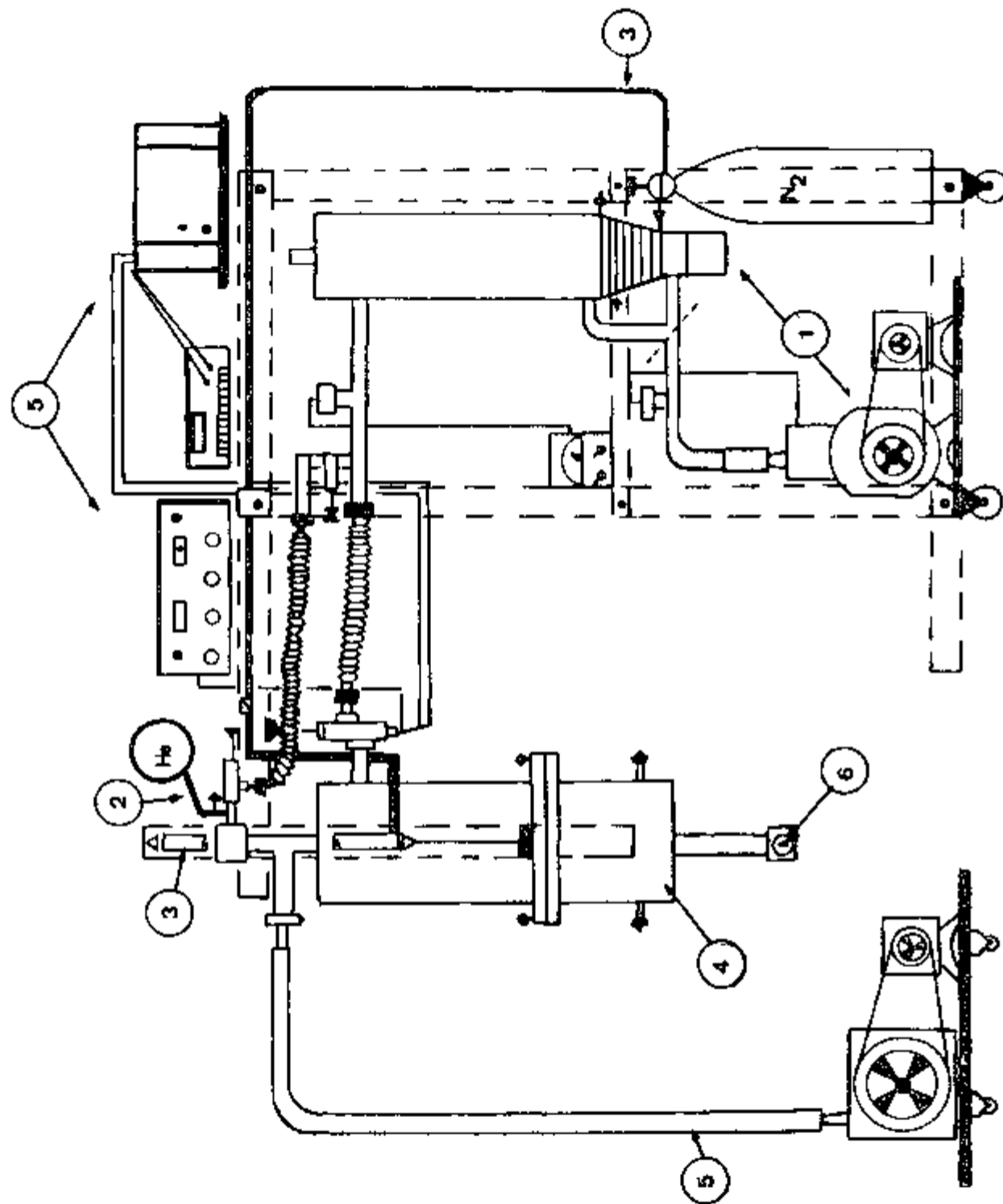


FIGURA 4-2 Esquema da montagem do equipamento para medidas de absorção óptica a baixa temperatura (1) Sistema de controle e produção de vácuo, (2) Sistema de Gás de troca, (3) Sistema pneumático, (4) Criostato óptico, (5) Controlador de temperatura, (6) Amostra

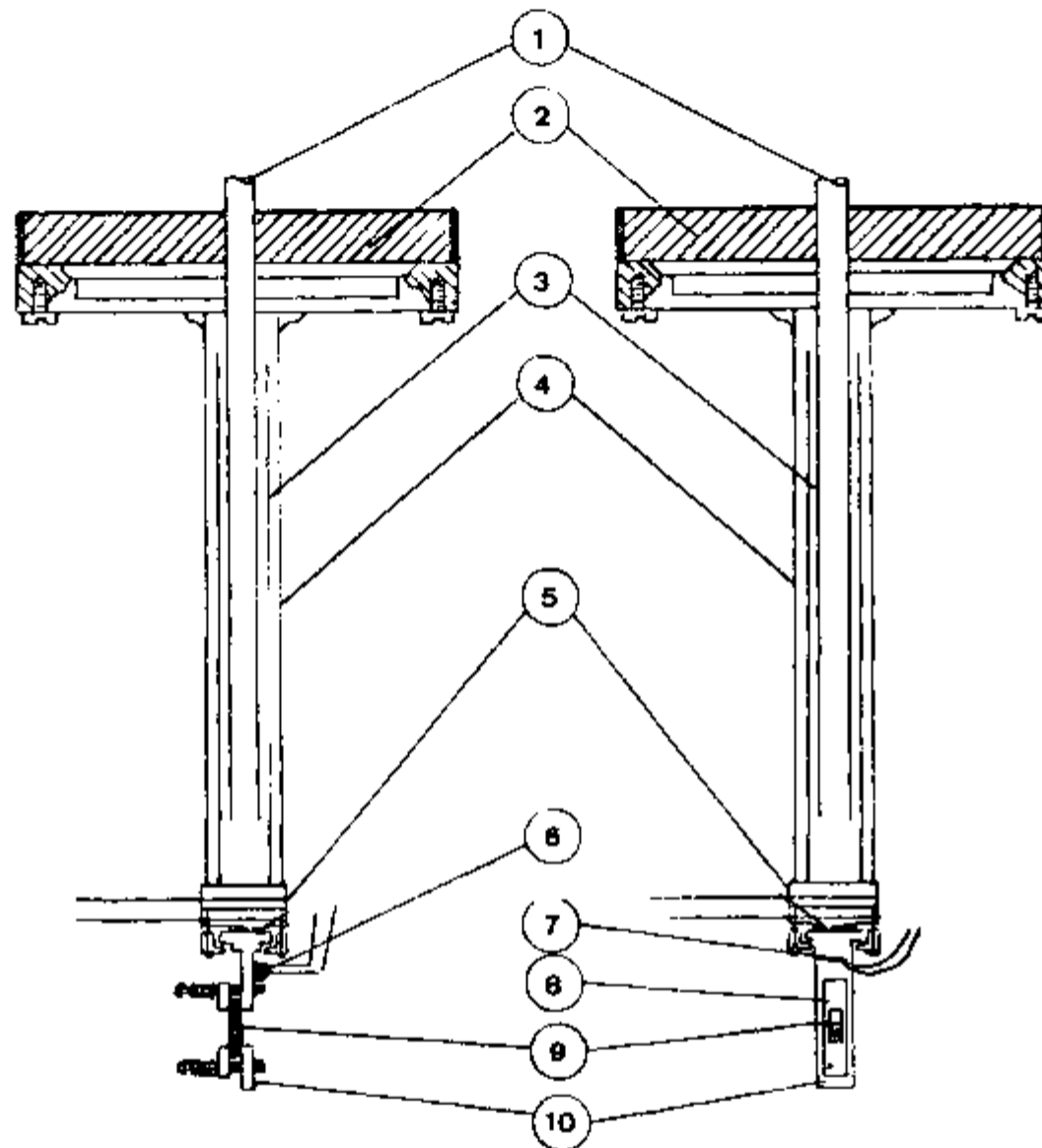


FIGURA 4-3 Câmara do gás de troca e porta amostra (1) Entrada do gás de troca He, (2) Banho de nitrogênio líquido, (3) Tubo concêntrico, (4) Câmara do gás de troca, (5) Elemento aquecedor, (6) Termistor, (7) Termopar, (8) Máscara, (9) Amostra, (10) Bloco de cobre
 A geometria paralela
 B geometria perpendicular

IV-3 2 Sistema Criogênico

O criostato do estudo termodinâmico é da "Janis Company" modelo "8DT". Ele possui três acessos ópticos (dois alinhados) permitindo medidas de espectrometria óptica de absorção e luminescência, possibilitando ainda as trocas das janelas de acordo com a região do espectro eletromagnético que se pretende realizar o estudo óptico. Na região infravermelho utiliza-se janela de KCl ou infrasil e na região visível e ultravioleta janela de safira ou suprasil.

Em contato com o recipiente de Nitrogênio líquido encontra-se uma ponta tubular de aço inox denominada câmara do gás de troca (Figura 4-3), onde introduz-se gás Hélio para efetuar o contato térmico com o porta amostra.

No interior desta câmara existe dois tubos concêntricos de cobre, soldados em extremidades opostas, sem haver contato mecânico entre suas paredes, mas que estão suficientemente próximas para facilitar a condutividade térmica quando o gás for introduzido.

Temperaturas abaixo de 77 K foram atingidas diminuindo-se a pressão, por meio de uma bomba mecânica, no tanque mais interno do criostato fazendo com que o nitrogênio líquido se solidifique. À medida que a pressão sobre o nitrogênio líquido vai diminuindo a temperatura na amostra vai baixando lentamente até se estabilizar em torno de 52 K, após aproximadamente 30 minutos do início do bombeamento. Num regime dinâmico de bombeamento a eficiência do criostato é excelente permitindo manter esta temperatura durante toda a experiência.

Para elevarmos a temperatura controladamente a partir de 52 K utilizamos o "Cryogenic Indicator/Controller" da "Lake

Shore Cryotronics" modelo DTC-500 com diodo em miniatura DT-500-GR-MINI-1

A temperatura na amostra pode ser variada lenta ou bruscamente de acordo com a tensão aplicada nos terminais do elemento resistor. Para temperaturas maiores que 120 K fez-se necessário retirar o gás de troca para controlar a temperatura.

A medida da temperatura da amostra é efetuada utilizando-se um termopar de cobre constantan com referência a 0 °C, obtida através do "Ice Point Reference" da "Kaye Instruments". A junção do termopar foi isolada eletricamente por uma cola GE Varnish 7064 e presa ao porta amostra. A utilização desta cola impede o estudo com temperaturas superiores a 300 K devido ao seu baixo ponto de fusão.

A diferença de potencial induzida pela diferença de temperatura entre a ponta do termopar e a referência a 0 °C devido ao efeito Seebeck (40) é medida em mV por um multímetro eletrônico e convertida em graus Kelvin através da tabela tipo "T" da "Omega Engineering Inc.". O erro na medida da temperatura é estimado em ± 1 K.

IV-4 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

IV-4.1 Medidas do Espectro Óptico de Absorção

Depois de irradiadas todas as amostras exibem uma radiação verde por cerca de 30 minutos. Por isso entre o instante final de irradiação e a medida do espectro de absorção óptica esperou-se 40 minutos, no mínimo, para que a intensidade de luz emitida pela amostra não afetasse a medida nem variasse a fotomultiplicadora.

Ocorreu variação do espectro de absorção nas amostras irradiadas apenas em regiões espectrais de comprimento de onda inferiores a 700 nm. Para o estudo na região de 2500 nm a 190 nm utilizou-se o Espectrofotômetro Cary-17D da "Varian" com feixe duplo, cujo diagrama de blocos está apresentado na Figura 4-4.

O espectrofotômetro Cary-17D possui como fonte de excitação para a espectroscopia uma lâmpada incandescente com filamento de tungstênio para região espectral do infravermelho ao visível (2500 nm a 400 nm) e uma lâmpada de arco de deutério para a região ultravioleta (espectro no intervalo de 400 a 190 nm).

