

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

TESE DE DOUTORADO

**MECANISMOS DE EMISSÃO LUMINESCENTE NOS
CINTILADORES DE BaY_2F_8 DOPADO COM TERRAS RARAS**

Ana Carolina de Mello Santos

São Cristóvão, Abril/2013

**MECANISMOS DE EMISSÃO LUMINESCENTE NOS
CINTILADORES DE BaY_2F_8 DOPADO COM TERRAS RARAS**

ANA CAROLINA DE MELLO SANTOS

Tese de Doutorado apresentada ao
Núcleo de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe,
para obtenção do título de Doutor em Física

Orientador: Mário Ernesto Giroldo Valerio

São Cristóvão
2013

“Você é tão forte quanto se sente. Seja o que for, o que deseja fazer ou ser, lance fora os seus temores e suas indecisões. Comece a viver e a dar forma a seus anseios!”

Myrtle Shay

Dedico este trabalho aos meus
queridos pais, Cristina e Deolucio, e
ao meu amado esposo, Fábio Ricardo.

Agradecimentos

À Deus, o autor da minha vida, por iluminar meu caminho nessa trajetória árdua;

Ao meu esposo, Fábio Ricardo, pelo amor, compreensão e paciência. Seu apoio foi imprescindível para realização deste trabalho, sua companhia alegrou meu viver;

Aos meus pais, pelo amor, pela educação e por acreditar em mim. Aos meus irmãos, Daniele que sempre está orando e intercedendo pela minha vida, trazendo sempre este sorriso contagiante para nossa família, Lucas pela torcida e ter nos dado a princesa da família, Sarah (minha Tchuquinha) e não podia deixar de fora meu Baby, minha bolinha verde, o meu anti-stress.

Aos familiares pelo apoio e compreensão nos momentos que estive ausente e que foram direcionados ao estudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio, a quem eu tenho muito carinho, obrigada por ter me dado oportunidade de entrar na área científica, pelos conhecimentos passados, experiências e paciência;

Aos Professores do Departamento de Física/UFS que contribuíram para minha formação.

À Dra. Sonia Lícia Baldochi por ter cedido às amostras para realização deste trabalho;

Aos secretários Álvaro, André e Cláudia e os técnicos do laboratório da UFS Adriana, Cochiran e Clifson.

Ao Adriano, meu ex-aluno de iniciação científica e atual doutorando, fico muito feliz por fazer parte de sua trajetória. Obrigada pela sua companhia nos muitos finais de semana, feriados e madrugadas, pelas discussões e pela boa amizade que construímos;

Aos muitos colegas e amigos que adquiri no departamento de Física, em especial Denise, Jeânderson, Paulo, Tâmara, Cinthia, Hamona, Raquel, Adelmo, Juca, Claudiane, pelos muitos momentos juntos.

À Transpetro pela flexibilidade no meu horário de trabalho, possibilitando assistir as aulas da pós e ir ao laboratório. Aos meus colegas de trabalho por me apoiarem, incentivarem e aguentarem meu stress, rs.

À Universidade Federal de Sergipe e ao Núcleo de Pós Graduação em Física, pela oportunidade, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela infraestrutura dos laboratórios e à CNEN, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para realização desse trabalho.

RESUMO

Neste trabalho as principais propriedades ópticas do Fluoreto de Bário e Ítrio (BaY_2F_8 - BaYF) dopado com diferentes concentrações dos íons Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} foram estudadas visando a compreensão do mecanismo de cintilação e a aplicação em dispositivos que utilizam o princípio da cintilação para detecção de radiação. As amostras foram produzidas no Centro de Lasers e Aplicações no IPEN-SP. Dois tipos de amostras foram estudadas: amostras policristalinas, obtidas via síntese de estado sólido e amostras monocristalinas, obtidas pelo método de Fusão Zonal. Medidas de Radioluminescência (RL) revelaram que as intensidades de RL do BaYF dopado com 2,0 e 3,0 % de Tb^{3+} tanto para o monocristal quanto para o policristal são cerca de duas vezes maiores em 545 nm do que a do cintilador comercial CsI:Tl, apesar da eficiência de cintilação em todo o espectro visível ser menor do que a deste último. Utilizando a técnica de Termoluminescência (TL) observamos que todas as amostras dopadas apresentaram o mesmo pico em 123 °C característico da matriz (BaY_2F_2). Comparação entre as áreas sob a curva de RL e TL, para o BaYF dopado com Tb^{3+} e Nd^{3+} , revelou que os centros de armadilhamento estão competindo com a cintilação da amostra, todavia este efeito não acontece para as amostras dopadas com Er^{3+} e Tm^{3+} . Os defeitos gerados pelo dano de radiação para o BaYF:Tb^{3+} foram estudados através da Absorção Óptica (AO) e correlacionados com a TL, revelando que os centros de armadilhamento estão relacionados com centros de cor. Todas as amostras apresentaram diferentes processos de decaimento da luminescência com tempos característicos na ordem de microssegundos, para os mais rápidos, na ordem de milissegundos para os processos intermediários e, fosforescência de longa duração com tempos da ordem de segundos. A amostra dopada com Nd, apesar de possuir cintilação pouco intensa apresentou ainda um processo com tempo de vida muito curto, na ordem de nanossegundos, o que permite indicar a utilização deste material como detector rápido. Os resultados obtidos com estas técnicas, juntamente com análises de espectroscopia de absorção de raio X (XAS) e da emissão luminescente das amostras excitadas com raios X (XEOL), possibilitaram a elaboração de um modelo para o mecanismo de cintilação do BaY_2F_8 dopado.

Abstract

In this work samples of Barium Yttrium Fluoride (BaY_2F_8 -BaYF) doped with different concentrations of Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} ions were characterized, aiming their application in radiation detection devices using their scintillating properties. Two types of samples were produced, polycrystalline samples, obtained via solid state reaction and single crystals, obtained via the floating zone melting method. The radioluminescence measurements (RL) revealed that the samples doped with 2.0 or 3.0 % Tb showed RL intensity at 545 nm two times higher than samples of CsI:TI, although the total scintillation yield was smaller when compared to this commercial scintillator. Thermoluminescence (TL) results showed that all doped samples exhibited the same peak at 123 °C, which is characteristic of the matrix (BaY_2F_2). Comparison of the areas under the TL and RL curves for Tb^{3+} and Nd^{3+} doped BaYF revealed that the trapping centers are competing with the scintillation of the samples. However, this was not true for the Er^{3+} and Tm^{3+} doped samples and it was found that the scintillation yield is independent of the trap concentration up to a certain concentration limit. From this point on, the scintillation yields started increasing as the trap concentration increased. The radiation damage defects in $\text{BaYF}:\text{Tb}^{3+}$ were studied via optical absorption (OA) and correlated with TL, showing that trapping centers are connected to the color centers. All samples exhibited different luminescence decay processes with time constants ranging from microseconds, for the fast processes, milliseconds, for the intermediate ones, and phosphorescent processes with decay time on the order of seconds. For the Nd^{3+} doped samples, very fast decay process was also found with time constants of about 60ns and that is an indication that this material can be used in fast detection systems, although its scintillation efficiency was weak. The combined results obtained with these techniques together with an analysis of X ray absorption spectroscopy (XAS) and X-rays Excited Optical Luminescence (XEOL) allowed the development of a model for the scintillation mechanism for the rare earth doped BaYF systems.

Sumário

<i>Capítulo 1 - Introdução</i>	1
1.1 – Considerações Iniciais	2
1.2 – Objetivos	5
1.3 – Organização da dissertação	5
<i>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</i>	6
2.1 – Introdução	7
2.2 – O Fluoreto de Bário e Ítrio	7
2.3 – Terras Raras	9
2.4 – Defeitos em Sólidos	11
2.5 – Interação da Radiação com a Matéria	13
2.6 – Luminescência	16
2.7 – Cintiladores	17
2.7.1– Propriedades dos Cintiladores	19
2.8 – Termoluminescência	22
2.8.1– Métodos para Determinação dos Parâmetros Cinéticos	29
2.9 – Espectroscopia de Absorção de Raios X - XAS	33
<i>Capítulo 3 – Materiais e Métodos</i>	37
3.1 – Introdução	38
3.2 – Preparação das Amostras	38
3.2.1– Síntese	39
3.2.2– Fusão por zona	40
3.2.3– Preparação dos Pós	42
3.3 – Medidas de Radioluminescência	42
3.4 – Medidas de Termoluminescência	43
3.5 – Medidas de Fotoluminescência	45
3.6 – Medidas de Absorção Óptica	46
3.7 – Absorção de Raios X e XEOL	47
3.8 – Medidas de Tempo de Vida de Luminescência	48
<i>Capítulo 4 – Resultados e Discussões</i>	50
4.1 – Introdução	51

4.2 – Medidas de Radioluminescência.....	52
4.3 – Medidas de Termoluminescência	54
4.3.1 – Termoluminescência acima da temperatura ambiente	54
4.3.2 – Eficiência de cintilação versus densidade de armadilhas.....	59
4.3.3 – Termoluminescência abaixo da temperatura ambiente	60
4.3.4– Determinação da ordem cinética.....	62
4.4 – Medidas de Fotoluminêscencia.....	66
4.5 – Mudança de cor induzida pela radiação.....	68
4.6 – Tempo de Vida da Luminescente	73
4.6.1 – Tempo de Vida Muito Curto.....	74
4.6.2 – Tempo de Vida Curto.....	78
4.6.3 – Tempo de Vida Longo	82
4.7 – Absorção de Raios X e Espectro XEOL	84
4.7.1 – BaY ₂ F ₈ :Tb ³⁺	85
4.7.2 – BaY ₂ F ₈ :Er ³⁺	88
4.7.3 – BaY ₂ F ₈ :Tm ³⁺	90
4.7.4 – BaY ₂ F ₈ :Nd ³⁺	92
4.8 – Mecanismo de emissão XEOL	93
<i>Capítulo 5 – Conclusões.....</i>	<i>100</i>
5.1 – Considerações Finais	101
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	103
<i>Capítulo 6 – Referências Bibliográficas</i>	<i>104</i>
<i>ANEXO.....</i>	<i>110</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação da célula unitária do BaYF (Amaral, 2009)	8
Figura 2.2: Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p (Montes, 2009).	10
Figura. 2.3: a) Esquema geral para o processo de radioluminescência em um cintilador extrínseco; b)Esquema para o processo indireto de radioluminescência (adaptado Andrade,2012).	18
Figura 2.4: Modelo simples para TL, onde os portadores de carga ativos são os elétrons, mas situação exatamente análoga vale para os buracos. Elétrons, círculos cheios; transições de elétrons, setas cheias; transições de buraco, seta pontilhada; armadilha, N; centro de recombinação, m (adaptado McKeever, 1988).	23
Figura 2.5: Comparação entre os picos de emissão TL para cinética de primeira ordem (i), assimétrico, e de segunda ordem (ii), simétrico (McKeever et al.,1997) adaptado por D Amorim, 2012.	29
Figura 2.6: Representação esquemática de um pico TL isolado, com destaque para as larguras ω , τ e δ .	31
Figura 2.7: Fator geométrico calculado (μ_g) em função da ordem cinética (b). A linha sólida corresponde ao valor médio, e a linha pontilhada corresponde a incerteza (McKeever, 1985).	32
Figura 2.8: Esquema para os diferentes sistemas representados pelos gráficos $T_m \times T_s$. .i) para picos de primeira ordem; ii) para picos de segunda ordem. a) para um pico isolado; b) para vários picos separados; c) Para uma distribuição contínua de picos (McKeever, 1985).	33
Figura 2.9: Representação da medida de absorção de raios x no modo de transmissão segundo a lei de Beer.	35
Figura 2.10: Ilustração do espectro de absorção de um átomo isolado (Mazali,1998).	35
Figura 2.11: Espectro de absorção de raios X (borda k do Se) mostrando as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS.	36
Figura 3.1: Esquema do sistema de refino por zona: (1) tubeira de platina flangeada, (2) forno global, (3) sistema eletromecânico para movimentação do forno e (4) borbulhador metálico (adaptado Baldochi, 1993).	41
Figura 3.2: Foto do monocristal de BaY ₂ F ₈ dopado com 2 % de Tm ³⁺ (Mello, 2008).	41
Figura 3.3: Representação do arranjo experimental utilizado para fazer as medidas de radioluminescência (adaptado Andrade, 2012)	43
Figura 3.4: Esquema do equipamento usado nas medidas de TL a altas temperaturas (adaptado Andrade, 2012).	44
Figura 3.5: Esquema da montagem para medidas de TL a baixas temperaturas	45
Figura 3.6: Representação esquemática do aparato usado para as medidas de fotoluminescência.	45

Figura 3.7: Arranjo experimental das medidas de absorção óptica (adaptado Andrade, 2012).	47
Figura 3.8: Representação esquemática do aparato usado para medidas de XAS e XEOL.	48
Figura 3.9: Representação esquemática do aparato usado para medidas de tempo de vida na ordem de micro segundo.	49
Figura 4.1: Espectro de emissão RL das amostras de BaYF dopado com Tb ³⁺ (a), Er ³⁺ (b), Tm ³⁺ (c) e Nd ³⁺ (d) (Mello, 2008).	52
Figura 4.2: Comparação do espectro de emissão RL da amostra do CsI:Tl com o pó do monocristal e policristal do BaYF dopado com diferentes concentrações de Tb ³⁺ , excitadas com raios X.	53
Figura 4.3: Emissão termoluminescente do BaYF puro monocristal e das amostras policristalinas e monocristalinas dopados com concentrações diferentes de Tb ³⁺ .	55
Figura 4.4: Emissão termoluminescente do BaYF: Er ³⁺ com diferentes concentrações comparada com a amostra pura.	56
Figura 4.5: Emissão termoluminescente do BaYF: Tm ³⁺ e BaYF:Nd ³⁺ com diferentes concentrações comparada com a amostra pura.	57
Figura 4.6: Emissão termoluminescente do BaYF puro e dopado com 2% de Tb ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ e Nd ³⁺ monocristal irradiado com 20 Gy de radiação β.	58
Figura 4.7: Eficiência de cintilação versus densidade de armadilhamento para as amostras do BaYF dopado com Er ³⁺ e Tm ³⁺ (a), as linhas ilustradas são para guiar os olhos, e BaYF dopado com Nd ³⁺ e Tb ³⁺ (b).	60
Figura 4.8: Curvas de emissão termoluminescente das amostras monocristalinas do BaY ₂ F ₈ puro e dopado irradiadas com radiação β.	61
Figura 4.9: Gráfico de Ts vs Tm para a amostra de BaY ₂ F ₈ dopado com Tb ³⁺ monocristal ⁺ , mostrando a presença de três grupos de pontos atribuídos a três picos TL.	63
Figura 4.10: Gráfico de Ts vs Tm para a amostra de BaY ₂ F ₈ dopado com Er ³⁺ monocristal, mostrando a presença de dois grupos de pontos atribuídos a dois picos TL.	64
Figura 4.11: Aplicação do Método da Forma do Pico para a curva de emissão TL do BaY ₂ F ₈ dopado com 2 % Er ³⁺ monocristal, irradiado com 20 Gy de radiação β	64
Figura 4.12: Curvas de emissão TL do BaY ₂ F ₈ dopado com Tb ³⁺ irradiadas com raios X para 4 taxas de aquecimento.	66
Figura 4.13: Intensidade de emissão PL em função dos comprimentos de onda de excitação e de emissão para o BaYF dopado com 2 % de Tb ³⁺ monocristal.	67
Figura 4.14: Intensidade de emissão PL em função dos comprimentos de onda de excitação e de emissão para o BaYF dopado com 2 % de Er ³⁺ monocristal.	67
Figura 4.15: Bandas de absorção óptica do BaYF dopado com 2% de Tb ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ e Nd ³⁺ monocristal e com o BaYF puro policristal, irradiado com 0,462 Gy de raios X (Mello, 2008).	69
Figura 4.16: Bandas de absorção óptica do BaYF dopado com 2% de Tb ³⁺	70

monocristal em diferentes temperaturas, irradiado com 7,6 Gy de raios X.

Figura 4.17: Intensidade das bandas de absorção óptica em função da temperatura (7,6 Gy de raios X) comparando com a medida de TL (0,0924 Gy de raios X), para a amostra do BaYF dopado com 2% de Tb³⁺ monocristal. 71

Figura 4.18 : Espectro de absorção óptica da amostra de BaYF dopado com 2 mol % de Tb³⁺ monocristal irradiada com dose de 7,6 Gy de raios X em função do tempo após irradiação. 72

Figura 4.19 : Curvas de emissão de TL da amostra de BaYF dopada com 2 de Tb³⁺ monocristal irradiada com dose de 0,0924 Gy de raios X em função do tempo após irradiação. 73

Figura 4. 20: Amostra do BaYF dopado com 3 mol % de Tb³⁺ monocristal sendo irradiadas por: a) luz síncrotron, seta apontando o escurecimento da amostra; b) radiação β , seta apontando para a região que passou por tratamento. 73

Fig 4.21: Comparação entre o comportamento do decaimento da luminescência das amostras de BaYF pura (a) e dopada com Tb (a), Er (b), Tm (c) e Nd (d) monocristal . 75

Figura 4.22: Curva do decaimento luminescente do BaYF puro a temperatura ambiente. Excitada em 5247 eV (borda L_{III} do Ba). 76

Figura 4.23: Curva do decaimento luminescente do BaYF:Nd³⁺ a temperatura ambiente. Excitada em 6208 eV (borda L_{III} do Nd). 76

Figura 4.24: Curva do decaimento luminescente do BaYF:Tb³⁺ a temperatura ambiente. Excitada com laser (355nm). 79

Figura 4.25: Curva do decaimento luminescente do BaYF:Er³⁺ a temperatura ambiente. Excitada com laser (355nm). 79

Figura 4.26: Curva do decaimento luminescente do BaYF:Nd³⁺ a temperatura ambiente. Excitada com laser (355nm). 80

Figura 4.27: Curva do decaimento luminescente do BaYF:Tm³⁺ a temperatura ambiente. Excitada com laser (355nm). 81

Figura 4.28: Representação esquemática dos níveis de energia 4f dos íons Tm³⁺, com as algumas transições identificas no espectro do BaYF:2% de Tm³⁺. 82

Figura 4.29: Curva do decaimento fosforescente do BaYF dopado com 2% de Tb³⁺(a), Er³⁺(b), Tm³⁺(c) e Nd³⁺(d) monocristal, após irradiado com raios X (~ 3,7 Gy). 83

Figura 4.30: Curva do espectro XAS no modo transmissão e área XEOL do BaY₂F₈: 3% Tb³⁺ monocristal excitado nas bordas L_{III}, L_{II} e L_I do Bário. Abaixo região da borda L_{III} do Bário ampliada. 85

Figura 4.31: Curva do espectro XAS e área XEOL do BaY₂F₈: 3% Tb³⁺ monocristal excitado na borda L_{III} do Tb³⁺. 86

Figura 4.32: Espectro XEOL do BaY₂F₈:2% Tb³⁺ monocristal medido antes e após a borda L_{III} do Tb³⁺. 87

Figura 4.33: Curva do espectro XAS e área XEOL do BaY₂F₈:3% Er³⁺ monocristal excitado nas bordas L_{III}, L_{II} e L_I do Bário. Abaixo região da borda L_{III} 89

do Bário ampliada.

Figura 4.34: Curva do espectro XAS e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:3\% \text{Er}^{3+}$ monocristal excitado na borda L_{III} do Er^{3+} . **89**

Figura 4.35: Espectro XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Er}^{3+}$ monocristal medido antes e após a borda L_{III} do Er^{3+} . **90**

Figura 4.36: Curva do espectro XAS e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Tm}^{3+}$ monocristal excitado nas bordas L_{III} , L_{II} e L_{I} do Bário. Abaixo região da borda L_{III} do Bário ampliada. **91**

Figura 4.37: Curva do espectro XAS e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Tm}^{3+}$ monocristal excitado na borda L_{III} do Tm^{3+} . **92**

Figura 4.38: Espectro XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Tm}^{3+}$ monocristal medido antes e após a borda L_{III} do Tm^{3+} . **92**

Figura 4.39 : Curva do espectro XAS e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Nd}^{3+}$ monocristal excitado nas bordas L_{III} , L_{II} e L_{I} do Bário. Abaixo região da borda L_{III} do Bário ampliada. **93**

Figura 4.40: Curva do espectro XAS e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Nd}^{3+}$ monocristal excitado na borda L_{III} do Nd^{3+} . **94**

Figura 4.41: Espectro XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Nd}^{3+}$ monocristal medido antes e após a borda L_{III} do Nd^{3+} . **94**

Figura 4.42: Esquema geral do mecanismo XEOL para o BaY_2F_8 dopado com Tr^{3+} (Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+}) excitado nas bordas L do Bário (adaptado de Andrade, 2012). **95**

Figura 4.43: Mecanismo XEOL com excitação na borda L_{III} do Tr^{3+} (adaptado Andrade, 2012). **98**

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1:** Configuração eletrônica dos elementos terras raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente. **9**
- Tabela 2.2:** Valores para as constantes c_γ e b_γ para o caso de ordem geral (McKeever, 1988). **32**
- Tabela 4.1:** Eficiência de cintilação do BaYF:Tb³⁺ monocristal e policristal comparando com o cintilador CsI:TL. **54**
- Tabela 4.2:** Comparação da densidade de armadilhamento com a eficiência de cintilação entre as amostras de BaYF dopado com Tb. **59**
- Tabela 4.3:** Comparação da ordem cinética dos picos TL do BaY₂F₈ puro e dopado acima da temperatura ambiente para diferentes radiações. **65**
- Tabela 4.4:** Parâmetros dos ajustes de uma ou duas exponenciais para os decaimentos de tempo de vida muito curto do BaYF puro e dopado com Nd³⁺. **77**
- Tabela 4.5:** Parâmetros dos ajustes do decaimento do tempo de vida do BaYF dopado com 2% de Tb³⁺, Er³⁺ e Nd³⁺ monocristal. **78**
- Tabela 4.6:** Parâmetros dos ajustes do decaimento fosforescente do BaYF dopado com 2% de Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Nd³⁺ monocristal. **84**

Capítulo 1 - Introdução

1.1 – Considerações Iniciais

O uso de cintiladores para detecção de radiação ocorre há mais de um século. O primeiro cintilador foi o CaWO_4 (Tungstato de Cálcio) utilizado por Roentgen na descoberta dos raios X, em 1896. Becquerel utilizou sais de urânio para descobrir a radioatividade e o ZnS (Sulfeto de Zinco) foi utilizado por Crookes para a detecção e contagem de radioatividade e por Rutherford para o estudo do espalhamento de partículas alfa (Weber, 2002). Desta forma, podemos perceber que a evolução de pesquisas básicas e aplicadas na área nuclear está vinculada ao desenvolvimento de novos tipos de detectores de radiação.

Detector de radiação é um dispositivo que, colocado em um meio onde existe um campo de radiação, é capaz de indicar a sua presença. Existem diversos processos pelos quais diferentes radiações podem interagir com o meio material utilizado para medir ou indicar características dessas radiações. Entre esses processos os mais utilizados são os que envolvem a geração de cargas elétricas, a geração de luz, a sensibilização de películas fotográficas, a criação de traços no material, a geração de calor e alterações da dinâmica de certos processos químicos (Tauhata et. al., 2003). O processo utilizado neste trabalho é através da geração de luz, o material que tem a propriedade de absorver radiação ionizante e transformar a energia dessa radiação em luz é chamado de cintilador. Esse sinal de luz é multiplicado com o auxílio das fotomultiplicadoras ou, dos fotodiodos, e convertidas em sinais elétricos. Dispositivos cintiladores são bastante empregados para detecção na medicina, em físicas de altas energias e na indústria (Knoll, 1989).

Os materiais cintiladores podem ser divididos em orgânicos e inorgânicos. Os cintiladores orgânicos têm um baixo rendimento de luz e alto tempo de resposta. São adequados para espectroscopia beta e detecção de nêutrons. Os cintiladores inorgânicos apresentam uma melhor linearidade na emissão de luz e um alto rendimento de luz. O alto valor do número atômico e a alta densidade são características que favorecem a escolha deste cintilador para ser usado na espectroscopia de raios gama (Knoll, 1989).

Na área médica, são necessários anualmente cerca de 175 toneladas de cintiladores inorgânicos, que podem ser encontrados em telas de imagem plana de raios X, tomografia computadorizada de raios X (X-ray CT: X-ray computerized tomography), tomografia computadorizada com emissão de fóton único (SPECT: single

photon emission computerized tomography) e em tomografia de emissão de pósitron (PET: positron emission tomography) (Weber, 2002). Já na indústria, temos os aparelhos de raios X em aeroportos na inspeção de bagagens e inspeção não-invasiva na indústria alimentícia para garantir a ausência de corpos estranhos nos produtos.

Na ciência, os cintiladores são imprescindíveis em calorímetros eletromagnéticos, em que são medidas com precisão as energias de elétrons, pósitrons e fótons produzidos em colisões energéticas, e em detectores de raios cósmicos, bastante empregados em astrofísica (Blasse, 1994). Por isso, o grande interesse em novos materiais cintiladores.

Em geral, 6 tipos de materiais são utilizados na detecção de radiação: monocristais, cerâmicas policristalinas, vidros, pós, plásticos e gases inertes. A escolha do material depende de qual será sua aplicação (Greskovich *et al.*, 1997). Existe um conjunto de propriedades desejáveis para um material cintilador (Knoll, 1989):

- deve converter a energia da radiação incidente em luz com alta eficiência em um comprimento de onda adequado aos sistemas de detecção (200- 900 nm);
- essa conversão deve ser linear, isto é, o rendimento deve ser proporcional à energia depositada e deve ser o maior possível;
- o material deve ser transparente ao comprimento de onda de sua própria emissão para um bom aproveitamento da luz produzida;
- o material deve ser resistente a danos gerados pela própria radiação incidente, pois esta resistência determina seu tempo de vida útil após altas doses de radiação;
- o tempo de decaimento da luminescência induzida deve ser menor que o do pulso do sinal gerado, para evitar sobreposição de sinais;
- o material deve ser de boa qualidade óptica e de fácil fabricação em tamanhos adequados para aplicação em detectores.

É importante ressaltar, no entanto, que nenhum cintilador reúne simultaneamente todas estas características e que, por outro lado, a sua importância relativa varia com o tipo de aplicação. A melhor compreensão dos vários mecanismos de cintilação tem possibilitado o uso de novos materiais para detecção de vários tipos de radiação. Ainda que, muitos dos fundamentos da física essenciais ao processo de cintilação vêm sendo estudados, a necessidade de aprimorar estes materiais tem sido importante na pesquisa e desenvolvimento de materiais cintiladores.

Diferentes fluoretos têm sido investigados visando à aplicação em cintiladores (Wojtowicz, 2002; Van Eijk, 2001; Zhu *et al.*, 1995; Visser *et al.*, 1993; Schotanus, 1993). Uma das vantagens dos fluoretos é a maior energia de gap em relação à maioria dos óxidos, o que produz dois efeitos, sendo o primeiro deles o fato da emissão de luz poder acontecer em uma faixa mais ampla de comprimentos de onda, incluindo parte da região espectral do UV, com isso reduzindo a possibilidade da auto-absorção da luz de cintilação pela própria matriz cristalina. O segundo efeito é a baixa sensibilidade a excitação por fótons na região do visível impedindo ou reduzindo o efeito da luz ambiente na cintilação. O fluoreto mais estudado é o BaF₂ é empregado em aplicações em tomógrafos e Física de alta energia, principalmente na forma de monocristais em solução sólida com fluoretos de terras raras (Schotanus, 1993). O CeF₃ tem sido também investigado como um possível cintilador, mas apresenta a desvantagem de ser mais caro.

No presente trabalho será estudado o Fluoreto de Bário e Ítrio (BaY₂F₈), que tem sido alvo de numerosos estudos voltados para sua espectroscopia e aplicações em laser quando dopados com elementos terras raras (Agnesi *et al.*, 2003; Agnesi *et al.*, 2004; Librantz *et al.*, 2006; Sani *et al.*, 2005). O BaY₂F₈ dopado com lantanídeos também apresenta características promissoras de luminescência (Librantz *et al.*, 2006; Agnesi *et al.*, 2004; Mello, 2008; Mello *et al.*, 2010; Mello *et al.*, 2013, Kurosawa *et al.*, 2013), incluindo um rendimento luminoso por partícula absorvida relativamente alto e a possibilidade de ajustar o comprimento de onda da emissão através da escolha do dopante (Valerio *et al.*, 2007).

O desenvolvimento deste trabalho é fruto de uma parceria entre o Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe e o Centro de Laser e Aplicações do IPEN-SP que foi o responsável pela produção das amostras. Este trabalho é uma continuação do mestrado de Mello (2008), visando o entendimento do mecanismo de emissão luminescência do BaY₂F₈ dopado com íons de Tb³⁺ (Térbio), Er³⁺ (Érbio), Tm³⁺ (Túlio) e Nd³⁺ (Neodímio). Desta forma, serão apresentadas informações relevantes sobre propriedades antes não estudadas para este material.

1.2 – Objetivos

O objeto principal deste trabalho é aprofundar o estudo das propriedades cintiladoras do BaY_2F_8 quando dopado com os íons terras raras. Trabalhos anteriores revelaram que este material possui características promissoras para aplicação em detectores de radiação, entretanto na literatura pouco se tem reportado a utilização deste com esta finalidade.

Desta forma, o desafio proposto para o trabalho visou à compreensão dos processos que geram a luminescência neste material quando exposto a radiação ionizante, assim contribuindo para futuros dispositivos detectores de radiação.

1.3 – Organização da dissertação

A dissertação foi organizada em 5 capítulos, sendo o primeiro o atual, que já conhecemos, e os demais são:

- O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o material estudado e traz informações essenciais para o entendimento dos resultados e discussões apresentados.
- O capítulo 3 faz referência às metodologias usadas nos processos de produção e caracterização estrutural e óptica.
- O capítulo 4 traz os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho assim como discussões que buscam interpretações sobre os fenômenos físicos presentes.
- O capítulo 5 apresenta as conclusões sobre os resultados, abordando as contribuições do presente trabalho dentro dos objetivos propostos e com propostas de futuros trabalhos.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 – Introdução

Neste capítulo serão abordados os conceitos teóricos básicos, necessários para compreensão deste trabalho. Nele, será apresentado o material objeto de estudo desta tese – o fluoreto de bário e ítrio (BaY_2F_8) e uma breve descrição das principais características dos elementos Terras Raras. Será explanada também, uma revisão sobre a interação da radiação com a matéria e os defeitos em sólidos. A principal propriedade de interesse do material em estudo, cintilação, também será abordada e as principais técnicas aplicadas: Termoluminescência (TL), Absorção óptica (AO) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).

2.2 – O Fluoreto de Bário e Ítrio

A demanda por cristais de fluoretos teve início na década de 1930, sendo estes materiais basicamente fluoretos simples de elementos alcalinos e alcalinos terrosos para aplicações ópticas. Já na década de 1960, com o desenvolvimento dos chamados lasers de estado sólido houve um esforço concentrado para identificação de materiais fluoretos, simples e complexos.

Os cristais de Fluoretos são importantes por apresentarem características químicas e físicas peculiares: baixo índice de refração, fônons com baixa energia e uma ampla faixa de comprimento de onda na transmissão. Estes fatores, juntamente com as características espectroscópicas das terras raras e dos metais de transição utilizados como íons dopantes, tornam estes cristais atraentes para serem aplicados em laser e em conversores de frequência (Maroni *et al.*, 2001; Osiac *et al.*, 2003; Sani *et al.*, 2005; Bigotta *et al.*, 2006).

O Fluoreto de Bário e Ítrio (BaY_2F_8 - BaYF) tem despertado o interesse tecnológico durante os últimos anos para aplicação como matriz laser (Guilbert *et al.*, 1993), mesmo quando comparado a outros fluoretos, isto vem acontecendo em virtude de propriedades como uma larga faixa de transparência (0,125-15 μ m) e energia de fônons extremamente baixa (espectro de 400 cm^{-1}) (Cornacchia *et al.*, 2004; Sani *et al.*, 2003). Quando dopado o BaY_2F_8 também se destaca para aplicação em detectores de radiação (Mello *et al.*, 2010; Mello *et al.* 2013; Van 't Spijker, 1999 ; Librantz *et al.*, 2006).

O cristal do BaYF possui uma estrutura monoclinica (Figura 2.1), sua célula unitária tem dimensões $a=6,983 \text{ \AA}$, $b=10,519 \text{ \AA}$ e $c=4,264 \text{ \AA}$ e um ângulo β entre a e c de $99,7^\circ$. O grupo de simetria é C_2/m . A célula unitária consiste de 6 sítios do cátion Y^{3+} coordenados por 8 F^- , dispostos da seguinte maneira: 2 F_3^- , 2 F_2^- , 2 F_1^- e 2 F_1^- com as respectivas distâncias 2.2420 \AA , $2,2582 \text{ \AA}$, 2.2761 \AA e 2.3261 \AA (Guilbert *et al.*, 1993). A célula unitária contém um total de 22 átomos, com duas moléculas de BaYF.

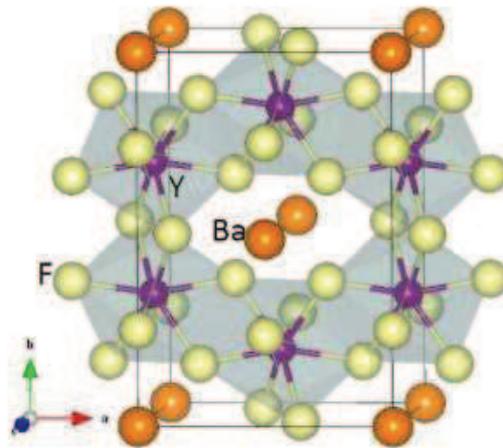


Figura 2.1: Representação da célula unitária do BaYF (Amaral, 2009).

De acordo com a literatura o diagrama de fases do $BaF_2 - YF_3$ na proporção 1:2 (33.3 % BaF_2 : 66.7 % YF_3 - BaY_2F_8) é um material congruente com o ponto de fusão em $960^\circ C$. Segundo Sobolev *et al.* (1982), em composições próximas à do BaYF, a interpretação de resultados de análise térmica é dificultada pela sobreposição de vários eventos térmicos, que ocorrem em temperaturas demasiadamente próximas, prejudicando a identificação dos eventos individuais. Estudos recentes de Nakamura *et al.* (2008) mostram que o BaYF possivelmente possui um pequeno grau de incongruência, ou seja, antes de atingir fusão total ele se decompõe em outro sólido mais um líquido. As composições próximas ao BaYF, mas com pequeno excesso de BaF_2 , apresentam formação da fase $Ba_4Y_3F_{17}$ (Tkachenko *et al.*, 1977).

Para aplicação em detectores de radiação o BaYF precisa de um íon ativador (íon luminescente) para promover a cintilação (luminescência), neste trabalho foi utilizado íons de terras raras (Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+}). Os íons terras raras trivalente (TR^{3+}) entram substituindo o sítio do Y^{3+} , que possui simetria C_{2h} , e esta substituição se deve

principalmente devido a similaridade química entre o Y^{3+} e os TR^{3+} . Este íon ativador por substituição de outro, cria um defeito na estrutura da matriz e a luminescência é promovida por ele.

2.3 – Terras Raras

Os elementos escândio (Sc), ítrio (Y), e as série dos lantanídeos que vão do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu) são definidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como terras raras. Estes elementos possuem propriedades específicas semelhantes devido a sua configuração eletrônica muito particular.

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos elementos terras raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.

Elemento (número atômico)	Configuração
Sc (21)	[Ar] 3d ¹ 4s ²
Y (39)	[Kr] 4d ¹ 5s ²
La (57)	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Ce (58)	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr(59)	[Xe] 4f ³ 6s ²
Nd (60)	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
Pm (61)	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
Sm (62)	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Eu (63)	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
Gd (64)	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb (65)	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
Dy (66)	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
Ho (67)	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
Er(68)	[Xe] 4f ¹² 6s ²
Tm (69)	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
Yb (70)	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
Lu (71)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

A configuração eletrônica dos elementos terras raras está indicada na Tabela 2.1, como podemos observar os elementos escândio e ítrio não derivam da configuração do gás nobre xenônio (Xe). Já todos os outros elementos possuem a configuração base do xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada 4f. A propriedade mais relevante destes elementos é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem o orbital 4f incompleto. Este orbital é interno e os orbitais 5s, 5p, 5d e 6s são

mais externos que a 4f. Podemos facilmente observar isso por meio da densidade de probabilidade radial destes orbitais representados esquematicamente na Figura 2. Desta forma, a distribuição dos elétrons 4f está interna às camadas 5s e 5p que estão preenchidas e estáveis, ou seja, podemos dizer que os n elétrons da camada 4f estão blindados. Já os elétrons da camada 5d e 6s são mais facilmente perdidos formando os diferentes íons. Na série dos lantanídeos, o estado de valência mais estável é o de oxidação três, no entanto, alguns podem também apresentar estado de oxidação dois ou quatro.

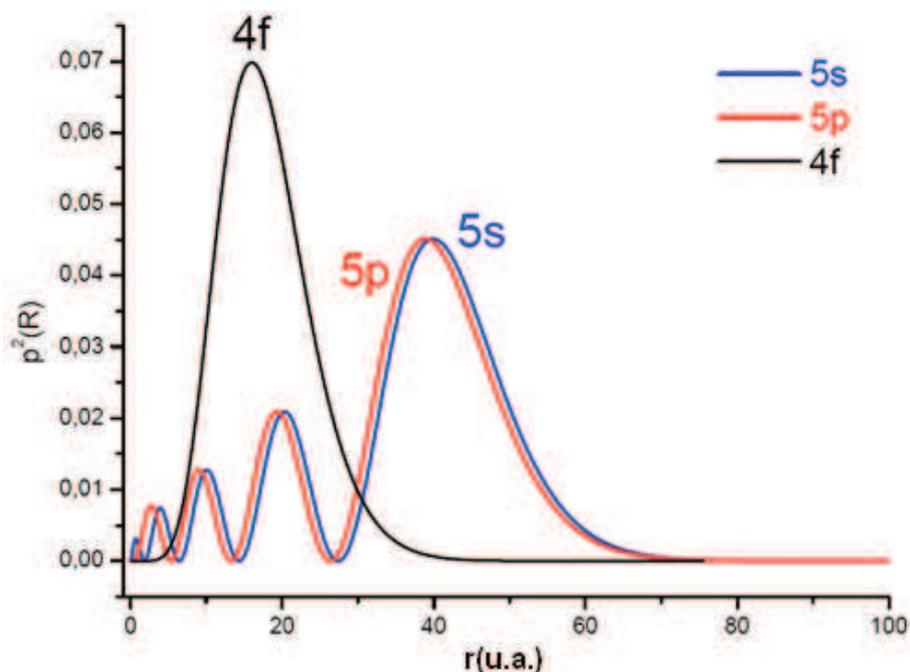


Figura 2.2: Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p (Montes, 2009).

As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo número quântico de momento angular orbital total L (0, 1, 2, 3,... correspondendo a S, P, D, F,...), o número quântico de momento angular de spin total S e o número quântico de momento angular total J , resultando nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, com degenerescência $2J+1$. A posição dos níveis resulta da repulsão intereletrônica, as diferentes interações spin-órbita e da interação com o ambiente onde o íon está imerso, chamado de campo cristalino, no caso de incorporação de íons terras raras Tr^{3+} em sólidos, ou de coordenação do campo ligante, no caso de complexos (Blasse *et al.*, 1994).

O efeito de blindagem faz com que os níveis eletrônicos 4f sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo cristalino, de modo que os íons de terras raras trivalentes possuem características peculiares como bandas estreitas de emissão e absorção. Desta forma, os espectros associados às transições 4f-4f podem ser interpretados, em primeira aproximação, a partir dos termos espectroscópicos do íon livre (Jones, 2002). Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados 4f, podemos utilizar a teoria de Judd-Ofelt, no qual Judd e Ofelt (Judd, 1962; Ofeld, 1962) trabalhando independentemente, consideraram as transições nas terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração 4 f e 5d. Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. A abordagem desta teoria não será aprofundada neste trabalho.

2.4 – Defeitos em Sólidos

Qualquer alteração da estrutura da rede periódica de um cristal constitui um defeito. O termo “defeito” nos sugere algo indesejável em um material, mas pelo contrário, estes defeitos afetam o comportamento dos materiais gerando propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, importantes para várias aplicações na nossa sociedade, como por exemplo, a indústria de semicondutores, lasers de estado sólido entre outras. Desta forma um entendimento dos defeitos e suas propriedades permite desenvolver materiais e dispositivos com características específicas que não ocorrem em materiais perfeitos.

Os defeitos podem ser subdividido de acordo com a extensão na rede cristalina, em pontuais, quando localizados em uma pequena região nos sítios atômicos da estrutura, e extensos, como deslocamentos de planos atômicos, aglomerados de defeitos pontuais, dentre outros. Nesse trabalho o interesse estará concentrado nos defeitos pontuais. Os defeitos pontuais podem ser ainda subdivididos em defeitos intrínsecos ou extrínsecos. Os defeitos intrínsecos envolvem apenas os átomos ou íons constituintes da rede do material, por exemplo, vacâncias (íons da rede faltando); intersticiais (íons ocupando sítios que não fazem parte da rede); anti-sítios (íons em sítios trocados) (Amaral, 2009).

Já os defeitos extrínsecos são íons que não fazem parte do cristal (dopantes) entrando em algum sítio da rede. A distinção entre impureza ou dopante está relacionado com o fato da presença deste íon estranho a rede ser não intencional ou intencional, respectivamente. Quando a impureza ou dopante tem a mesma valência do íon da rede que ela substitui, diz-se que a substituição é isovalente. No caso contrário, a substituição é dita aliovalente. Dopantes e impurezas aliovalentes normalmente causam distorções maiores na rede cristalina do que as impurezas isovalentes já que a diferença de carga é compensado pela estrutura cristalina gerando defeitos adicionais.

Neste trabalho são de nosso interesse as propriedades físicas geradas pelas impurezas bem como os defeitos gerados pelo dano de radiação nos materiais sólidos, os centros de cor. Estes defeitos são capazes de absorver luz visível e os tipos principais são :

- i. **Centro de elétrons:** é o mais simples dos centros de cor e o mais simples deles é conhecido como centro F. O nome surgiu da palavra alemã *Farbe*, que significa cor. Nos halogênios alcalinos, o centro F é constituído de uma vacância de ânion que capturou um elétron. Uma das formas de produzir centros F é aquecer um cristal na presença de uma atmosfera do metal que constitui o cristal ou por irradiação de raios X.
- ii. **Centro de buracos:** o centro de buraco é um dos mais próximos do centro F. Os buracos podem ser aprisionados para formar centro de cor. Os centros de buraco aprisionado mais conhecidos são o centro V_k e H. O centro V_k é formado quando um par de íons negativos, por exemplo, halogenetos, X^- , aprisionam um buraco, que passa a ser compartilhado pelos dois ânions formando uma “molécula” $(X_2)^-$. Por sua vez o centro H é uma variante do centro V_k e ocorre quando um ânion intersticial e um ânion da rede capturam um buraco e a molécula $(X_2)^-$ ocupa somente um sítio aniônico na rede.
- iii. **Centro de impureza:** São centros de cor conhecidos também como o centro F_A , F_B , F_Z , formados pela presença de dopantes ou impurezas catiônicas nas vizinhanças do centro F.

Neste trabalho geramos defeitos extrínsecos com a introdução de íons terras raras (Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+}) em concentrações controladas na matriz cristalina do BaY_2F_8 , que são dopantes isovalentes ao Y^{3+} e portanto não geram grandes distorções na matriz cristalina. Esses dopantes geraram níveis de energia dentro da banda proibida,

interferindo desta forma nas propriedades ópticas do material. Além disso, o BaY₂F₈ dopado apresenta defeitos do tipo centro de cor após ser irradiado (Mello, 2008; Mello, 2010), como será discutido no capítulo de resultados.

2.5 – Interação da Radiação com a Matéria

A radiação eletromagnética ao interagir com um material pode produzir diferentes fenômenos a depender basicamente da energia dos fótons incidentes. No caso de fótons na região de raios X, a radiação pode provocar ionização, excitação ou ativação do núcleo (Tauhata *et al.*, 2003). A *ionização do átomo* ocorre quando a energia da radiação incidente é transferida para um elétron fazendo com que este seja ejetado do átomo. Se o elétron não é ejetado do átomo, mas é levado a níveis de energia maiores (camadas superiores), então o processo é chamado *excitação* (Hendee *et al.*, 2002). A *ativação do núcleo* acontece quando a energia da radiação é superior à energia de ligação dos núcleons com um material, podendo provocar reações nucleares, resultando num núcleo residual e emissão de radiação (Tauhata *et al.*, 2003).

A interação da radiação com a matéria segue alguns princípios físicos, como conservação de energia total, do momento e de cargas elétricas do sistema. Algumas quantidades nem sempre são conservadas durante a interação, como o número de partículas, já que partículas podem ser fragmentadas, “criadas” (energia convertida em massa), ou “destruídas” (massa convertida em energia) durante uma interação. As interações podem ser classificadas como *elástica*, quando a soma das energias cinéticas envolvidas no processo se conserva durante a interação, ou *inelástica*, quando a energia cinética não é conservada, por exemplo, parte da energia é usada para criar elétrons livres (Hendee *et al.*, 2002).

A radiação eletromagnética e feixe de nêutrons não têm carga elétrica e são chamadas de *radiações indiretamente ionizantes*, pois interagem individualmente transferindo sua energia para elétrons, que irão provocar novas ionizações. Por outro lado, feixe de elétrons, partículas alfa, beta e outros feixes de partículas carregadas eletricamente atuam principalmente por meio da interação eletrostática com os elétrons e núcleos do meio material que está sendo irradiado, transferindo sua energia para

muitos átomos ao mesmo tempo, e são denominadas *radiações diretamente ionizantes*. (Hendee *et al.*, 2002).

A interação de feixe de elétrons pode ser classificada em três categorias: interação entre elétrons, interação elástica e inelástica com núcleos. Na *interação entre elétrons*, os elétrons incidentes que atravessam um meio absorvedor transferem energia para os elétrons do meio, sofrendo colisão e perdendo energia, sendo então desviados da sua direção original. Um elétron que absorve energia pode ser promovido ao nível superior ou pode ainda ser ejetado do átomo. A energia cinética E_C com que o elétron é ejetado é a energia total E absorvida pelo elétron menos a energia de ligação E_L entre o elétron e o átomo, definida por:

$$E_c = E - E_L \quad (2.1)$$

Se a energia de ligação for muito pequena quando comparada com a energia absorvida pelo elétron, então a interação é considerada uma colisão elástica entre partículas livres, caso contrário, a interação é considerada inelástica. Na *interação elástica com núcleos*, os elétrons são desviados com perda de energia durante as interações elásticas. A probabilidade deste tipo de interação é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico do átomo absorvedor, e inversamente proporcional ao quadrado da energia cinética do elétron incidente. Já na *interação inelástica com núcleos*, os elétrons que passam próximo aos núcleos podem ser desviados com velocidade reduzida. Esta interação só é considerada inelástica se a energia for liberada em forma de radiação eletromagnética. Esta energia irradiada é conhecida como Bremsstrahlung, ou radiação de freamento (Hendee *et al.*, 2002), e é um dos processos usados para se produzir Raios X.

Na interação de fótons com a matéria, os fótons podem ser completamente absorvidos em um único espalhamento ou em algumas interações. Os processos mais relevantes para absorção de fótons na matéria são o efeito fotoelétrico, Compton e produção de pares de elétron e pósitron (Leroy *et al.*, 2004; Jesus, 2011). Quando fótons de raios X ou gama incidem sobre o material há três possibilidades de interação: o fóton pode ser absorvido (transfere sua energia para o átomo do material) após uma ou mais interações, o fóton pode ser espalhado após uma ou mais interações, ou o fóton pode

atravessar o material sem sofrer interações. Se o fóton é absorvido ou espalhado é dito que ele foi atenuado (Hendee *et al.*, 2002).

Quando a energia total dos raios X ou gama é transferida ao elétron mais interno do átomo ocorre o efeito fotoelétrico. O elétron é ejetado do átomo com energia cinética E_C definida por:

$$E_c = h\nu - E_L \quad (2.2)$$

na qual h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s), ν é frequência da radiação e E_L é a energia de ligação do elétron ao orbital. Este elétron ejetado é chamado fotoelétron e sua emissão não depende da intensidade de luz, mas sim da frequência. O elétron ejetado deixa uma vacância na sua camada de origem que é preenchido imediatamente por um elétron de nível energético acima estabilizando o átomo. Esta transição pode emitir um fóton com energia igual a diferença entre estes dois níveis e os fótons estão geralmente na região de raios X. Este fenômeno é chamado de fluorescência de raios X. Raramente esta vacância é preenchida por um elétron que não pertença a este átomo, por consequência o fóton emitido também pode fornecer energia para outro elétron ser ejetado do átomo e este processo é chamado de processo Auger e o elétron adicionalmente gerado é chamado de elétron Auger. Desta forma, ocorre o efeito em cascata de camadas mais externas para camadas mais internas. A soma da energia dos elétrons Auger resulta na energia de ligação do fotoelétron que desencadeou este processo (Hendee *et al.*, 2002; Eisberg *et al.*, 1979).

Se a energia do fóton que interage com um determinado elétron é muito maior do que a energia de ligação dos elétrons, esses elétrons são considerados elétrons livres e o efeito Compton é o principal mecanismo de transferência de energia do feixe incidente para o material. Neste tipo de interação, parte da energia dos fótons incidentes é transferida a um elétron do meio atenuador. A energia de recuo do elétron é igual à energia perdida pelo fóton incidente. Conseqüentemente, o fóton pode sofrer um desvio na sua direção original (Hendee *et al.*, 2002; Eisberg *et al.*, 1979). Em interações de fótons de baixa energia com elétrons muito ligados, pode ocorrer uma interação onde o átomo todo absorve o recuo e o fóton praticamente não perde energia, mudando simplesmente sua direção. Este tipo de interação é denominado *espalhamento Compton coerente ou efeito Rayleigh* (Tauhata *et al.*, 2003).

Quando fótons de energia igual ou superior a 1,02 MeV passam próximos a núcleos ocorre a produção de pares. Nesse caso, a radiação gama ou X interage com o núcleo e é aniquilada, dando origem a um par elétron-pósitron. O pósitron e o elétron perderão sua energia cinética pela ionização e excitação. O pósitron, então interage com algum elétron, ocorrendo a aniquilação de ambos, que gera dois raios gama. A criação de pares é o processo dominante para feixes incidentes de altas energias (D`Amorim, 2012).

2.6 – Luminescência

A luminescência é o fenômeno onde ocorre a emissão de fótons por um determinado material quando este retorna de um estado excitado para um estado de menor energia. O comprimento de onda da luz emitido é característico do material luminescente (Furetta *et al.*, 2004).

A luminescência pode ser classificada segundo o tipo de energia utilizado na excitação, como: *Fotoluminescência* (excitação por meio óptico ou luz ultravioleta), *Radioluminescência* (radiações nucleares, raios γ , partícula β , raios X, etc.), *Catodoluminescência* (feixe de elétrons). Em adição a excitação por radiação, a luminescência poder ser gerada por energia química (*Quimoluminescência*), energia térmica (*Termoluminescência*), energia mecânica (*Triboluminescência*), energia elétrica (*Eletroluminescência*), energia bioquímica (*Bioluminescência*) e até mesmo por ondas sonoras (*Sonoluminescência*) (McKeever, 1985). Quando a radiação ionizante utilizada são os raios X, a radioluminescência é conhecida como XEOL (*X-ray Excited Optical Luminescence* – Luminescência estimulada por raios X).

Existem dois tipos de processos radiativos (com emissão de fótons) de emissão luminescente: a fluorescência e a fosforescência. Denomina-se fluorescência ao processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade ou mesmo spin total. A fosforescência, por outro lado, é o processo que envolve estados de multiplicidades ou de spin total diferentes. As regras de seleção espectroscópicas mostram que transições envolvendo estados com mesma multiplicidade ou mesmo spin total são permitidas, enquanto que as que envolvem multiplicidades diferentes são proibidas. Como consequência, a fosforescência pode estar relacionada com tempos de

vida que vão desde milissegundos até horas, enquanto a fluorescência tem tempo de vida curto, da ordem de pico ou nanossegundos (Knoll, 1989).

Uma outra forma de se produzir atrasos na emissão luminescente de uma material logo após o estímulo é considerar que o processo de excitação gera portadores de cargas que ao se recombinarem produzem luminescência. Se os portadores de cargas ficarem armazenados em estados metaestáveis, haverá atraso na recombinação e, portanto, atraso na luminescência do material.

A fluorescência induzida pela excitação com radiação ionizante é o foco principal do presente trabalho e é o processo mais importante na definição da eficiência de um material cintilador. Esse processo foi estudado a partir da técnica de radioluminescência. A fosforescência, por outro lado, é o mecanismo responsável pela emissão tardia ou “*afterglow*” e é um processo que compete com a emissão fluorescente em geral fazendo diminuir a eficiência total de conversão radiação ionizante - luz visível de um cintilador.

Além da fosforescência, existem muitos outros processos que colaboram para a diminuição da intensidade de fluorescência, como os processos não radiativos. Exemplos de processos não radiativos são: i) *relaxação vibracional* - íon excitado perde rapidamente seu excesso de energia devido às colisões com outros íons da rede cristalina gerando fônons; e ii) a *conversão interna* - o íon passa de um baixo nível vibracional de um estado excitado superior para um alto nível vibracional de um estado excitado inferior, mantendo a mesma energia total. Em sumo, este processo é seguido por uma relaxação vibracional até o mais baixo nível vibracional do estado eletrônico final (Glogauer, 2004).

2.7 – Cintiladores

Pouco tempo depois da descoberta dos raios X por Röntgen em 1895, muitos compostos foram testados na busca por materiais que cintilassem ao serem irradiados por raios X. Estes materiais, chamados de cintiladores ou fósforos, têm a propriedade de emitir luz quando irradiado por radiação ionizante, este fenômeno é denominado radioluminescência (RL). A luz emitida pode ser detectada por fotodiodos ou fotomultiplicadoras, e convertidas em sinais elétricos. Cintiladores são utilizados

principalmente como detectores de radiação para diagnóstico médico, inspeção industrial, dosimetria, medicina nuclear, e física de alta energia (Greskovich *et al.*, 1997).

O mecanismo de cintilação em materiais inorgânicos depende dos estados de energia definidos pela rede cristalina do material. Os materiais isolantes ou semicondutores possuem banda de valência e banda de condução bem definidas, separadas por uma banda proibida chamada de “band gap” (Knoll, 1989). A estrutura de bandas é definida pelo acoplamento entre as funções de onda que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos da rede. Estes estados possuem energias muito próximas e são limitados pela banda de valência e pela banda de condução, correspondendo ao estado fundamental e excitado, respectivamente (Lucena *et al.*, 2004).

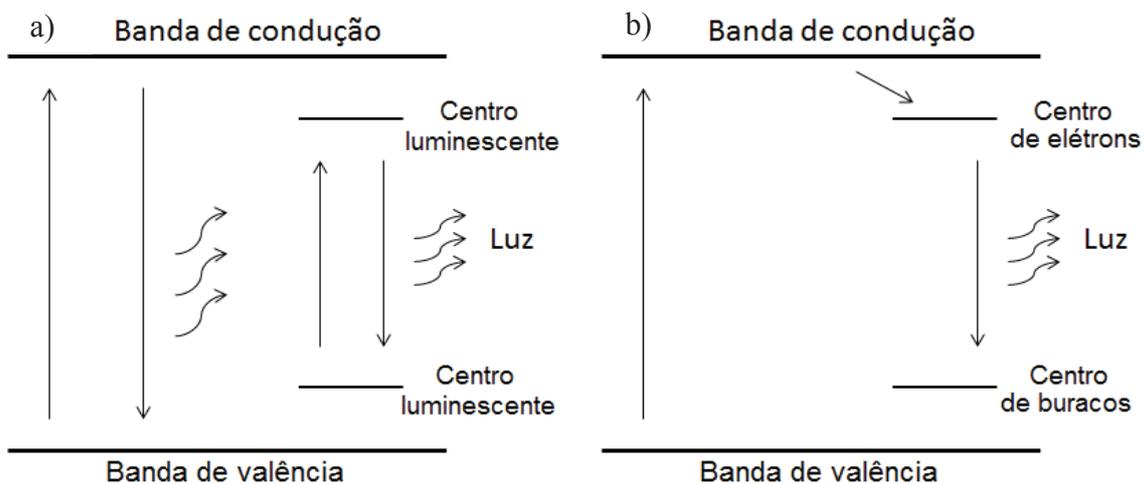


Figura. 2.3: a) Esquema geral para o processo de radioluminescência em um cintilador extrínseco; b) Esquema para o processo indireto de radioluminescência (adaptado Andrade, 2012).

No modelo mais simples para a radioluminescência é usual associar emissão de luz com a recombinação do elétron com um buraco. Nos casos dos cintiladores intrínsecos, esta recombinação produz o fóton responsável pela cintilação ou excita algum centro luminescente de origem intrínseca no material. Já no caso dos cintiladores extrínsecos, aqueles que precisam da participação de dopante, o fóton produzido na recombinação excita o centro luminescente formado pelo íon dopante e este emite a luz de cintilação, após decair para seu estado fundamental, como mostra a Figura 2.3 a).

Outra possibilidade para o processo de recombinação ocorre quando o elétron livre na banda de condução é capturado por um centro de elétrons dentro do “gap” (Blasse, 1994). Estes centros são gerados pela incorporação de dopantes, geralmente elementos terras raras, na matriz cristalina. Os elétrons armadilhados com energia menor que a energia de gap retornam ao estado fundamental emitindo luz em comprimentos de onda característicos dos níveis de energia do dopante, como mostra a Figura 2.3 b). O tempo em que estes elétrons permanecem nas armadilhas depende da profundidade do centro de armadilhamento e da temperatura (Andrade, 2012).

2.7.1– Propriedades dos Cintiladores

Existem várias propriedades para um cintilador ser considerado ideal, como: boa estabilidade química, eficiência luminescente adequada, opticamente transparente na região de emissão, baixo tempo de resposta e alta resistência ao dano de radiação, mas não há um único material que apresente todas estas características desejadas. Considerando as limitações e características de cada material cintilador serão utilizadas em uma determinada aplicação (Hell *et al.*, 2000). Por exemplo: em Física Médica, é desejável uma grande sensibilidade dos cintiladores, para que o paciente não precise tomar altas doses de radiação. Para inspeção industrial e calorimetria, por outro lado, esta característica não é fundamental, uma vez que se podem utilizar altas doses, mas é desejável que o cintilador apresente rapidez de resposta (para formar imagens nítidas) e boa resolução em energia.

A luz produzida durante o processo de cintilação deve ser proporcional à energia da radiação incidente. Em sistemas de detecção por transmissão, é necessário que o cintilador seja transparente na região do comprimento de onda emitido, de modo a permitir que a luz gerada no processo de cintilação atravesse todo o corpo do cintilador até chegar à fotomultiplicadora (Blasse, 1994). Além disso, é necessária que toda energia incidente seja absorvida pelo material cintilador, para que não venha danificar o sistema de detecção.

A eficiência de cintilação (η) pode ser escrita como o produto dos três processos representados pelas suas respectivas eficiências:

$$\eta = \gamma S q \quad (2.3)$$

onde γ é a eficiência do processo de conversão, S é a eficiência do processo de transferência e q representa a eficiência do centro luminescente (rendimento quântico).

A eficiência de transferência tem valor igual a 1 somente se todo os fótons produzidos pela recombinação dos pares elétron-buraco for exclusivamente capturado pelo centro luminescente. Na grande maioria dos casos, porém, S tem valores menores que 1 quando o par elétron-buraco se recombina de forma não-radiativa ou é capturado por defeitos ou impurezas.

A eficiência do processo de conversão para formação de pares elétron – buraco γ , é usualmente dada, num modelo bastante simples, pela relação:

$$\gamma = \frac{E}{\beta E_g} \quad (2.3)$$

onde E é a energia da radiação absorvida, E_g é a energia de *gap*, energia que os elétrons têm que vencer para sair da banda de valência para a banda de condução e β é um fator que pode ser considerado um “fator de correção” que pode depender várias propriedades do material incluindo a estrutura cristalina.

O rendimento quântico (q) está relacionado à energia absorvida pelo centro de luminescência e a energia aproveitada pelo mesmo para a emissão de luz e é dada pela expressão abaixo:

$$q = \frac{\Gamma}{\Gamma + \delta} \quad (2.4)$$

onde Γ representa a taxa de decaimento acompanhado de emissão radiativa, e δ reúne as taxas de todos os processos de decaimento não-radiativo possíveis. O valor de q depende do tipo do centro luminescente e pode ser modificado como consequência dos danos da radiação.

Desta forma, levando em conta que nem toda radiação incidente é absorvida, a equação 2.3 ficará da seguinte forma:

$$\eta = (1 - r)\gamma S q \quad (2.5)$$

onde r é a quantidade de radiação que não é absorvida pelo material. O valor de r pode ser minimizado pela escolha de materiais com alta densidade compostos por elementos de alto número atômico (Blasse, 1994).

Para a utilização mais eficiente da luz de cintilação, a sensibilidade dos dispositivos utilizados para a detecção da luz deve estar em uma região de comprimento de onda máxima do espectro de emissão do material.

O tempo de decaimento radioluminescente é um fator determinante da resolução em sistemas de formação de imagem por cintilação. Dois mecanismos têm grande importância no atraso de emissão do cintilador:

- *Decaimento primário*: é o tempo de decaimento intrínseco do sítio emissor ou ativador. A intensidade do decaimento primário (I) é dada, dentro do modelo de cinética de 1ª ordem, pela equação:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2.6)$$

onde τ é o tempo de vida no estado excitado. Tempos de vida da ordem de nanosegundo são desejáveis para que o detector tenha boa resolução temporal em processos dinâmicos. Em materiais fluoretos os tempos característicos de decaimento podem variar de dezenas de nanosegundos a milisegundos.

- *Afterglow* (emissão tardia): é essencialmente um processo fosforescente, que compete com a cintilação, possuindo o mesmo espectro de emissão, mas caracterizado por um tempo de emissão maior. Essa emissão atrasada, dependendo da aplicação, prejudica na resolução de um cintilador, como por exemplo, provoca artefatos em imagens geradas por equipamentos médicos. Vários mecanismos podem ser responsáveis pelo “*afterglow*” e o mais comum está relacionado com a presença de armadilhas para elétrons e/ou buracos que podem reter os portadores de cargas

atrasando o processo de recombinação do par elétron-buraco. A intensidade do “*afterglow*” depende da profundidade das armadilhas e dos tipos de defeitos presentes na rede cristalina do material.

A estabilidade e a reprodutibilidade da luz emitida por um cintilador são propriedades determinantes do seu tempo de vida útil. Danos por radiação referem-se a variações nestas propriedades após altas doses de radiação, que criam novos defeitos no material. Estes defeitos são geralmente centros de cor, cuja estrutura eletrônica pode gerar bandas de absorção óptica no comprimento de onda de cintilação ou produzir novos centros que aumentam o *afterglow*.

O dano por radiação pode ser identificado através da medida direta da eficiência, pela técnica de RL. O surgimento de centros que absorvem a luz de cintilação, por outro lado, pode ser observado por medidas de absorção óptica no comprimento de onda de cintilação. Dependendo do material o dano de radiação pode ser eliminado por aquecimento ou através de tratamento por luz ultravioleta.

2.8 – Termoluminescência

O fenômeno da termoluminescência (TL) tem seus primeiros registros datados do ano de 1663 por Robert Boyle na Royal Society, que observou emissão de luz por um cristal ao aquecê-lo. Em 1676 Elsholtz observou um efeito similar no mineral fluorespato (McKeever, 1985). Esses materiais que tem esta propriedade são chamados de termoluminescentes.

Desta forma, a termoluminescência (TL) pode ser definida como a emissão de luz durante o aquecimento de um sólido que tenha sido previamente excitado (tipicamente por radiação ionizante ou por UV). Este fenômeno não deve ser confundido com a emissão espontânea de luz por um material quando este é aquecido (incandescência). A amostra sólida deve ser isolante ou semicondutora, uma vez que os metais não exibem o fenômeno (Chen *et al.*, 1981). A TL, juntamente com outras técnicas, pode ser usada para analisar os defeitos existentes na rede cristalina de um material.

A presença de impurezas ou defeitos pontuais em um cristal introduz níveis de energia permitidos dentro da banda proibida (band gap). Esses defeitos podem atuar

como armadilhas, capturando cargas (elétrons ou buracos) produzidas durante a incidência de radiação. A quantidade de cargas capturadas é proporcional à quantidade de ionizações produzidas no material que, por conseguinte, é proporcional à dose de radiação recebida. Assim, esta técnica pode ser empregada como técnica dosimétrica.

O modelo mais simples para explicar esse fenômeno é baseado no esquema mostrado na Figura 2.4. Quando a radiação ionizante incide sobre o material, excita elétrons da banda de valência para banda de condução (etapa 1) e a saída dos elétrons da banda de valência produz buracos. Tanto o elétron como o buraco se movem livremente pela rede cristalina até que o elétron é capturado pela armadilha e o buraco pelo centro luminescente (etapas 2 e 5, respectivamente). Com a excitação térmica os elétrons absorvem uma energia E suficiente para voltar para banda de condução, de onde a recombinação é possível (etapa 4). Fenômeno similar pode ocorrer para os buracos, mas neste caso, a banda de valência é que recebe o buraco desarmadilhado que caminha até encontrar os elétrons e se recombinarem emitindo luz.

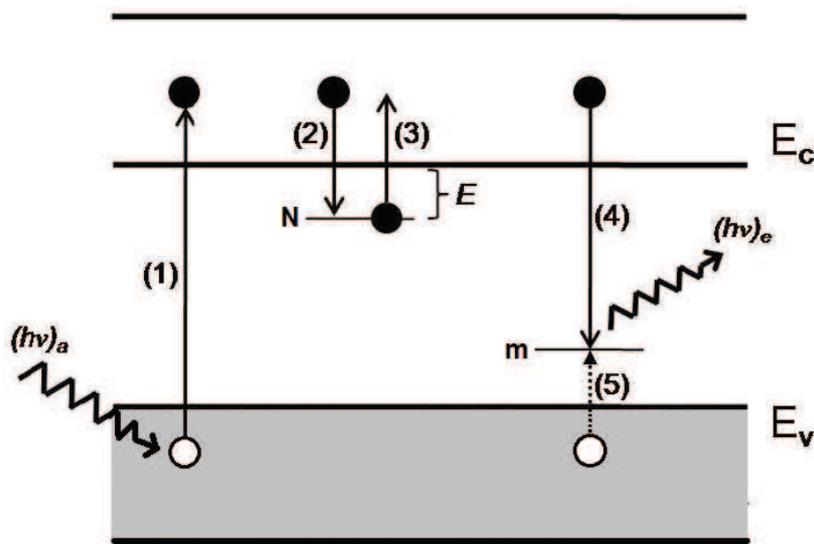


Figura 2.4: Modelo simples para TL, onde os portadores de carga ativos são os elétrons, mas situação exatamente análoga vale para os buracos. Elétrons, círculos cheios; transições de elétrons, setas cheias; transições de buraco, seta pontilhada; armadilha, N ; centro de recombinação, m (adaptado McKeever, 1988).

O atraso observado na luminescência corresponde ao tempo médio τ que o elétron leva para escapar do centro de armadilhamento e se recombinar. Assim, a equação que permite determinar a probabilidade p , por unidade de tempo, para um

elétron escapar de uma armadilha a uma dada temperatura T segue a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann é dada por:

$$p = \frac{1}{\tau} = s \cdot \exp \frac{-E}{kT} \quad (2.7)$$

onde s é uma constante denominada fator de frequência, E é a energia de ativação (profundidade da armadilha) e k é a constante de Boltzmann. Quando $E \gg kT$ o elétron permanecerá na armadilha por um longo tempo, sendo necessária um estímulo para promovê-lo para banda de condução. À medida que a temperatura aumenta, a probabilidade desse elétron ser libertado da armadilha também aumenta e a recombinação ocorre, reduzindo a concentração m de centros de recombinação disponíveis. A intensidade TL pode então ser descrita como:

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m \cdot m \cdot n_c \quad (2.8)$$

Além disso, a taxa de recombinação deve ser proporcional à concentração de elétrons livres na banda de condução (n_c), e a concentração de buracos nos centros de recombinação (m), sendo A_m uma constante de proporcionalidade associada a probabilidade de recombinação em unidades de cm^3s^{-1} .

O tráfego de elétrons entre as armadilhas e a banda de condução é dada a equação 2.9, na qual foi considerada a probabilidade do elétron ser rearmadilhado. O primeiro termo está relacionado com o desarmadilhamento dos elétrons que é proporcional à probabilidade de escape do elétron (p) e a concentração de elétrons armadilhados (n). Já o segundo termo está relacionado a recaptura dos portadores nas armadilhas que é proporcional a concentração de elétrons livres (n_c) e a concentração de armadilhas desocupadas ($N-n$), sendo A_n é uma constante associada a uma probabilidade de rearmadilhamento de elétrons em unidade de cm^3s^{-1} .

$$-\frac{dn}{dt} = s \cdot n \cdot \exp \frac{-E}{kT} - n_c (N - n) A_n \quad (2.9)$$

Condição de neutralidade das cargas durante todo o processo conduz a duas condições descritas pelas equações (2.10 e 2.11):

$$n + n_c = m \quad (2.10)$$

$$\frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} \quad (2.11)$$

As três equações diferenciais 2.8, 2.9 e 2.11 fazem parte de um modelo simples proposto por Adirovitch, em 1956, para descrever o tráfego dos elétrons entre as armadilhas e os centros de recombinação no processo de emissão de luz em um cristal (Chen et al, 1997; McKeever, 1985; McKeever et al.,1997). Combinando as três equações temos:

$$\frac{dn_c}{dt} = S \cdot n \cdot \exp \frac{-E}{kT} - n_c [(N - n)A_n + A_m \cdot m] \quad (2.12)$$

Dois hipóteses foram feitas por Adirovitch (Adirovitch, 1956), e mais tarde adotadas por Halperin e Braner (Halperin et al., 1960). A primeira, é que a concentração de elétrons livres na banda de condução é sempre muito menor do que a concentração de elétrons presos nas armadilhas. A segunda, é que não deve existir em nenhuma etapa do processo a concentração de cargas na banda de condução o que implica que a taxa de variação da concentração de elétrons livres é sempre muito menor que a taxa de variação de elétrons presos nas armadilhas, de acordo com as seguintes expressões:

$$n_c \ll n \quad \frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt} \quad (2.13)$$

Aplicando as desigualdades acima na equação (2.11) podemos chegar a uma aproximação.

$$m \cong n \qquad \frac{dm}{dt} \cong \frac{dn}{dt} \qquad (2.14)$$

Desta forma, podemos obter a equação 2.15, que representa a intensidade de emissão de TL. Também podemos rescrever esta equação em função da temperatura (equação 2.16), já que na grande maioria dos casos a temperatura é aumentada seguindo uma função linear com o tempo, de forma que: $T(t) = T_0 + qt$ e $q = dT/dt = cte$, onde q é a taxa de aquecimento.

$$I(t) = \frac{-dm}{dt} = \frac{s \cdot n \cdot \exp(-E/kT) A_m m}{A_m \cdot m + A_n (N - n)} \qquad (2.15)$$

$$I(t) = -q \frac{dm}{dT} = \frac{s \cdot n \cdot \exp(-E/kT) A_m m}{A_m \cdot m + A_n (N - n)} \qquad (2.16)$$

A partir da equação 2.16 podem ser obtidos os parâmetros cinéticos do processo de emissão de TL, como energia e fator de frequência. Existem modelos específicos para a cinética de primeira ordem, segunda ordem e também para uma cinética de ordem geral (McKeever, 1985).