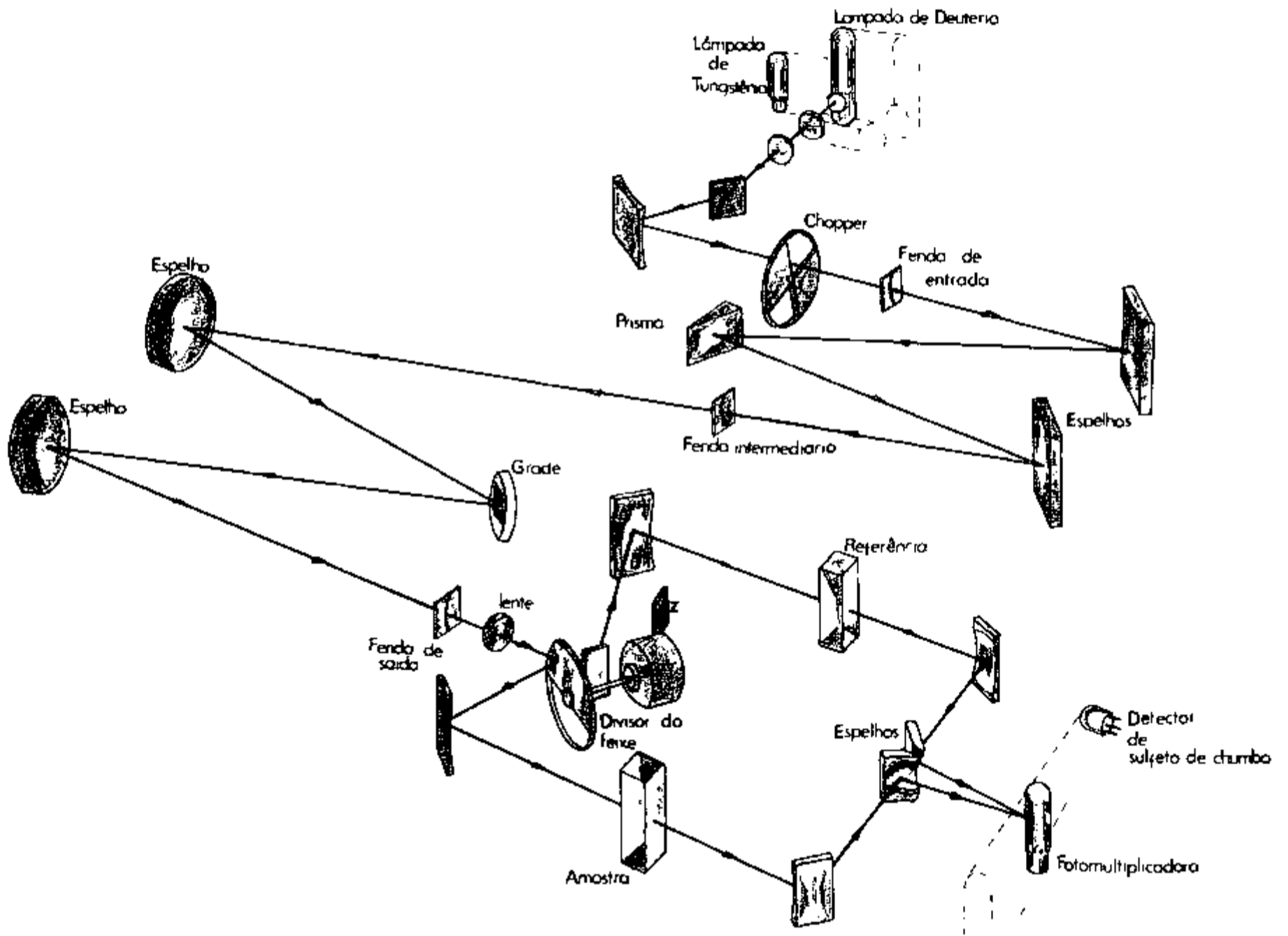
A radiação policromática emitida pela lâmpada, incide num monocromador o qual dispersa a luz e seleciona um particular comprimento de onda que está sendo medido a sua absorção pela amostra. Existe um compromisso entre a fidelidade na detecção e registro com a largura de banda espectral e velocidade do monocromador, como também a abertura da fenda de saída dos espelhos (no nosso experimento utilizamos uma largura de fenda de aproximadamente 2,5 mm e largura de banda, ou resolução, de 0,5 nm).

A radiação monocromática incide num espelho giratório obturador, desviando esta radiação ora para a cela referência ora para a cela que contém a amostra de modo que a intensidade seja igual nos dois caminhos ópticos.

A medida de absorção é feita através da detecção fotoelétrica com uma célula fotocondutora de PbS para o intervalo de comprimento de onda entre 2500 nm a 700 nm (região espectral infravermelha) e com uma fotomultiplicadora em 700 nm a 190 nm (região espectral visível e ultravioleta).

Devido a não polarização da radiação monocromática do espectrofotômetro e o efeito de dichroísmo das bandas ópticas de

FIGURA 4-4 Diagrama Óptico do Cary-17D

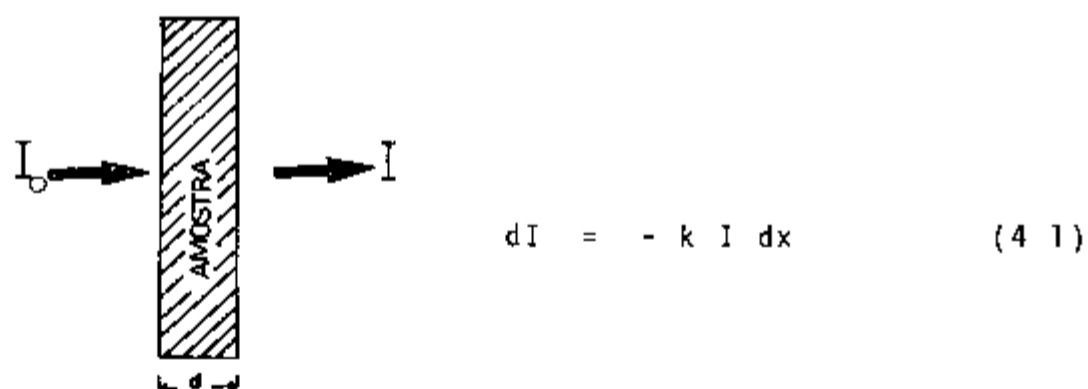


absorção dos centros de cor foi necessário utilizar um polaróide HNP'B de polarização linear para radiação ultravioleta. Para manter a linha base do aparelho independente do polaróide utilizou-se dois filmes para polarização, um no caminho óptico da amostra e outro na referência.

Para os espectros ópticos medidos com a amostra no criostato óptico o arranjo experimental, Figura 4-2, apresenta grande versatilidade por ser móvel tanto no sentido horizontal para transporte como vertical (mobilidade permitida pelo sistema pneumático) que facilita ajustar as alturas dos feixes ópticos do criostato com o espectrômetro.

Como resultado de medida o que se obtém é a "Densidade Óptica" em função do comprimento de onda.

A densidade óptica está relacionada com o coeficiente de absorção "k" definido em termos da intensidade de radiação I e da fração do decréscimo desta intensidade -dI por espessura dx.



Integrando em toda espessura da amostra temos

$$I = I_0 e^{-k d} \quad (4.2)$$

onde "d" é a espessura do cristal em centímetro.

A densidade óptica, DO, é definida como

$$DO = \log I_0/I \quad (4.3)$$

Ou seja

$$DO = \log \left(\frac{\text{Intensidade de radiação transmitida pela referência}}{\text{Intensidade de radiação transmitida pela amostra}} \right)$$

tal que a constante de absorção seja

$$k = 2,303 \frac{DO}{d} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (4.4)$$

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

CAPÍTULO V

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Com as amostras polidas e orientadas estudou-se, em primeiro lugar, o efeito primário da radiação ionizante no espectro óptico de absorção do cristal

O efeito macroscópico é o da mudança na coloração das amostras, resultado da alteração da sua constante de absorção local, K , com o aparecimento de bandas largas de absorção na região ultravioleta e visível. Essas bandas são atribuídas aos danos intrínsecos à rede, como também à interação destes defeitos extrínsecos (centros de impurezas)

Através da alteração desta propriedade fisicamente observável a constante de absorção, será possível obter conclusões sobre o efeito da radiação incidente no cristal

V-1 CURVAS DE COLORAÇÃO

Com as medidas da densidade óptica, D_0 , das amostras monocristalinas de LiYF_4 dopada com cerca de 0,5% de Nd^{3+} submetidas a irradiações-X sucessivas, foram obtidas as curvas de coloração. Os espectros ópticos de absorção entre 1000 a 200nm antes e após 20, 60, 940, 3600, 6000, 10000, 14000 e 22000 segundos de irradiação podem ser vistos na Figura 5-1

As transições eletrônicas 4f do Nd^{3+} entre 900 e 200 nm, Figura 5-2, puderam ser observadas em todas as amostras e identificadas de acordo com Harmer (17)

Depois de irradiadas todas as amostras exibem uma fosforescência verde visível, que será analisada no item V-2. Após

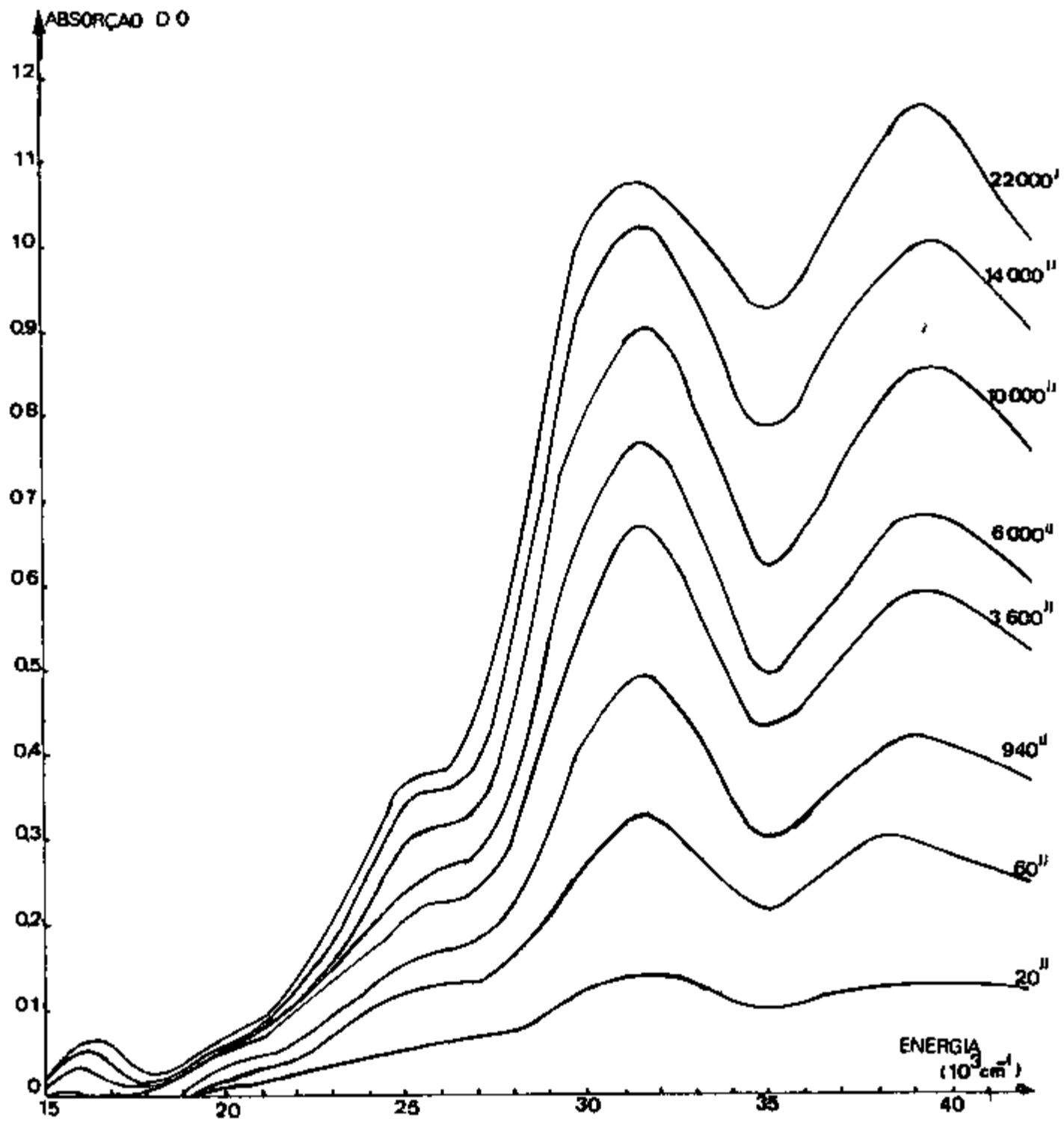


FIGURA 5-1 Espectros de absorção óptica após 20, 60, 940, 3600, 6000, 10000, 14000 e 22000 segundos de irradiação