O modelo de TL de primeira ordem proposto por Randall e Wilkins, em 1945, leva em consideração que a probabilidade de rearmadilhamento é desprezível e que o tempo de vida dos elétrons na banda de condução é pequeno, conseqüentemente todos os elétrons desarmadilhados se recombinarão nos centros de luminescência provocando a emissão de luz. Em relação a equação 2.16 estas hipóteses implica que:

$$A_m m \gg A_n (N - n) \qquad (2.17)$$

Usando a hipótese básica de Randall e Wilkins (equação 2.17) na equação (2.16) da intensidade TL e considerando o caso termicamente estimulado (equação 2.14), chegaremos facilmente em:

$$I(t) = \frac{-dn}{dt} = s \cdot n \cdot \exp \frac{-E}{kT} \quad (2.18)$$

Esta equação varia com a primeira potencia do número de elétrons armadilhados. Este modelo é conhecido como modelo cinético de primeira ordem.

Resolvendo a equação 2.18 encontramos que:

$$n = n_0 \exp(-s \exp(-E/kT)t) \quad (2.19)$$

onde n_0 é o valor inicial de n em $t=0$. Substituindo n na equação (2.18) e para uma taxa de aquecimento linear constante, $q = dT/dt$, obtém-se:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = s \cdot n_0 \exp \frac{-E}{kT} \exp \left[-\frac{s}{q} \int_{T_0}^T \exp \frac{-E}{kT} dT \right] \quad (2.20)$$

que é a expressão obtida por Randall e Wilkins para cinética de primeira ordem, e nos fornece a intensidade de TL em função da temperatura absoluta de aquecimento que o material é submetido. Uma característica importante deste modelo é que o parâmetro n_0 apenas muda a escala de intensidade e não altera a posição ou a forma das curvas de emissão termoluminescente (D Amorim, 2012).

No *modelo de TL de segunda ordem* proposto por Garlick e Gibson, em 1948, foi considerado que o rearmadilhamento era dominante, segundo a equação 2.21, de forma que a probabilidade dos elétrons serem rearmadilhados é muito maior que a probabilidade de recombinação, ou seja, isso significa que os elétrons termicamente estimulados podem ser várias vezes rearmadilhados antes de recombinar no centro luminescente.

$$A_n(N - n) \gg A_m m \quad (2.21)$$

Usando as desigualdades e assumindo que as armadilhas não estão saturada, ou seja $n \ll N$, a equação 2.15 se torna:

$$I(t) = \frac{-dn}{dt} = \left(s \frac{A_m}{NA_n} \right) \cdot n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2.22)$$

Verificamos assim, que a taxa de desarmadilhamento é proporcional a n^2 mostrando que representa uma equação cinética de segunda ordem.

Currie, em 1963, considerou probabilidades iguais de recombinação e rearmadilhamento ($A_n=A_m$) e resolvendo a equação 2.22, para uma taxa de aquecimento linear, chegaremos em:

$$I(T) = \frac{s}{N} n_0^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + n_0 \int_{T_0}^T \frac{s}{qN} \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT' \right]^{-2} \quad (2.23)$$

que é a expressão obtida por Garlick e Gibson para a cinética de segunda ordem. As equações (2.20) e (2.23) mostram que o aumento na intensidade do pico é governado em ambos os casos pelo termo $a \exp(-E/kT)$. Entretanto, para a parte decrescente, o pico de primeira ordem obedece ao termo $\exp[-(a'/q) \int \exp(-E/kT) dT]$, diminuindo a intensidade de TL mais rapidamente do que o termo que governa o pico de segunda ordem $[a''+(a'''/q) \int \exp(-E/kT) dT]^{-2}$, em que a', a'' e a''' são constantes. Dessa forma o pico de primeira ordem se caracteriza por ser assimétrico, e o pico de segunda ordem por ser simétrico (McKeever, 1985), como mostrado esquematicamente na Figura 2.5.

A forma do pico é um dos métodos empregados para identificar a ordem cinética em situações em que a curva de emissão apresenta picos isolados. Em vários casos não é possível descrever o pico de TL obtido experimentalmente nem pelo modelo de 1ª e nem de 2ª ordem e isso levou May & Partridge, em 1964, a sugerir uma *cinética de ordem geral* na forma:

$$I(t) = n^b s' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2.24)$$

onde b é a ordem cinética . O desenvolvimento dessa equação para $b \neq 1$ leva a equação 2.25, em que $s'' = s' n_0^{(b-1)}$:

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + \frac{b-1}{q} s'' \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{-b}{b-1}} \quad (2.25)$$

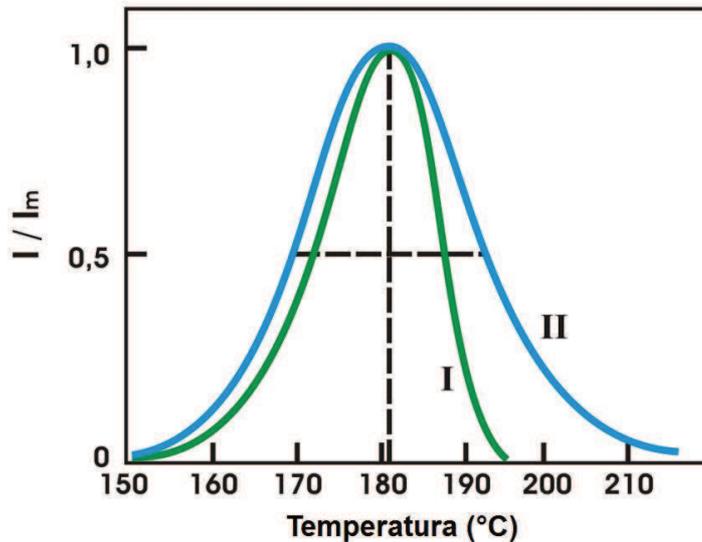


Figura 2.5: Comparação entre os picos de emissão TL para cinética de primeira ordem (i), assimétrico, e de segunda ordem (ii), simétrico (McKeever et al., 1997) adaptado por D Amorim, 2012.

2.8.1– Métodos para Determinação dos Parâmetros Cinéticos

O objetivo dos experimentos de termoluminescência é extrair dados a partir de curvas experimentais e usar esses dados para calcular valores de vários parâmetros associados com os processos de transferência de carga nos materiais. Os principais parâmetros envolvidos são a energia de ativação E (ou seja, a energia necessária para libertar o portador de carga), o fator de frequência s (que está associado à frequência com que o portador tenta se libertar da armadilha) e a ordem cinética do pico b (que está relacionada à importância dos processos de recaptura e de recombinação dos elétrons na banda de condução ou buracos na banda de valência).

Vários métodos de análise têm sido propostos para estimar os parâmetros dos modelos de TL, cada método tem sua importância, vantagens e desvantagens. Nesse

trabalho efetuou-se o cálculo apenas do parâmetro b , usando o método de aquecimentos parciais, também conhecido como $T_{stop} \times T_m$, o método da subida inicial e o método da forma do pico.

➤ **Método da subida inicial**

O método da subida inicial consiste no fato de que a parte inicial da curva de TL para qualquer ordem cinética é governada pela exponencial dependente da temperatura dada pela equação $a \exp(-E/kT)$.

Considerando o caso mais simples de primeira ordem, temos que para $T_0 \ll T$, a equação (2.20) da intensidade da emissão TL será dada por:

$$I(T) \cong sn_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2.26)$$

Aplicando o logaritmo natural nesta equação teremos:

$$\ln I \cong \ln(sn_0) - \left(\frac{E}{k}\right) \frac{1}{T} \quad (2.27)$$

Em que o gráfico de $\ln I(T) \times \frac{1}{T}$ deve ser uma reta onde o coeficiente angular é $-E/k$. Tendo o valor da constante de Boltzmann (k), podemos calcular o valor de E .

Para a segunda ordem e para a ordem geral é possível obter expressões similares já que nos dois casos a integral de T_0 até T será sempre muito próximo de zero.

Fazendo uma sequencia de aquecimentos parciais sucessivos é possível obter então um conjunto de valores para a energia de ativação (E), e estes valores podem ser usados, em alguns casos, para identificar a quantidade de picos presentes em uma curva de TL (Silva, 2003).

➤ **Método da forma do pico**

O Método da Forma do Pico é facilmente aplicado por utilizar poucos pontos da curva : temperatura do máximo do pico (T_m) e as temperaturas referentes à meia-altura

da intensidade de máximo (T_1 e T_2), como mostra a Figura 2.6. Em seguida, utilizam-se as relações δ , τ e ω como sendo: $\delta = T_2 - T_m$, $\tau = T_m - T_1$ e $\omega = T_2 - T_1$. A ordem cinética b é determinada pelo fator geométrico $\mu_g = \delta/\omega$, que deve ser próximo de 0,42 para picos de primeira ordem e cerca de 0,52 para picos de segunda ordem (Chen *et al.*, 1981). Este método é utilizado só pode ser usado com precisão em picos isolados.

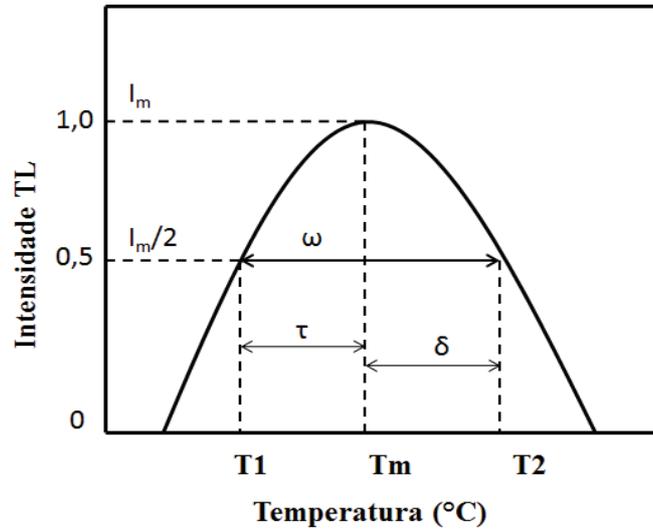


Figura 2.6 : Representação esquemática de um pico TL isolado, com destaque para as larguras ω , τ e δ .

A partir das três relações propostas por Grossweiner (Grossweiner, 1953), Chen em 1969 desenvolveu uma fórmula para estimar a energia de ativação dada por:

$$E = c_\gamma \left(\frac{kT_m^2}{\gamma} \right) - b_\gamma (2kT_m) \quad (2.28)$$

Em que $\gamma = \omega$, τ ou δ . Chen resolveu numericamente a expressão de ordem geral para a termoluminescência (2.24) e calculou os valores do fator geométrico para diferentes valores de b (Figura 2.7). Para encontrar os valores de c_γ e b_γ para $b \neq 1$ e 2, Chen usou os valores conhecidos de μ_g de primeira e segunda ordem cinética (McKeever, 1985). Os coeficientes finais de Chen são dados na Tabela 2.2. Testes realizados por Shenker & Chen (1972) e Kivits & Hagebeuk (1979) mostraram que o método possui uma precisão típica em torno de 5 % (Silva, 2003).

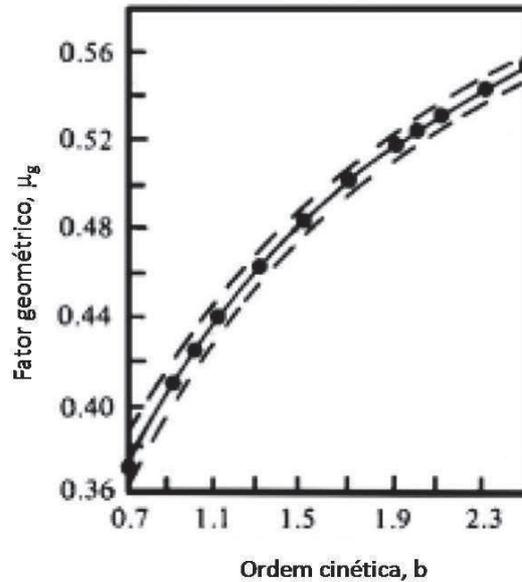


Figura 2.7: Fator geométrico calculado (μ_g) em função da ordem cinética (b). A linha sólida corresponde ao valor médio, e a linha pontilhada corresponde a incerteza (McKeever, 1985).

Tabela 2.2: Valores para as constantes c_γ e b_γ para o caso de ordem geral (McKeever, 1988).

γ	c_γ	b_γ
τ	$1,51+3(\mu_g-0,42)$	$1,58+4,2(\mu_g-0,42)$
δ	$0,976+7,3(\mu_g-0,42)$	0
ω	$2,52+10,2(\mu_g-0,42)$	1,0

➤ Método dos aquecimentos parciais

O método de aquecimentos parciais é uma técnica importante para a separação dos picos de TL sobrepostos, além disso, permite a identificação da ordem cinética. O método consiste basicamente do aquecimento prévio da amostra irradiada, usando uma taxa de aquecimento linear, até uma temperatura T_{stop} (T_s) inferior a temperatura de máximo (T_m) do primeiro pico ($T_s < T_m$). Em seguida a amostra é resfriada rapidamente até a temperatura ambiente e reaquecida utilizando a mesma taxa linear, até cessar toda a emissão restante. No segundo aquecimento a posição de máximo (T_m) do primeiro pico é anotada. O processo é repetido para diversos valores crescentes de T_s , até que toda emissão do material seja extinta (Silva, 2003). Usando os valores dos vários pontos obtidos pela técnica é traçado um gráfico de T_m versus T_s .

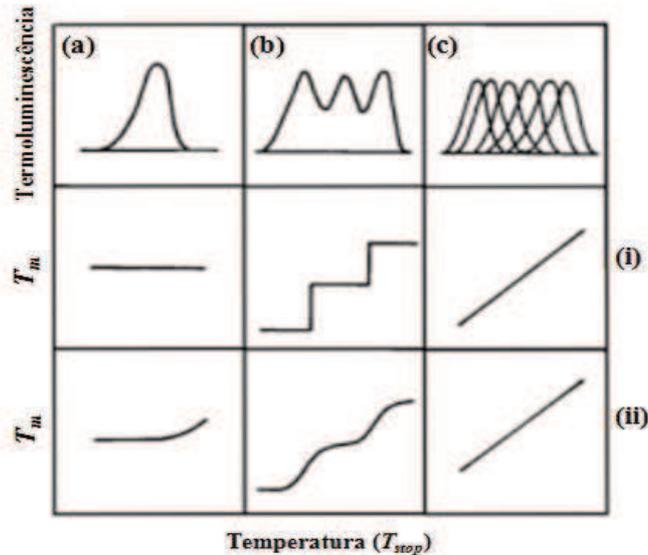


Figura 2.8: Esquema para os diferentes sistemas representados pelos gráficos $T_m \times T_s$. .i) para picos de primeira ordem; ii) para picos de segunda ordem. a) para um pico isolado; b) para vários picos separados; c) Para uma distribuição contínua de picos (McKeever, 1985).

A Figura 2.8 representa as formas esperadas dos gráficos de $T_m \times T_s$. O caso (a) refere-se a situação quando a curva apresenta apenas um pico. Se este for de primeira ordem, o gráfico deve ser uma linha constante. Para um pico de segunda ordem o gráfico será uma linha levemente inclinada na extremidade. Quando a curva for composta por mais de um pico, porém ainda separados temos o caso da coluna (b) na figura 2.8. Se os picos forem todos de primeira ordem, observa-se um gráfico na forma de degraus, similar ao da segunda linha desta coluna. Já para o caso de picos de segunda ordem, o gráfico apresenta ondulações com patamares, a exemplo da curva da 3ª linha da coluna (b). Para um conjunto de picos muito próximos, representados na figura 2.8 b), ambas as ordens cinéticas produziram curvas na forma de uma reta inclinada.

2.9 – Espectroscopia de Absorção de Raios X - XAS

Em 1920, Fricke e Hertz, de maneira independente, realizaram as primeiras experiências de espectroscopia de absorção de raios X (XAS), embora não tenham apresentado uma descrição satisfatória para o fenômeno. Uma década depois, Kronig desenvolveu as idéias fundamentais, mas a interpretação permaneceu confusa até

meados de 1970, quando Sayers, Stern e Lytle formularam a teoria que permanece aceita até hoje (Teo *et al.*, 1981; Sayers *et al.*, 1971; Montes, 2009). O desenvolvimento da espectroscopia de absorção de raios X abriu novas oportunidades para caracterização de materiais e determinação de parâmetros estruturais e eletrônicos, especialmente sensível ao estado de oxidação do íon (Pascarelli *et al.*, 2006; Newville, 2004).

A absorção de raios X é relativamente simples, desde que seja disponível uma fonte de raios X intensa e sintonizável. Na prática, isso geralmente significa o uso de radiação síncrotron (Rezende, 2011). Com o surgimento de diversos laboratórios de luz síncrotron em todo mundo, os anéis de armazenamento de elétrons de alta energia ($E > 1$ GeV) tornaram-se fontes ideais para a XAS, uma vez que se tornou possível a obtenção de espectros com uma boa relação sinal/ruído.

Para a produção de radiação síncrotron, partículas (elétrons ou pósitrons) são inicialmente acelerados em um acelerador linear ou cíclico e posteriormente injetados em um anel de armazenamento. O anel de armazenamento é mantido sob alto vácuo, no qual as partículas com velocidades relativísticas são defletidas de uma trajetória retilínea por campos magnéticos produzidas em irmãs de dipolos, gerando a radiação síncrotron (Wiedemann, 2003). Neste trabalho a fonte de luz síncrotron utilizada foi a do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), vinculado ao Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM), localizado na cidade de Campinas, em São Paulo. O LNLS opera atualmente com uma corrente máxima de 250 mA e com uma energia de 1,37 GeV (Rezende, 2011).

Na espectroscopia de absorção de raios X, a absorção da radiação pelo material é monitorada em função da energia do fóton incidente. A amostra é irradiada com radiação monocromática de energia $h\nu$, onde elétrons dos estados ligados são excitados para estados desocupados na região do contínuo ou podem até mesmo ser ejetados do material. Para que haja absorção, a energia de ligação do nível deve ser menor que a energia da radiação incidente. Se a energia de ligação for maior que a energia dos raios X incidente, a radiação não será absorvida (Andrade, 2012).

No processo de absorção de raios X, um fator principal é o coeficiente de absorção μ , que é a probabilidade do raio X ser absorvido e é dada de acordo com a lei de Beer (Newville, 2004).

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.29)$$

Em que I_0 é a intensidade do raio X incidente na amostra, t é a espessura da amostra e I é a intensidade transmitida através da amostra como mostra a Figura 2.9.

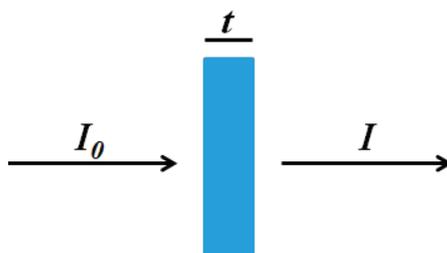


Figura 2.9: Representação da medida de absorção de raios x no modo de transmissão segundo a lei de Beer.

Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados nos níveis mais profundos do átomo (níveis K ou L). A absorção aumenta drasticamente e observamos um salto no espectro de absorção. Esse salto é chamado de borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons no nível mais profundo. No caso de átomos isolados (Figura 2.10), para energias superiores da borda de absorção o espectro continua em um decréscimo monotônico até a borda de absorção seguinte em energia (Cezar, 2003).

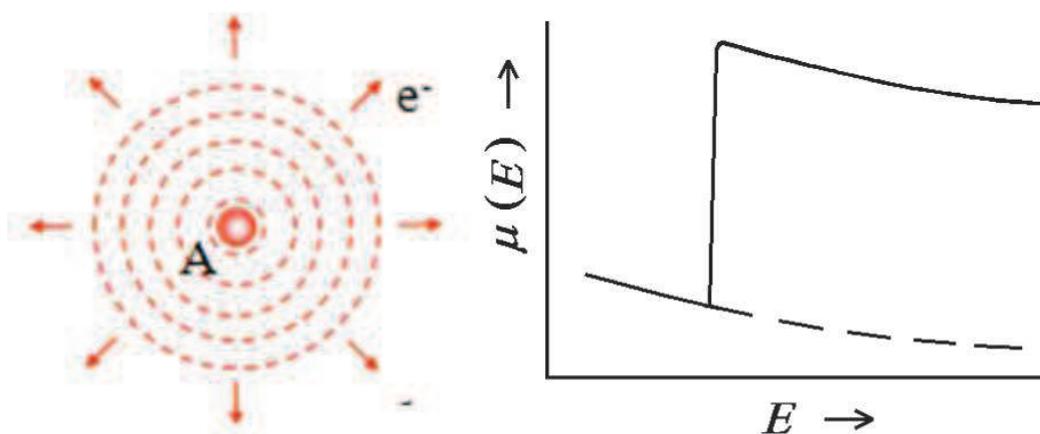


Figura 2.10: Ilustração do espectro de absorção de um átomo isolado (Mazali, 1998).

Quando o átomo está cercado por átomos vizinhos observamos no espectro de absorção de raios X oscilações que resultam da interferência (construtiva e destrutiva) entre a onda do fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor e a onda retroespalhada pelos átomos vizinhos. Essa região é chamada de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), no qual é possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. A região próxima da borda, chamada de região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), com energias um pouco superiores a borda, e a região com energia um pouco menor (pré-borda) também guardam informações sobre a natureza química do íon absorvedor, sendo a mais importante a valência do íon, o espectro de absorção de raios X está ilustrado na Figura 2.11. A posição exata em energia da borda de absorção também muda com a valência e estas duas informações ajudam a identificar a espécie química presente em um material (Mello, 2008).

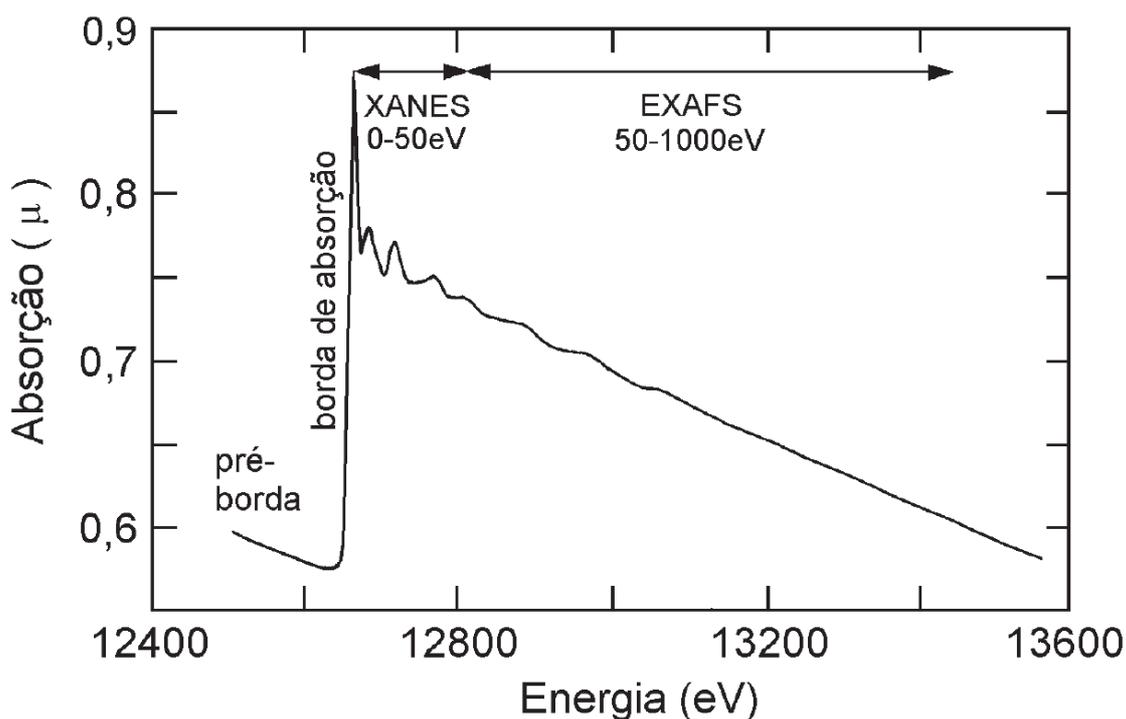


Figura 2.11: Espectro de absorção de raios X (borda K do Se) mostrando as Regiões de pré-borda, XANES e EXAFS.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

3.1 – Introdução

Neste capítulo será relatada a metodologia utilizada para produção do BaY₂F₈ puro e dopado com terras raras e as técnicas experimentais para caracterizar as amostras e obter as propriedades ópticas. As amostras estudadas foram produzidas no Centro de Laser e Aplicações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CLA-IPEN), em parceria com a Dr^a. Sonia Lícia Baldochi.

3.2 – Preparação das Amostras

A preparação de fluoretos envolve bastante cautela por apresentar forte poder de oxidação. O flúor e alguns de seus derivados reagem espontaneamente com muitos compostos resultando em reações fortemente exotérmicas. Dessa forma, é necessário seguir normas de segurança e utilizar equipamentos apropriados para sua manipulação.

É importante salientar ainda que no caso de materiais higroscópicos, como os fluoretos, as fontes de impurezas podem estar não apenas na atmosfera do sistema de síntese, mas também no próprio material de partida (Cruz, 2008). Para garantir o grau de pureza dos compostos deste trabalho, utilizou-se preferencialmente os fluoretos via hidrofiorinação. Os fluoretos sintetizados em laboratório produzem composto de melhor grau de pureza, com menor presença de umidade e a um custo mais baixo, em comparação ao uso de fluoretos comerciais (Nakamura, 2008).

O método de hidrofiorinação consiste em uma reação gás-sólido entre ácido fluorídrico (HF) em forma gasosa e, normalmente, um óxido, cloreto ou carbonato (Guggenheim, 1963). Neste trabalho os reagentes precursores fluoreto de bário (BaF₂), fluoreto de ítrio (YF₃) e fluoreto de terras rara (TRF₃), foram obtidos a partir da hidrofiorinação dos respectivos óxidos (Y₂O₃ e TR₂O₃), e/ou carbonatos (BaCO₃) (Cruz, 2008). Por exemplo, as reações de formação do BaF₂ e do YF₃ a partir, respectivamente, do BaCO₃ e Y₂O₃ são descritos pelas equações (3.1) e (3.2):

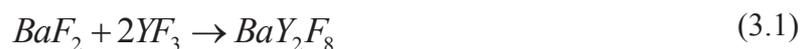




O equilíbrio químico é deslocado em favor da formação dos compostos de interesse através do aquecimento a temperaturas apropriadas e o uso de um excesso de ácido fluorídrico gasoso (Nakamura, 2008). Dois tipos de amostras serão apresentadas, a primeira é o BaYF na forma de policristais que é obtida via síntese do estado sólido, a qual designaremos o nome de BaYF policristal. A outra forma foi obtida via fusão por zona, a qual será chamada de BaYF monocristal. As duas formas são descritas em detalhes a seguir.

3.2.1– Síntese

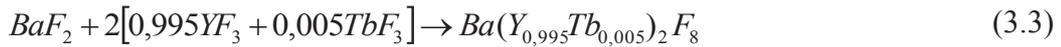
A síntese foi obtida por reação de estado sólido, a partir dos reagentes precursores, BaF₂ e YF₃ em forma de pó, foram pesados cuidadosamente em proporções estequiométricas, segundo a equação 3. 1, e depositados em uma navícula (cadinho) de platina. Esta é levada então a um forno resistivo, confeccionado no IPEN, e aquecidos até uma temperatura inicial de 550°C sob fluxo de Argônio (Ar). Nesta temperatura, fluxo de HF é introduzido e a temperatura elevada até 980°C com taxa de aquecimento de aproximadamente 2,5°C/min, permanecendo nesta temperatura por duas horas.



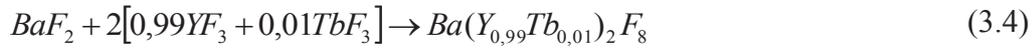
Após esse processo é obtido um sólido policristalino que apresenta muitos cristais pequenos aglomerados.

Para produzir o BaYF dopado com terras raras foram utilizados os reagentes fluoreto de térbio (TbF₃), fluoreto de érbio (ErF₃), fluoreto de túlio (TmF₃) e fluoreto de neodímio (NdF₃) em porcentagens diferentes substituindo o YF₃ e depois realizado os mesmos procedimentos feitos com o BaYF puro . As equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 indicam as proporções molares usadas para as amostras com Térbio com diferentes concentrações do dopante. O mesmo procedimento foi repetido para as demais amostras nas concentrações escolhidas (Mello, 2008).

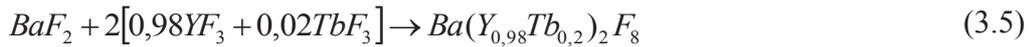
- BaY₂F₈ dopado com 0,5 mol % de Tb³⁺:



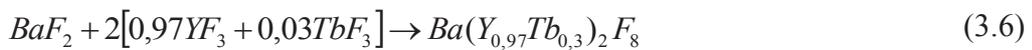
- BaY₂F₈ dopado com 1 mol % de Tb³⁺:



- BaY₂F₈ dopado com 2 mol % de Tb³⁺:



- BaY₂F₈ dopado com 3 mol % de Tb³⁺:



3.2.2– Fusão por zona

A técnica de fusão por zona é amplamente utilizada para purificação de materiais e também para o crescimento de monocristal. A purificação baseia-se no fenômeno de segregação, que é a incorporação (e/ou rejeição) de impurezas durante o processo de solidificação, o qual consiste na migração de impurezas de uma fase (sólida ou líquida) para outra (líquida ou sólida) devido à diferença de solubilidade da impureza nas duas fases. A segregação realizada de forma controlada pode ser utilizada vantajosamente para purificação de materiais e para redistribuição de dopantes ou componentes (Baldochi,1993).

Uma esquematização desse sistema pode ser vista na Figura 3.1, no qual são apresentados os principais componentes: uma tubeira de platina flangeada (1), um forno global (2), um dispositivo eletromecânico responsável por deslocar o forno (3) e um borbulhador para controle da saída do gás (4). A zona quente gerada pelo forno tem, aproximadamente, 2 cm de comprimento (Baldochi, 1993; Nakamura, 2008).

No presente trabalho os cristais foram obtidos seguindo os seguintes procedimentos: i) a amostra após passar pela síntese era mantida na navícula de platina e inserida em uma tubeira de platina flangeada; ii) um fluxo de Ar era estabelecido e o forno era aquecido até 300 °C; iii) a “zona quente” do forno era então deslocada com velocidade de 5 a 10 cm/h através da amostra uma única vez para tirar a umidade; iv) em seguida a temperatura é ajustada para 500 °C e mais uma vez a “zona quente” do

forno é deslocada ao longo da amostra; v) ao fluxo de Ar é adicionado um fluxo de HF, e a temperatura é em seguida aumentada para 750 °C, o forno é deslocado mais uma vez ao longo da amostra; vi) o forno é ajustado para a temperatura de fusão (960 °C) do BaYF onde permanece parado no início da amostra por 30min, assim fundindo a região inicial, vii) finalmente a “zona quente” começa a se deslocar lentamente com velocidade de 2,5 mm/h. Durante o processo de fusão é necessário periodicamente verificar, através de um borbulhador, e eventualmente ajustar o fluxo da mistura Ar - HF mantendo-o sempre constante. O resfriamento é feito lentamente (Mello,2008).

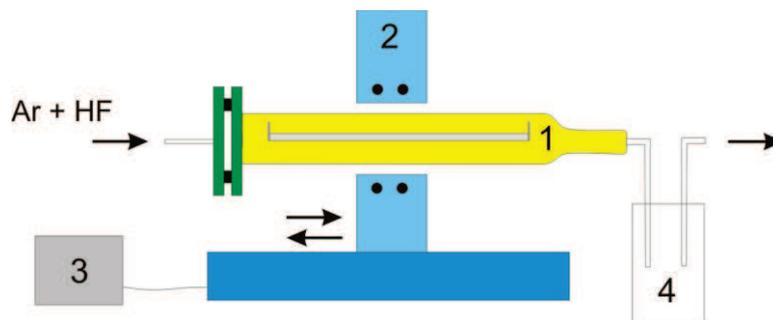


Figura 3.1: Esquema do sistema de refino por zona: (1) tubeira de platina flangeada, (2) forno global, (3) sistema eletromecânico para movimentação do forno e (4) borbulhador (adaptado Baldochi, 1993).

Ao final do processo de fusão por zona, foi obtido um lingote com extremidades opacas, indicando segregação, e uma região central cristalina, como mostra a Figura 3.2. As amostras de monocristal caracterizadas nas etapas subseqüentes do trabalho foram: BaYF puro, BaYF dopado com 2 % de Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} ou Nd^{3+} e BaYF dopado com 3 % de Tb^{3+} ou Er^{3+} .



Figura 3.2: Foto do monocristal de BaY_2F_8 dopado com 2 % de Tm^{3+} (Mello, 2008).

3.2.3– Preparação dos Pós

Após as amostras na forma de policristal ou monocristal estarem prontas, elas eram trazidas para o LPCM da UFS em forma de bastões ou fragmentos. Os fragmentos ou bastões foram triturados utilizando-se almofariz e um pistilo de ágata. Em seguida foram utilizadas duas peneiras de malha com abertura de 38 e 63 μ m e o pó peneirado era separado e armazenadas em “*ependorfs*”. Neste trabalho usamos a nomenclatura pó do monocristal e pó do policristal, para diferenciarmos a origem de cada um dos tipos de amostras.

Como este trabalho é uma continuação do projeto de mestrado, as medidas de difratometria de raios X (DRX) já foram realizadas anteriormente para todas as amostras com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes, além de ajudar a identificar a incorporação do íon terra rara na matriz hospedeira. Todas as amostras apresentam a fase desejada BaY₂F₈ (1:2:8), com exceção da amostra policristalina pura e dopada com Tb³⁺ que apresentam também a fase Ba₄Y₃F₁₇ (4:3:17), essa fase desaparece quando o BaYF puro e dopado encontra-se na forma de monocristal (Mello,2008).

3.3 – Medidas de Radioluminescência

A condição inicial no estudo de um novo material para aplicação como cintilador é que esse material seja radioluminescente, ou seja, que o material emita luz quando exposto à radiação ionizante. O espectro de radioluminescência (RL) é a curva de intensidade de luz emitida pela amostra em função do comprimento de onda de emissão a uma temperatura constante. Esse espectro tem por objetivo determinar a eficiência dos cintiladores e seu espectro de emissão, ajudando assim a compreender o mecanismo de luminescência. A verificação do comprimento de onda em que o cintilador emite é importante para escolha de um detector de luz adequada, quando se pretende fazer um dispositivo detector de radiação.

As medidas de RL foram realizadas em temperatura ambiente (300K), excitando-se as amostras com raios X. As amostras foram colocadas no porta amostra do difratômetro de raios X da marca Rigaku RINT 2000/PC, usando um tubo de Cu

operando em 40 kV/40 mA. A taxa de dose de radiação foi medida com uma câmara de ionização na posição da amostra e apresentou o valor 1,54 mGy/s. O ângulo entre o tubo do feixe e o detector foi fixado sempre em 100°, e em seguida foi acoplado em frente à amostra uma fibra óptica ligado a um espectrômetro HR 2000 da *Ocean Optics*. Este espectrômetro possui uma matriz de 2048 linhas com detectores CCD que permitem em uma única medida obter um espectro de emissão entre 200 e 1100 nm. A leitura e conversão do sinal elétrico gerado pelo espectrômetro é feita através do *software OOIBase32*. Para todas as amostras foram utilizadas as mesmas condições e geometria. Um esquema do equipamento é ilustrado na Figura 3.3.

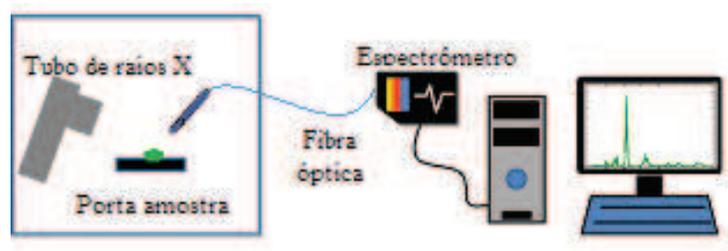


Figura 3.3: Representação do arranjo experimental utilizado para fazer as medidas de radioluminescência.

3.4 – Medidas de Termoluminescência

As medidas de termoluminescência (TL) auxiliaram no entendimento e identificação dos centros de armadilhamento, que é de extrema importância para compreensão do mecanismo luminescente e dos danos gerados pela radiação no BaYF.

A curva de emissão termoluminescente é um gráfico da intensidade de luz emitida pelo material em função da temperatura. Normalmente a temperatura da amostra segue um programa linear de aquecimento e a curva de emissão é composta por vários picos que representam armadilhas com energias diferentes.

Neste trabalho, as medidas de TL foram realizadas para baixas temperaturas (abaixo da temperatura ambiente) com o auxílio de um criostato, excitando a amostra com radiação β de uma fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, e para altas temperaturas (acima da temperatura ambiente) em um equipamento desenvolvido no próprio Departamento de Física da UFS, excitando a amostra respectivamente com dois tipos de radiação:

radiação β , da mesma fonte já descrita, e raios X do tubo de Cu do equipamento de DRX.

O equipamento utilizado para as medidas a altas temperaturas é montado de acordo com o esquema da Figura 3.4, e é constituído por uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R928*, com resposta espectral entre 200 e 900nm. Para melhorar a relação sinal ruído, um amplificador de corrente Gleichstrom-Messverstärker DC Amplifier da Phywe é acoplado na saída de corrente da fotomultiplicadora, esse sinal é então enviado para um conversor analógico-digital. A amostra é colocada em um porta amostra de platina inserida em uma caixa de madeira em forma de gaveta, para evitar que a luz externa entre. Um filtro foi posicionado entre a amostra e a fotomultiplicadora para reduzir a emissão no infravermelho proveniente da incandescência do porta amostra.

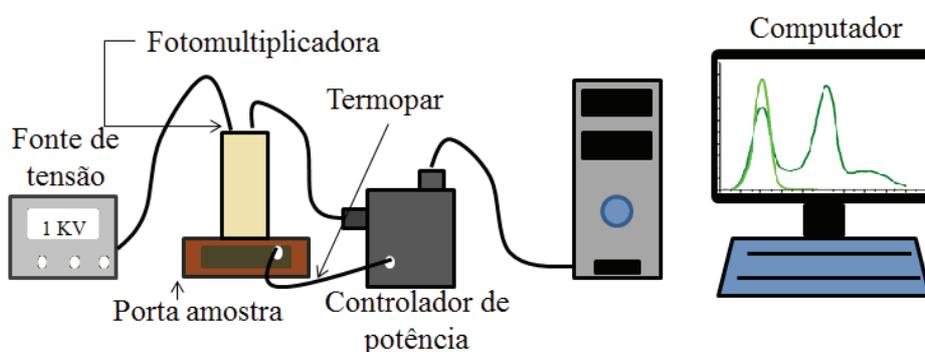


Figura 3.4: Esquema do equipamento usado nas medidas de TL a altas temperaturas (adaptado Andrade, 2012).

O sistema de TL para baixas temperaturas é composto por um criostato de hélio líquido (*Janis 22C/350C*), um controlador de temperatura modelo 340 *Lakeshore*, um eletrômetro *Keithley 237*, uma fotomultiplicadora da *Hamamatsu R928*, e um computador para aquisição de dados (Figura 3.5). A amostra é colocada em um porta amostra de cobre na ponta do criostato e em seguida é feito vácuo em todo sistema a uma pressão de 6×10^{-6} mbar. Após esse processo, a amostra é então resfriada até uma temperatura de aproximadamente 17 K, e nesse instante a amostra começa a ser irradiada durante 1 hora (~ 20 Gy) com radiação β . Na sequência, a fonte de radiação foi retirada e o sistema foi programado para atingir a temperatura de 450K a uma taxa de 20 K/min. Para que o máximo de intensidade luminosa seja captada é colocada a fotomultiplicadora a 45° do centro da amostra e a 90° da fonte de radiação.

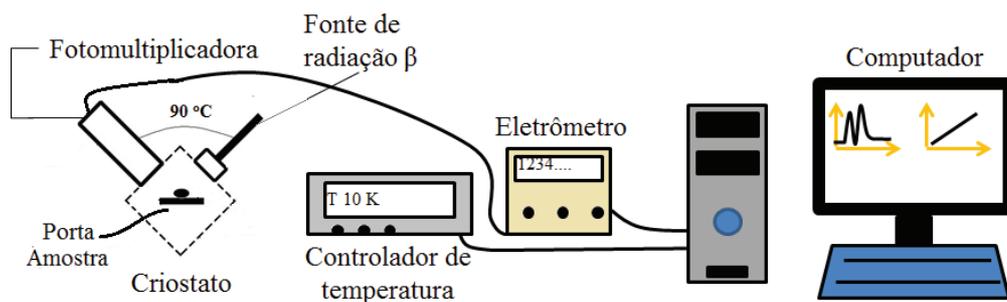


Figura 3.5: Esquema da montagem para medidas de TL a baixas temperaturas (adaptado Andrade, 2012).

3.5 – Medidas de Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL, do inglês Photoluminescence) é um caso particular da luminescência, no qual a excitação e emissão envolvem fótons de baixa energia, ou seja, ondas eletromagnéticas que vão da região do ultravioleta próximo (*Near UV*), passando pelo visível, até o infravermelho próximo (*Near IR*).

A finalidade das medidas de PL foi a de identificar as transições típicas 4f-4f do dopante na matriz do BaYF, essas medidas foram realizadas em um espectrofluorímetro da ISS PC1 equipado com uma lâmpada de xenônio de 300W e monocromador de excitação operando de 200 a 800 nm com resolução espectral de 0,25nm. Os espectros de emissão foram obtidos através do mesmo espectrômetro HR 2000 da Ocean Optics, adaptado ao fluorímetro e o aparato está esquematizado na Figura 3.6.

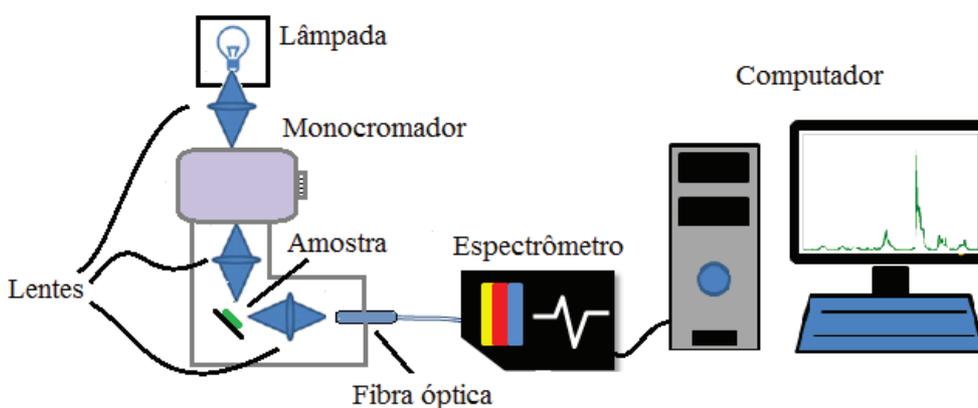


Figura 3.6: Representação esquemática do aparato usado para as medidas de fotoluminescência

Os espectros de emissão foram medidos para o BaYF dopado com Tb³⁺ sob excitação de luz UV de 200 a 350 nm, e para a amostra dopada com Er³⁺ de 200 a 450 nm, à temperatura ambiente. As amostras foram utilizadas na forma de monocristal, em pequenos pedaços. As várias medidas realizadas foram organizadas em gráficos tridimensionais, onde é possível se observar representações gráficas de espectros de emissão e excitação dos sistemas avaliados. As intensidades de todos os espectros coletados foram corrigidas levando-se em conta a intensidade da luz de excitação.

3.6 – Medidas de Absorção Óptica

Em materiais não metálicos, defeitos e impurezas podem ser consideradas como centros localizados de elétrons ou buracos, que podem possuir níveis eletrônicos e níveis vibracionais ou rotacionais situados dentro do gap de energia do material. A transição entre esses níveis é caracterizada por um ou mais picos na região do espectro de absorção onde o material sem o defeito seria transparente. Consequentemente, cada impureza ou centro de defeito é caracterizado por um espectro de absorção contendo uma ou algumas bandas (Lopez *et al.*, 1988).

A absorção óptica de materiais não transparentes pode ser obtida via medidas de reflectância difusa e assumindo que o feixe de luz incidente é ou absorvido na superfície do material ou refletido. Sendo R a reflectância (em percentagem), a absorção A pode ser calculada via:

$$A\lambda = -\log_{10}\left(\frac{\%R\lambda}{100}\right) \quad (3.1)$$

No presente trabalho, utilizamos a técnica de reflectância difusa para obter os espectros de absorção óptica. A configuração experimental da reflectância é mostrada na Figura 3.7, que é composto por uma lâmpada halógena mais uma lâmpada de deutério (Micropac DH-2000) que produz um espectro policromático de 200 a 1000 nm, um espectrômetro da Ocean Optics, modelo HR2000 e duas fibras ópticas: uma para conduzir o feixe de luz incidente e a outra para coletar a luz refletida. Foi utilizado o

BaYF monocristalino puro e não irradiado como padrão de referência, esta escolha permitiu medir as mudanças na reflectividade devidos à presença de defeitos, dopantes e/ou a danos de radiação ou ambos.

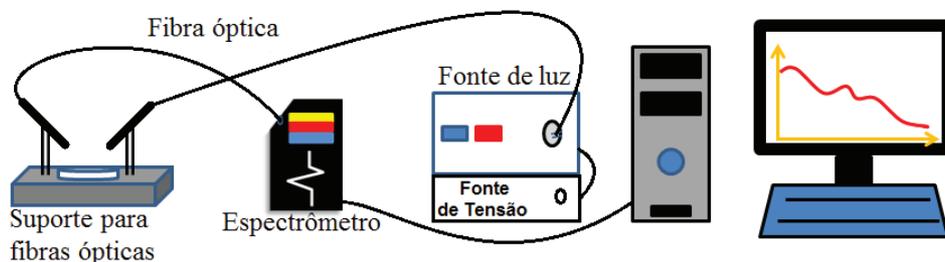


Figura 3.7: Arranjo experimental das medidas de absorção óptica.

As medidas de reflectância são convertidas em absorbância diretamente no software de aquisição de dados do espectrômetro utilizando a seguinte expressão:

$$\%R\lambda = -\log_{10}\left(\frac{S\lambda - D\lambda}{W\lambda - D\lambda}\right) \quad (3.2)$$

onde $S(\lambda)$ é o espectro obtido com a amostra, $D(\lambda)$ é o espectro correspondendo a ausência de luz no espectrômetro e $W(\lambda)$ é o espectro da referência (branco), todos coletados no mesmo comprimento de onda λ com os mesmos tempos de contagem da CCD.

3.7 – Absorção de Raios X e XEOL

As medidas de Absorção de Raios X e XEOL (X-ray Excited Optical Luminescence) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), através da proposta de trabalho XAFS1-10909, utilizando a linha de espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina (XAFS-2). Esta linha opera na faixa de raios X duros (4-17 KeV). Foi utilizado no modo transmissão e fluorescência de raios X a temperatura ambiente. Com a utilização da fonte de luz síncrotron, foi possível sintonizar os fótons de raios X em energias específicas próximas à borda de absorção, desta forma sintonizamos nas bordas $L_{I, II, III}$ do Ba e L_{III} dos dopantes TR^{3+} . O termo

XEOL é usado para denominar o espectro de excitação da luminescência quando a fonte de raios X é monocromática e é um exemplo de radioluminescência.

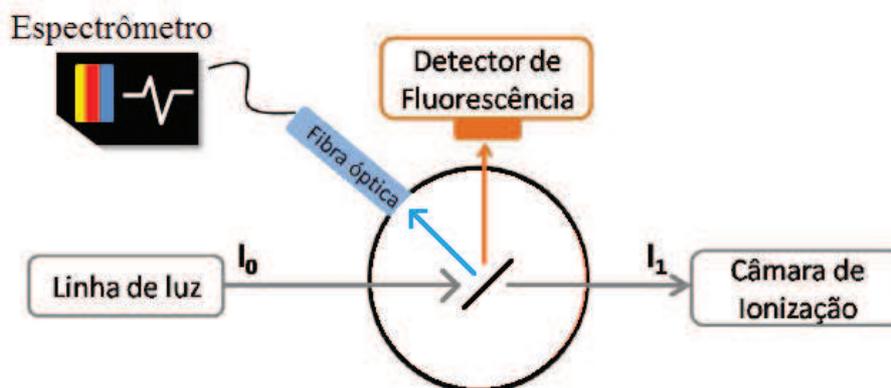


Figura 3.8: Representação esquemática do aparato usado para medidas de XAS e XEOL.

Medidas de absorção de raios X e XEOL foram realizadas simultaneamente, o aparato experimental utilizado é composto de duas câmaras de ionização posicionada antes e depois da amostra, onde é medida a intensidade inicial (I_0) e final (I) do feixe, um porta amostra, que se encontrava dentro de uma câmara escura para não sofrer interferência da luz, um detector de fluorescência de raios X, que coleta os fótons resultantes do processo de absorção do feixe de raios X pela amostra e uma fibra óptica com um espectrômetro foi utilizado para obter o espectro de emissão luminescente do material (Figura 3.8). A luminescência integral em função da energia de excitação foi capturada com uma fotomultiplicadora (*Hamamatsu R924*) que substituíra o espectrômetro por apresentar um tempo de resposta mais rápido, em torno de 8 ns. Esse arranjo experimental possibilitou um estudo que relaciona todos os processos envolvidos na cintilação, incluindo formação de defeitos e eficiência luminescente em função da energia dos fótons de raios X próxima das bordas de absorção dos diferentes elementos químicos envolvidos.

3.8 – Medidas de Tempo de Vida de Luminescência

O tempo de vida está relacionado ao tempo médio que o centro luminescente fica no estado excitado antes de voltar para o estado fundamental. Para realizar este tipo

de medida requer que a fonte de excitação seja pulsada, cuja duração seja significativa quando comparada com o tempo de vida do processo de emissão.

Neste trabalho foram realizados dois tipos de experimentos para obter o tempo de vida de luminescência. As medidas de tempo de vida para tempos muito curto foram realizadas na linha XAFS2 no LNLS operando no modo *single bunch* a temperatura ambiente, com intervalo entre pulsos de ~ 311 ns. O arranjo experimental é semelhante ao da Figura 3.8, no qual a amostra se encontra dentro de uma câmara escura, a luz é captada pela fibra óptica e acoplada a uma fotomultiplicadora (tempo de resposta de 8ns). O sinal de saída da fotomultiplicadora foi enviado a um osciloscópio digital Tektronix TDS 684B e uma onda quadrada é gerada de forma sincronizada com o pacote de elétrons que viajava pelo anel e enviada ao segundo canal do osciloscópio. Esta onda quadrada é usada como sinal de gatilho do osciloscópio. Com este tipo de arranjo é possível superpor vários eventos de excitação e desexcitação devido ao pulso de raios X gerado pelo pacote de elétrons e efetuar então uma média.

Medidas de tempo de vida na ordem de micro segundos foram realizadas na UFS e o aparato experimental (Figura 3.9) utilizado consiste basicamente de um laser pulsado (Vibrant Opotek), um osciloscópio digital LeCroy 20GS/s e uma fotomultiplicadora (Hamamatsu R924) alimentada por uma fonte de 1 kV. O feixe do laser (355 nm) é focalizado na amostra através de uma fenda, e a luz emitida foi captado por uma fotomultiplicadora, no qual foi colocado na frente um filtro para impedir a entrada da luz do laser. O sinal de saída da fotomultiplicadora foi enviado para o osciloscópio, e um fotodetector rápido captava o pulso do laser usado como gatilho.

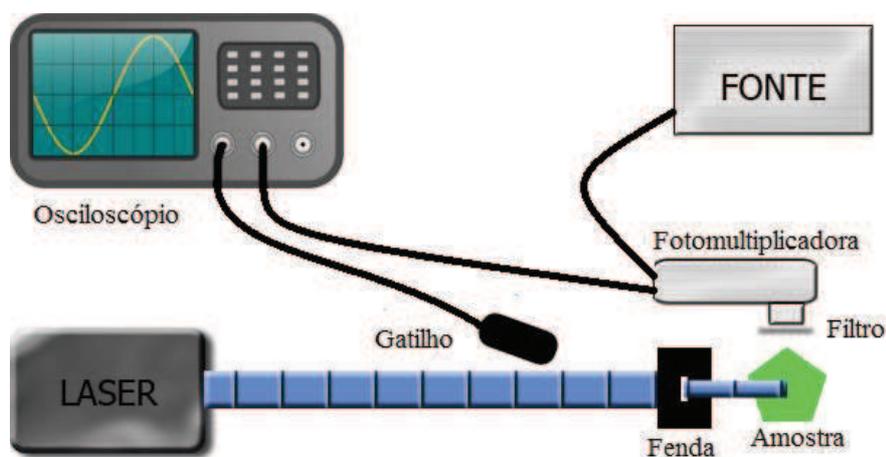


Figura 3.9: Representação esquemática do aparato usado para medidas de tempo de vida na ordem de microsegundo.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.1 – Introdução

Os resultados apresentados neste capítulo são uma continuação da dissertação da autora, Mello (2008), desta forma quando necessário estaremos mencionando ou apresentando no anexo os resultados anteriores, para melhor compreensão do texto. Caso o leitor deseje aprofundar o assunto, o trabalho anterior pode ser consultado no link que se encontra em Mello, 2008.

Neste trabalho focamos na compreensão do mecanismo luminescente do BaYF dopado, diferentemente do que foi realizado em Mello (2008), em que foi priorizado utilizar as técnicas experimentais de forma comparativa entre as amostras monocristalina e policristalina com várias concentrações, e constatamos que independente do tipo de amostra e concentração os resultados são semelhantes. Assim neste trabalho escolhemos as amostras do BaY₂F₈ dopado com 2% de Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Nd³⁺ monocristal para realizar os experimentos e ser comparadas, e em alguns casos devido à dificuldade de realização das medida priorizamos as amostras de Tb³⁺ e Er³⁺ por serem as amostra com luminescência mais eficiente. Com exceção as medidas de termoluminescência, que foi necessário realizar comparações de concentração e tipo de amostra por não existir nada reportado na literatura.

Neste capítulo mostraremos e discutiremos as medidas realizadas utilizando as diversas técnicas apresentadas anteriormente. Iniciaremos o estudo comparando o espectro e a eficiência de cintilação do BaY₂F₈ :Tb³⁺ com um cintilador comercial, o CsI:Tl. Quando necessário os resultados das técnicas serão apresentados juntos visando à compreensão do material.

As evidências que emergiram das análises dos resultados são discutidas ao mesmo tempo em que argumentos e hipóteses são lançados na construção dos modelos e mecanismos que explicam o comportamento e propriedades dos sistemas estudados. As análises discutidas aqui levam às principais conclusões deste estudo e que serão apresentadas no capítulo seguinte.

4.2 – Medidas de Radioluminescência

As medidas de RL irradiando as amostras com raios X do tubo de Cu foram realizadas em Mello (2008) e foram observados que as amostras apresentavam emissões radioluminescentes características das transições 4f-4f dos íons dopantes. Como pode ser observado na Figura 4.1.

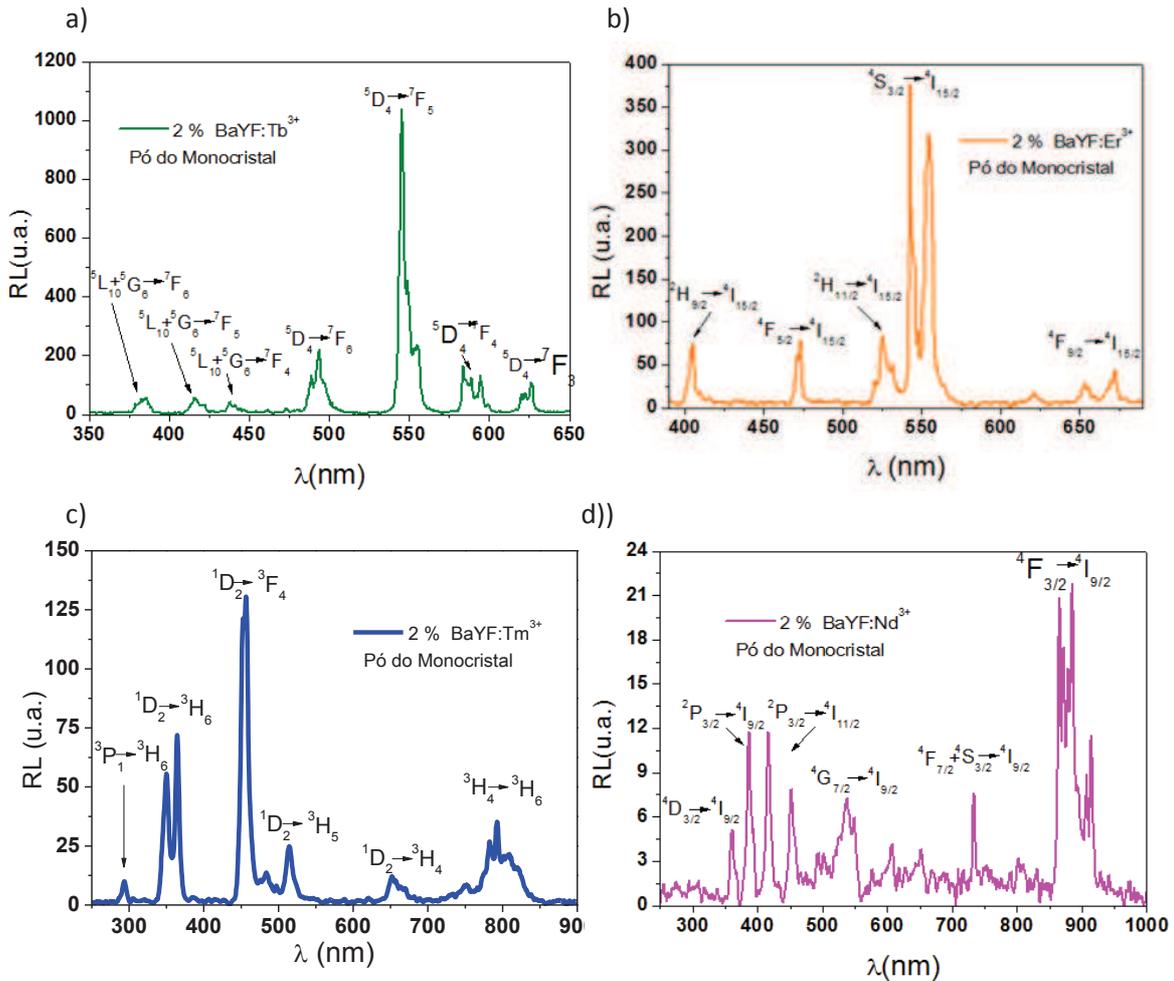


Figura 4.1: Espectro de emissão RL das amostras de BaYF dopado com Tb³⁺ (a), Er³⁺ (b), Tm³⁺ (c) e Nd³⁺ (d) (Mello, 2008).

O BaYF dopado com o Tb³⁺ apresenta a maior intensidade de RL em relação as demais amostras dopadas, desta forma comparamos o BaYF: Tb³⁺ com o CsI:Tl, que é um cintilador comercialmente utilizado e apresenta a mais alta eficiência de cintilação entre os materiais cintiladores inorgânicos. A comparação do CsI:Tl (626 ppm) com o BaYF dopado com Tb em diferentes concentrações pode ser observado na Figura 4.2. Podemos observar que a emissão de luz das amostras de BaYF:Tb³⁺ se estende de

370 nm a 640 nm com emissão principal em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), já o CsI:Tl apresenta uma banda larga de emissão que se estende de 370 nm a 750 nm com emissão máxima em torno de 550 nm. As intensidades de RL do BaYF dopado com 2,0 e 3,0 % das amostras monocristalinas e policristalinas são cerca de duas vezes maior em 545 nm do que o CsI:Tl, e esta é a região espectral onde as fotomultiplicadoras são normalmente mais eficientes, o que destaca este material para uma possível aplicação em dispositivos cintiladores. Entretanto, com exceções dos picos em torno de 384 e 545 nm, os demais picos do BaYF:Tb apresentam intensidade de RL mais baixa. As amostras dopadas com 0,5 e 1,0% apresentam sinal de RL em todo seu espectro menor que a amostra comparada.

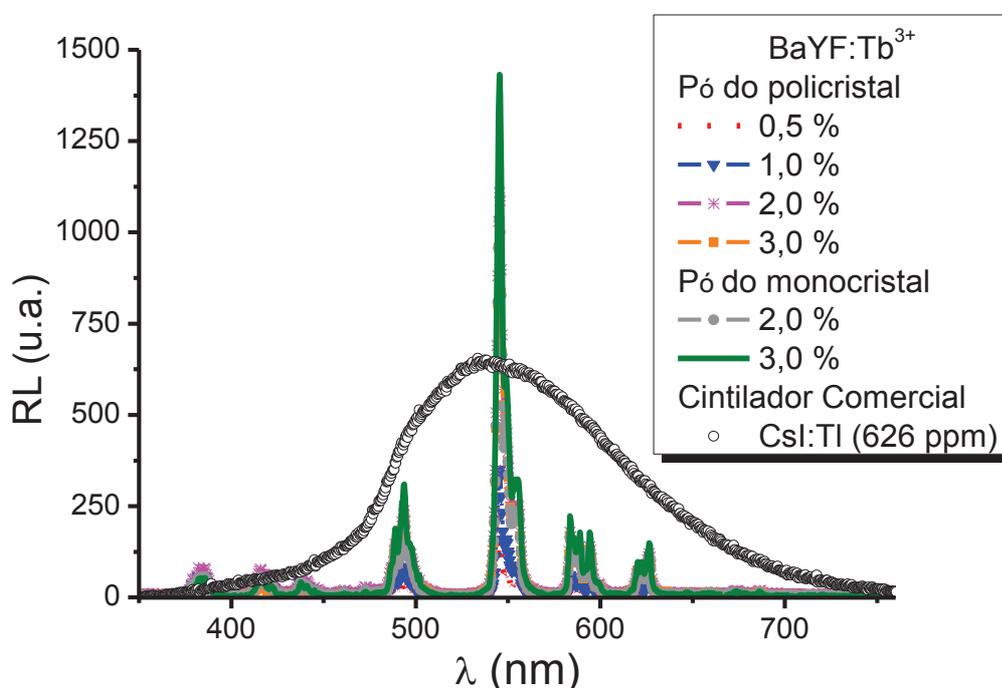


Figura 4.2: Comparação do espectro de emissão RL da amostra do CsI:Tl com o pó do monocristal e policristal do BaYF dopado com diferentes concentrações de Tb³⁺, excitadas com raios X.

Através das medidas de RL é possível determinar a eficiência de cintilação, que é a quantidade de luz emitida durante a irradiação. Esse parâmetro foi obtido através da avaliação da área sob a curva do espectro de emissão de RL, em temperatura ambiente. Na Tabela 4.1, podemos verificar a eficiência de cintilação das amostras de BaYF dopada com Tb³⁺ normalizadas considerando o CsI:Tl como 1. A quantidade luz da amostra de CsI:Tl é em torno de cinco vezes maior do que a mais eficiente entre as

amostras do BaYF :Tb³⁺, que é a dopada com 3 % monocristal. Isto é devido a larga banda de emissão do CsI:Tl.

A eficiência de cintilação comparadas para todas as amostras do BaYF dopado com Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Nd³⁺ foi calculada em Mello (2008), a tabela com este resultado pode ser encontrado no anexo (Tabela A.1).

Tabela 4.1: Eficiência de cintilação do BaYF:Tb³⁺ monocristal e policristal comparando com o cintilador CsI:Tl.

Amostras	Eficiência de cintilação (normalizado para o CsI:Tl)
0,5 % (policristal)	3,3 %
1,0 % (policristal)	6,2 %
2,0 % (policristal)	13,3 %
3,0 % (policristal)	15,6 %
2,0 % (monocristal)	12,9 %
3,0 % (monocristal)	18,1 %
CsI:Tl (626 ppm)	100,0 %

4.3 – Medidas de Termoluminescência

As medidas de termoluminescência foram realizadas com a finalidade de conhecer os tipos de defeitos e o número de centros de armadilhamento presentes nas amostras estudadas, bem como compreender o papel destes com a emissão radioluminescente, já que são, em tese, fenômenos que competem. Adicionalmente, a determinação dos parâmetros cinéticos dos diferentes picos TL é importante para o entendimento dos processos envolvidos no mecanismo de cintilação.

4.3.1 – Termoluminescência acima da temperatura ambiente

As curvas de emissão termoluminescente acima da temperatura ambiente foram obtidas através de um equipamento desenvolvido no próprio laboratório. Neste caso, o sinal da emissão TL é somada a radiação de corpo negro (incandescência) emitida pelo porta amostra quando a temperatura do porta amostra + amostra cresce muito acima de 300°C. Desta forma, para a obtenção do sinal da amostra é necessário descontar a incandescência, que é obtida através de um reaquecimento da amostra após o primeiro

ciclo de aquecimento, procedimento usual em medidas de TL acima da temperatura ambiente.

As medidas de TL foram realizadas em um intervalo de 45 a 400 °C e utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/s, em atmosfera aberta. Para efeito comparativo, todas as amostras eram previamente tratadas até uma temperatura de 550°C para uma limpeza térmica de eventuais centros de armadilhamento que pudessem estar preenchidos, e depois eram irradiadas com 0,0924 Gy de raios X ou 20 Gy de radiação β . As irradiações foram efetuadas à temperatura ambiente e a leitura de TL era executada com a mesma quantidade de pó, para todas as amostras, imediatamente após as irradiações. Para não ter influência da luz ambiente as amostras eram mantidas no escuro a partir do tratamento térmico. Na normalização dos resultados obtidos em dias diferentes e momentos diferentes, foi usada como amostra padrão um material com emissão TL conhecida como a calcita natural, este processo evitou divergências entre medidas feitas em dias diferentes.

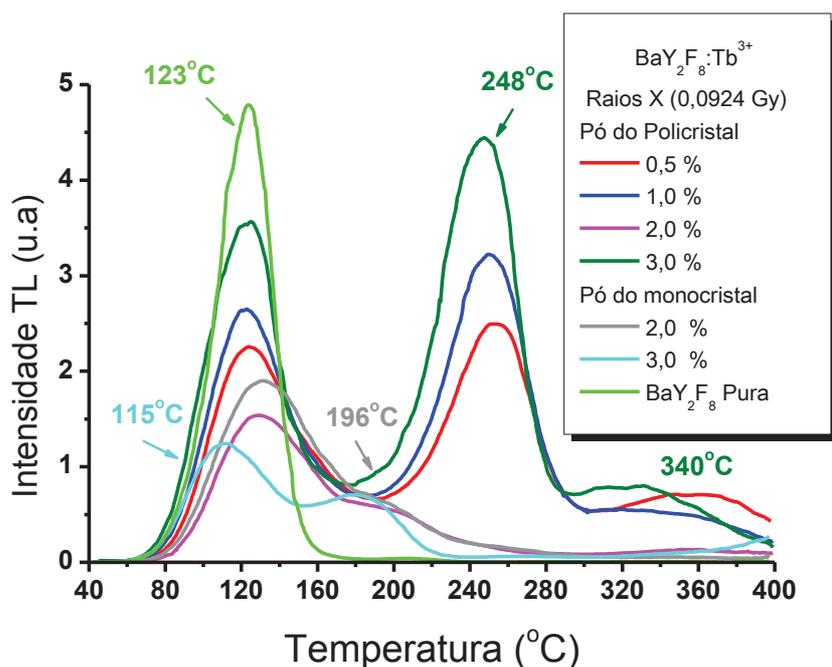


Figura 4.3: Emissão termoluminescente do BaYF puro monocristal e das amostras policristalinas e monocristalinas dopadas com concentrações diferentes de Tb^{3+} .

Na Figura 4.3, podemos observar a emissão de TL dos pós dos monocristais do BaYF puro e da amostra dopada com Tb^{3+} . A amostra pura apresenta um pico bastante intenso em aproximadamente 123°C. Todas as demais amostras dopadas com Tb^{3+} apresentam este mesmo pico com intensidade menor. As amostras BaYF:Tb

policristalinas dopada com 0,5; 1,0 e 3,0 % apresentam um segundo pico em aproximadamente 248 °C e um terceiro pico indicado pelo ombro em torno de 340 °C. Já a amostra policristalina dopada com 2% de Tb^{3+} , apresentou além do pico principal com um pequeno deslocamento, um ombro em torno de 196 °C e este comportamento diferente nesta amostra pode estar acontecendo pelo fato de ser a única amostra que apresenta a fase $Ba_4Y_3F_{17}$ como pode ser verificado no anexo (Figura A.1) nas medidas de difratometria de raios X realizadas por Mello (2008). A presença desta fase parece ter diminuído a quantidade de centros de armadilhamento, em relação às demais amostras policristalinas dopadas com Tb. As amostras originadas dos monocristais apresentam o primeiro pico intenso e os demais são bem menores do que no caso das amostras policristalinas. Para a amostra dopada com 3 % de monocristal um deslocamento do pico principal para 115 °C.

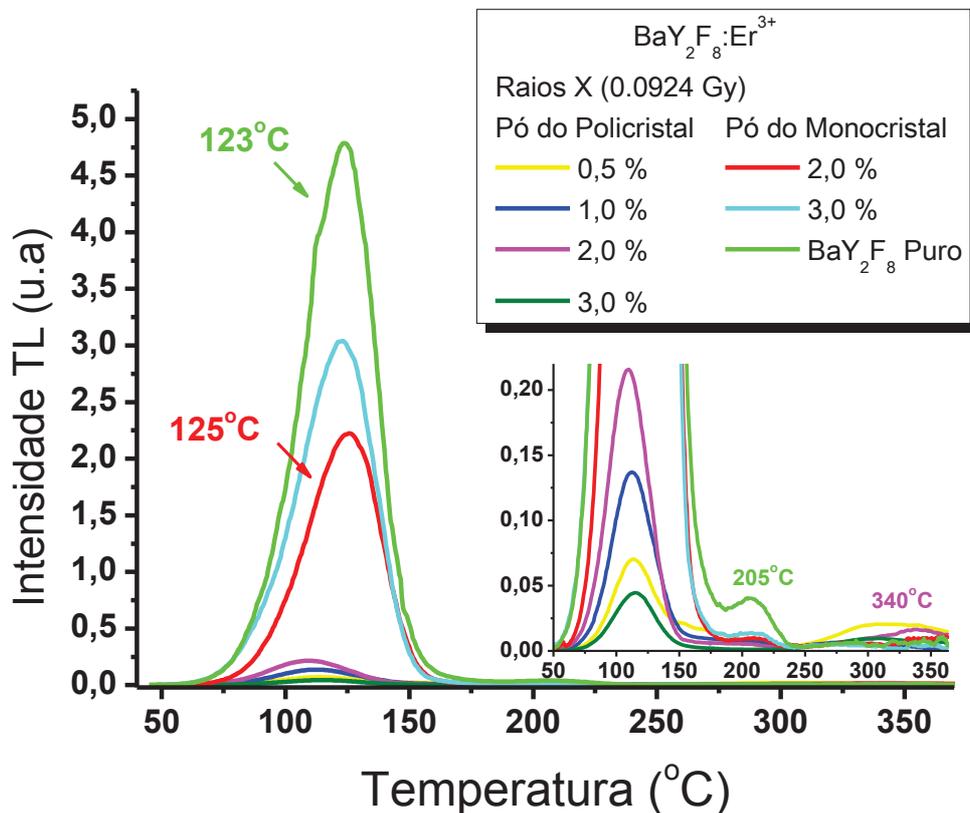


Figura 4.4: Emissão termoluminescente do $BaYF:Er^{3+}$ com diferentes concentrações comparada com a amostra pura.

No $BaYF:Er^{3+}$ (Figura 4.4), as amostras que apresentaram maior intensidade de TL foram as monocristalinas, um efeito contrário do que aconteceu com o $BaYF$

dopado com Tb^{3+} . Tanto para o policristal quanto para o monocristal a intensidade de TL é proporcional a concentração do dopante, com exceção da amostra BaYF dopada com 3% de Er^{3+} policristal que apresentou o menor sinal de TL. No entanto, podemos observar que todas as amostras apresentam o mesmo pico em $123\text{ }^{\circ}\text{C}$ característico da matriz (BaYF) com um pequeno deslocamento a depender da concentração. Além desse pico, na região ampliada da Figura 6, existe outro pico menos intenso em $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ na amostra pura. O mesmo é perceptível principalmente nos monocristais, enquanto nos policristais existem outros conjuntos de picos menos intenso em 300°C e 340°C .