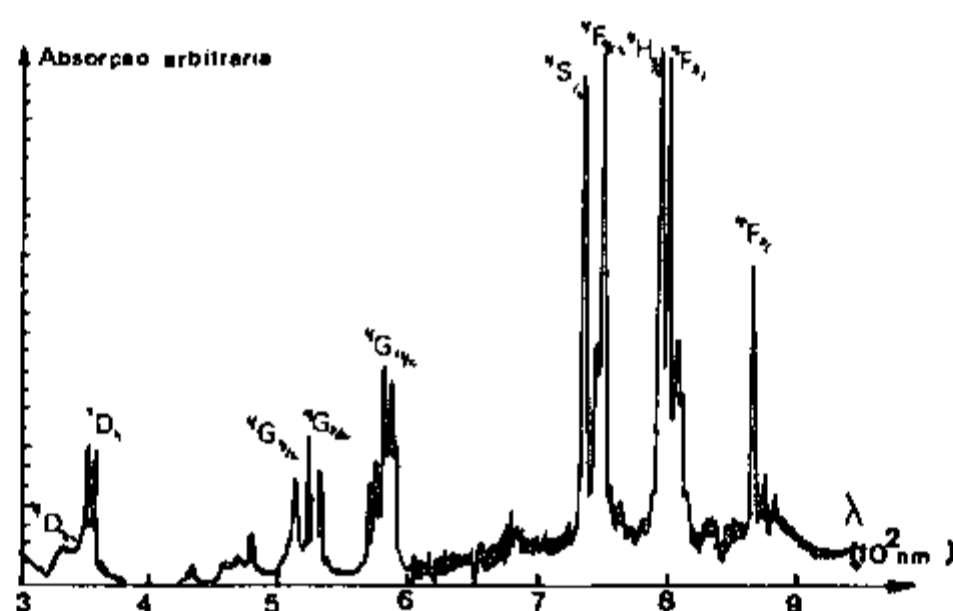


FIGURA 5-2 Espectro de absorção óptica da amostra de LiYF_4 0,5% Nd^{3+} π -polarizada com 0,140 cm de espessura

40 minutos do término da irradiação-X o espectro óptico de absorção não apresentou redução de valência do íon terra rara de Nd^{3+} para o estado divalente, independente do tempo de irradiação

O espectro óptico de absorção das amostras após a irradiação apresenta quatro novas bandas, sendo que, em apenas uma banda de absorção óptica não foi observado deslocamento em energia com a variação da polarização da luz incidente, Figura 5-3

No trabalho de Renfro e Sibley em 1980, (31), espectros similares a este foram obtidos com amostras de LiYF_4 1% Pr^{3+} e LiYF_4 1% Er^{3+} , não sendo observadas nenhuma mudança de valência destes íons terra rara após a irradiação

O comportamento da constante de absorção em função do tempo de irradiação-X à temperatura ambiente para as bandas de absorção óptica centrada em a) 3,7 eV - π polarizada, b) 3,7 eV

- σ polarizada e c) para banda larga centrada em 4,57 eV, pode ser verificado pela Figura 5-4

Existe um estágio de saturação da constante de absorção para todas as bandas ocorrendo entre 300 a 900 segundos de irradiação-X, sendo que a banda de 4,57 eV apresenta um estágio de saturação mais lento

O comportamento exibido pela curva de coloração da banda centrada em 4,57 eV foi idêntico ao obtido por Lúcia Prado em 1978, (29), com amostras de CaF_2 1% Gd^{3+}

A banda de 3,7 eV em ambas as polarizações π e σ apresentaram, em geral, características de crescimento similar. Entretanto, durante o estágio inicial da curva de coloração, elas possuem concavidades de sinais opostos, sendo que a banda de 3,7 eV - σ polarizada possui um ponto de inflexão horizontal próximo a coordenada de 300 segundos

Além da característica de configuração de alta simetria espacial localizada que o centro de cor responsável por esta banda de absorção centrada em 3,7 eV apresenta (devido ao fato dela não se deslocar em energia com a variação da polarização) o perfil desta banda de absorção é simétrico em relação ao ponto de máximo (propriedade que será discutida no item V-3)

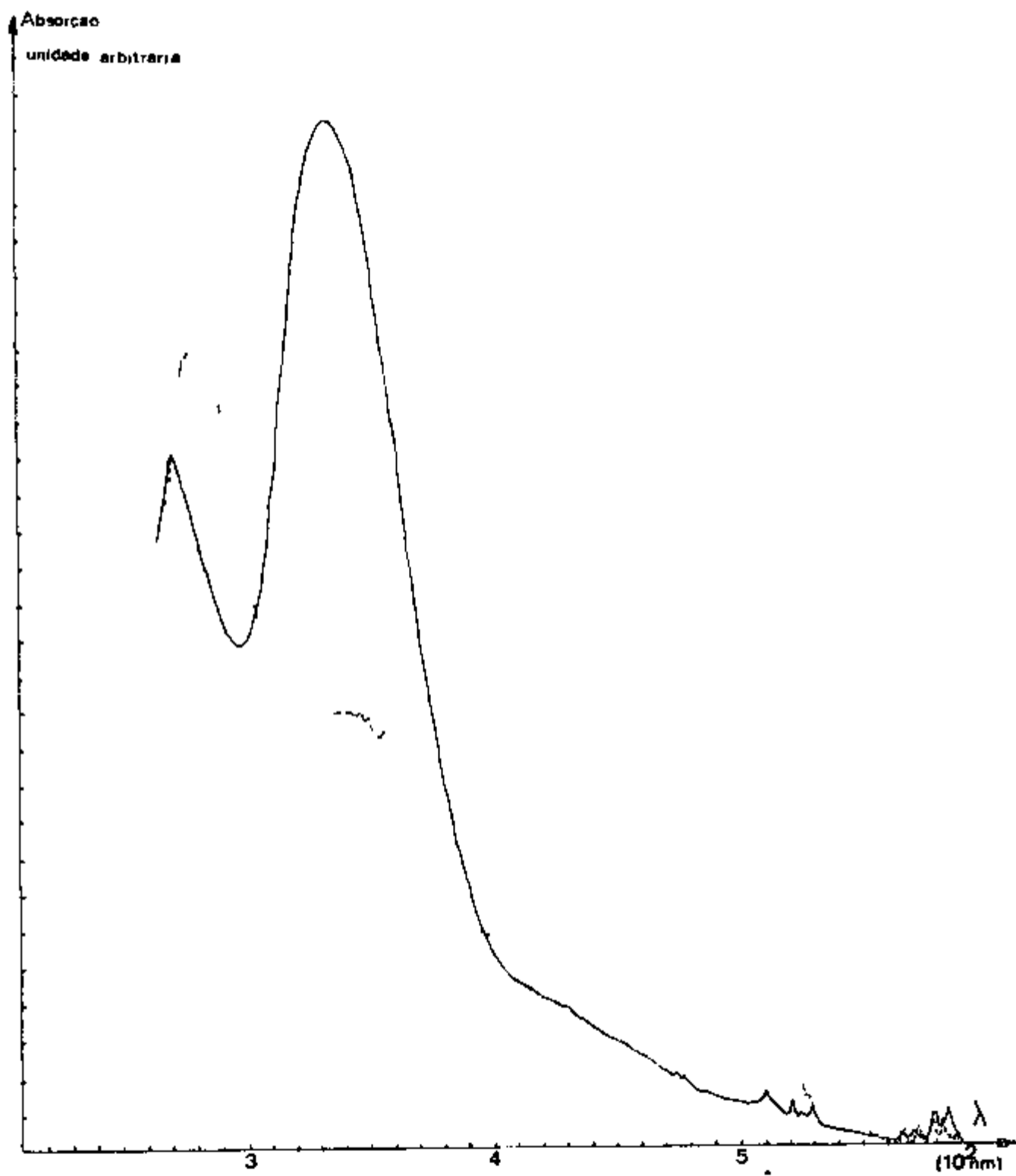


FIGURA 5-3 Espectro óptico de absorção da amostra de 0,140 cm de espessura de LiYF_4 0,5% Nd^{3+} a) -- σ polarizada e b) — π polarizada

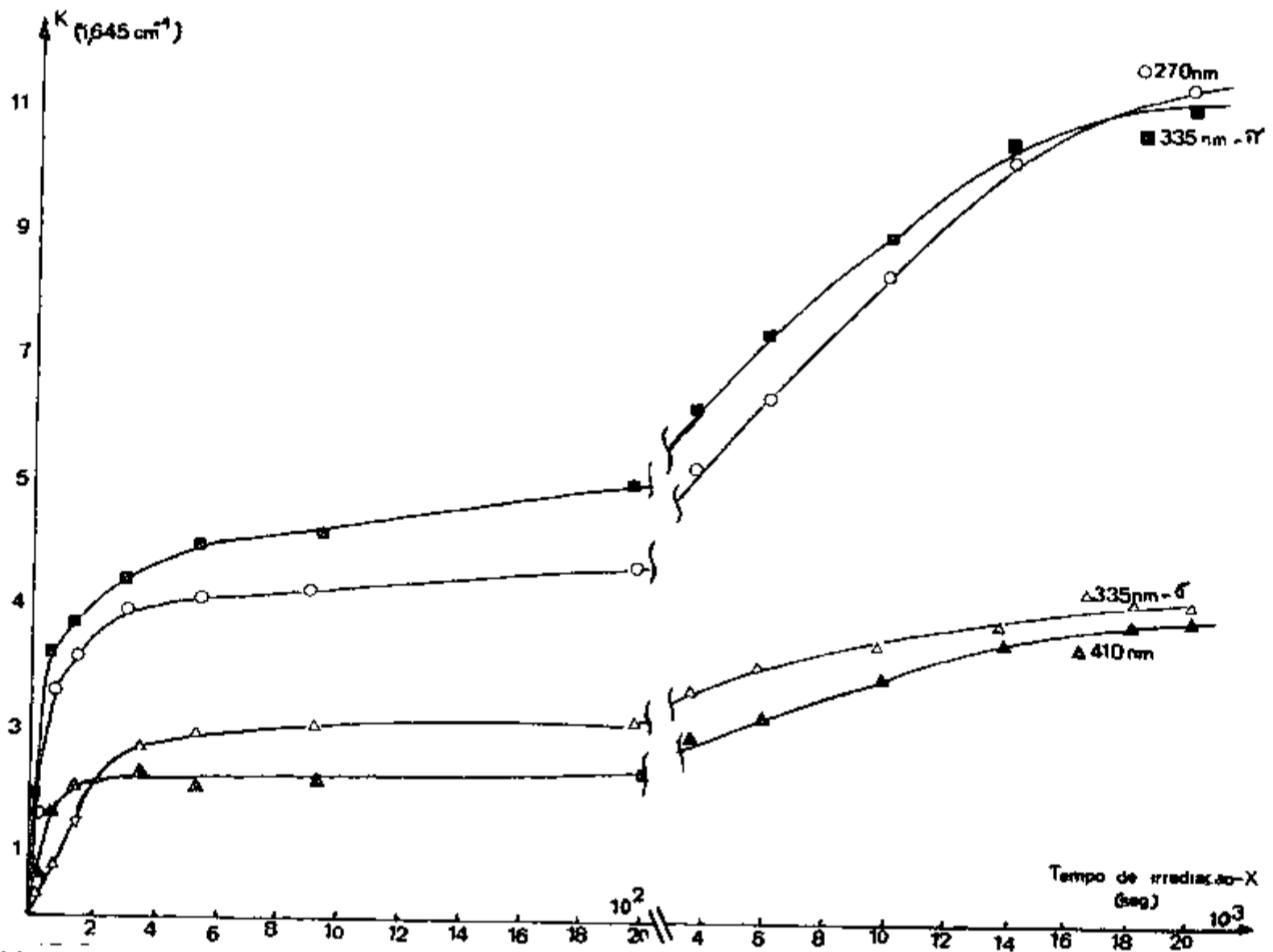


FIGURA 5-4 Curva de coloração da amostra de LiVF_4 0,5% Nd^{3+} de 0,140 cm de espessura

V-2 FOSFORESCÊNCIA À TEMPERATURA AMBIENTE

As amostras recém-irradiadas de LiYF_4 0,5% Nd^{3+} após uma hora de irradiação-X contínua a temperatura ambiente apresentam uma emissão fosforescente no intervalo espectral de 370 nm a 550 nm (verde) visível por cerca de 40 minutos. O decaimento desta emissão foi observado, sendo que, cada transição possui sua meia vida característica.