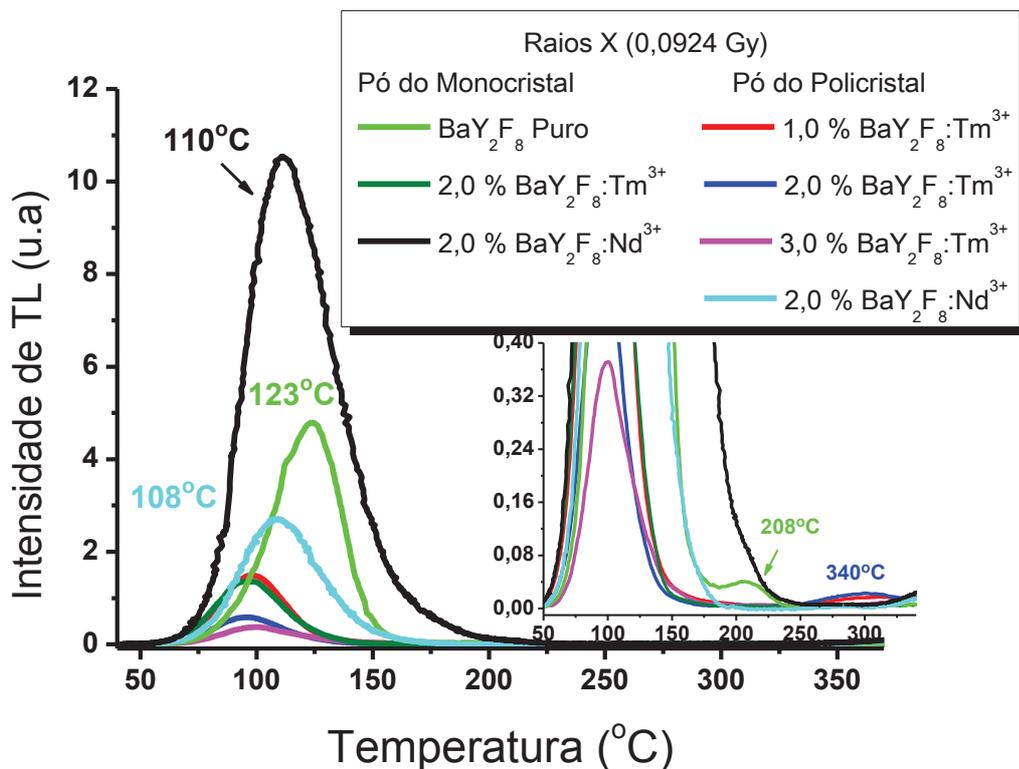


Figura 4.5: Emissão termoluminescente do BaYF: Tm^{3+} e BaYF: Nd^{3+} com diferentes concentrações comparada com a amostra pura.

A Figura 4.5 apresenta a emissão de TL para o BaYF dopado com Tm^{3+} e Nd^{3+} . Observa-se o mesmo comportamento discutido anteriormente para a amostra dopada com Er^{3+} , ou seja, as amostras apresentam um pico bastante intenso relacionado a matriz. Em relação à intensidade de TL, podemos verificar que o BaYF: Tm^{3+} apresentam intensidade baixa em relação a amostra pura com a posição do máximo do pico em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entretanto o BaYF dopado com 2 % de Nd^{3+} monocristal se destaca pelo seu alto sinal de TL com deslocamento do pico para aproximadamente

110°C, o que pode explicar sua baixa eficiência de cintilação. Estes pequenos deslocamentos do pico de emissão podem estar relacionados a variações na profundidade das armadilhas. Policristais dopado com Tm^{3+} também apresentam picos menos intenso em 340 °C.

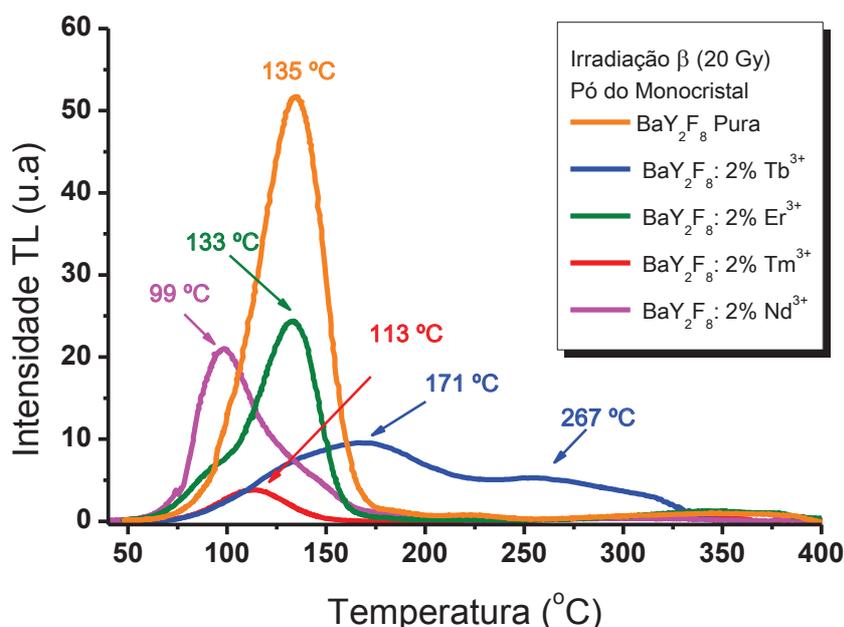


Figura 4.6: Emissão termoluminescente do BaYF puro e dopado com 2% de Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} monocristal irradiado com 20 Gy de radiação β .

As curvas de emissão TL para o BaYF puro e todas as amostras dopadas com 2% de Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} monocristal quando irradiado com 20 Gy de radiação β , encontra-se na Figura 4.6. O efeito do tipo de radiação apresentou variações na posição máxima do pico TL que se desloca para temperatura mais elevadas, com exceção da amostra dopada com Nd^{3+} , que irradiada com raios X o pico é em torno de 108 °C e quando irradiado com β é em torno de 99 °C. Outra característica notada, é que os picos apresentam um alargamento, indicando uma sobreposição de picos, pode ser melhor observado para a amostra dopada com Nd^{3+} , Er^{3+} e Tb^{3+} , isso demonstra que as amostras irradiadas com raios β aparentam ser mais sensíveis a esta radiação do que quando exposta a raios X. Isso pode ser um indício de que o centro responsável por este pico TL pode ser um centro de elétrons.

4.3.2 – Eficiência de cintilação versus densidade de armadilhas

Como mencionado anteriormente, a quantidade de luz emitida (eficiência de cintilação) foi obtida através da curva de emissão de RL. Já a área sob a curva de TL, está diretamente relacionada com a quantidade efetiva de centros de armadilhamento em cada amostra, que foi denominado densidade de armadilhas. Todas as amostras comparadas neste tópico foram irradiadas com raios X com taxa de dose de 1,54 mGy/s.

Deve-se ressaltar que as amostras dopadas, mesmo tendo maior concentração de defeitos devido à presença dos dopantes podem ter menor densidade de armadilhas efetivas, caso os níveis adicionais de energia criados pelos defeitos se superponham aos níveis de armadilhamento da banda proibida.

Na Tabela 4.2, podemos verificar a comparação da densidade de armadilhas com a eficiência de cintilação para as amostras dopadas com Tb^{3+} . Considerando a emissão TL da amostra de BaYF dopado com 3 % de Tb^{3+} policristal com o valor igual 100 % encontrou-se uma relação entre as densidades de armadilhamento de todas as amostras e comparamos com a eficiência de cintilação, normalizando para a amostra com maior eficiência de cintilação (3% Tb^{3+} monocristal), já que o fenômeno de TL compete com a RL. Podemos perceber uma forte tendência que quanto maior a densidade de armadilhas de TL, menor é a eficiência de cintilação. Isto implica que os centros de armadilhamentos estão inibindo a quantidade de luz emitida pelas amostras. A única exceção para este comportamento foi a amostra dopada com 3 % policristal, que apresentou tanto a densidade de armadilhas quanto a eficiência de cintilação com valores altos, não conseguimos ainda explicar o motivo deste comportamento diferente.

Tabela 4.2: Comparação da densidade de armadilhas com a eficiência de cintilação entre as amostras de BaYF dopado com Tb.

Amostras	Eficiência de cintilação	Densidade de armadilhas
0,5 % (policristal)	18,3 %	70,3 %
1,0 % (policristal)	34,2 %	77,4 %
2,0 % (policristal)	73,8 %	27,2 %
3,0 % (policristal)	86,2 %	100,0 %
2,0 % (monocristal)	71,2 %	31,4 %
3,0 % (monocristal)	100,0 %	23,0 %

A correlação entre TL e RL para o BaYF dopado com Er^{3+} e Tm^{3+} pode ser melhor observado na Figura 4.7(a), onde a densidade de armadilhas foram representados em função da eficiência de cintilação. A figura mostra que para o Er^{3+} e Tm^{3+} até 0,8 da eficiência da cintilação não há nenhuma dependência com a TL, mas acima deste valor a RL cresceu rapidamente assim como a intensidade da TL. Este resultado não era esperado já que modelos usuais de TL e RL demonstram que deve haver uma competição entre os dois processos, ou seja, os materiais que apresentam maior intensidade TL é normalmente os que apresentam pior eficiência de cintilação.

Um gráfico similar ao anterior foi feito também para as amostras dopadas com Tb^{3+} e Nd^{3+} e pode ser visto na Figura 4.7(b). As amostras policristalinas dopadas com 2% Nd^{3+} e dopada com 2% Tb^{3+} foram removidas da comparação por apresentarem sinal da fase 4:3:17 (Valerio *et al.*, 2007). Pode-se notar que no caso destas amostras o comportamento esperado é mais ou menos seguido e as amostras com maior densidade de armadilhas são as de menor eficiência de cintilação.

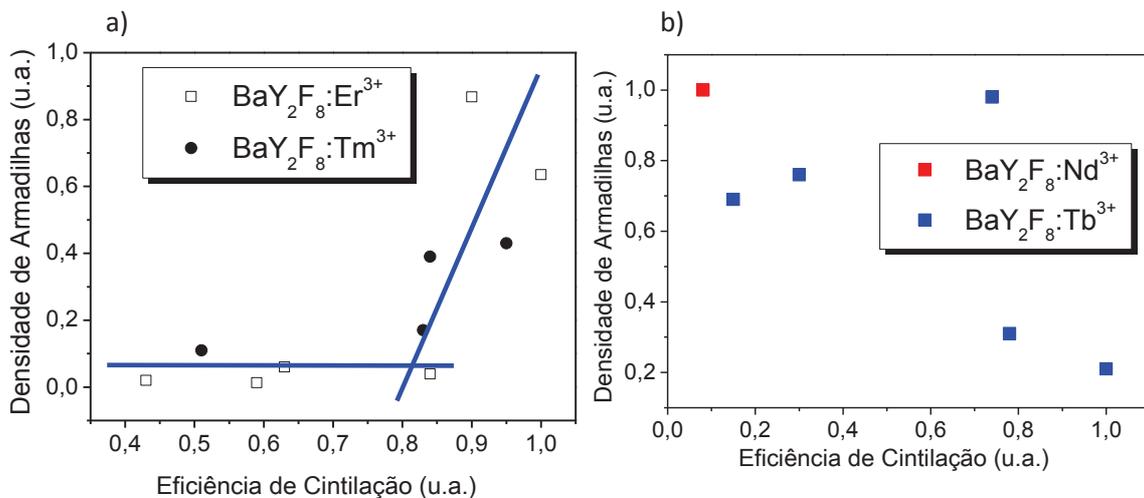


Figura 4.7: Eficiência de cintilação versus densidade de armadilhas para as amostras do BaYF dopado com Er^{3+} e Tm^{3+} (a), as linhas ilustradas são para guiar os olhos, e BaYF dopado com Nd^{3+} e Tb^{3+} (b).

4.3.3 – Termoluminescência abaixo da temperatura ambiente

Em baixas temperaturas, os estados vibracionais oferecem menor influência na rede e, como resultado, tem-se uma diminuição da energia térmica e os centros de armadilhamento de cargas tem maiores chances de serem preenchidos durante o

processo de irradiação e de reter os portadores armadilhados, sendo possível conhecer os centros de armadilhamento mais rasos. Estas armadilhas com energias próximas à banda de condução (tipicamente bem abaixo de 1eV) são responsáveis por atrasar a RL a temperatura ambiente, já que estas armadilhas não são estáveis a temperatura ambiente.

Apesar de denominarmos este tópico de TL abaixo da temperatura ambiente (300K), as medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 17 a 450K, utilizando uma taxa de aquecimento de 20K/min. As amostras foram irradiadas com 20 Gy de radiação β , a uma temperatura constante de 17K. A Figura 4.8 mostra a curva TL obtida abaixo e acima da temperatura ambiente.

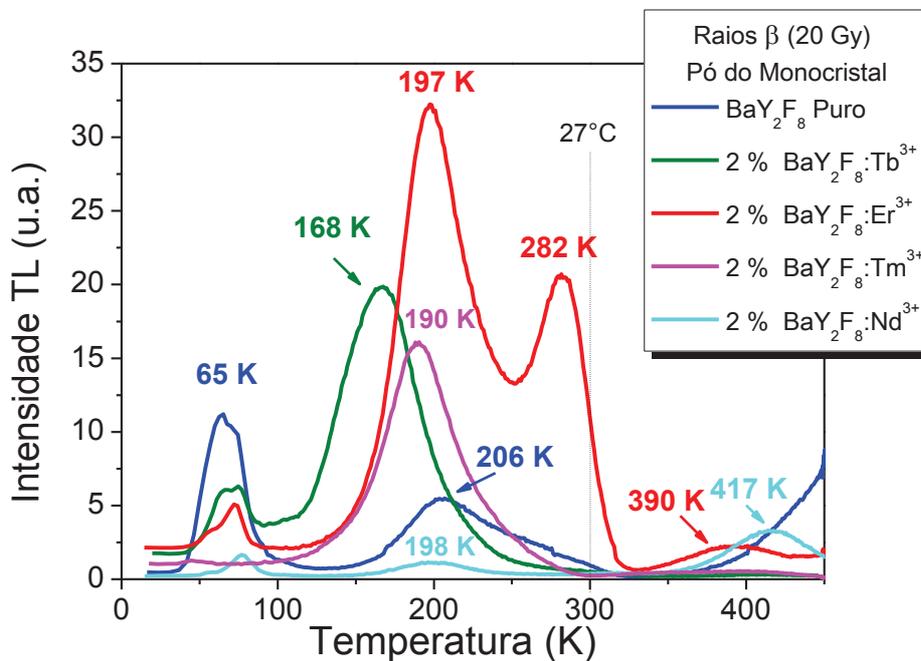


Figura 4.8: Curvas de emissão termoluminescente das amostras monocristalinas do BaY₂F₈ puro e dopado irradiadas com radiação β .

Como podemos notar as amostras dopadas apresentam algumas semelhanças com a amostra pura, um primeiro pico em torno de 65K, com exceção da amostra dopada com Tm³⁺. Um conjunto de picos na parte central da figura, com os máximos em 206 K, 168 K, 197 K, 190 K e 198 K que estão correlacionada com a amostra pura e dopada com Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Nd³⁺, respectivamente. O BaYF dopado com Er³⁺ se destaca por apresentar nesta região central um outro pico entrando na temperatura ambiente, com máximo em 282 K. As bandas nas curvas de TL situadas na temperatura

ambiente ou um pouco acima dela, é um forte indício que a amostra vai apresentar sinal fosforescente, já que as armadilhas responsáveis por este último pico TL são estáveis até quase a temperatura ambiente. Isto significa que estas armadilhas devem ter energias de ativação maiores e o tempo de vida dos portadores nas armadilhas também maior na temperatura ambiente, retendo por mais tempo os elétrons ou buracos impedindo-os de recombinar e transferir a energia para o centro luminescente.

4.3.4– Determinação da ordem cinética

A determinação da ordem cinética (b) para as medidas realizadas acima da temperatura ambiente foi obtida através de dois métodos : aquecimento parciais e forma do pico. A determinação deste parâmetro cinético foi realizado apenas para as amostras do BaYF monocristal dopado com 2 % de Tb^{3+} e Er^{3+} , irradiado com β , pois mostramos que a amostra apresentou uma maior sensibilidade a este tipo de radiação.

O *Método dos Aquecimentos Parciais*, proposto por McKeever consiste de uma série de aquecimentos sucessivos. A amostra irradiada é aquecida parcialmente até uma temperatura (T_s), abaixo da temperatura de máximo do pico, em seguida a amostra é resfriada e aquecida novamente até que toda emissão TL seja extinta e é anotada então a temperatura de máximo (T_m) do 1º pico TL. O processo foi repetido diversas vezes para várias temperaturas crescentes de T_s .

Os gráficos para obtenção dos pontos T_s vs T_m foram realizados usando uma taxa de aquecimento de 1°C/s, em um intervalo de temperatura de 40 a 325 °C em passos de 5°C. A escolha desta taxa foi baseada em trabalhos anteriores realizada por Andrade (2012) na mesma matriz. A Figura 4.9 mostra o gráfico de T_s vs T_m do pó da amostra monocristalina de BaY_2F_8 dopado com 2 % do Tb^{3+} . Este resultado combinado com as observações feitas no gráfico da Figura 4.6 confirma a presença de três picos para o $BaY_2F_8:2\% Tb^{3+}$, o primeiro e o segundo pico até então sobrepostos foram observados. O comportamento da curva T_s vs T_m para o primeiro e segundo picos permitem classifica-los como de segunda ordem (ver seção 2.8 na fundamentação teórica). Este resultado indica duas possibilidades: ou a probabilidade de recaptura do portador de carga na armadilha é dominante sobre a probabilidade de recombinação ou as constantes associadas à recombinação e rearmadilhamento são iguais. A forma da curva T_s vs T_m para o terceiro pico parece indicar um pico de 1ª ordem, apesar dos resultados terem

sido muito ruidosos já que este pico é o de menor intensidade para esta amostra e não tem uma temperatura máxima bem definida.

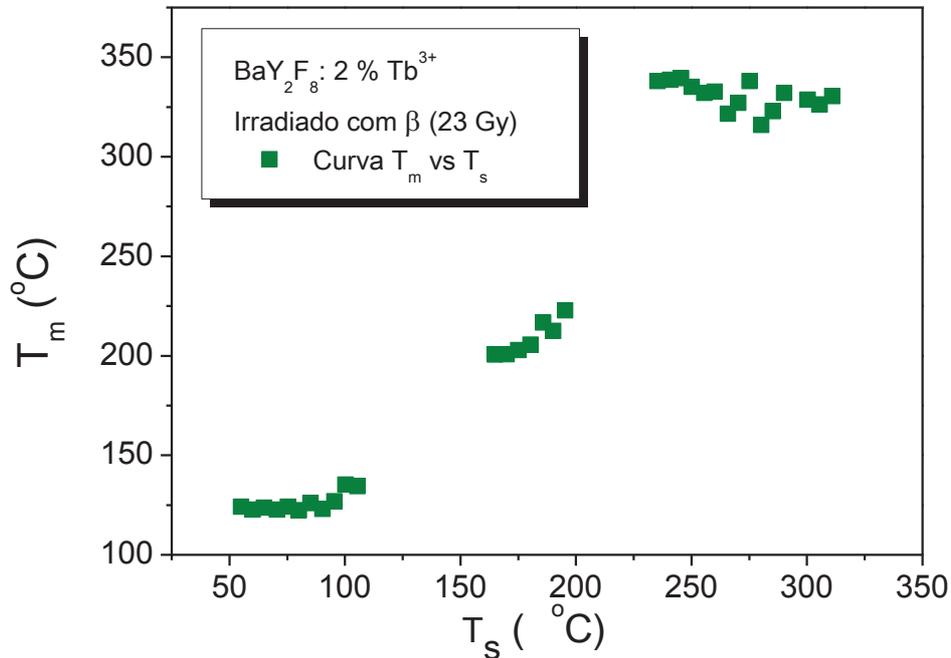


Figura 4.9: Gráfico de T_s vs T_m para a amostra de BaY_2F_8 dopado com Tb^3 monocristal⁺, mostrando a presença de três grupos de pontos atribuídos a três picos TL.

Para o monocristal do BaY_2F_8 :2 % Er^{3+} (Figura 4.10) o gráfico de T_s vs T_m apresenta dois grupos de pontos mostrando a existência de dois picos de TL, o que pode ser confirmado pelas Figuras 4.4 e 4.8. O primeiro grupo T_m permanece constante, o que representa um pico de primeira ordem cinética, que é o caso em que a probabilidade de recaptura do portador de carga na armadilha é desprezível. O parâmetro cinético associado ao segundo pico TL não pode ser classificado claramente por apresentar o mesmo comportamento discutido para o terceiro pico do Tb^{3+} (Figura 4.9). Todas as amostras apresentadas neste trabalho apresentam este pico TL de baixa intensidade em temperaturas mais elevadas indicando que estes centros de armadilhamento podem ser característicos da matriz do BaYF.

Devido às dificuldades inerentes a cada método de análise de picos TL, a recomendação geral é que as curvas sejam analisadas sempre por mais de um método. O outro método utilizado neste trabalho foi o *Método da Forma do Pico*. Este método é utilizado com maior precisão em picos isolados e consiste na obtenção do fator

geométrico ($\mu_g = \delta/\omega$) para determinar a ordem cinética, que é caracterizado pelo valor em torno de 0,42 para picos de primeira ordem e 0,52 para picos de segunda ordem (Chen *et al.*, 1981).

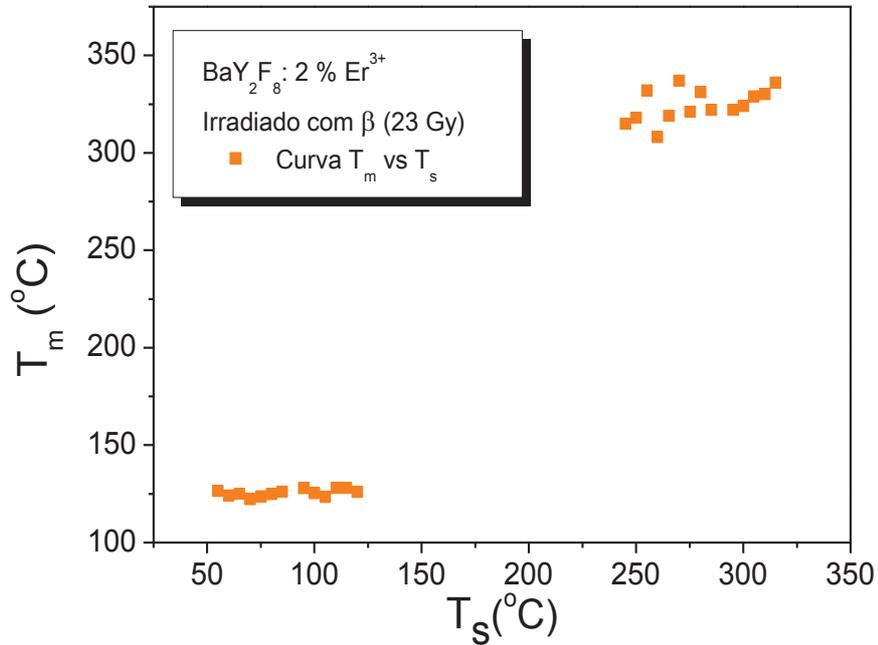


Figura 4.10: Gráfico de T_s vs T_m para a amostra de BaY_2F_8 dopado com Er^{3+} monocristal, mostrando a presença de dois grupos de pontos atribuídos a dois picos TL.

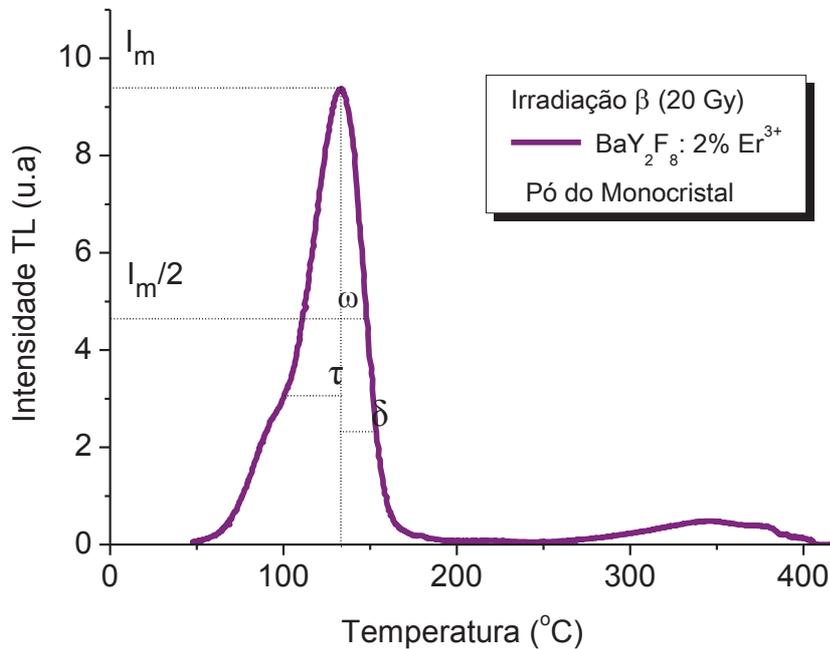


Figura 4.11: Aplicação do Método da Forma do Pico para a curva de emissão TL do BaY_2F_8 dopado com 2 % Er^{3+} monocristal, irradiado com 20 Gy de radiação β .

A Figura 4.11 mostra curva de emissão TL do $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 2 \% \text{Er}^{3+}$ irradiado com 20 Gy de radiação com alguns dos parâmetros marcados para execução do método da forma do pico. As seguintes relações foram calculadas δ , τ e ω ($\delta = T_2 - T_m$, $\tau = T_m - T_1$ e $\omega = T_2 - T_1$) usando as temperaturas, e assim foi obtido o valor de $\mu_g \cong 0,41$, ou seja, o pico é característico de primeira ordem, confirmando o resultado obtido pelo método dos aquecimentos parciais.

Na Tabela 4.3, é mostrado um resumo da ordem cinética obtida para os picos acima da temperatura ambiente através dos métodos do método da forma do pico das amostras irradiadas com raios X e raios β . É importante notar que independente do tipo de radiação utilizada, a ordem cinética dos picos é a mesma, indicando que não há mudança significativa no processo de armadilhamento e rearmadilhamento dos portadores das armadilhas. O BaYF:Nd^{3+} apresentou um valor geométrico muito distante do esperado, isso pode acontecer se houver uma sobreposição de pico.

Tabela 4.3: Comparação da ordem cinética dos picos TL do BaY_2F_8 puro e dopado acima da temperatura ambiente para diferentes radiações.

	Radiação	T_m	μ_g	Ordem Cinética
BaY₂F₈	β	135 °C	0,44	1 ordem
	Raios X	123 °C	0,44	1 ordem
BaY₂F₈:Er³⁺	β	133 °C	0,41	1 ordem
	Raios X	126 °C	0,42	1 ordem
BaY₂F₈:Tm³⁺	β	113 °C	0,49	2 ordem
	Raios X	96 °C	0,52	2 ordem
BaY₂F₈:Nd³⁺	β	99 °C	0,59	
	Raios X	108 °C	0,59	

O $\text{BaY}_2\text{F}_8 : \text{Tb}^{3+}$ não apresenta os picos isolados, assim não sendo possível aplicar o método da forma do pico. A dependência da posição do pico com a taxa de aquecimento pode ser usada para determinar alguns dos parâmetros cinéticos dos picos TL, e este método, baseia-se no deslocamento do ponto máximo do pico (T_m) para temperaturas mais elevadas, à medida que a taxa de aquecimento aumenta, de acordo com a equação 2.26.

Na Figura 4.12, foram realizadas medidas de TL para o BaYF:Tb^{3+} com taxas de aquecimento de 2, 4, 6 e 8 °C/s no intervalo de 40 a 325 °C. Podemos notar que quanto menor a taxa de aquecimento é possível verificar uma melhor separação dos picos de

TL, o que justifica a escolha da taxa de 1 °C/s para realizar as medidas de T_s vs T_m , como observado por Andrade (2012). Podemos visualizar também que a posição do pico se desloca para temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento, este comportamento é um indício de uma cinética de segunda ordem, confirmando o resultado obtido pelo método dos aquecimentos parciais.

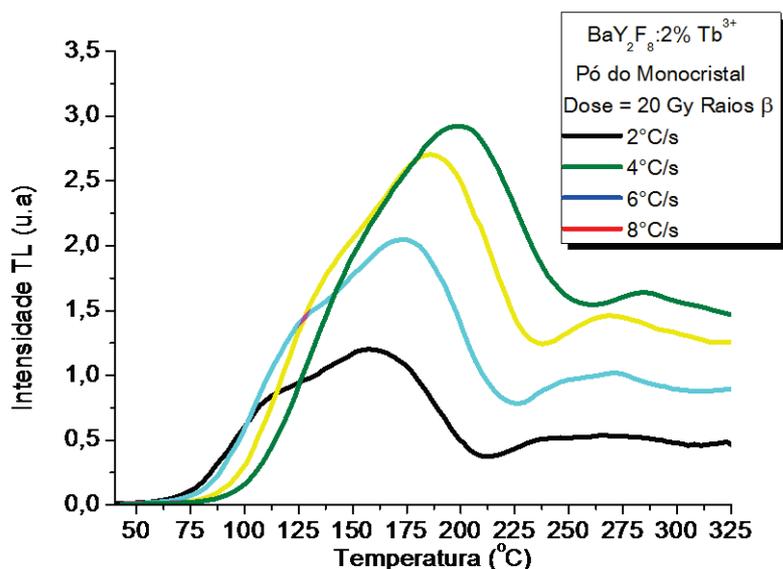


Figura 4.12: Curvas de emissão TL do BaY₂F₈ dopado com Tb³⁺ irradiadas com raios β para 4 taxas de aquecimento.

4.4 – Medidas de Fotoluminêscencia

A espectroscopia eletrônica envolve radiação de baixa energia. Isto faz com que as amostras analisadas não sofram alterações estruturais durante o processo de medida. As transições típicas 4f-4f dos íons terras raras podem ser observadas também ao excitarmos o BaYF com luz.

Trabalhos realizados por Valerio *et al.* (2007) mostram o espectro de emissão do monocristal do BaY₂F₈:Tb³⁺ excitado apenas com 257 nm e 368 nm. Neste trabalho excitamos a amostra dopada com Tb³⁺ no intervalo de 200 a 350 nm sendo possível obter um espectro de eficiência de cintilação em função da energia de excitação. Medidas de excitação para comprimentos de onda maiores não foram realizadas devido

às emissões do $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Tb}^{3+}$ que ocorrem a partir de 375 nm. Os espectros de emissão foram corrigidos pela curva de intensidade da luz de excitação.

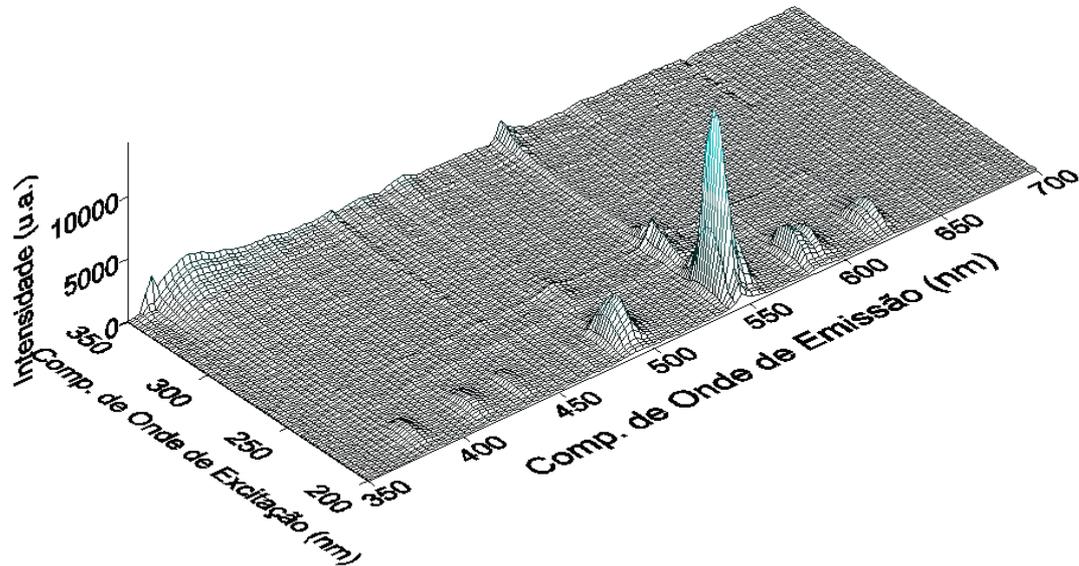


Figura 4.13: Intensidade de emissão PL em função dos comprimentos de onda de excitação e de emissão para o BaYF dopado com 2 % de Tb^{3+} monocristal.

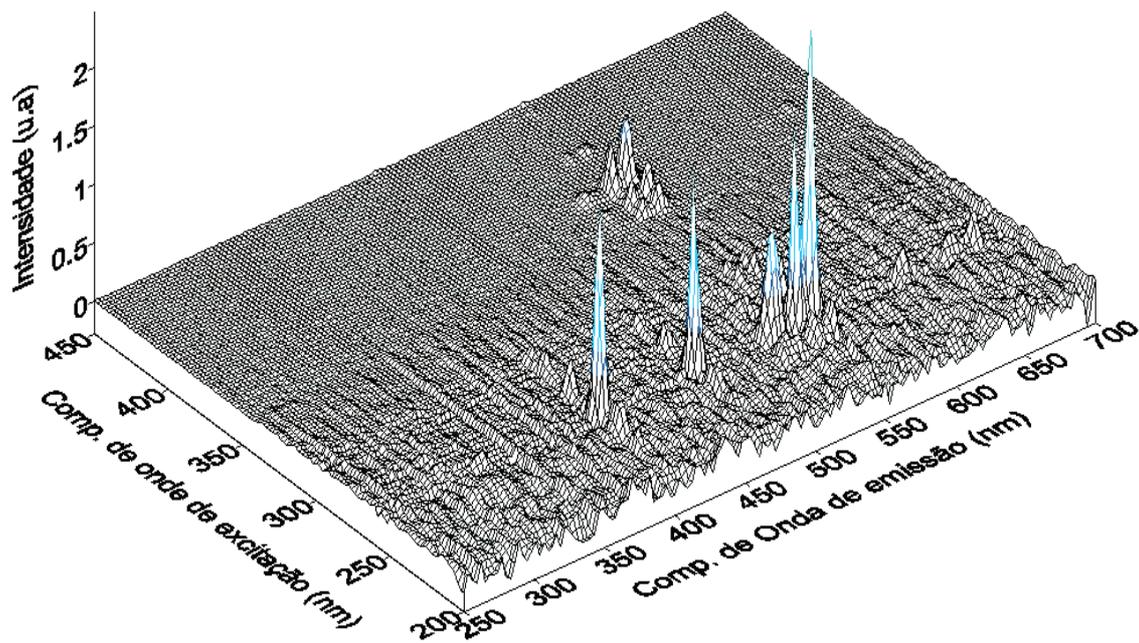


Figura 4.14: Intensidade de emissão PL em função dos comprimentos de onda de excitação e de emissão para o BaYF dopado com 2 % de Er^{3+} monocristal.

É possível observar na Figura 4.13 que entre 200 a 233nm o BaY₂F₈:Tb³⁺ apresenta maior sensibilidade com o espectro de excitação mostrando máxima eficiência em 217 nm. Neste comprimento de onda é possível verificar que a resposta do material é mais eficiente por apresentar maior intensidade na emissão em todo o espectro. Entre 263 a 336 nm as energias de excitação não são eficientes na excitação dos estados do Tb³⁺. Já o intervalo entre 242 a 263 nm apenas apresenta emissão para a transição mais intensa do Tb³⁺ que é em 545 nm (⁵D₄→⁷F₅).