O espectro óptico de emissão fosforescente, Figura 5-5, foi analisado e as suas bandas identificadas, de acordo com Diecke (10), como sendo transições de desexcitação do íon terra rara triplamente ionizado Nd^{3+} que ocupa posição substitucional ao íon Y^{3+} , Figura 1-3.

O aparecimento de linhas de transição satélites neste espectro óptico, comparado com o trabalho de Diecke em 1968, deve-se principalmente a alteração da rede hospedeira para o íon Nd^{3+} , visto que Diecke utilizou uma rede de LaCl_3 apesar dos resultados de Vishwamitta em 1974, (39), que conclui que a variação do campo cristalino no sítio do Nd^{3+} na estrutura LiNdF_4 comparada com NdF_3 é pequena. No entanto a diferença de simetria cristalina pode levantar a degenerescência de um nível eletrônico causando novos "split" das linhas de transição. Além desta hipótese, existe o fato que a transição pode-se dar em cascata tornando o espectro mais complexo.

Irradiando-se novamente esta mesma amostra, nas mesmas condições de energia do feixe incidente e geometria, com raios-X obteve-se novamente a emissão fosforescente. Mediu-se o espectro de absorção óptica da transição $^4G_{5/2}$ do íon Nd^{3+} centrada em 578,6 nm, utilizando-se para isto um filtro de absorção óptica da Jenna Glaswerk Schott e Gem de 3,0 mm de espes

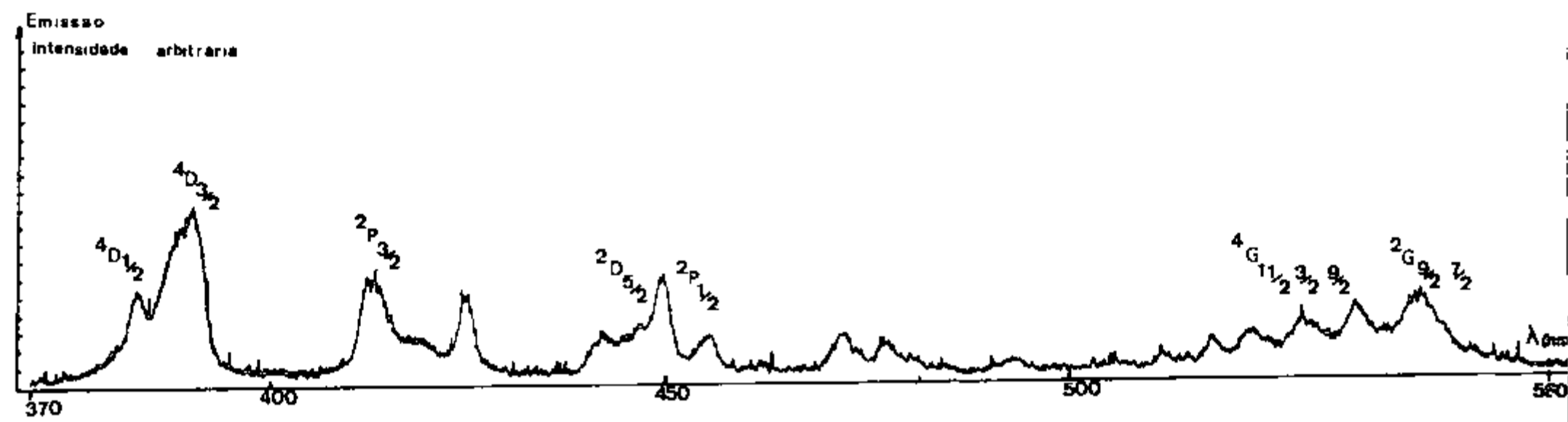


FIGURA 5-5 Espectro óptico de emissão fosforescente da amostra de LiYF_4 $0,5\% \text{Nd}^{3+}$ após uma hora de irradiação-X

sura e dimensões $40,0 \times 40,0$ mm, de especificação OG 510 que transmite luz incidente com comprimentos de onda maiores de 550 nm (intervalo onde não é observado emissão fosforescente)

A densidade óptica da amostra em 578,6 nm cinco minutos após o término da radiação é 0,650, passando trinta e cinco minutos o valor da densidade óptica "AUMENTOU" para 0,695, ou seja, aumentou a concentração de íons terra rara triplamente ionizados Nd^{3+} na amostra. Como conclusão temos que a redução do íon Nd^{3+} na rede hospedeira de LiYF_4 ocorre com a irradiação -X a temperatura ambiente, mas ela é altamente instável e decaí rapidamente (meia vida estimada em 30 min)

Comparando com o cristal de $\text{CaF}_2 \text{Gd}^{3+}$ onde é observado a mudança de valência do íon Gd^{3+} para Gd^{2+} , que também é instável mas com uma meia vida de dias (29), justifica-se a alta instabilidade do íon divalente na estrutura "scheelite"

Na estrutura fluorita do CaF_2 o íon terra rara triplamente ionizado ocupa posição substitucional ao Ca^{2+} , com isto haverá um desequilíbrio local de cargas, facilitando a redução da valência do íon triplamente ionizado quando irradiado. Na estrutura "scheelite" o íon terra rara trivalente ocupa posição substitucional ao íon Y^{3+} , logo a própria rede exige que o íon permaneça com sua carga +3. Quando ocorrer a redução de valência do íon Nd^{3+} pela radiação-X com a absorção de um fotoelêtron haverá, no sítio desta impureza, um excesso de cargas negativa, com isto haverá distorção do campo cristalino aumentando a energia eletrostática de repulsão. Com esta comparação entre as duas estruturas hospedeiras para o íon terra rara trivalente, é razoável que se tenha um decaimento rápido do estado divalente do íon Nd^{2+} na estrutura do LiYF_4 .

Este resultado obtido para a estrutura $\text{LiYF}_4 \text{Nd}^{3+}$ tam

bem explica a fosforescência rosa observada (mas não identificada) por Renfro e Sibley em 1980 (31) para o cristal de LiYF_4 1% Pr^{3+} , pois o Pr^{3+} possui seus níveis de energia excitados 3P_2 , 1I_6 , 1I_1 e 3P_0 no intervalo de energia $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ a $22 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, que representa no espectro óptico visível o vermelho

V-3 CENTRO F - BANDA ÓPTICA DE ABSORÇÃO EM 3,7 eV

A banda óptica de absorção centrada em 3,7 eV com suas características de posição, polarização e largura a meia altura observada neste trabalho também foi obtida por Renfro e Sibley (31) para a mesma rede cristalina hospedeira de LiYF_4 mas tendo como impureza o Pr^{3+} ou Er^{3+} . Logo podemos concluir a priori que o centro de cor responsável por esta banda de absorção seja do tipo intrínseco (dano na rede cristalina) e que não haja interação deste defeito intrínseco com os defeitos extrínsecos (centro de impurezas)

A característica desta banda de absorção óptica em não se deslocar em energia com a variação da polarização da luz incidente representa que este defeito possui uma configuração de alta simetria espacial na rede cristalina. Esta banda é candidata ao centro F. Para confirmarmos esta hipótese vamos analisar as características de simetria deste defeito intrínseco responsável pela banda, como também verificar o comportamento do seu perfil de absorção com a temperatura, verificando a interação elétron-fonon do elétron aprisionado neste defeito

V-3 1 Simetria Cristalina

O estudo do coeficiente de absorção versus o ângulo de polarização da luz incidente, Figura 5-6, revela que a absorção óptica do centro de cor responsável pela banda de 3,7 eV no caso em que o vetor campo elétrico for perpendicular ao eixo óptico do cristal, eixo "c", foi cerca de 24% do valor da absorção óptica na condição de \vec{E} paralelo a \vec{c} . Sibley e Renfro (31) em seu trabalho obtiveram experimentalmente esta razão igual a 22%

Esta razão entre a densidade óptica da banda π -polarizada ($\vec{E} // \vec{c}$) sobre a densidade óptica da banda σ -polarizada ($\vec{E} \perp \vec{c}$) sugere que esta característica pode ser causada por uma média de contribuições de vários dipolos, os quais formam um mesmo ângulo com o eixo " \vec{c} ", mas cuja a projeção está num plano base em diferentes direções dependendo da polarização da luz in-

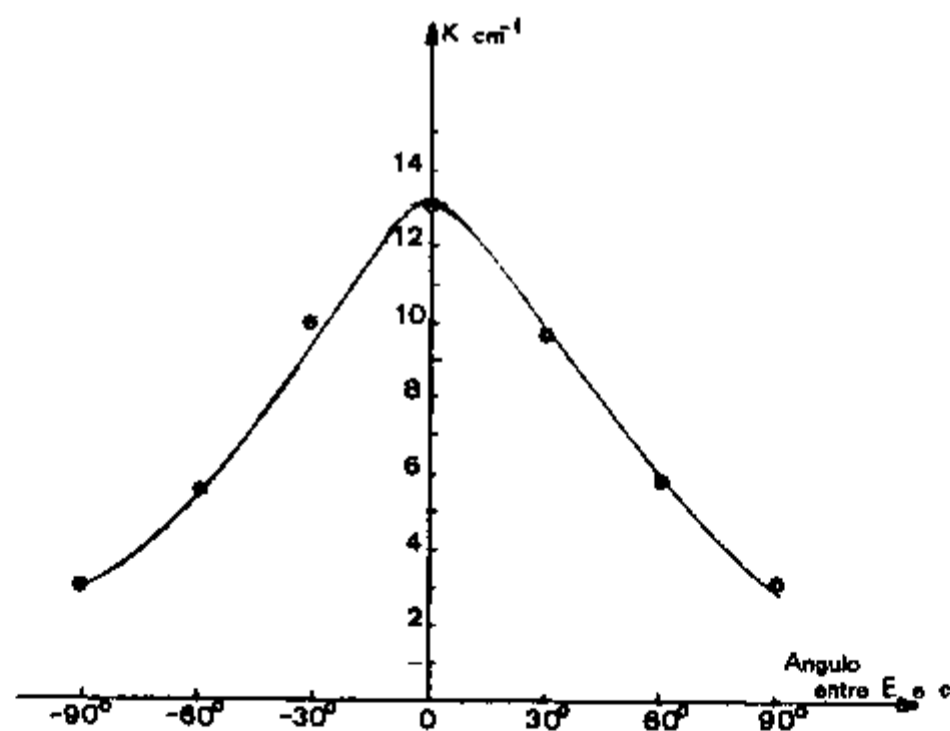


FIGURA 5-6 Dependência do coeficiente de absorção da banda de 3,7 eV com o ângulo entre \vec{E} e \vec{c} , amostra de 0,140 cm de espessura

cidente no cristal da qual observa-se a absorção óptica

Na estrutura "scheelite" do LiYF_4 cada célula convencional contém 13 átomos de Yttrium formando 12 pares sendo que cada um deles forma um ângulo de 44° com o eixo "c" (05), Figura 1-3

Candidatos para o defeito responsável pela banda de 3,7 eV são

- a) Impurezas que ocupam posições adjacentes ao Y^{3+}
- b) Par vacância-impureza
- c) Centro F

No entanto, estas experiências com a mesma rede cristalina hospedeira, e tendo como impureza o Pr^{3+} no trabalho de Renfro e Sibley em 1980 e Nd^{3+} neste trabalho, verificando-se as mesmas características de posição do máximo da banda de absorção em 3,7 eV, largura a meia altura à 77K, ajuste a uma gaussiana nesta temperatura (será discutido no item 5-3 2) e as características de polarização, indicam que este defeito é independente do íon terra rara triplamente ionizado incorporado substitucionalmente à rede cristalina no sítio do Y^{3+} . Este fato leva a crer na identificação desta banda como sendo devido a absorção óptica do Centro F

V-3 2 Interação Elétron-Fonon

Os resultados obtidos na discussão das propriedades fisicamente observáveis do Centro F no Capítulo II - item II-2 prediz, pelo Diagrama de Coordenada de Configuração, que devido a forte interação elétron-fonon do elétron aprisionado na vacância do íon fluor o perfil da banda de absorção óptica pode ser ajustada a uma gaussiana

Através do sistema criogênico descrito no Capítulo IV foi possível analisar o comportamento deste perfil de banda com a temperatura. O perfil da banda de absorção de 3,7 eV foi isolado do espectro óptico subtraindo ponto a ponto o "background" adotando-se para isto a seguinte conduta. Dos pontos de mínima absorção óptica que limitam esta banda de 3,7 eV traçou-se uma reta e considerou-se esta reta como a equação que descreve a função "background".