O espectro de emissão do BaYF:Er³⁺ foi obtido excitando as amostras no intervalo de 200 a 450 nm onde foi possível observar as emissões características do Er³⁺, ilustrada na Figura 4.14. A maior sensibilidade foi observada quando excitado na região do UV entre 250 a 270 nm e as emissões mais intensas ocorrem em 535 e 570 nm quando excitado com 260 nm. Essas emissões estão associadas à transição ²S_{3/2}→⁴I_{15/2} do íon Er³⁺. Também podemos observar que a amostra apresenta emissão na região de 535 e 570 nm com intensidade menor quando excitada entre 360 a 395 nm, ou seja, entrando na região do visível. Com estes resultados, é importante ressaltar que tanto o BaYF:Er³⁺ quanto o BaYF:Tb³⁺ apresenta ser um ótimo conversor de frequência com bom rendimento quântico.

4.5 – Mudança de cor induzida pela radiação

O pó do monocristal ou policristal do BaY₂F₈ puro e dopado após altas doses de radiação apresentam dano de radiação, que influenciam na mudança de intensidade de RL e na formação de defeitos tipo centros de cor (Mello, 2008; Mello *et al.*, 2010; Mello *et al.*, 2013). Para compreensão desses defeitos foram realizadas medidas de absorção óptica (AO) com o BaYF monocristal puro utilizado como referência (“branco padrão”). A forma como as medidas experimentais foram realizadas estão descritas em detalhes no capítulo 3, seção 3.6.

A princípio podemos verificar a comparação entre as bandas de absorção óptica para a amostra do BaYF puro policristal, e dopada com 2% de Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Nd³⁺ monocristal realizadas por Mello (2008) na Figura 4.15. Todas as amostras apresentam três banda de absorção óptica principais na faixa do ultravioleta ao visível com

máximos em 326-328nm, 463-480nm e 605-616nm. Comparações realizadas com outros fluoretos na literatura (Slawomir *et al.*, 2006; Renfro *et al.*, 1980; Marollo *et al.*, 2005) revelam que os centros de cor gerados no BaYF podem ser defeitos do tipo centros F e/ou V_K . As bandas apresentam diferenças nas intensidades dependendo do dopante (Mello, 2008). Comportamento semelhante foi observado em trabalhos recentes para o $BaY_2F_8: Pr^{3+}$ realizado por Andrade (2012).

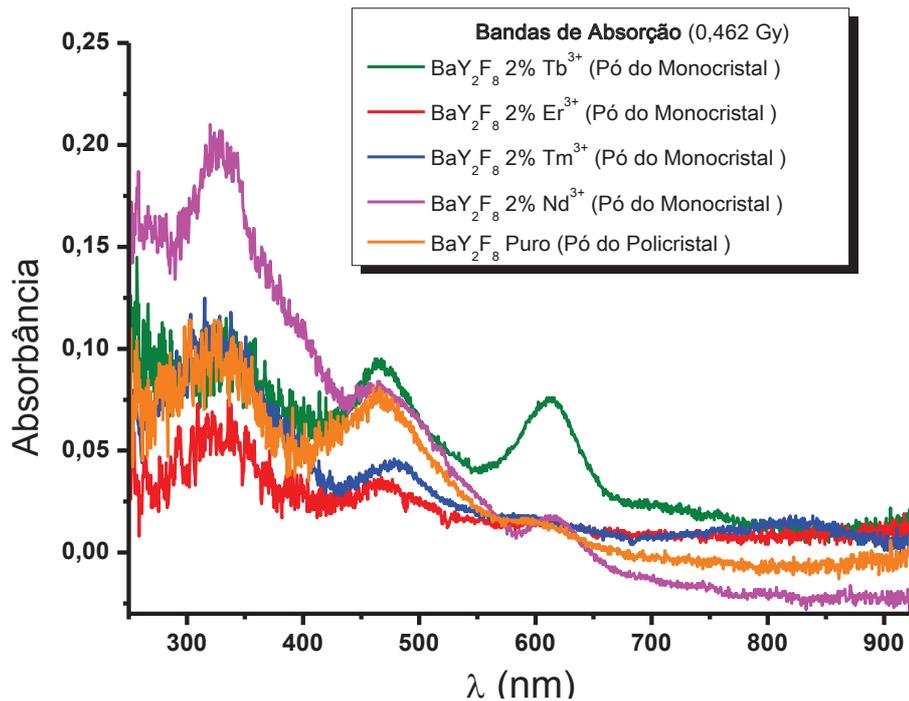


Figura 4.15: Bandas de absorção óptica do $BaYF$ dopado com 2% de Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} monocristal e com o $BaYF$ puro policristal, irradiado com 0,462 Gy de raios X (Mello, 2008).

Para confirmar se os defeitos associados aos centros de cor observados na absorção óptica são os mesmos responsáveis pelos centros de armadilhamentos visto nas medidas de TL, foram realizadas medidas de AO em função da temperatura para o $BaYF:2\%Tb^{3+}$. Para realizar essas medidas foi necessário usar um porta-amostra de aço niquelado na qual foi depositado e compactado o pó de cada amostra. Inicialmente foi realizada a medida de absorção antes e após a amostra ser irradiada por 1h 30 min de raios X (7,6 Gy), em seguida a amostra era aquecida no equipamento de TL e a cada 10 °C era realizada medida de absorção óptica. Foi necessário fazer uma curva de aquecimento relacionando a temperatura do termopar do equipamento da TL e a

temperatura do termopar colocado na superfície da amostra, assim foi obtido um fator de correção para temperatura.

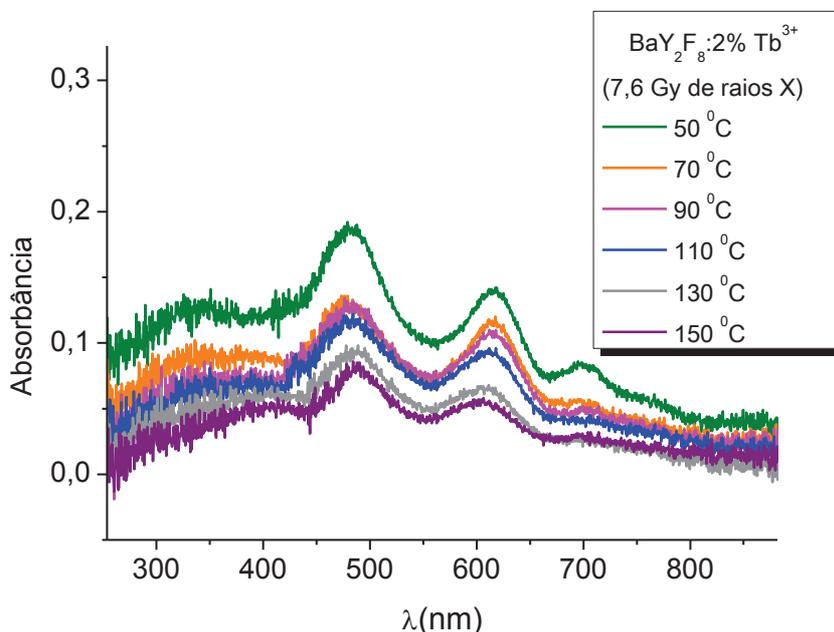


Figura 4.16: Bandas de absorção óptica do BaYF dopado com 2% de Tb³⁺ monocristal em diferentes temperaturas, irradiado com 7,6 Gy de raios X.

Observa-se na Figura 4.16 que as intensidades das bandas de absorção estão diminuindo com o aumento da temperatura. Como a amostra do BaYF dopado com 2% de Tb³⁺ foi irradiado com uma dose bem maior do que na da Figura 4.15, ficou mais visível uma outra banda com máximo em 701 nm, que decai rapidamente com a temperatura. À medida que adicionamos medidas de AO em intervalos pequenos de temperatura, as bandas começam a se sobrepor e fica difícil a visualização. Desta forma foi construído o gráfico da Figura 4.17 que relaciona o comportamento das intensidades no máximo das bandas de AO em função da temperatura comparando também com a medida de TL da mesma amostra irradiado com uma dose de 0,0924 Gy de raios X. Podemos notar que as bandas de absorção óptica diminuem de forma significativa nas mesmas temperaturas de desarmadilhamento dos elétrons (curva TL). Desta forma, podemos gerar uma hipótese: que os defeitos que geram o dano de radiação provavelmente são os mesmos associados aos centros de armadilhamento.

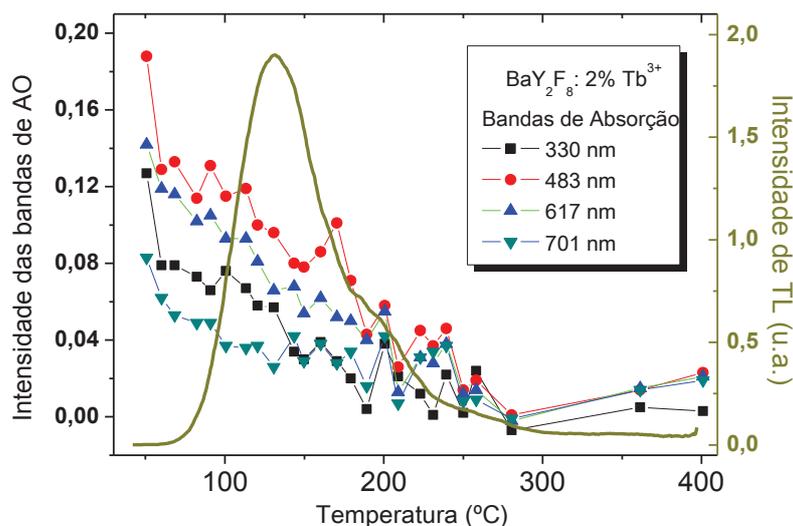


Figura 4.17: Intensidade das bandas de absorção óptica em função da temperatura (7,6 Gy de raios X) comparando com a medida de TL (0,0924 Gy de raios X), para a amostra do BaYF dopado com 2% de Tb³⁺ monocristal.

Em estudos realizados sobre o comportamento dos centros de cor gerados pela radiação, foi notado o dano (escurecimento) gerados nas amostras permaneceram por um longo tempo. Desta forma foram realizadas medidas de AO em função do tempo (Figura 4.18), adicionalmente também foram realizadas medidas de TL em função do tempo após exposição à irradiação (Figura 4.19), para esta análise foi usado a amostra monocristal com 3% de Tb³⁺, por apresentar uma melhor definição do pico relacionado à matriz e ao dopante.

Podemos verificar na Figura 4.18 que as bandas de AO diminuem a intensidade com o tempo, mas não desaparecem completamente, permanecendo por mais de 410 horas. Em outro teste realizado o dano de radiação permaneceu mais de um ano. Já a Figura 4.19, mostra que o pico principal de TL em ~115 °C que é associado à matriz desapareceu, no entanto o outro pico em ~190 °C diminuiu até 192 horas após irradiado e depois se manteve constante. Desta forma, confirmamos que há uma dependência entre os fenômenos, já que ambos resultados não decaem totalmente no intervalo de tempo estudado.

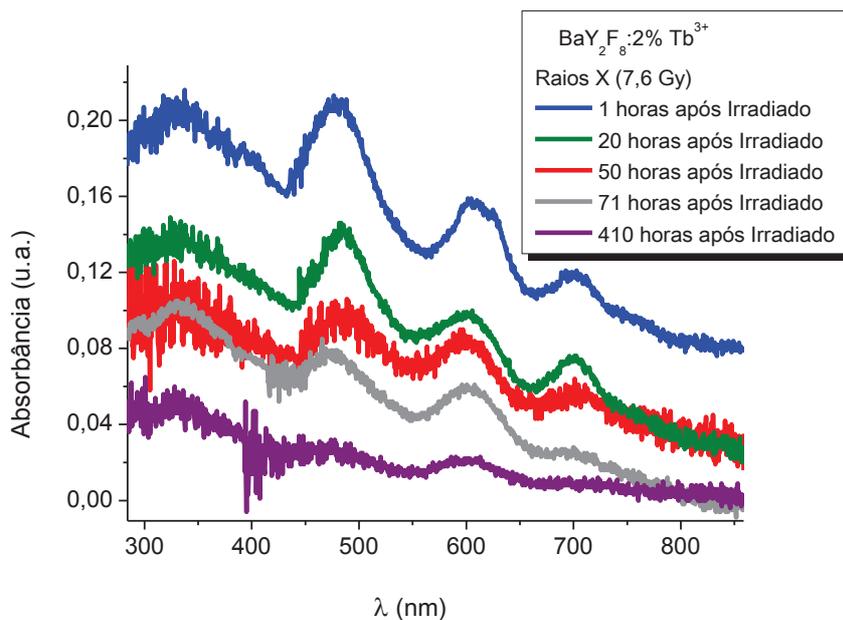


Figura 4.18 : Espectro de absorção óptica da amostra de BaYF dopado com 2 mol % de Tb³⁺ monocristal irradiada com dose de 7,6 Gy de raios X em função do tempo após irradiação.

Na Figura 20 a), podemos observar um exemplo do dano de radiação gerado na amostra do BaYF dopado com 3 % Tb³⁺ monocristal irradiado com luz síncrotron, o pó se encontra presente na região central da membrana e é bem nítido o escurecimento no local irradiado. Neste trabalho também descobrimos uma forma de eliminar o dano de radiação, mas o processo não será mencionado visando gerar uma patente relacionada com o desenvolvimento de uma tela de radiografia digital usando esta metodologia. Na Figura 20 b) , o pó do BaYF: 3% Tb³⁺ monocristal foi prensado em um pastilhador, nesta imagem a superfície toda ficou exposta a radiação β (fonte de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y). Podemos observar que a amostra ficou escura e no meio tem uma região clara que foi submetida ao tratamento para remoção do dano de radiação, região esta indicada pela seta. A descoberta da eliminação do dano de radiação é importante para futuras aplicações.

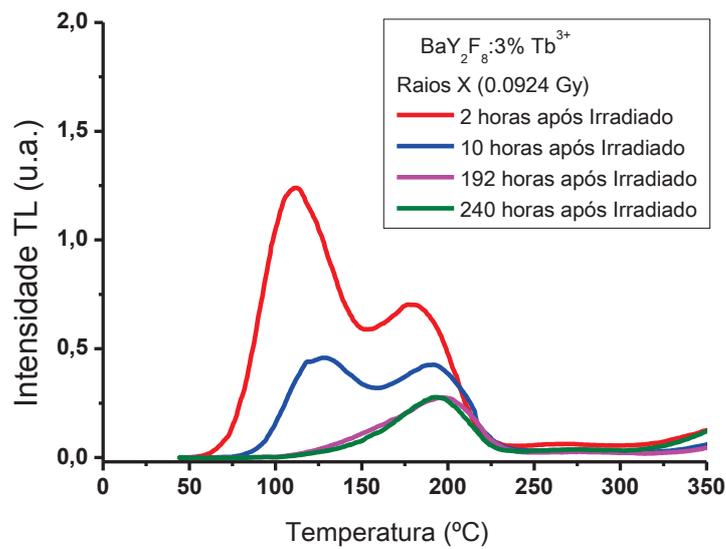


Figura 4.19 : Curvas de emissão de TL da amostra de BaYF dopada com 3 de Tb^{3+} monocristal irradiada com dose de 0,0924 Gy de raios X em função do tempo após irradiação.

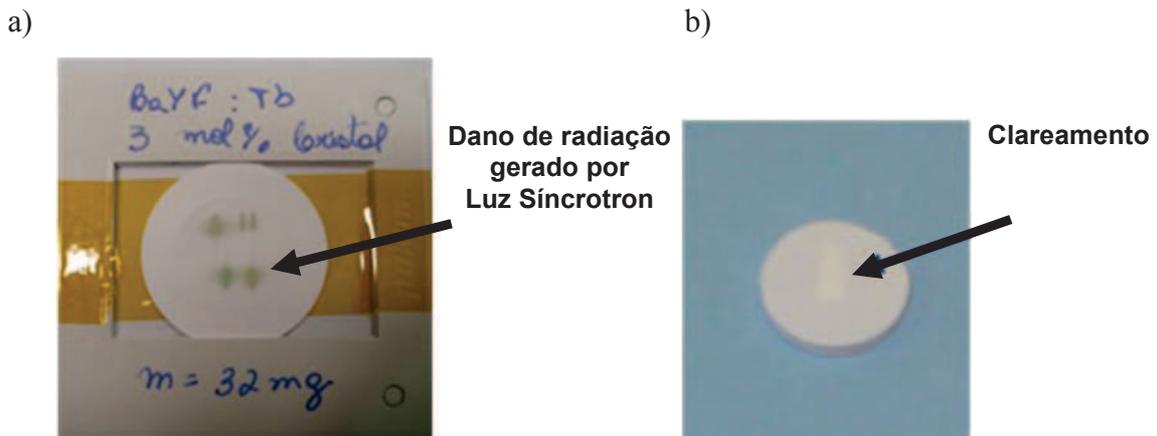


Figura 4. 20: Amostra do BaYF dopado com 3 mol % de Tb^{3+} monocristal sendo irradiadas por: a) luz síncrotron, seta apontando o escurecimento da amostra; b) radiação β , seta apontando para a região que passou por tratamento.

4.6 – Tempo de Vida da Luminescente

As medidas de tempo de vida da luminescência para as amostra de BaY_2F_8 dopado foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e no Departamento de Física da UFS. Para melhor compreensão das medidas realizadas, os

resultados serão apresentados classificando pelo tempo em: muito curto (nanosegundo), curto (micro ou milisegundo) e longo (segundo).

4.6.1 – Tempo de Vida Muito Curto

As medidas de tempo de vida de luminescência do BaYF puro e dopado com tempos muito curtos foram medidos no LNLS (projeto nº9358/10). As amostras foram excitadas com raios X monocromáticos, à temperatura ambiente, no modo “*single bunch*” na qual um único pacote de elétrons viaja no anel de armazenamento produzindo pulsos de raios X com intervalo entre pulsos de ~311 ns e largura de pulso da ordem de 100ps.

A Figura 4.21 mostra o tempo de vida da luminescência das amostras dos monocristais do BaYF puro (a) e dopado com 2% de Tb^{3+} (b), Er^{3+} (c), Tm^{3+} (d) e Nd^{3+} (e). Em cada uma das figuras são apresentadas duas curvas correspondendo à amostra exposta aos raios X e a amostra na ausência de raios X, que é o sinal de fundo associado ao ruído da eletrônica de detecção. A diferença entre os dois sinais representa então a luminescência gerada pela amostra após o pulso de raios X. Vale a pena lembrar que a largura do pulso de raios X no modo *single bunch* do LNLS é de cerca de 100 ps, muito menor do que a escala de tempo das medidas apresentadas nesta figura. Em cada uma das figuras são indicadas também as energias dos fótons de raios X usados para excitação.

A Figura 4.21 revela que a amostra dopada com Tb^{3+} (b) e Er^{3+} (c), apresenta uma luminescência que praticamente não decai no intervalo entre os pulsos de raios X, indicando tempos luminescentes muito superiores aos 311 ns de intervalo entre pulsos. Já as amostras de BaYF puro (a) e dopado com Tm^{3+} (d) e Nd^{3+} (e) apresentam uma componente que decai em intervalos bem curtos e outra componente que não decai no intervalo entre pulsos, revelando processo com tempo longos de decaimento luminescente. Em outras palavras, estas amostras apresentam uma componente fluorescente e outra fosforescente. O tempo será calculado através de ajuste exponencial nas curvas apresentadas. O BaYF dopado com Tm^{3+} monocristal apresenta uma proeminência entre os pulsos, o que não permite um ajuste de decaimento, esta proeminência será discutido mais adiante.

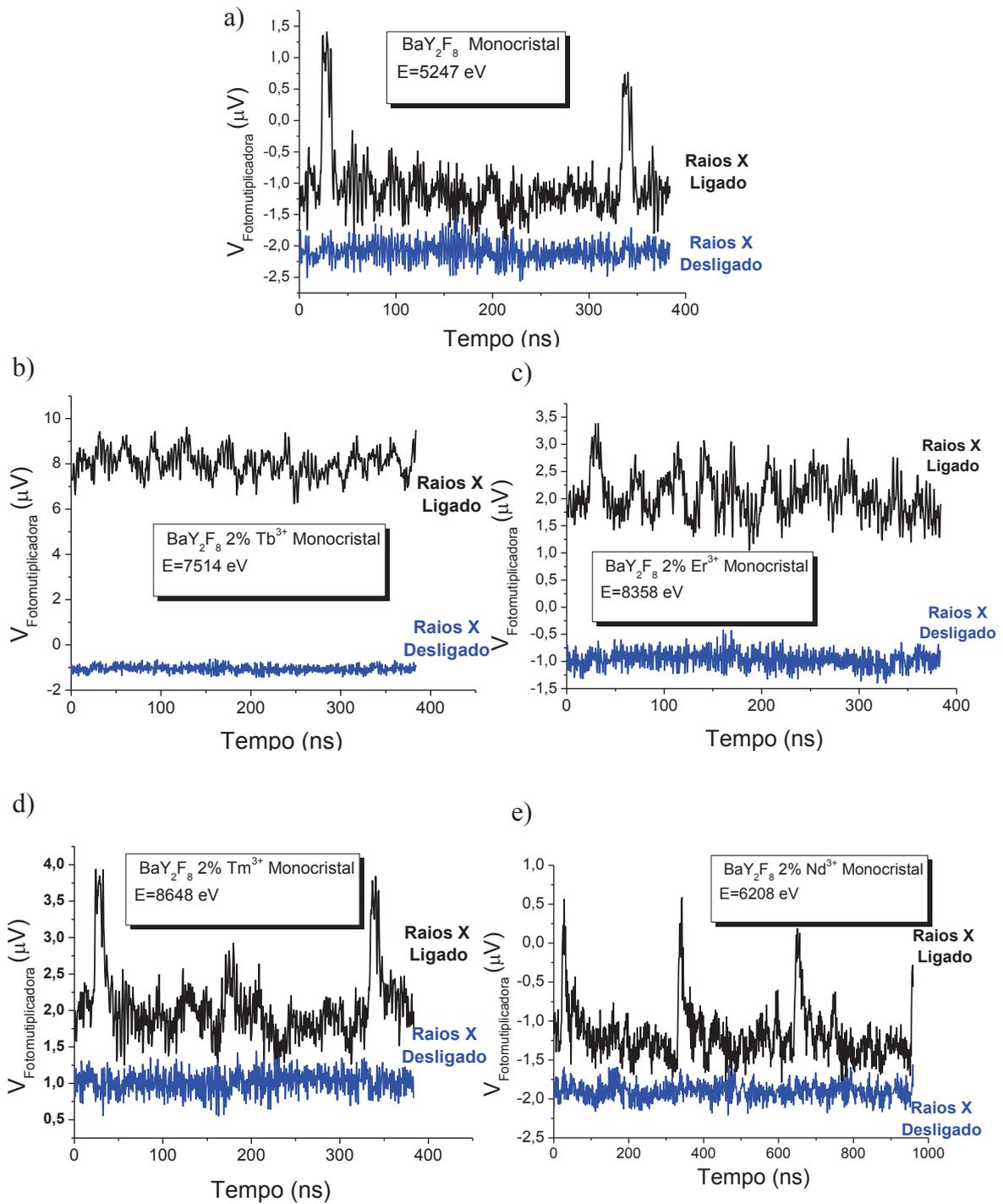


Fig 4.21: Comparação entre o comportamento do decaimento da luminescência das amostras de BaYF pura (a) e dopada com Tb (a), Er (b), Tm (c) e Nd (d) monocristal .

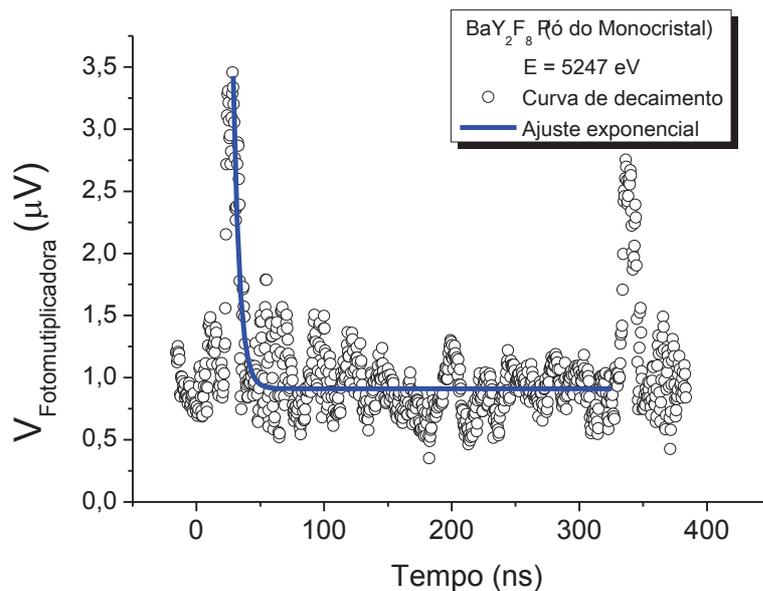


Figura 4.22: Curva do decaimento luminescente do BaYF puro a temperatura ambiente. Excitada em 5247 eV (borda L_{III} do Ba).

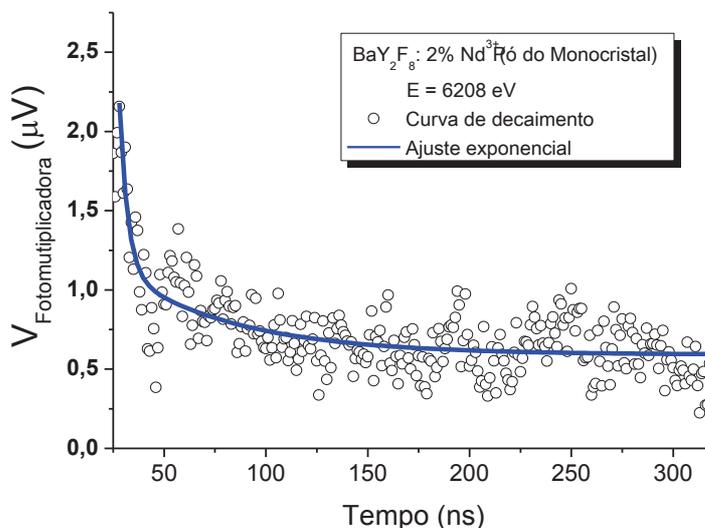


Figura 4.23: Curva do decaimento luminescente do BaYF:Nd³⁺ a temperatura ambiente. Excitada em 6208 eV (borda L_{III} do Nd).

As Figuras 4.22 e 4.23 mostram as curvas de decaimento luminescente das amostras do BaYF puro e dopado com Nd, respectivamente. Para obter esta curva foi realizada a subtração do sinal fundo, ou seja, a amostra exposta aos raios X menos a amostra na ausência de raios X, só então foi realizada o ajuste do decaimento no sinal obtido. Para a amostra pura foi ajustado uma exponencial com um único processo de

decaimento (Figura 4.22), observar Tabela 4.4. Entretanto, quando os decaimentos não seguem a lei descrita por um único decaimento exponencial (Figura 4.23) na qual a luminescência apresenta pelo menos duas componentes para o decaimento: uma componente de decaimento rápida (maior) e uma componente de decaimento lenta (menor), como tentativa para ajuste, admitimos a possibilidade de 2 ou 3 processos de decaimento estarem atuando simultaneamente, representado pela soma de 2 ou 3 exponenciais, de acordo com a seguinte equação:

$$I = I_0 + \sum_i A_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (4.1)$$

onde: I é a intensidade, t é o tempo, τ_i são os tempos de decaimento característico para as exponenciais, A_i é a intensidade relativa de cada termo de decaimento e I_0 representa uma constante responsável pelo sinal de luz da amostra que não decai durante o intervalo entre pulsos, ou seja, uma componente com tempo muito longo. Os parâmetros A_i estão conectados com a magnitude do decaimento de cada processo. Por exemplo, para uma amostra com 2 componentes, as razões entre $A_1/(I_0+A_1+A_2)$ e $A_2/(I_0+A_1+A_2)$ nos dá a contribuição percentual dos dois processos do decaimento luminescente e o termo $A_2/(I_0+A_1+A_2)$ nos dá a contribuição percentual da luminescência persistente.

Tabela 4.4: Parâmetros dos ajustes de uma ou duas exponenciais para os decaimentos de tempo de vida muito curto do BaYF puro e dopado com Nd³⁺.

	χ^2	R ²	I ₀ (%)	A ₁ (%)	τ_1 (s)	A ₂ (%)	τ_2 (s)
BaY₂F₈	5,05E-10	0,52	0,01	99,90	4,88E-9± 3,46E-10		
BaY₂F₈:2%Nd³⁺	1,59E-41	1,00	0,12	99,80	4,08E-9± 4,07E-25	0,08	5,80E-8± 5,86E-24

Os tempos de decaimento bem como os parâmetros A_i e os parâmetros da qualidade dos ajustes (χ^2 e R²) estão organizados na Tabela 4.4. Podemos notar que apenas um processo governa a luminescência do BaYF puro monocristal que representa uma contribuição 99.9% da amplitude do sinal medido e fornece um decaimento de ~ 4,9 ns. Já o BaYF dopado com 2% de Nd³⁺ apresenta a magnitude do primeiro processo de 99,8% do sinal luminescente com tempo de decaimento 4,1 ns e do segundo processo de 0,08% e tempo de ~60 ns, que está de acordo com Kurosawa que o segundo processo é em torno de 30 ns (1%) (Kurosawa, *et al.*, 2013). O primeiro tempo de ambas

amostras são muito próximos, dentro da resolução temporal da fotomultiplicadora que é da ordem de 8 ns.

Podemos observar nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, que as intensidades não reduzem a zero após os pulsos e durante a janela de tempo de ~ 300 ns entre os pulsos de excitação. Esta é uma indicação de que a emissão RL tem um componente de fosforescência lenta, com um tempo de decaimento maior do que 300 ns quando excitado com radiação síncrotron. Como foi discutido anteriormente e em outros trabalhos publicados, a luminescência do BaYF dopado está associado as transições 4f-4f dos terras raras trivalentes e por ser transições proibidas por regra de seleção, esperase tempos de vida de pelo menos dezenas de μ s, que são os tempos típicos destas transições. O BaYF puro monocristal apresenta uma luminescência muito fraca que pode estar associada a recombinação de portadores em defeitos intrínsecos ou a algumas impureza devido aos reagentes de partida. Mas para efeito de comparação em tempos muito curto, foi importante para confirmarmos a resposta do tempo da fotomultiplicadora.

4.6.2 – Tempo de Vida Curto

Para obter os tempos de vida na ordem de micro e milisegundos, foram realizadas medidas utilizando um laser pulsado com largura de pulso de aproximadamente 10 ns e uma janela de tempo de 100ms entre os pulsos de excitação. O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm ($\sim 3,5$ eV). Os ajustes do decaimento exponencial do tempo de vida das amostras do BaYF dopado com 2% de Tb^{3+} , Er^{3+} e Nd^{3+} monocristal podem ser observados nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26, respectivamente.

Tabela 4.5: Parâmetros dos ajustes do decaimento do tempo de vida do BaYF dopado com 2% de Tb^{3+} , Er^{3+} e Nd^{3+} monocristal.

	χ^2	R^2	$I_0(\%)$	$A_1(\%)$	τ_1 (s)	$A_2(\%)$	τ_2 (s)
BaY₂F₈:Tb³⁺	5,99E-7	0,99	0,21	7,59	0,018± 0,001	92,20	0,001± 7,889E-6
BaY₂F₈:Er³⁺	1,38E-7	0,99	0,60	59,20	1,795E-5± 2,662E-7	40,20	3,174E-4± 1,795E-6
BaY₂F₈:Nd³⁺	0,04	0,99	0,50	76,9	3,307E-6± 0,002	22,60	3,911E-5± 3,531E-7

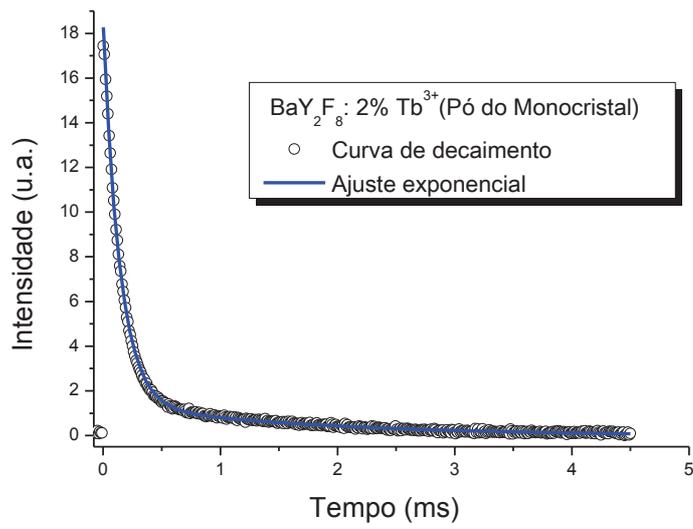


Figura 4.24: Curva do decaimento luminescente do $\text{BaYF}_2:\text{Tb}^{3+}$ a temperatura ambiente. Excitada com laser (355nm).

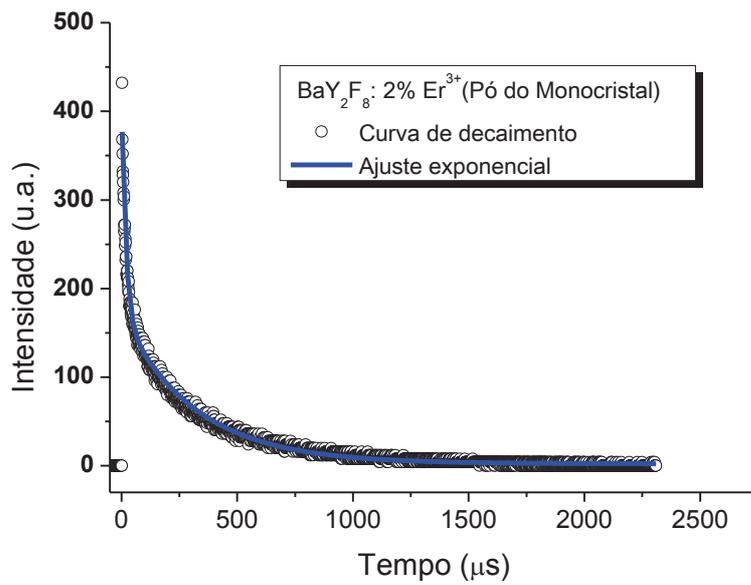


Figura 4.25: Curva do decaimento luminescente do $\text{BaYF}_2:\text{Er}^{3+}$ a temperatura ambiente. Excitada com laser (355nm).

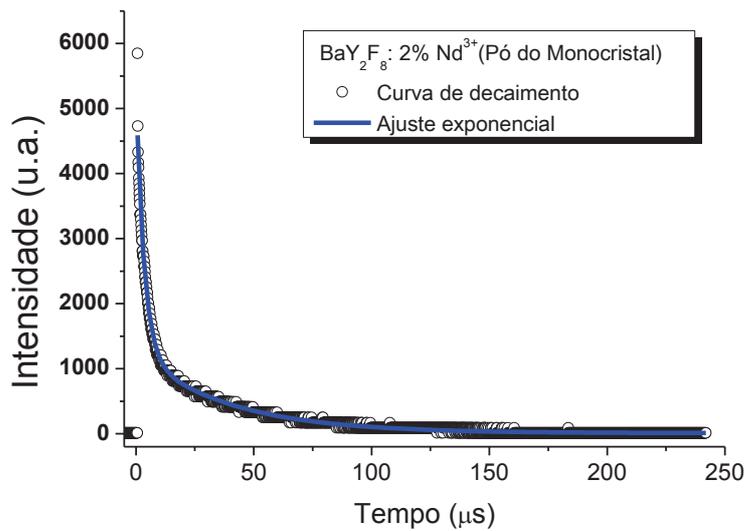


Figura 4.26: Curva do decaimento luminescente do $BaYF:Nd^{3+}$ a temperatura ambiente. Excitada com laser (355nm).