Os perfis de banda obtidos para determinadas temperaturas a partir deste método foram ajustados pelo programa ANACROM pelo computador do IPEN. Quatro perfis foram ajustados e seus parâmetros estão apresentados na Tabela V-1.

T A B E L A V-1

Ajuste da banda de absorção óptica em 3,7 eV a uma gaussiana

Temperatura	52K	63K	118K	157K
K_{\max} (cm^{-1})	16,9± 1,2	16,8± 1,7	16,0± 1,5	15,5± 1,6
Largura a meia altura (eV)	0,38± 0,02	0,39± 0,04	0,39± 0,04	0,42± 0,06
Posição do Pico (eV)	3,66± 0,12	3,64± 0,15	3,62± 0,18	3,61± 0,22

Na Figura 5-7 representamos o ajuste obtido para esta banda de absorção na temperatura 52K. Para temperaturas maiores do que 157K a sobreposição da banda de absorção de 4,57 eV sobre a de 3,7 eV aumenta de maneira desigual de modo que o "background" impede a obtenção de um ajuste com o emprego deste método.

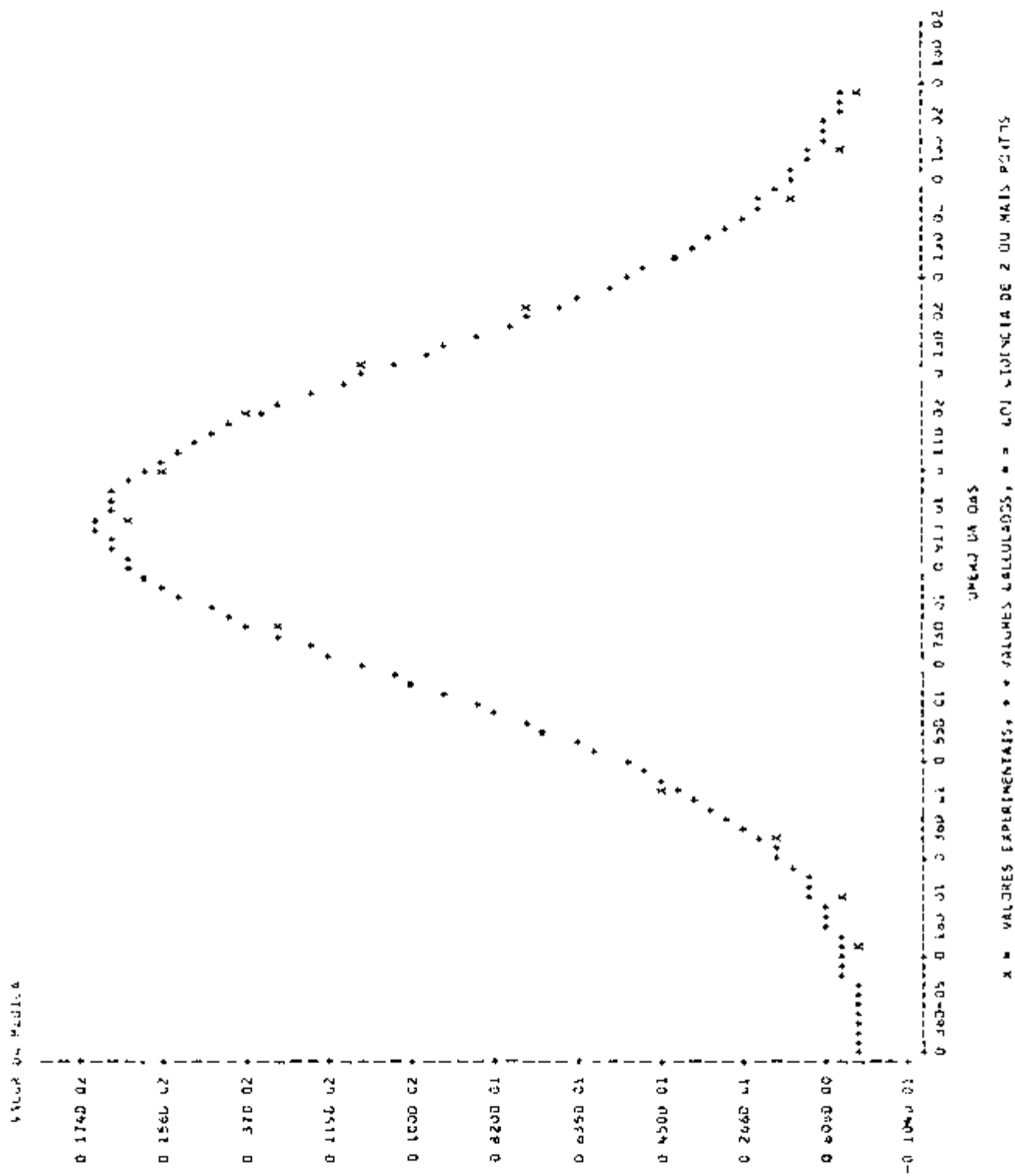


FIGURA 5-7 Ajuste do perfil da banda F da amostra de $LiVF_4$ 0,5% Nd^{3+} à 52K. Amostra de 0,138 mm de espessura, sem orientação com 14 000 seg de irradiação

No intervalo de 340K a 52K ocorre um deslocamento de 10,5 nm (a Figura 5-8 demonstra a variação do perfil da banda de absorção óptica de 3,7 eV com a temperatura neste intervalo) Este grande deslocamento da banda de absorção indica que a interação do elétron aprisionado neste defeito com os modos normais de vibração da rede cristalina é muito intensa

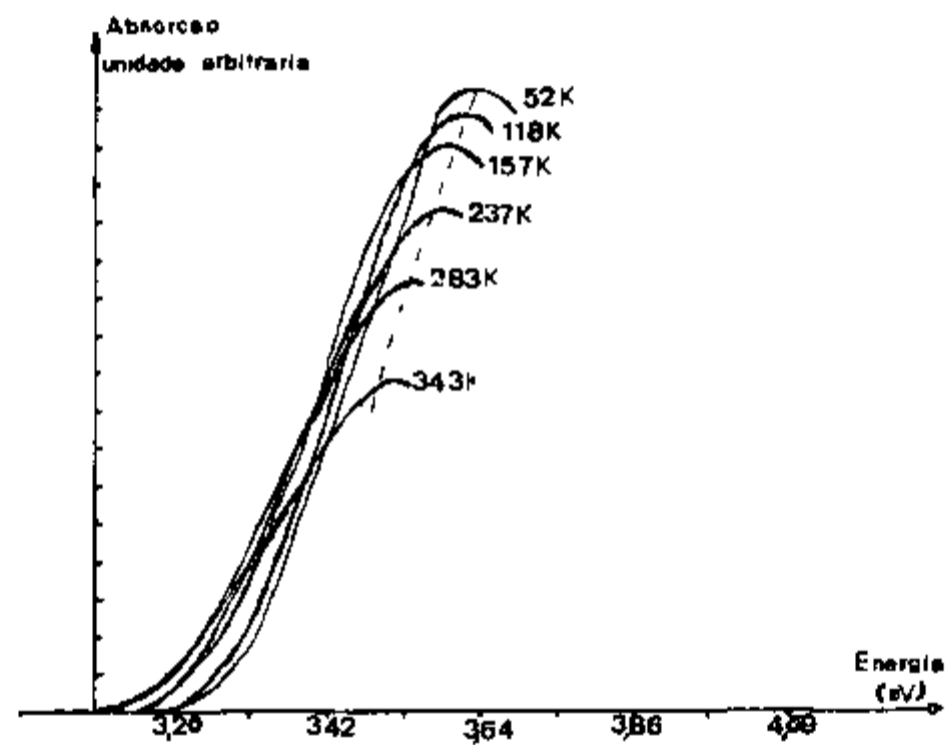


FIGURA 5-8. Variação do perfil da banda de absorção com a temperatura

V-3 3 Modelo Proposto para o Centro F

O sítio de alta simetria local ocupado pelo elétron na vacância do íon fluor e a indicação de uma forte interação elétron-fonon são propriedades físicas suficientes para se propor que a banda óptica de absorção centrada em 3,7 eV seja devido ao Centro F cuja configuração é apresentada na Figura 5-9

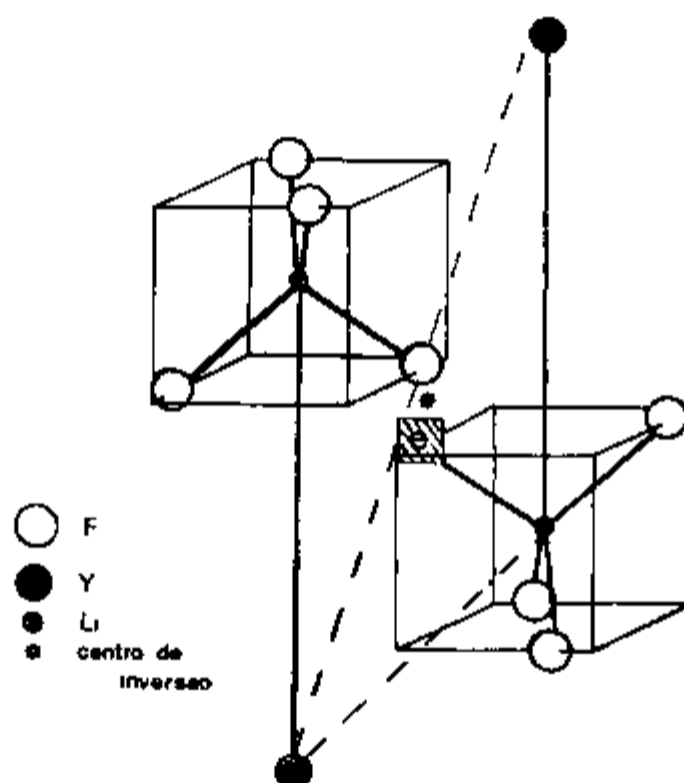


FIGURA 5-9 Centro F no cristal de LiVF_4

Os pares $\gamma^{3+} - \gamma^{3+}$ discutidos no item V-3 1 podem ser considerados na forma de dois vértices de um triângulo tendo um lítio no terceiro vértice e um fluor próximo ao centro. Esta configuração abrange uma alta simetria espacial local a qual é repetida 16 vezes, uma para cada fluor dentro de uma célula unitária, portanto satisfaz o requisito para ser apresenta

do como modelo de configuração espacial do Centro F

V-4 INTERAÇÃO DO ÍON Nd^{3+} COM A REDE HOSPEDEIRA DE LiYF_4

As linhas de transição do íon Nd^{3+} não apresentaram deslocamento para maiores energias com a variação da temperatura no intervalo de 340K à 52K. Sabemos que os íons terras raras possuem o efeito de blindagem eletrostática devido as camadas externas totalmente preenchidas e o íon Nd^{3+} possui raio iônico comparável com o íon Y^{3+} fazendo com que a substituição do Nd^{3+} na posição do Y^{3+} não cause distorção no campo cristalino.

Estas propriedades da distribuição eletrônica do Nd^{3+} justificam a ausência do deslocamento da posição das transições destes íons no espectro óptico de absorção com a variação da temperatura, ou seja, ocorre uma fraca interação destes íons terra rara triplamente ionizado com a rede cristalina (as transições são quase que puramente eletrônicas).

No entanto a influência do campo cristalino não pode ser tão desprezível pois verificamos a presença de linhas satélites no espectro de emissão fosforescente além da alteração em intensidade e posição em energia da transição quando alteramos a polarização da luz incidente (Figura 55).

V-5 CENTROS FOTOCRÔMICOS - BANDA ÓPTICA DE ABSORÇÃO EM 4,57 eV

Após a irradiação-X e o espectro de absorção óptica do cristal LiYF_4 0,5% Nd^{3+} apresenta uma grande semelhança com o espectro óptico de quatro bandas de absorção do CaF_2 Gd^{3+} (Figura 5-14)

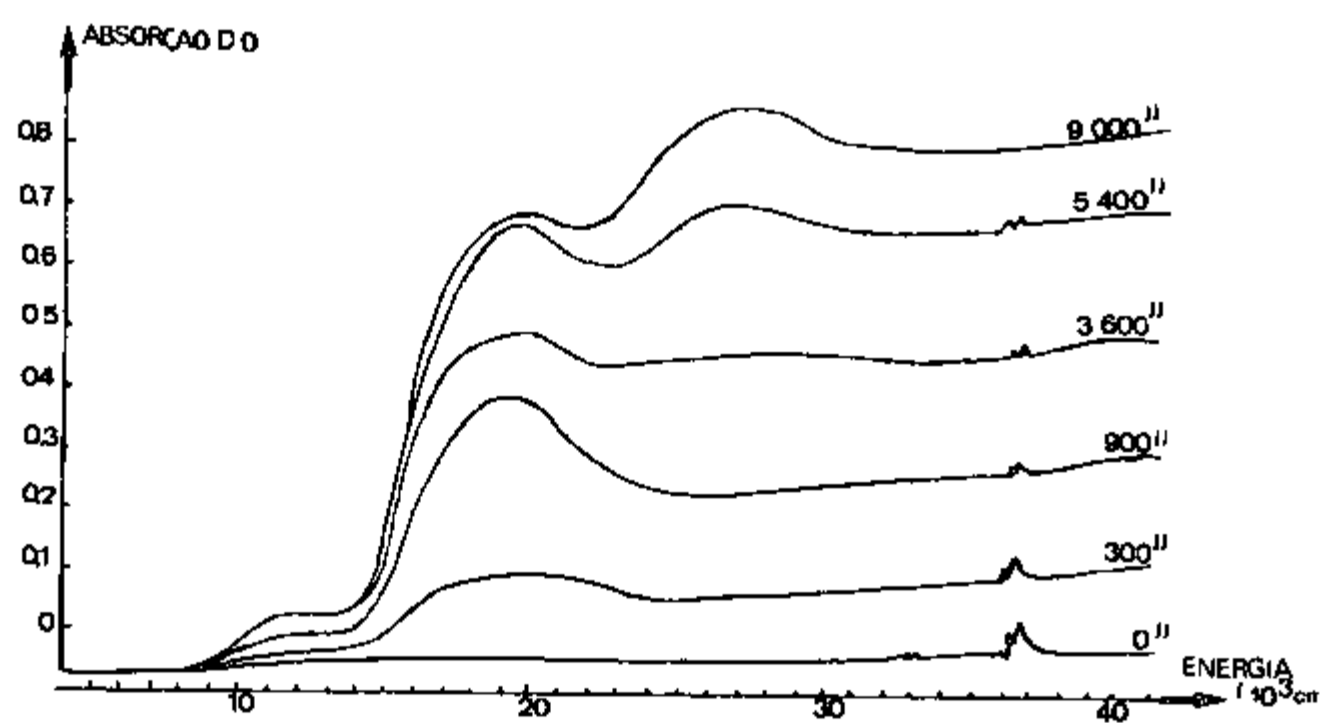


FIGURA 5-14 Espectros ópticos de absorção do cristal de CaF_2 1% Gd^{3+} (29)

As bandas ópticas de absorção no cristal de CaF_2 Gd^{3+} foram atribuídas a interação dos íons terra rara e a rede cristalina bem como com os defeitos intrínsecos produzidos pela radiação. Lúcia Prado em 1978 (29) identificou os centros de cor responsáveis por estas bandas de absorção como sendo

- a) Banda de 397 nm Centro F
- b) Banda de 376 nm Centro Fotocrômico

Segundo Hayes (18) e Staebler (36) estes centros de cor responsáveis por estas bandas de absorção apresentam uma conduta fotocromica instável, resultante da ionização do centro trigonal neutro chamado PC, formando centros PC^+ sendo que um segundo íon terra rara aprisiona o elétron passando para o estado divalente. O modelo proposto para o centro fotocromico está esquematizado na Figura 5-15

Este modelo consiste em dois elétrons aprisionados por um complexo formado por uma vacância do íon fluor e um íon terra rara triplamente ionizado. Este é um complexo tipo mole-

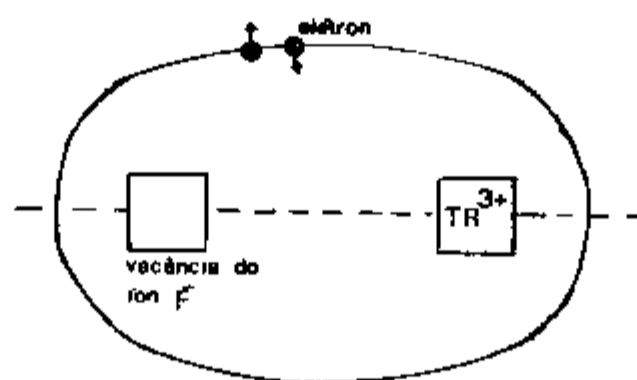


FIGURA 5-15 Modelo proposto por Staebler para o centro PC (36)

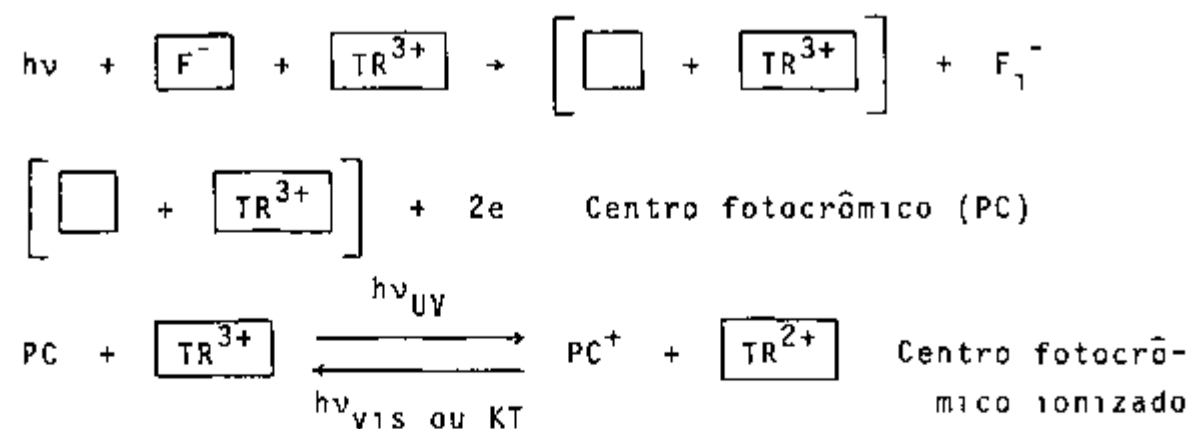
cular no qual os dois elétrons ocupam um orbital "vacância-impureza" Alig em 1971,(1), verificou que o spin deste par de elétrons neste "orbital molecular" possui suas propriedades magnéticas diretamente associadas com o íon RE^{3+}

O comportamento molecular deste complexo observado por Staebler (36) e Alig (1) explica o espectro de absorção óptica de quatro bandas obtido por coloração aditiva do CaF_2 dopado com TR^{3+} onde não se produz a redução de valência do íon terra rara triplamente ionizado para o estado divalente

O centro PC^+ é formado quando este complexo "molecular" é foto-ionizado pela absorção de luz ultravioleta. O elétron liberado por este centro fotocromico pode ser aprisionado por um íon TR^{3+} isolado (não pertencente a complexos PC). Isto produz novas bandas de absorção devido a esta mudança de valência da impureza terra rara e ao complexo ionizado, PC^+ , formado na foto-ionização

Tem-se verificado que esta situação é instável e com a absorção de luz visível ou através da excitação térmica se obtém novamente a configuração PC

Esquemáticamente este processo fotocromico ocorre



V-5.1 Caráter Reversível

Através do esquema para irradiação ultravioleta apresentado na Figura 4-1 irradiou-se o cristal de LiYF_4 0,5% Nd^{3+} de 0,140 mm de espessura após 2 horas de irradiação-X com luz ultravioleta de comprimento de onda igual a 270 nm a 77K

Observou-se um decréscimo da densidade de absorção óptica na banda de 4,57 eV bem mais acentuado que na de 3,70 eV. O decréscimo da banda de 3,70 eV pode ser justificado pela sobreposição da banda de 4,57 eV. Este resultado nos permite concluir que não existe um efeito de dicroísmo, do tipo do centro F_A , que relacione estas duas bandas e que a excitação, resultando na destruição (diminuição da densidade óptica em 4,57 eV) do centro responsável por esta banda, represente a formação de centros F (defeito já identificado neste trabalho responsável pela banda de 3,70 eV) (Figura 5-16)

Aquecendo-se lentamente, com a amostra no escuro, até a temperatura ambiente após a irradiação ultravioleta observou-se o caráter reversível deste centro de cor, ou seja, o espectro óptico obtido foi praticamente o mesmo obtido antes da irradiação ultravioleta. Esta é uma característica da conduta fotocromica do centro responsável por esta banda de absorção

Neste mesmo experimento observou-se que existe uma relação entre a transição $^4D_{3/2}$ do íon Nd^{3+} com a banda de 4,57 eV. Esta dependência pode ser verificada pela análise da Figura 5-17 onde se observa a diminuição desta transição (a mais externa que se consegue observar no espectro de absorção) com o aumento da banda de 4,57 eV