Os tempos de decaimento bem como os parâmetros A_i e os parâmetros da qualidade dos ajustes (χ^2 e R^2) estão organizados na Tabela 4.5. Quando excitada em 355 nm a amostra dopada com Tb^{3+} apresentou um primeiro processo com cerca de 8% da amplitude do sinal medido com tempo de decaimento de 18 ms e o segundo processo com maior contribuição em torno de 92% do sinal medido com tempo de 1ms. O BaYF dopado com Er^{3+} mostrou que dois processos governam a luminescência, o primeiro com 59% e tempo de aproximadamente 180 ms e o segundo com 40% de contribuição e tempo com cerca de 0,3 ms. Por fim, a amostra dopada com Nd^{3+} também é governada por dois processos, o primeiro com uma contribuição de 77% da amplitude do sinal luminescente e tempo de aproximadamente 3 μs e o segundo com cerca de 23 % do sinal e tempo de decaimento de 39 μs . Esses tempos de decaimentos estão de acordo com a ordem de grandeza de outras matrizes de fluoretos encontrados na literatura que foi em torno de 160 ms, 358 ms e 17,5 μs para o Tb^{3+} , Er^{3+} e Nd^{3+} , respectivamente (Molina *et al.*, 2011; Reisfeld *et al.*, 1983; Alimov *et al.*, 2012).

A curva do decaimento luminescente do $BaYF: 2\% Tm^{3+}$ (Figura 4.27) novamente apresentou um comportamento diferente, a amostra não decai totalmente após ser excitada, apresentando um outro pico em torno de 0,03 ms e só então decaindo totalmente. Portanto, não foi realizado o ajuste desta amostra.

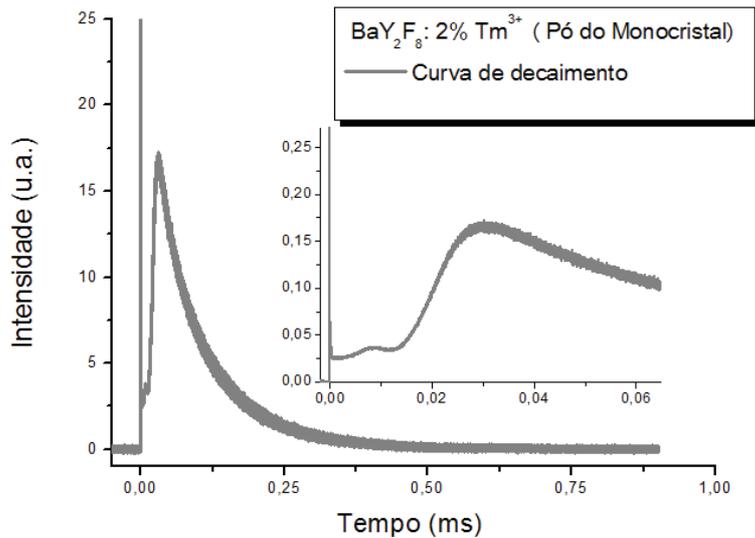


Figura 4.27: Curva do decaimento luminescente do $BaYF: Tm^{3+}$ a temperatura ambiente. Excitada com laser (355nm).

Se compararmos o espectro de emissão de todas as amostras na Figura 4.1(c), pode ser observado uma peculiaridade da amostra dopada Tm^{3+} . Este apresenta um transição em 355 nm, correspondendo a transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ (transição 7 da Figura 4.28), que corresponde a mesma energia de excitação do laser 28879 cm^{-1} (355 nm). Uma possível explicação para o comportamento anômalo da curva de decaimento é que após os íons de Tm^{3+} serem excitados com o pulso do laser com energia ressonante a da transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, parte dos íons decaem por processos não radiativos até os níveis $^1G^4$, $^3F^2$, $^3F^3$ ou $^3H^4$ e daí decaem radiativamente emitindo fótons, ver esquema das transições Figura 4.28. Parte dos íons decaem diretamente do estado $^1D^2$ e estes fótons podem excitar outros íons de Tm^{3+} ou serem emitidos da amostra. Logo após a amostra receber o pulso do laser muitos íons Tm^{3+} estão no estado excitado e começam a decair emitindo fótons. À medida que a população de íons Tm^{3+} no estado excitado diminui, aumenta a probabilidade da transição de uma parte dos íons de $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ excitar outros íons e este fenômeno aumenta o número de fótons emitidos porque os íons excitados por um fóton de 355 nm pode gerar até dois fótons um de 694 nm, correspondendo a transição do estado $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (transição 2 da Figura 4.28), e outro de 788 nm correspondendo a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (1). Este resultado está de acordo com resultados teóricos calculado para o $BaYF: Tm^{3+}$ por Shuai *et al.* baseado na teoria de Judd-Ofeld, que obteve tempos de vida em torno de 2,7 ms, 3,6ms, 0,8 ms e 0,03 ms para as transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ (3), $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (5), $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (2) e $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ (6), respectivamente

(Shuai et. al., 2012). Confirmando assim o comportamento observado para amostra de Tm^{3+} .

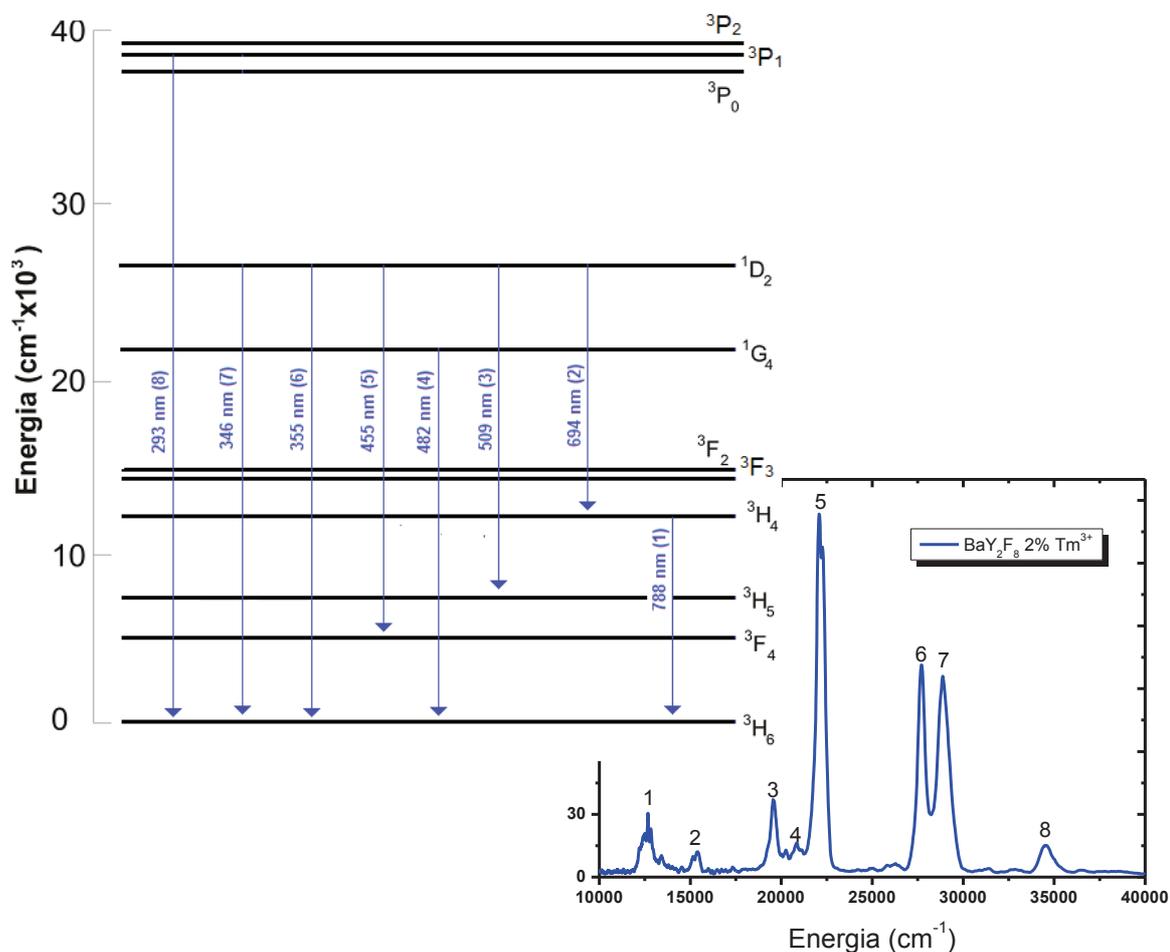


Figura 4.28: Representação esquemática dos níveis de energia 4f dos íons Tm^{3+} , com as algumas transições identificadas no espectro do $BaYF:2\%$ de Tm^{3+} .

4.6.3 – Tempo de Vida Longo

Em Mello (2008), foi mostrado que as amostras do BaYF dopado apresentam uma emissão tardia (afterglow), e como foi observado na Tabela 4.6, as amostras dopadas apresentam um valor muito pequeno de I_0 indicando que existem tempos maiores que milissegundos no processo de emissão fosforescente.

Neste tópico apresentaremos as medidas do decaimento fosforescente. Estes resultados já foram obtidos durante o projeto do mestrado e relatados em Mello (2008), entretanto foi necessário refazer uma nova análise considerando os demais resultados aqui apresentados. A fosforescência das amostras estudadas foi obtida utilizando o

mesmo arranjo experimental das medidas de RL com o tubo de raios X de Cu. Após irradiar o material por cerca de 40 minutos, o feixe de radiação era desligado e a luz emitida continuava a ser registrada pelo espectrômetro que estava configurado para capturar a intensidade da RL do pico de emissão principal, 545 nm (Tb^{3+}), 537 nm (Er^{3+}), 456 nm (Tm^{3+}) e 885 nm (Nd^{3+}).

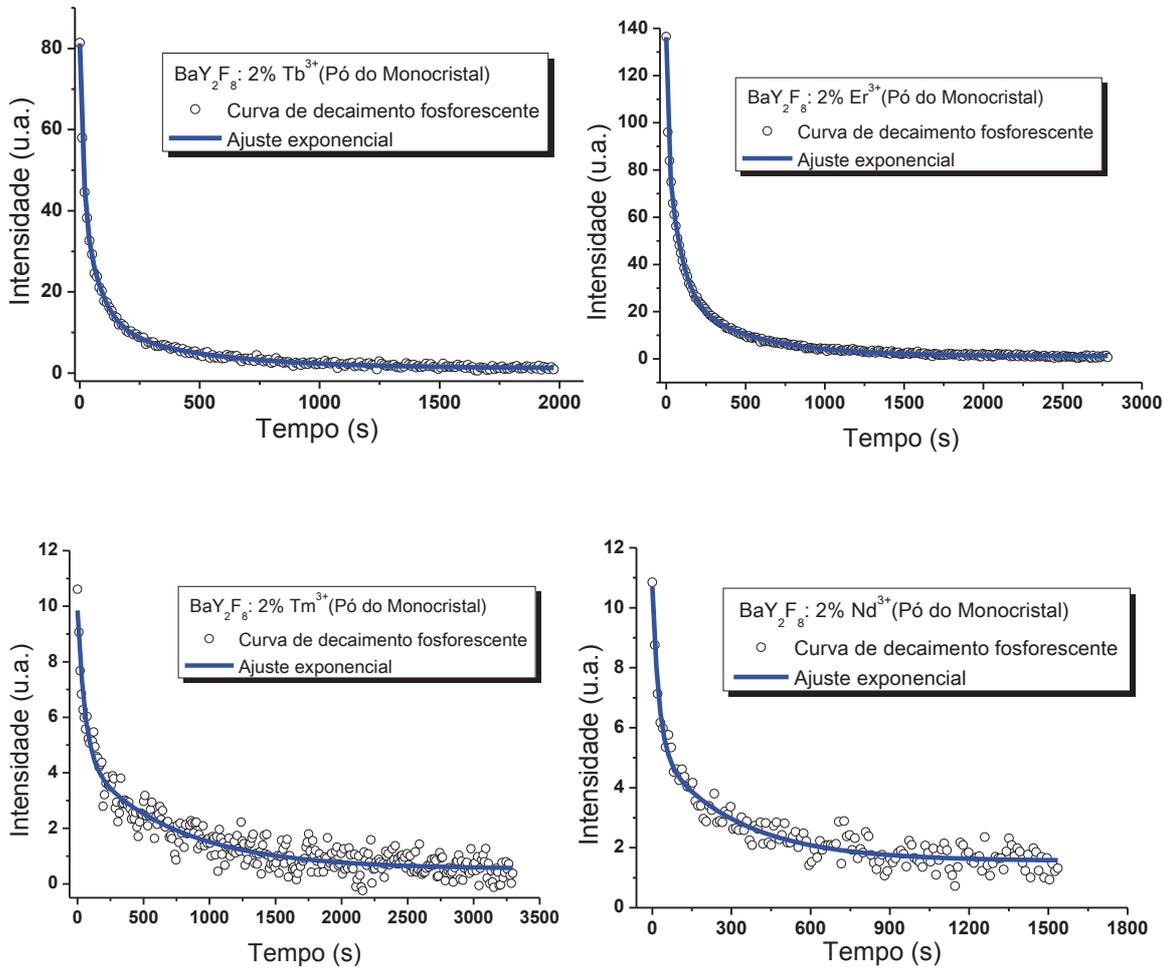


Figura 4.29: Curva do decaimento fosforescente do BaYF dopado com 2% de Tb^{3+} (a), Er^{3+} (b), Tm^{3+} (c) e Nd^{3+} (d) monocristal, após irradiado com raios X ($\sim 3,7$ Gy).

Na Figura 4.29, podemos observar as curvas do decaimento fosforescente nas amostras dos monocristais do BaYF dopado com 2% de Tb^{3+} (a), Er^{3+} (b), Tm^{3+} (c) e Nd^{3+} (d). O tempo do decaimento fosforescente bem como os parâmetros A_i e os parâmetros da qualidade dos ajustes (χ^2 e R^2) estão resumidos na Tabela 4.6. Os resultados indicam que três processos governam a fosforescência do BaYF dopado com Tb^{3+} e Er^{3+} , e dois processos para as amostras dopadas com Tm^{3+} e Nd^{3+} . A intensidade e a duração da fosforescência da amostra dopada com Er^{3+} se destacam, e pode ser vista

facilmente a olho nu, isto acontece por esta amostra apresentar centros de armadilhamentos situados na temperatura ambiente (300 K), conforme discutido na seção 4.3.3 e mostrado na Figura 4.8. O BaYF dopado com Tm^{3+} apresenta um sinal luminescente persistente com tempos em torno de 702 segundos, entretanto é um sinal menos intenso que a amostra dopada com Er^{3+} . Em suma, todas as amostras apresentam tempo de fosforescência na ordem de segundos (Mello, 2008) e que estão relacionados aos picos nas curvas de TL situadas na temperatura ambiente ou um pouco acima dela.

Tabela 4.6: Parâmetros dos ajustes do decaimento fosforescente do BaYF dopado com 2% de Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} monocristal.

	BaY ₂ F ₈ : Tb ³⁺	BaY ₂ F ₈ : Er ³⁺	BaY ₂ F ₈ : Tm ³⁺	BaY ₂ F ₈ : Nd ³⁺
χ^2	0,157	0,246	0,156	0,131
R^2	0,998	0,999	0,923	0,932
$I_0(\%)$	1,5	0,9	5,5	14,5
$A_1(\%)$	14,0	20,3	41,2	35,3
$\tau_1 (s)$	438 ± 28	450 ± 11	702 ± 54	304 ± 33
$A_2(\%)$	41,0	49,5	53,3	50,2
$\tau_2 (s)$	73 ± 4	80 ± 2	56 ± 7	25 ± 4
$A_3(\%)$	43,5	29,3		
$\tau_3 (s)$	14 ± 1	7 ± 1		

4.7 – Absorção de Raios X e Espectro XEOL

Os resultados de absorção de raios X (XAS) e luminescência excitada por raios X (XEOL) foram realizados no LNLS na linha de luz de espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina (XAFS), através do projeto de pesquisa: XAFS1-10909. As medidas foram realizadas nas amostras dopadas excitando-as na região em torno das bordas de absorção dos dopantes e dos íons constituintes da matriz. A mesma metodologia foi utilizada para todas as amostras dopadas. A seguir são apresentados os resultados separadamente para cada dopante. Foram usadas as amostras monocristalinas com maior concentração de dopante, já que as medidas foram realizadas nas bordas de absorção dos mesmos.

4.7.1 – $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Tb}^{3+}$

O espectro de absorção de raios X (XAS) foi medido simultaneamente com rendimento total da curva XEOL (área XEOL) em função da energia do fóton de raios X incidente e os resultados são mostrados nas Figuras 4.30 e 4.31. O objetivo dessas medidas foi acompanhar variações no espectro XEOL em função da energia de raios X, bem como relacionar com a absorção ocorrida pelo material.

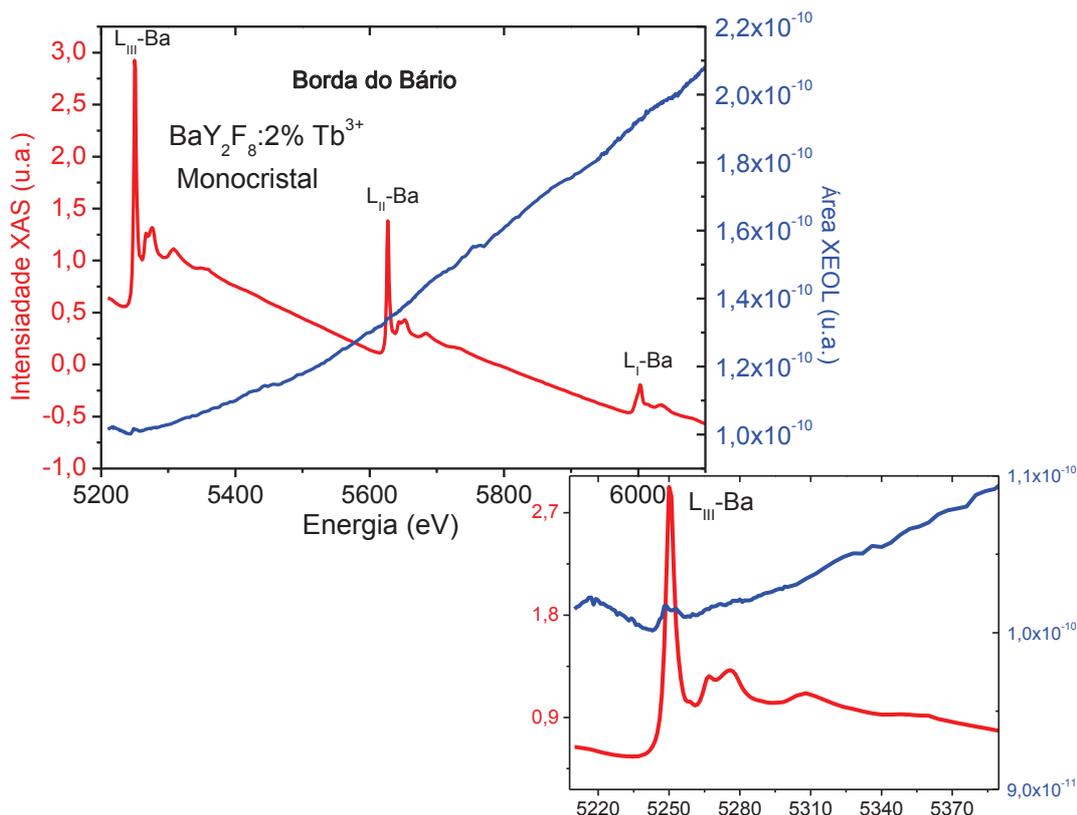


Figura 4.30: Curva do espectro XAS no modo transmissão e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:3\% \text{Tb}^{3+}$ monocristal excitado nas bordas L_{III} , L_{II} e L_{I} do Bário. Abaixo região da borda L_{III} do Bário ampliada.

Na Figura 4.30, a amostra do monocristal dopada com 3% de Tb^{3+} é excitada com energia de fóton de raios X entre 5200 e 6100 eV passando pelas bordas L_{I} (5989 eV), L_{II} (5624 eV) e L_{III} (5247 eV) do Bário (Ba). A curva usual na região próxima da borda de absorção (XANES) e região de pós borda de absorção (EXAFS), foi medido no modo de transmissão, para todas as amostras. Podemos observar o espectro típico de XAS com aumentos abruptos na absorção em três posições, correspondendo às bordas de absorção L do Ba. A diminuição da absorção após a borda é também típico e esta

associada ao fato de que à medida que a energia dos fótons se afastam do valor da energia da borda, a probabilidade de absorção diminui.

Pode-se ver também que o espectro de excitação XEOL (curva azul da Figura 4.31) cresce em função do aumento da energia do fóton, simultaneamente com a diminuição na intensidade de absorção de energia pelo material. Este comportamento está de acordo com trabalhos recentes publicados por Rezende (M. Rezende *et al.*, 2012) e Montes (P. Montes *et al.*, 2008), em outros sistemas, e Andrade no mesmo sistema BaY_2F_8 dopado com Pr^{3+} (Andrade, 2012). Este mesmo comportamento será notado também para as amostras do BaYF dopado com Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} que serão ilustradas mais adiante. Desta forma, podemos ressaltar que à medida que os fótons mais energéticos incidem sobre o material, uma maior proporção de íons pode ser excitada, gerando um maior número de elétrons livres na banda de condução, conseqüentemente aumentando o número de recombinações par elétron-buraco gerando fótons que excitam o centro luminescente, contribuindo assim para o aumento da luminescência.

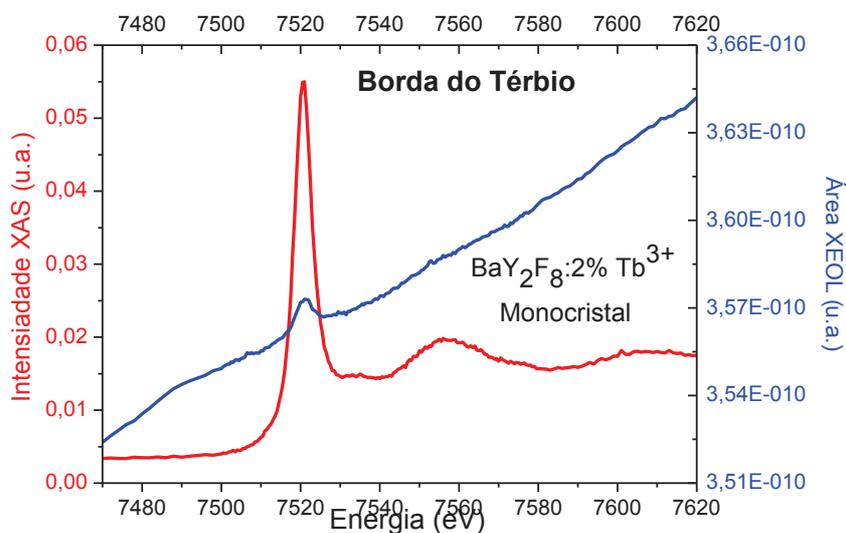


Figura 4.31: Curva do espectro XAS e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8: 3\% \text{Tb}^{3+}$ monocristal excitado na borda L_{III} do Tb^{3+} .

Nos espectros de excitação XEOL do $\text{BaYF}:\text{Tb}^{3+}$, é observado que exatamente na posição das bordas de absorção do Ba existe também um pequeno aumento na intensidade de emissão XEOL (Figura 4.30) e o mesmo fenômeno acontece também na

borda de absorção do Tb (Figura 4.31). Na Figura 4.30 isso só é possível ser observado quando ampliamos a região da borda L_{III} do Ba. Estes dois resultados combinados indicam que a emissão de luz do material não depende somente da absorção de raios X pelo Tb^{3+} mas também pela absorção pelo Ba na matriz cristalina. Neste caso, a luminescência ocorre por processos decorrentes da interação dos raios X com a matriz com posterior transferência de energia da matriz para o dopante. Um modelo será descrito com mais detalhes na discussão, no tópico seguinte.

Na Figura 4.31, a amostra foi excitada no intervalo de energia entre 7470 a 7620 eV região próximo a borda L_{III} (7514 eV) do Tb^{3+} . A medida de absorção de raios X foi feita no modo de fluorescência de raios X já que o Tb encontrava-se em quantidades pequenas na matriz. Comportamento semelhante ao visto na Figura 4.30, ou seja, XEOL aumenta á medida que aumenta energia dos fótons.

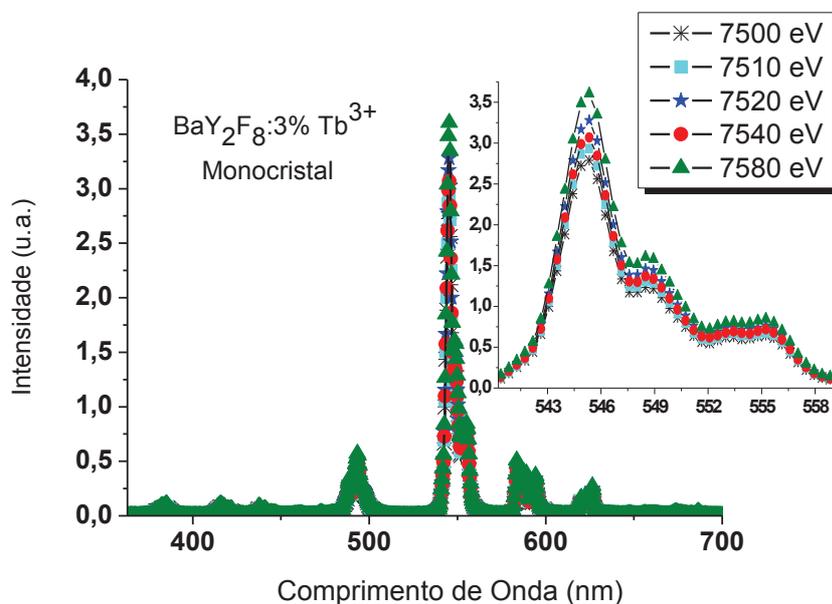


Figura 4.32: Espectro XEOL do $BaY_2F_8:2\% Tb^{3+}$ monocristal medido antes e após a borda L_{III} do Tb^{3+} .

Os espectros de emissão XEOL obtidos em diferentes energias de excitação podem ser vistos na Figura 4.32. Os espectros de emissão apresentam os mesmos picos observados nos espectros de radioluminescência e fotoluminescência apresentados anteriormente. Os gráficos mostrados para cinco energias diferentes foram normalizados pela intensidade do feixe de raios X incidente em cada energia e a escolha das energias foram realizadas levando em consideração a borda L_{III} do dopante. Desta forma foram feitas medidas antes e após a borda. Os espectros não têm mudanças significativas nas

posições das emissões e, como já havíamos observado na Figura 4.31, à medida que a energia dos fótons aumenta a intensidade dos espectros também aumentam.

4.7.2 – BaY₂F₈:Er³⁺

A medida de XAS e da área XEOL do BaY₂F₈:Er³⁺ monocristal excitado entre os intervalos 5200 - 6100 eV e 8275 – 9175 eV , passando portanto pelas bordas L_{III}, L_{II} e L_I do Ba e borda L_{III} do Er³⁺ (8358 eV) respectivamente, utilizando o modo de transmissão na região da borda do Ba e fluorescência na região da borda do Er, são mostrados nas Figuras 4.33 e 4.34. Em ambas figuras a área sob o espectro XEOL aumenta com o aumento da energia do fóton, isto significa que há um aumento na eficiência de conversão de luminescência quando a energia dos fótons incidentes aumenta.

Na curva da área XEOL (curva azul) da Figura 4.33, é observado um pequeno salto na emissão acompanhando as bordas de absorção L do Ba (curva vermelha), estes saltos são nítidos nas 3 bordas L do Ba mesmo sem a ampliação da figura 4.33. Ainda diferentemente do que foi observado no caso da amostra dopada com Tb, o aumento da emissão XEOL na região da borda de absorção do dopante não é perceptível no espectro XEOL da Figura 4.34. Pelo contrário, existe uma pequena redução na emissão XEOL com o aumento da energia dos fótons incidentes, o que leva a desconfiar que existe um processo que compete diretamente com a transferência de energia para os íons de Er causando uma diminuição em sua luminescência. Este resultado será discutido mais adiante quando um modelo para o mecanismo de RL nestes materiais será proposto.

Os espectros de emissão XEOL obtidos em diferentes energias de excitação podem ser vistos na Figura 4.35 e picos de emissão são as mesmas observadas nos espectros de RL apresentados anteriormente (seção 4.1 e 4.5). A forma dos espectros para energias antes e após a borda L_{III} do Er³⁺ 8358 eV não apresentam mudanças, apenas variações nas intensidades das emissões, e, por conseguinte variações nas áreas dos espectros foram verificadas na Figura 4.34.

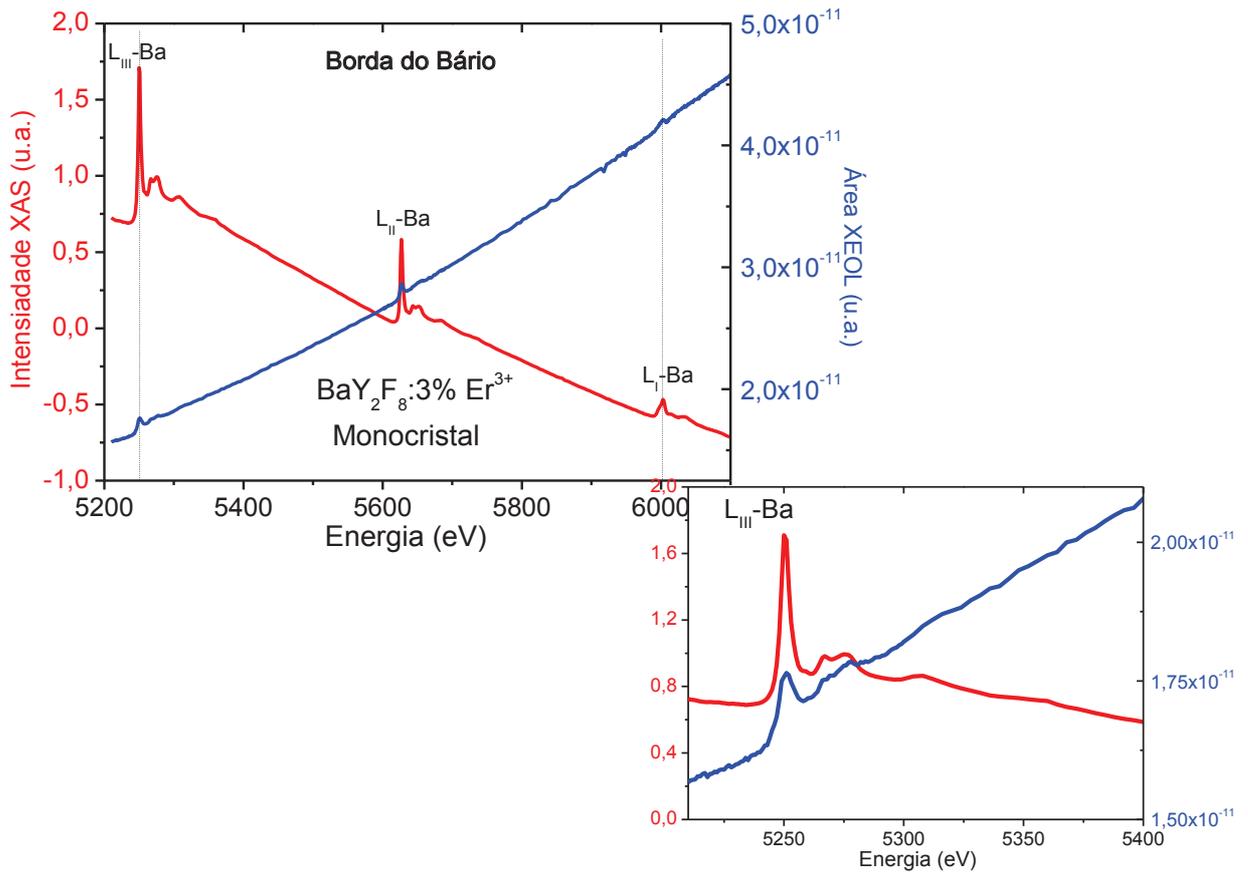


Figura 4.33: Curva do espectro XAS e área XEOL do BaY₂F₈:3%Er³⁺ monocristal excitado nas bordas L_{III}, L_{II} e L_I do Bário. Abaixo região da borda L_{III} do Bário ampliada.

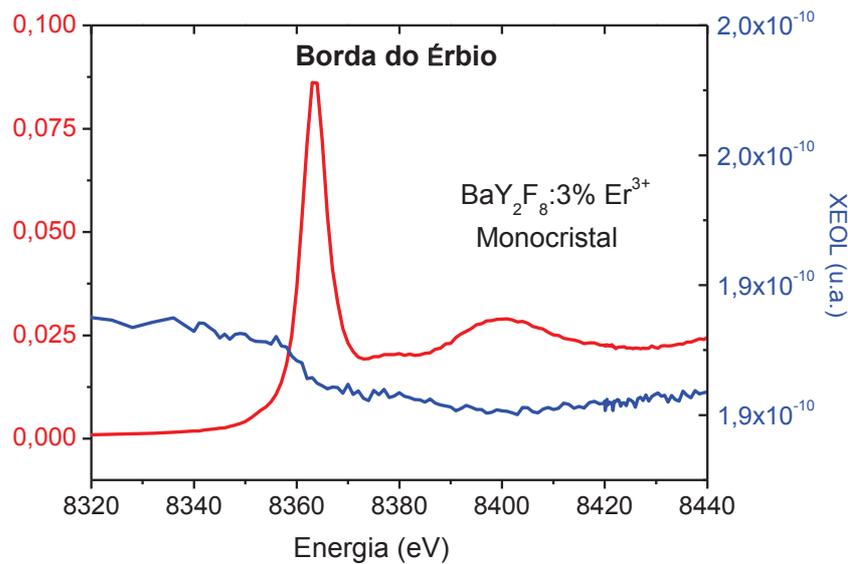


Figura 4.34: Curva do espectro XAS e área XEOL do BaY₂F₈: 3% Er³⁺ monocristal excitado na borda L_{III} do Er³⁺.

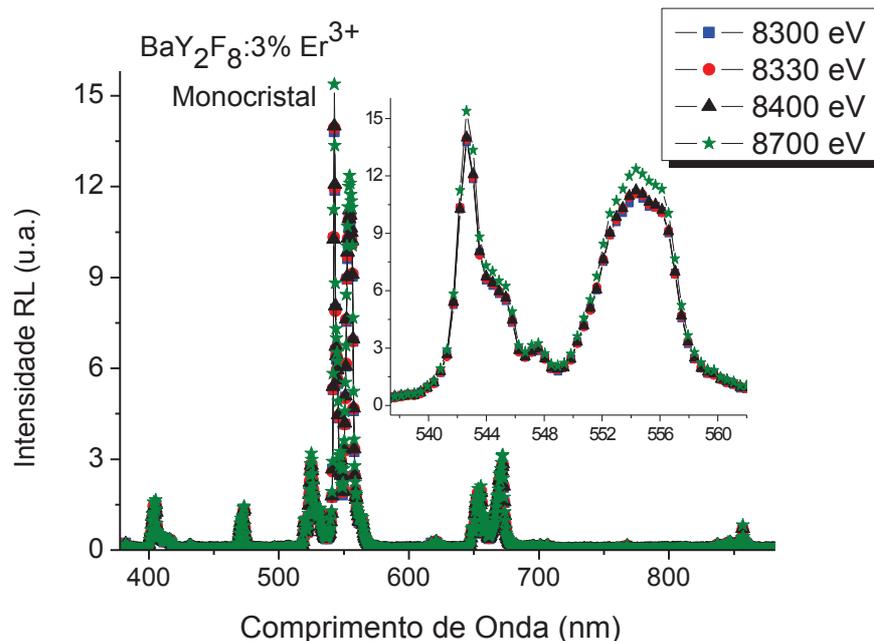


Figura 4.35: Espectro XEOL do $BaY_2F_8:2\% Er^{3+}$ monocristal medido antes e após a borda L_{III} do Er^{3+} .