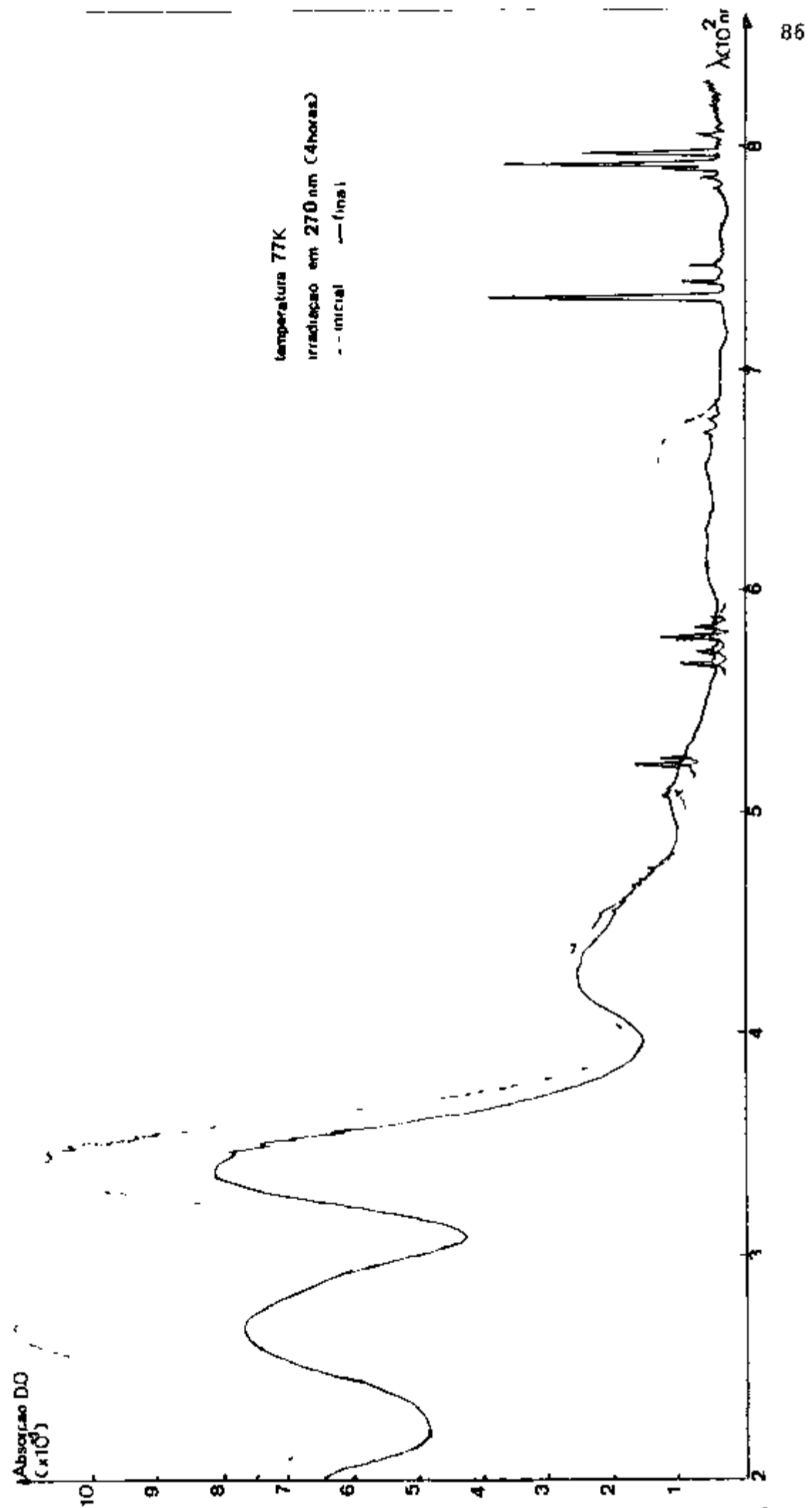
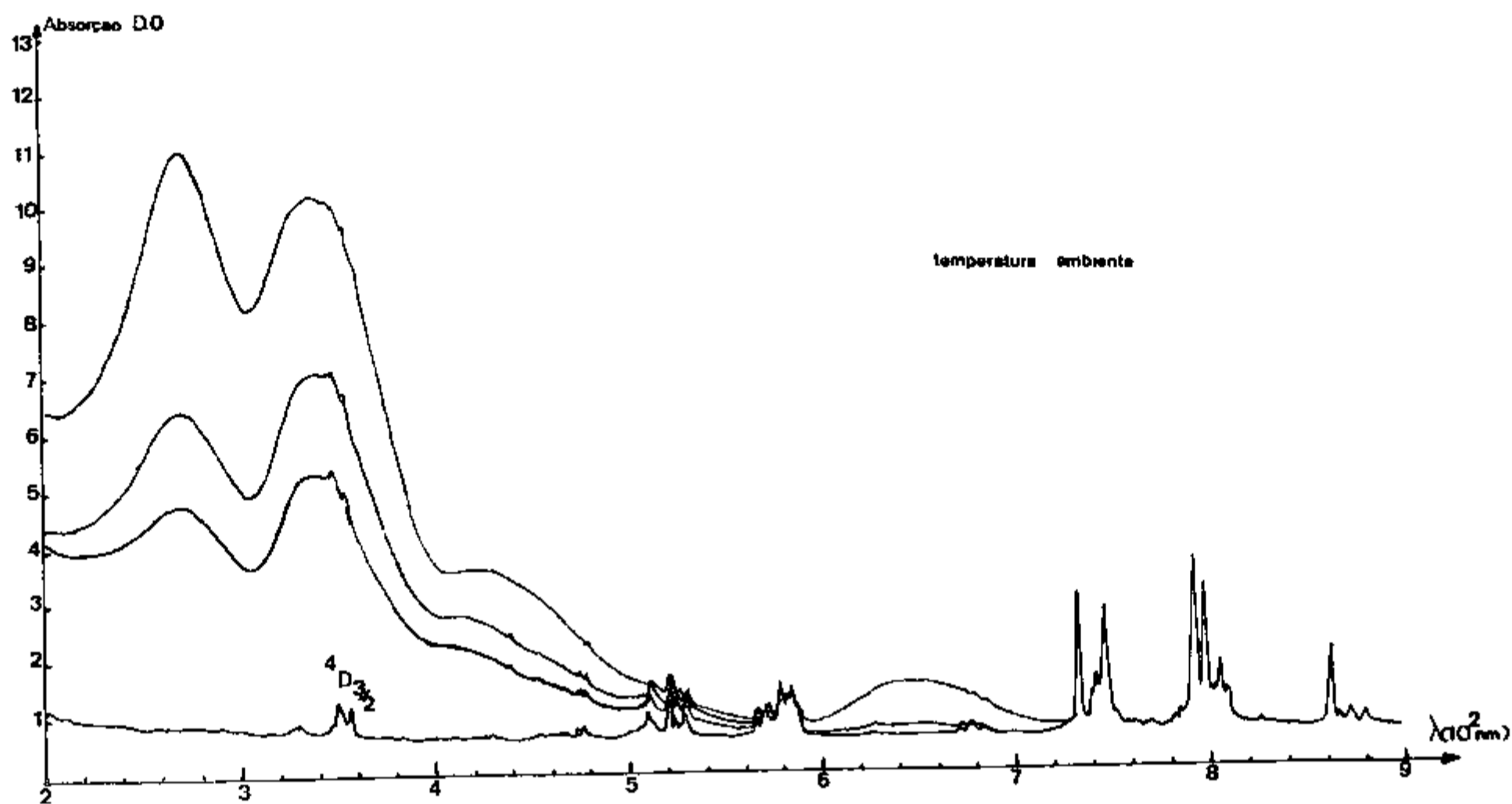


FIGURA 5-16 "Bleaching" óptico do cristal de LiYF_4 0,5%Nd³⁺ a 77 K

FIGURA 5-17 Dependência da transição $^4D_{3/2}$ do íon Nd^{3+} com



V-5 2 Redução de Valência do Nd³⁺

Irradiando-se o cristal com luz ultravioleta, segundo o esquema da Figura 5-18, à temperatura ambiente foi observado a emissão da amostra. O espectro de emissão óptico (Figura 5-19) foi obtido com um monocromador da Jarrel-Ash modelo 4268 acoplado a um Omí-Drive também da Jarrel-Ash com velocidade de 10 nm/min.

Comparando este espectro com o da Figura 5-3 identifica-se as bandas de emissão com as transições do Nd³⁺. Devido a condições geométricas e a baixa intensidade de emissão óptica da amostra não foi possível melhorar a resolução do espectro. As bandas ópticas observadas acima de 550 nm podem ser atribuídas a efeitos de segunda ordem da grade.

V-5 3 Modelo Proposto para o Centro PC

Com os experimentos realizados com a amostra de LiYF₄ podemos observar que o defeito responsável pela banda de 4,57 eV possui as seguintes características:

- 1) A curva de coloração apresenta um comportamento muito semelhante com o do cristal CaF₂ TR³⁺ onde é favorecido no estágio inicial a formação de centros F e o aparecimento de uma banda larga na região ultravioleta que possui um estágio de saturação mais lento.
- 2) No estudo termodinâmico para verificar o comportamento do perfil da banda de absorção da banda de 3,70 eV com a temperatura, observou-se que o pico de máxima absorção da banda de 4,57 eV desloca-se cerca de 15 nm para região de alta energia ao resfriarmos a amostra até 52 K. Este grande deslocamento indica

uma forte interação deste centro de cor responsável por esta banda de absorção com a rede cristalina

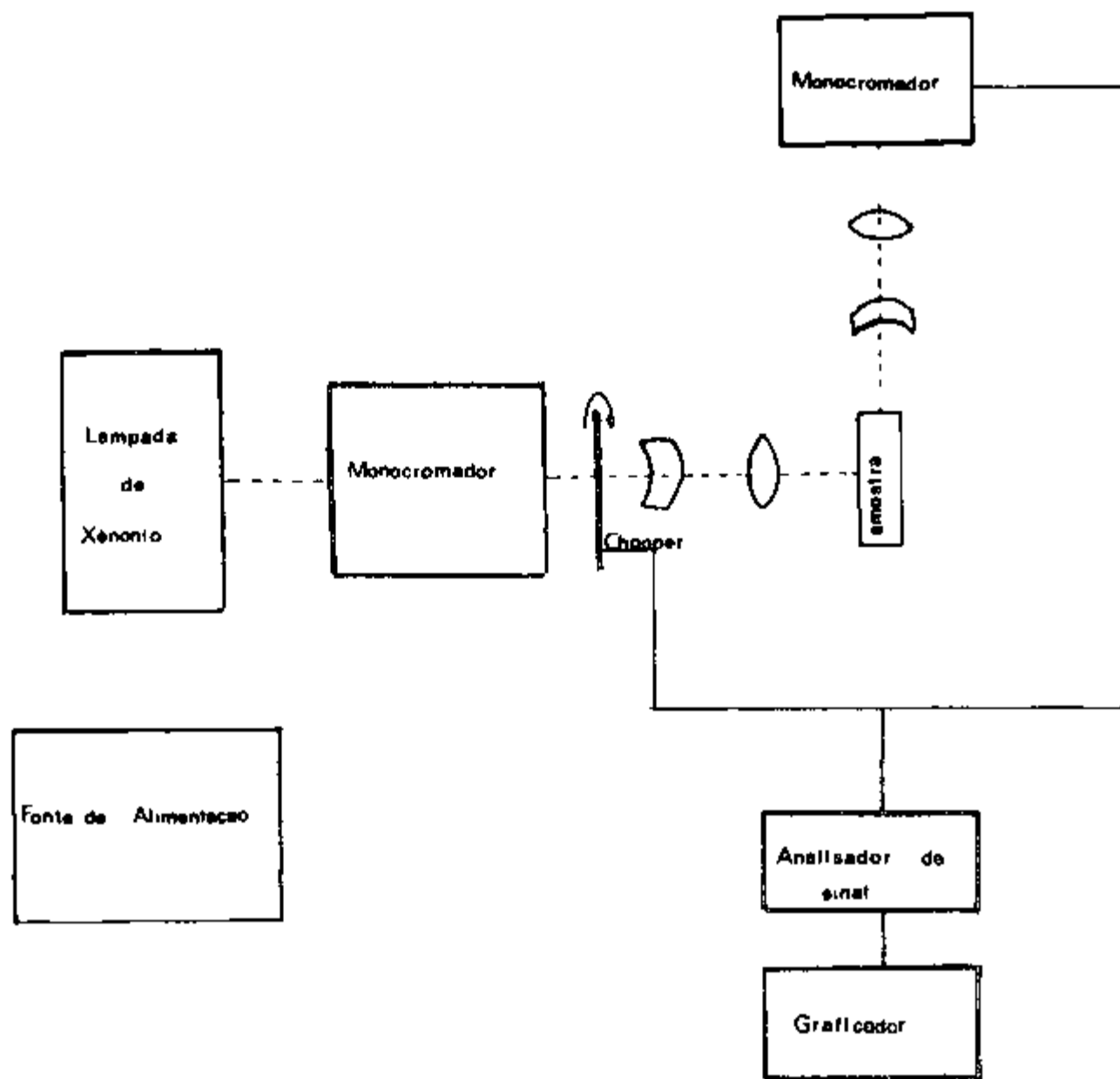


FIGURA 5-18 Esquema para se obter o espectro de emissão foto-iônica

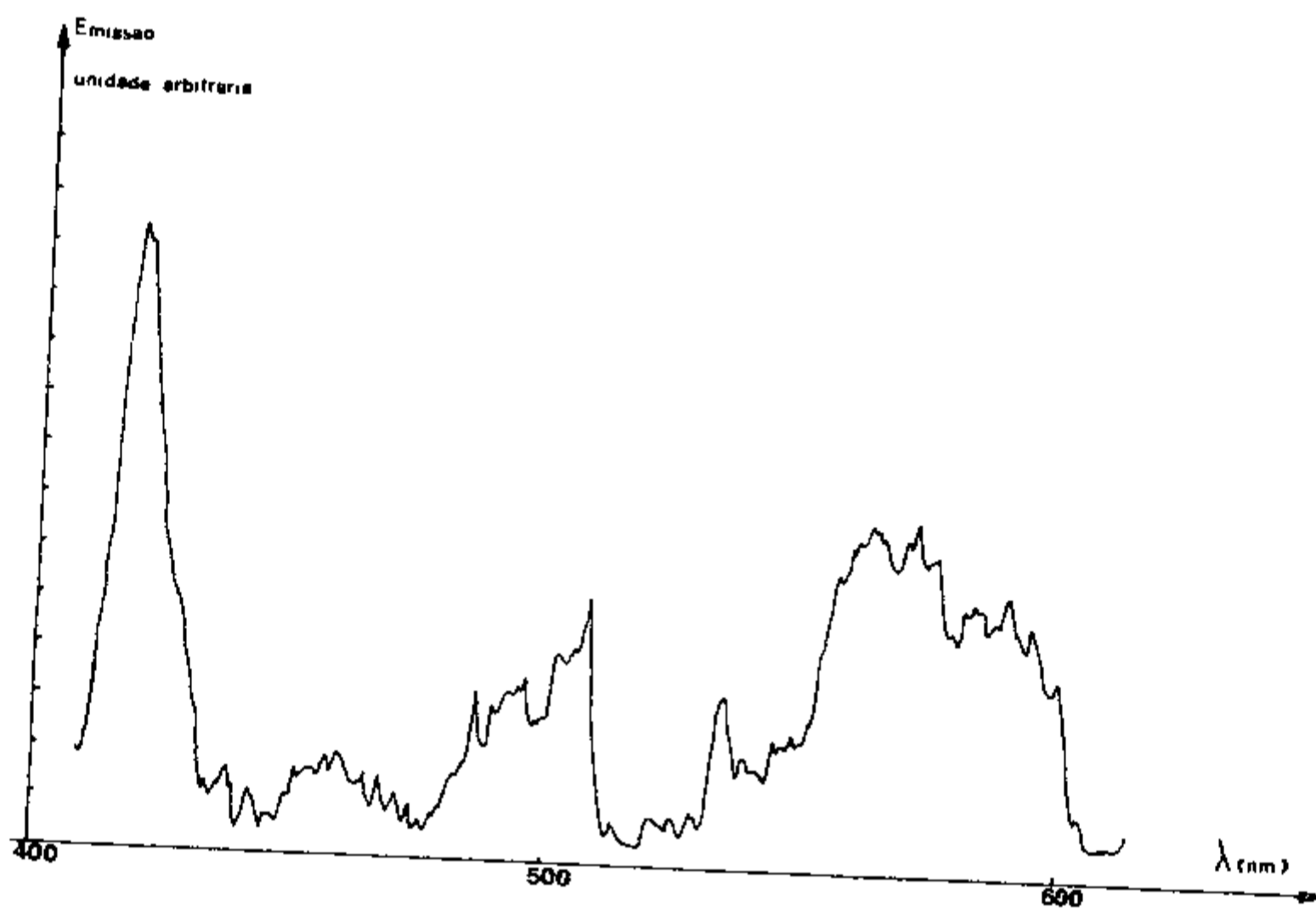


FIGURA 5-19 Espectro de emissão foto-iônica da amostra de LiYF_4 0,5%Nd³⁺

3) O tratamento óptico revelou a independência do centro de cor responsável pela banda de 3,70 eV com a da 4,57 eV além disto apresentou uma relação entre o aumento da densidade óptica na banda de 4,57 eV (aumento da concentração do defeito responsável por esta banda) com a diminuição da transição ${}^4D_{3/2}$ do íon Nd^{3+}

Este resultado foi verificado por Lúcia Prado (29) no seu trabalho com $CaF_2 Gd^{3+}$ onde existe a mesma relação entre a banda de 376 nm com a transição 6I do Gd^{3+} . Isto representa a interação do íon com a rede cristalina e em particular com o defeito responsável por esta banda

4) O espectro de emissão fosforescente após a irradiação-X correlacionando ao aumento da absorção óptica da transição ${}^4G_{5/2}$ do Nd^{3+} indica que ocorre a redução de valência deste íon terra rara trivalente após a radiação após a radiação no entanto a sua curta meia vida a temperatura ambiente indica um potencial termo dinâmico (clássico) de baixa energia

O espectro de emissão verificado ao se irradiar com luz ultravioleta indica que a foto-ionização ocorre e que o elétron liberado é absorvido pelo íon terra rara triplamente ionizado reduzindo-o ao estado divalente. No entanto, devido ao aumento da repulsão eletrostática que surge com o desequilíbrio local de cargas ao redor do íon Nd^{2+} ele libera o elétron deixando o íon Nd^{3+} no seu estado excitado e justificando assim a ocorrência do espectro da emissão óptica do íon Nd^{3+} após a irradiação ultravioleta

5) A conduta fotocromica do centro, principalmente seu caráter reversível, foi verificada com o tratamento óptico

Analisando estas características fenomenológicas des-

te centro e lembrando do modelo proposto por Staebler, propõe-se no presente trabalho que a banda de 4,57 eV seja devida ao centro fotocromico (Figura 5-20). A diminuição da transição $^4D_{3/2}$ e as linhas satélites que surgiram no espectro fosforescente indicam que o íon Nd^{3+} possui uma interação com a rede hospedeira, interação esta que é fraca devido a blindagem eletrostática dos elétrons externos, como foi verificado no estudo termodinâmico quando não ocorreu deslocamento de suas transições com a variação da temperatura mas é intensa o suficiente para apresentar mudança no seu espectro de absorção com a polarização da luz incidente (Figura 1-7 e Figura 1-8). Para uma confirmação das ideias aqui apresentadas serão necessárias medidas de absorção óptica a baixas temperaturas bem como a utilização de amostras de $LiYF_4$ puro.

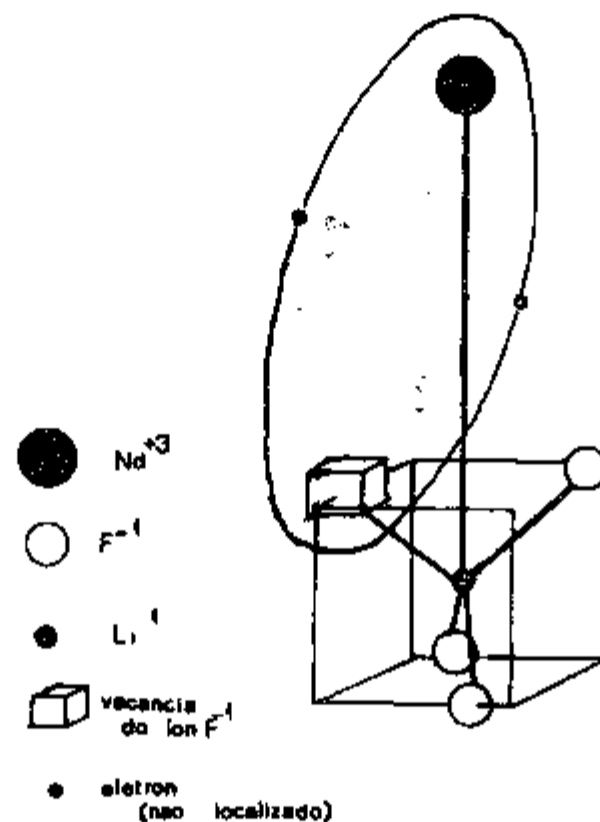


FIGURA 5-20 Modelo proposto para o centro fotocromico no cristal de $LiYF_4:Nd^{3+}$

Para complementar a caracterização destes defeitos serão também necessárias medidas de emissão e reorientação do centro fotocromico, bem como o estudo de sua cinética térmica por irradiação

R E F E R E N C I A S

- 1 ALIG, R C
Theory of photocromic center in CaF_2
Phys Rev B 3 (2), 536 (1971)
- 2 ASHCROFT, N N & MERMIN, N D
Solid State Physics
Holt-Rinehart & Winston (1976)
- 3 BARNERS, N P & GETTERNY, D J
Temperature variation of the refractive indices
J Opt Soc Am 70, 1244 (1980)
- 4 BERTIN, E P
Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis
Plenum Press (1970)
- 5 CASPER, H H & RAST, H E
Electronic and vibronic spectra of Pr^{3+} in LiYF_4
J Lumin 10, 347 (1975)
- 6 CASSANHO, A
Comunicação pessoal
- 7 CASSANHO, A
Síntese, crescimento e estudos das propriedades de transporte do composto ternário de estrutura fluorita $\text{K}_{0,4}\text{B}^{10,6}\text{F}_{2,2}$, um condutor superiônico
Tese de Doutorado, IPEN-USP (1982)
- 8 COUTO, R M O
Espalhamento Raman Eletrônico do Sm^{2+} em CaF_2
Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de Campinas (1981)
- 9 CRAWFORD Jr, H & SLIFKIN, L M
Point Defects in Solids
Plenum Press (1971)
- 10 DIEKE, G H
Spectra and energy levels of rare earth ions in crystal
New York, N Y Interscience (1968)

- 11 FEDDERS, H , HUNGER, M & LUTY, F
A comprehensive study of a simple photoconductive phosphor
J Phys Chem Solids 22, 299 (1961)
- 12 FITCHEN, D B
Zero-Phonon transitions In Fowler, W B , ed Physics of
color centers
New York, N Y , Academic (1968) pag 54-170
- 13 FOWLER, W B
Electronic States and Optical Transitions of Color Centers
In Fowler, W B , ed Physics of color centers
New York, N Y , Academic (1968) pag 294-323
- 14 GABLE, D & HARMER, A L
Scheelite Structure Fluorides The growth of pure and rare
earth doped LiYF_4
J Crys Growth 3, 544 (1968)
- 15 GEBHART, W & KUHNERT, H
The temperature dependence of the F Center absorption and
emission in five alkali-halides
Phys Status Solidi 14, 157 (1966)
- 16 GORLICH, P , KARRAS, H , KÖTITZ, G & RAUCH, R
Luminescence of X-irradiated CaF_2 Y and SrF_2 Y
Phys Stat Sol 27, 109 (1968)
- 17 HARMER, A L , LINZ, A & GABLE, D R
Fluorescence of Nd^{3+} in LiYF_4
J Phys Chem Solids 30, 1483 (1969)
- 18 HAYES, W & LAMBOURN, R F
Production of F and F-aggregate center in CaF_2 and SrF_2
by irradiation
Phys Status Solidi B 57, 693 (1973)
- 19 HAYES, W & STAEBLER, D L
Oxidation-reduction reactions and photochromism In Hayes,
W ed Crystals with the fluorite structure
Oxford, Clarendon (1974)

- 20 JOHNSON, L F
Optical maser characteristic of rare-earth ions in crystals
J of Appl Phys 34, 897 (1963)
- 21 KAMIKAWA, T , KAZUMATA, Y , KIKUCHI, A & OZAWA, K
The F center in calcium fluoride
Phys Letters 21 (2), 126 (1966)
- 22 LAUDISE, R A
The Growth of Simple Crystal
Prentice-Hall, Inc (1970)
- 23 LUTY, F
Zeits f Physik 134, 596 (1953) apud Schuman, J H &
Compton, W D Color Centers in Solids
Oxford, Pergamon (1963)
(International series of monographys on solids state
physics, V 2)
- 24 MacCLURE, D S & KISS, Z
Survey of the spectra of the divalente rare-earth in
cubic crystals
J Chem Phys 39 (12), 3251 (1963)
- 25 MILLER, S A , CASPER, H H & RAST, H E
Lattice vibrations of LiYF_4
J Chem Phys 52, 4172 (1976)
- 26 MOLLWO, E Nachr Gessel Wiss Göttingen 6, 79 (1934) apud
Schulman, J H & Compton, W D Color Centers in Solids
Oxford, Pergamon (1963)
(International series of monographys on solid state
physics, V 2)
- 27 O'CONNOR, J R & CHEM, J H
Color Centers in alkaline-earth-fluorides
Phys Rev 130 (3), 1790 (1963)
- 28 Padrões ASTM - microficha nº 17 874
- 29 PRADO, L
Dano de Radiação em CaF_2 Gd
Tese de Mestrado, IPEN-USP (1978)

- 30 PRZBRAM, K
Irradiation colours and Luminescence
London, Pergamon (1956)
- 31 RENTRO, G M , HALLIBURTON, L E , SIBLEY, W A & BELT, R F
Radiation effects in LiYF_4
J Phys C Solid St Phys 13, 1941 (1980)
- 32 SALVADOR, V L R
Comunicação pessoal
- 33 SENGUPTA, D & ARTMAN, J D
Energy-level scheme for Nd^{3+} in LiYF_4
J Chem Phys 53, 838 (1970)
- 34 SHAND, W A
Single crystal growth and some properties of LiYF_4
J Crys Growth 5, 143 (1969)
- 35 SHARP, E J , HOROWITZ, D J & MILLER, J E
High efficiency Nd^{3+} LiYF_4 laser
J Appl Phys 44, 5399 (1973)
- 36 STAEBLER, D L & KISS, Z J
Photo-reversible charge transfer in rare-earth-doped- CaF_2
Appl Phys Lett 14, 93 (1969)
- 37 STAEBLER, D L & SCHNALTERLY, S E
Optical studies of a photochromic color center in rare-
earth-doped CaF_2
Phys Rev B 3 (2), 516 (1971)
- 38 THOMA, R E , WEAVER, C F , FRIEDMAN, H A , INSLEY, H ,
HARRIS, L A & YAKEL, H A

J Phys Chem 65, 1906 (1961)
- 39 VISHWAMITTA, & PURI, S A
Interpretation of the crystal-field parameters in a rare-
earth substituted LiYF_4 crystal
J Phys C 7, 1337 (1974)

- 40 ZIMAN, J H
Principles of the Theory of Solids
Cambridge University
- 41 WAHLSTRON, E E
Crystallographic Optics tradução - Rui Ribeiro Franco,
Ao Livro Técnico - Editora USP (1976)
- 42 WARREN, B E
X-Ray Diffraction
Addison-Wesley Publishing Company Inc (1969)