4.7.3 – $BaY_2F_8:Tm^{3+}$

As medidas de XAS e área XEOL nas amostras dopadas com Tm^{3+} foram realizadas excitando nas bordas L do Ba e na borda L_{III} do Tm (~ 8648 eV). Nas Figuras 4.36 e 4.37, podemos observar que nas região das bordas L_I (5989 eV), L_{II} (5624 eV) e L_{III} (5247 eV) do Ba obtido pelo modo transmissão e na Borda L_{III} do Tm^{3+} obtido pelo modo fluorescência, respectivamente, a intensidade dos fótons de raios X aumenta abruptamente como tipicamente observada nos espectros de XAS. A área sob o espectro XEOL aumenta com o aumento da energia do fóton e com um salto pouco intenso na região das bordas do Ba e um pequeno decréscimo na região da borda do Tm^{3+} . A excitação dos íons da matriz mostram-se mais eficientes para a intensidade luminescente do que a excitação na borda do dopante e/ou próximo a borda isso pode acontecer devido a pequena concentração do Tm^{3+} .

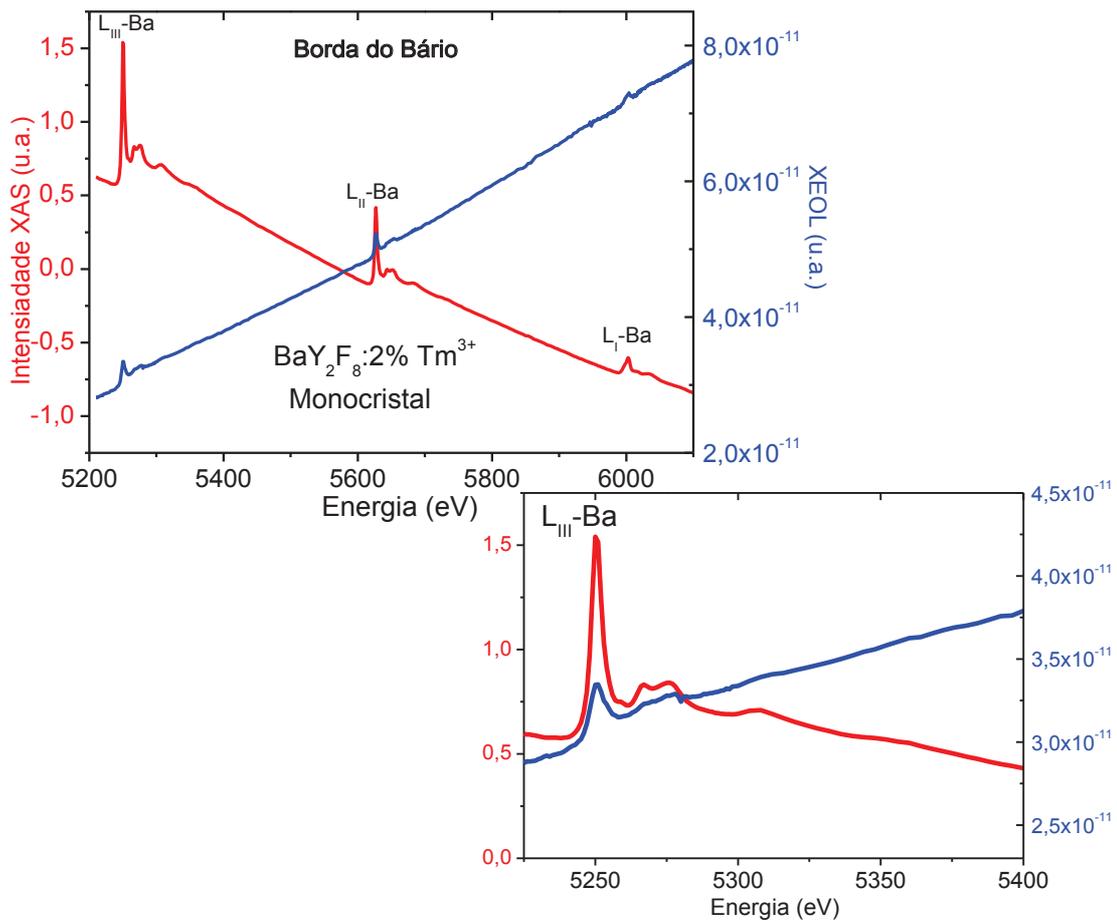


Figura 4.36: Curva do espectro XAS e área XEOL do $BaY_2F_8:2\%Tm^{3+}$ monocristal excitado nas bordas L_{III} , L_{II} e L_I do Bário. Abaixo região da borda L_{III} do Bário ampliada.

Os espectros de emissão XEOL obtidos em diferentes energias de excitação podem ser vistos na Figura 4.38, as linhas de emissão são as mesmas observadas nos espectros de RL apresentados anteriormente (seção 4.1). A forma dos espectros para energias antes e após a borda L_{III} do Tm^{3+} não apresentam mudanças, apenas variações nas intensidades das emissões, e, por conseguinte variações nas áreas dos espectros foram verificadas na Figura 4.37.

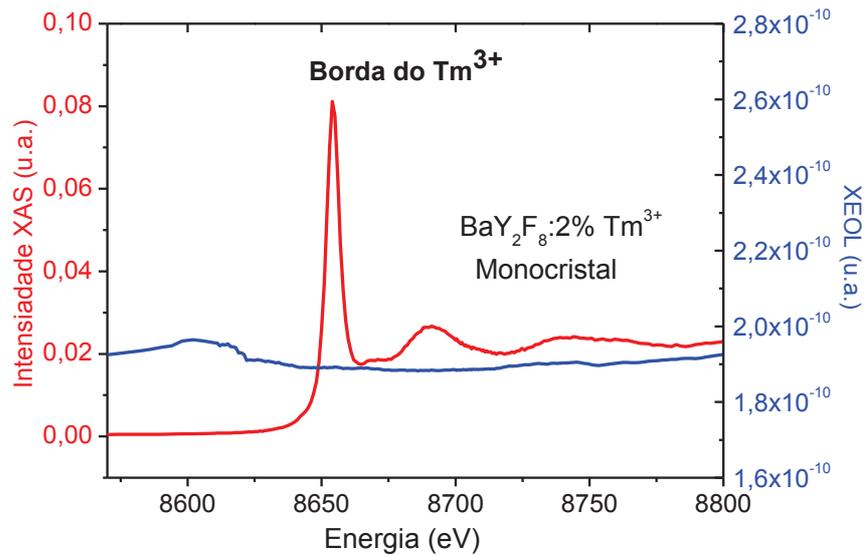


Figura 4.37: Curva do espectro XAS e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Tm}^{3+}$ monocristal excitado na borda L_{III} do Tm^{3+} .

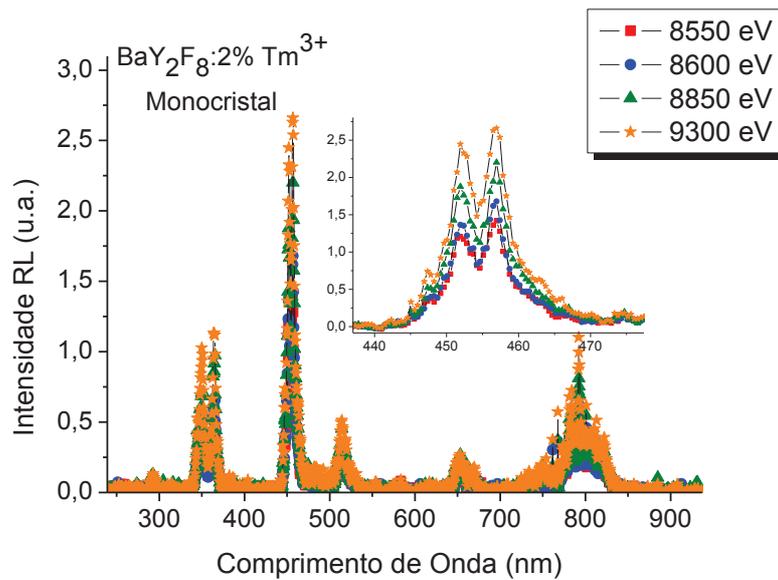


Figura 4.38: Espectro XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Tm}^{3+}$ monocristal medido antes e após a borda L_{III} do Tm^{3+} .

4.7.4 – $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Nd}^{3+}$

As últimas medidas de XAS e área XEOL foram para as amostras dopadas com Nd^{3+} . A amostra foi excitada com raios X nas bordas L do Ba e na borda L_{III} do Nd (6208 eV). Nas Figuras 4.39 e 4.40, podemos verificar comportamento semelhante as

amostras do BaYF dopado com Tm^{3+} . No entanto, o BaYF:Nd apresenta uma intensidade muito mais baixa de luminescência, o que limita observar a relação entre o espectro de absorção de raios X e o espectro de excitação XEOL. A XEOL aumenta com o aumento da energia do fóton e com uma mudança sutil na região das bordas do Ba, que pode ser observado na região da borda L_{III} ampliada na figura 4.39. Já na borda do Nd^{3+} não é nítida esta relação.

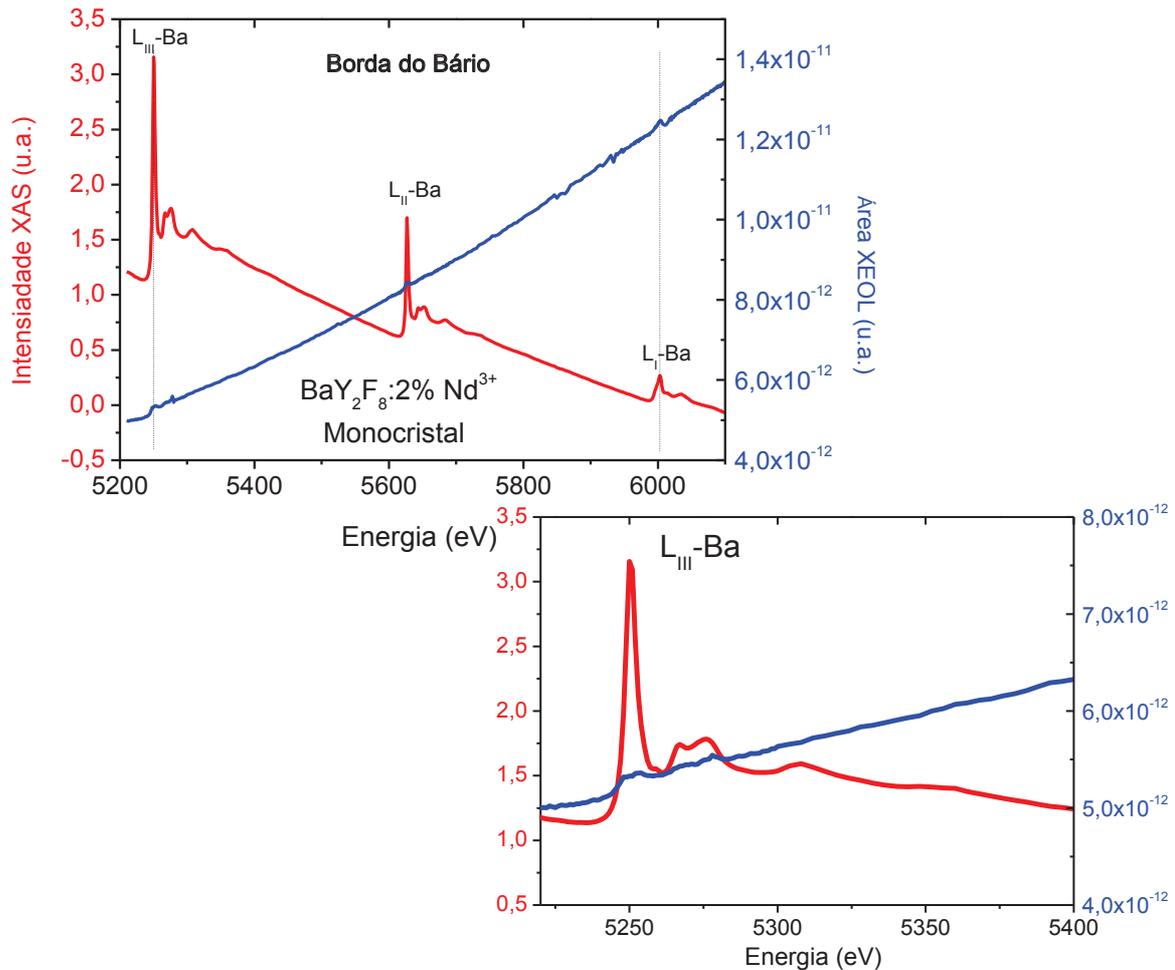


Figura 4.39 : Curva do espectro XAS e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\%\text{Nd}^{3+}$ monocristal excitado nas bordas L_{III} , L_{II} e L_I do Bário. Abaixo região da borda L_{III} do Bário ampliada.

Os espectros de emissão XEOL obtidos excitando com energia antes e após a borda do Nd^{3+} , pode ser visto na Figura 4.41, as linhas de emissão são as mesmas observadas nos espectros de RL apresentados anteriormente (seção 4.1). Podemos notar que não há mudança na posição do espectro para as diferentes medidas, apenas

diferenças na intensidade das emissões, e, por conseguinte variações nas áreas dos espectros foram verificadas na Figura 4.40.

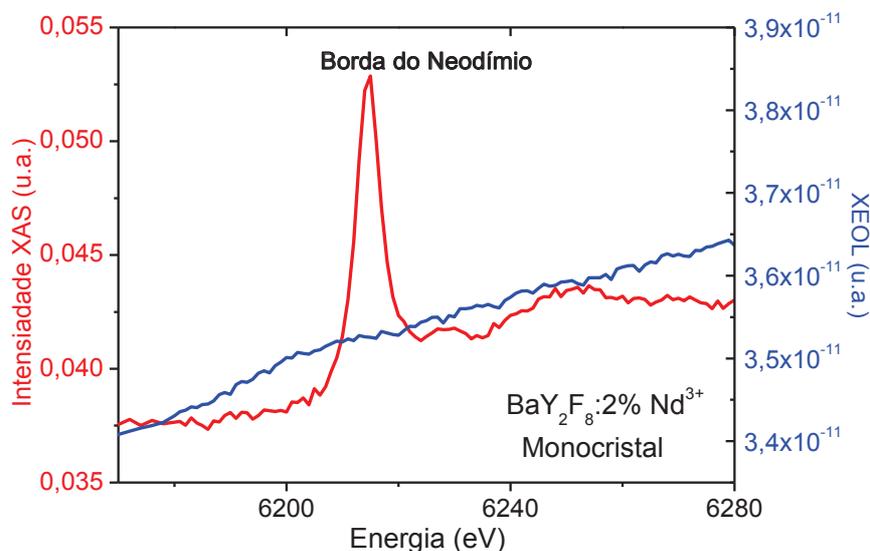


Figura 4.40: Curva do espectro XAS e área XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Nd}^{3+}$ monocristal excitado na borda L_{III} do Nd^{3+} .

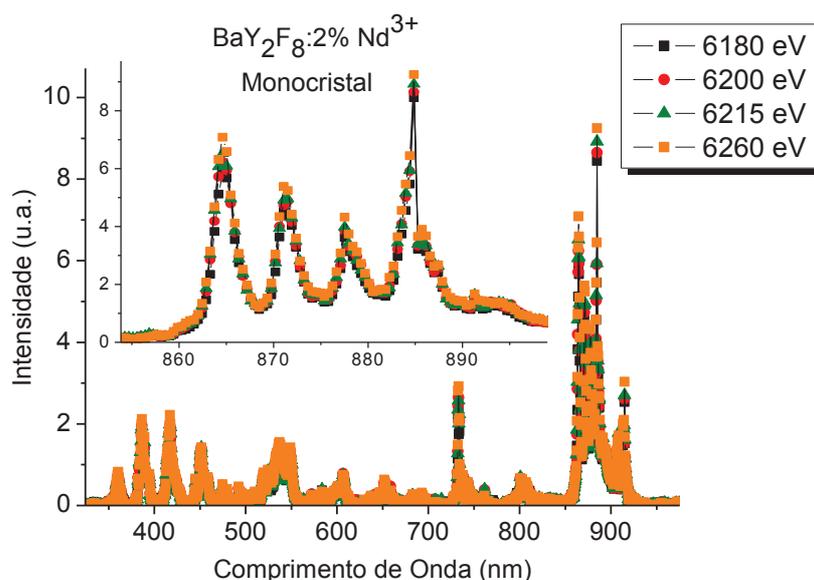


Figura 4.41: Espectro XEOL do $\text{BaY}_2\text{F}_8:2\% \text{Nd}^{3+}$ monocristal medido antes e após a borda L_{III} do Nd^{3+} .

4.8 – Mecanismo de emissão XEOL

Combinando os diversos resultados obtidos neste trabalho e na literatura é possível propor um modelo que explique o mecanismo de luminescência do BaYF

dopado com terras raras quando excitado com raios X. Desta forma, será proposto um mesmo mecanismo geral para todas as amostras, pois as mesmas apresentam características gerais semelhantes e as exceções serão discutidas a parte.

Nas medidas de XEOL, observou-se um aumento da eficiência luminescente das amostras à medida que a energia dos fótons de raios X aumentava e constatou-se que a emissão de luz dos materiais, para todas as dopagens, não depende fundamentalmente da absorção de raios X pelos dopantes, indicando que a emissão luminescente, neste caso, é atribuída a outros efeitos da interação da radiação com a matéria.

Nas Figuras 4.42 e 4.43, está ilustrado a proposta de modelo para o mecanismo de cintilação do BaYF, este é baseado nos processos de geração de cargas devido a absorção dos fótons de raios X, no tráfego de portadores entre as bandas de condução/valência, na interação das cargas com as armadilhas e no processo de recombinação radiativa dos portadores leves que transferem energia para o íon dopante. Este, por sua vez, absorve a energia e vai para o estado excitado, decaindo para o estado fundamental através de suas emissões características (Andrade, 2012).

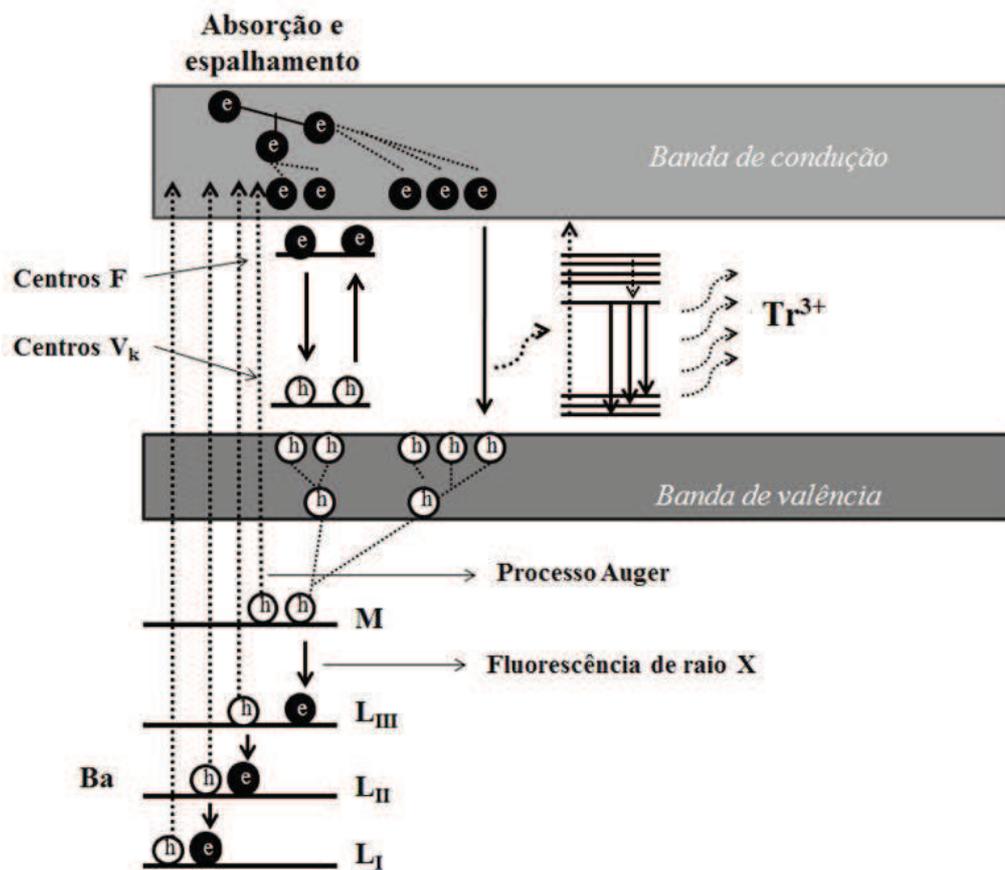


Figura 4.42: Esquema geral do mecanismo XEOL para o BaY₂F₈ dopado com Tr³⁺ (Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Nd³⁺) excitado nas bordas L do Bário (adaptado de Andrade, 2012).

Considerando o primeiro caso em que a amostra é excitada com raios X em torno das bordas do Ba (Figura 4.42). Quando os íons Ba absorvem os raios X dois processos ocorrem, fluorescência de raios X e o processo de emissão Auger, que são explicados a seguir:

i. *Fluorescência de raios X* - elétrons de uma camada M preenchem os buracos na camada do Ba. Quando a excitação ocorre na borda L_{III} do Ba (5247 eV), as principais emissões de fluorescência são $L_{\alpha 1}$ (4466 eV) e $L_{\beta 2}$ (5154 eV) dos íons de Ba da matriz. Quando o material é excitado na borda L_{II} Ba (5624 eV), a fluorescência de raios X principal é da raia $L_{\beta 1}$ (4828 eV) e quando a excitação é na borda L_I Ba, são as raias $L_{\beta 3}$ (4926 eV) e $L_{\beta 4}$ (4852 eV) que são emitidas. Uma parte destes fótons, devidos a fluorescência de raios X, pode ser absorvida excitando elétrons das bordas L do Ítrio e, em menor proporção, da borda K do Flúor, não sendo suficiente para excitar elétrons da borda K do Ítrio (17038 eV) nem elétrons das bordas L ou K dos dopantes. Os elétrons são ejetados, via efeito fotoelétrico, dos níveis de caroço dos íons para a banda de condução com energia cinética igual a diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia do nível de onde foram retirados. Estes elétrons perdem então energia cinética por espalhamento inelástico elétron-elétron do material aumentando ainda mais o número de elétrons na banda de condução (Pedrini *et al.*, 2005; Rezende, 2011, Andrade, 2012).

ii. *Processo Auger* - envolve a recombinação de um elétron da camada M com um buraco de uma das camadas $L_{I,II,III}$ e a energia liberada é absorvida por outro elétron numa camada M que é ejetado para a banda de condução. Este elétron secundário deixa um segundo buraco na camada M dos íons do Ba. Esse processo pode se repetir algumas vezes até que o buraco que antes foi gerado nos níveis de caroço do Ba se movem para a banda de valência. O processo auger contribui então para o aumento do número de buracos no topo da banda de valência e elétrons na banda de condução (Pedrini *et al.*, 2005; Rezende, 2011).

Ao final deste processo, o material tem uma quantidade relativamente grande de elétrons na banda de condução e, por conseguinte, buracos na banda de valência.

Os espectros de XEOL visto na seção 4.8, revelam que a emissão do material é característico do dopante, assim esses resultados nos conduz a hipótese que a maioria

dos elétrons da banda de condução vão recombinar com os buracos no topo da banda de valência produzem fótons que excitarão diretamente os íons do dopante Tr^{3+} (Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+}) na matriz, que por sua vez decairão para o estado fundamental emitindo o espectro característico.

Foi observado no presente trabalho e em trabalhos anteriores (Mello 2008 e Andrade 2012) que as amostras apresentam dano de radiação e as medidas de AO sugerem que este dano de radiação depende principalmente da matriz do BaYF. Dada a similaridade com resultados da literatura (Slawomir *et al.*, 2006; Renfro *et al.*, 1941; Marollo *et al.*, 2005) uma possibilidade é que a radiação está produzindo centros de elétrons do tipo F e centros de buraco do tipo V_k (seção 4.6). Assim parte dos pares elétron-buraco gerados por efeito da absorção de raios X e que não se recombinaram podem ser armadilhados nestes centros.

O processo de armadilhamento e desarmadilhamento dos portadores produz atrasos na excitação dos íons terras raras produzindo assim a fosforescência de até minutos observada nas amostras.

Esta hipótese está de acordo também com os resultados de TL a baixas temperaturas que evidenciam a presença de centros de armadilhamento com picos TL próximos da temperatura ambiente. Esta hipótese explica ainda porque a maior parte do dano de radiação (medido pelo decaimento das bandas de AO) decai em temperatura razoavelmente baixa decaindo inclusive a temperatura ambiente.

Os tempos de vida da ordem de milissegundos, por outro lado, estão associados com os tempos característicos de decaimento da luminescência associadas às transições 4f-4f dos íons terras raras.

Já os tempos de vida muito curtos, observados na amostra dopada com Nd ainda existe a possibilidade de que os estados $4f^1 5d^1$ sejam excitados através da recombinação elétron-buraco e a transição para os estados fundamentais $4f^2$ do Nd, pelo fato de ser uma transição permitida, pode acontecer muito rapidamente, com tempos típicos de ns.

O aumento da intensidade XEOL observada quando as amostras são excitadas com fótons na região das bordas L do Ba podem ser entendidas considerando que a medida que a energia do foto de raios X aumenta, a energia cinética dos fotoelétrons também aumenta. Isso significa que, apesar do número de fotoelétrons gerado ser menor, porque a absorção diminui quando a energia do fóton se afasta da energia da borda de absorção do Ba, a energia de cada fotoelétron aumenta bastante e a quantidade

de elétrons secundários gerado por cada fotoelétron devido ao espalhamento inelástico elétron-elétron aumenta. O resultado líquido então é um aumento do número de pares elétron-buraco e, portanto mais íons luminescentes são excitados o que ocasiona um aumento na emissão excitada por raios X.

O mecanismo para a XEOL quando os fótons de raios X são próximas à excitação na borda do dopante é similar ao mecanismo proposto para a excitação nas bordas do Bário. O mecanismo apresentado foi proposto por Andrade (2012) para o BaYF: Pr³⁺ e será adaptado para os terras raras em estudo. A Figura 4.34 ilustra os processos que ocorrem durante excitação na borda L_{III} do dopante Tr³⁺.

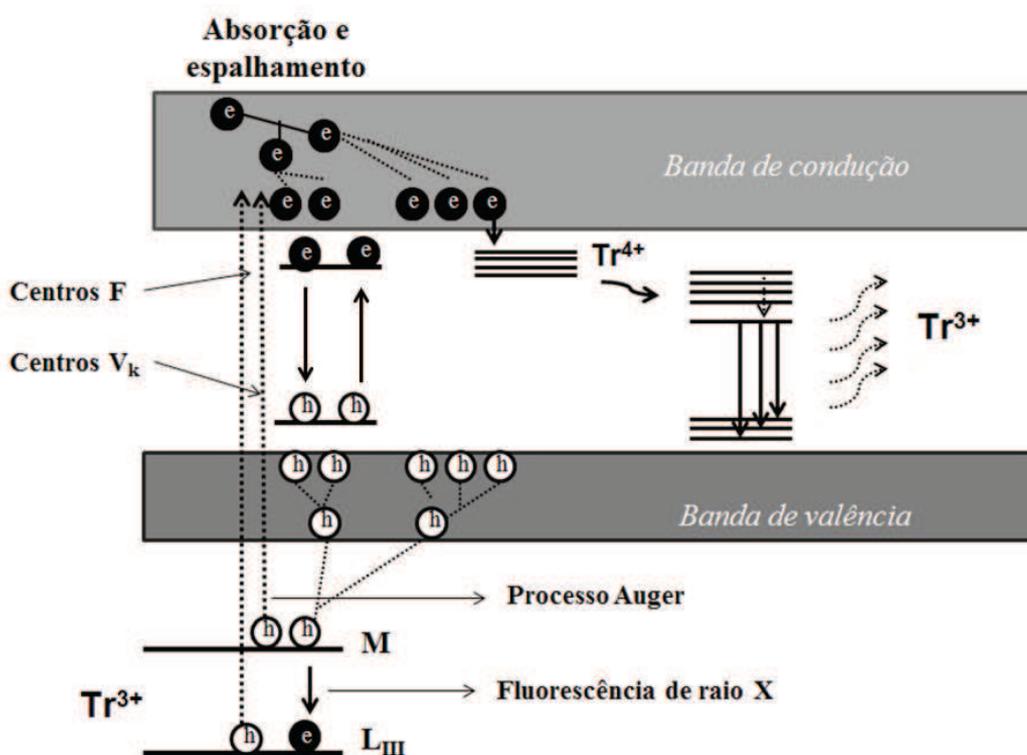


Figura 4.43: Mecanismo XEOL com excitação na borda L_{III} do Tr³⁺ (adaptado Andrade, 2012).

É possível observar que os processos primários, ou seja, fluorescência de raios X e processo Auger, são os mesmos observados anteriormente. Um aspecto importante do presente modelo é que os elétrons dos íons de Tr³⁺ serão arrancados criando instantaneamente Tr⁴⁺ no estado excitado. Este estado de valência, no entanto não é estável na rede do BaYF já que não observamos emissões associadas a esse estado de oxidação para os dopantes em estudo e nas medidas de absorção de raios X nenhum sinal de mudança de valência deste íons foi observado na região de XANES (Mello et al, 2010; Mello et.al., 2013). Estes resultados indicam que os íons tetravalentes

capturam elétrons formando Tr^{3+} no estado excitado que decai emitindo o espectro característico. Parte dos pares elétron-buraco se recombinam e os fótons gerados excitam íons Tr^{3+} gerando mais espécies luminescentes no estado excitado que contribuem para a emissão.

Apesar da energia dos fótons ser próxima da borda de absorção dos dopantes, não é possível descartar a absorção de parte destes fótons incidentes pelos íons da matriz, principalmente o Ba. Isso gera todos os fenômenos observados no caso anterior quando os fótons incidentes eram próximo das bordas L do Ba. Outro fenômeno que não pode ser descartado é o fato de que a fluorescência de raios X gerada pela absorção nos dopantes pode também excitar íons de Ba já que os valores de energia deste fóton são maiores do que as energias das bordas de absorção deste elemento da matriz.

A eficiência XEOL menor quando excitamos na borda do dopante pode ser explicado por dois fatores: um deles é que a quantidade de Tr na matriz é bem menor do que a quantidade de íons de Ba. O segundo, é o fato de haver um processo de competição entre elétrons que recombinarão com buracos na banda de valência, elétrons armadilhados em centros de armadilhamento e neste caso elétrons que serão capturados por íons de Tr^{4+} . Estes íons irão capturar elétrons do fundo da banda de condução e retornarão a valência Tr^{3+} no estado excitado, estes por sua vez, decaem para o estado fundamental emitindo as transições características já observadas anteriormente (Andrade, 2012).

O BaYF: Er^{3+} e Tm^{3+} apresentam uma exceção no comportamento XEOL, são as amostra do BaYF dopado que diminuem a intensidade XEOL ao passar na região da borda L_{III} do dopante (8358 eV e 5247 eV respectivamente), como foram observados na Figuras 4.34 e 4.37. Isto pode estar relacionado com centros de armadilhamento presente em temperatura ambiente (Figura 4.8), contribuindo para um longo tempo de fosforescência, como discutido na seção anterior.

Capítulo 5 – Conclusões

5.1 – Considerações Finais

Conforme os resultados obtidos no capítulo anterior, finalizaremos o trabalho abordando as principais conclusões obtidas para compreensão da luminescência dos materiais estudados e possíveis aplicações. Em seguida será discutida a continuidade do presente estudo com propostas de futuros trabalhos.

A comparação do espectro de emissão do $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Tb}^{3+}$ com o cintilador CsI:Tl revelou que o material estudado, na forma de monocristal ou policristal, dopado com 2-3 % de Tb^{3+} apresentam intensidade duas vezes maior de RL em 545 nm, podendo ser usado como cintilador, apesar da eficiência total em toda região do espectro ser bem menor.

As amostras de BaYF dopado com Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} apresentaram a mesma natureza de defeitos responsáveis pelas armadilhas, que está associado a matriz. As medidas de Absorção Óptica mostraram que as bandas geradas por efeito da irradiação são basicamente as mesmas. Os parâmetros cinéticos revelaram que a ordem cinética dos picos de TL varia a depender do dopante e que é independente da radiação utilizada, indicando que não há mudança significativa no processo de liberação das cargas das armadilhas e rearmadilhamento para diferentes radiações.

Centros de armadilhamentos estão competindo com a quantidade de luz emitida pelo $\text{BaYF}:\text{Tb}^{3+}$ e Nd^{3+} , o que era esperado, entretanto este mesmo comportamento não aconteceu para as amostras dopadas com Er^{3+} , Tm^{3+} e 3% de Tb^{3+} . Isso indica que o modelo usual de competição entre a RL e os centros de armadilhamento que originam a TL nem sempre se aplica e novos modelos devem ser desenvolvido para interpretar estes resultados.

O BaYF dopado com Tb^{3+} e Er^{3+} apresenta maior sensibilidade fotoluminescente quando excitado entre 200 a 233 nm e 250 a 270 nm, respectivamente. No qual foi possível obter os picos característicos das transições 4f-4f do íon dopante. Estas mesmas emissões foram identificadas também nas medidas de RL, com máximas emissões em 545 nm para o Tb^{3+} e 535 e 570 nm para o Er^{3+} . Estes dois sistemas em particular apresentam-se como bons conversores de frequência com bom rendimento quântico. A amostra dopada com Er também se mostrou sensível à luz visível apresentando emissão com excitação entre 360 a 395 nm.

Centros de cor, do tipo F e V_k , são gerados por diferentes tipos de radiação e foi estudado pela absorção óptica em função da temperatura e tempo e associados com medidas de TL, revelando que os defeitos que geram o dano de radiação estão relacionados com os centros de armadilhamento. No trabalho também foi possível definir uma estratégia que elimina os danos e essa característica é interessante para futuras aplicações, como radiografia digital.

Os resultados obtidos com as medidas do tempo de vida dos estados excitados mostraram que o decaimento luminescente é composto por vários processos com tempos distintos começando em nanossegundos até minutos. Tempos muito curtos foram obtidos excitando as amostras com luz síncrotron, apresentando uma componente bastante rápida de ~ 60 ns para a amostra dopada com Nd e também revelou que as amostras não decaem totalmente em tempos muito curtos, já que as transições 4f-4f são proibidas. A excitação com um laser pulsado de comprimento de onda 355nm permitiu a determinação de dois tempos de decaimento na ordem de micro e milissegundos obtidos por um laser pulsado em 355nm, estes tempos estão de acordo com resultados obtidos na literatura para estes dopantes em outras matrizes fluoretos. O $BaYF:Tm^{3+}$ apresentou um crescimento da luminescência após o pulso do laser, cerca 0,03 ms após, este comportamento precisa ser melhor investigado e possivelmente está associado a desexcitação da transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ (355nm) e transferência de energia para outros íons Tm^{3+} . O tempo que acontece este fenômeno está de acordo com resultados teóricos para esta transição.

A fosforescência de longa duração também foi estudada para todos os dopantes e tempos do decaimento fosforescente foram ajustados e são na ordem de segundos. A existência deste processo de decaimento muito lento não necessariamente impede o uso do material como cintilador, já que na maioria dos casos esta componente é pequena perto dos processos de decaimento de micro ou milissegundos e é possível tratar o sinal de fosforescência eliminando-o do sistema de detecção.

Os resultados obtidos através das técnicas XAS e XEOL, mostram que quando a amostra do BaY_2F_8 dopado são excitadas com raios X nos níveis de caroço dos átomos de Bário e dopante (Tr^{3+}) a luminescência da amostra cresce à medida que a energia de excitação aumenta e que o espectro de emissão é típico dos íons dopantes. O aumento da intensidade luminescente é explicado pelo aumento da energia cinética com que os elétrons chegam à banda de condução, sofrendo relaxação para o fundo da banda de

condução através de espalhamento inelástico. Esse fenômeno ioniza mais elétrons na banda de condução gerando um maior número de recombinações e, por conseguinte maior intensidade na luminescência.

O BaYF:Er³⁺ e Tm³⁺ apresentam uma ligeira diminuição luminescente XEOL na energia da borda L_{III} do Er e Tm³⁺, respectivamente, que podem estar associada aos centros de armadilhamento presente na temperatura ambiente, favorecendo as maiores fosforescência observada entre as amostras do BaYF dopado. Segundo a hipótese de Andrade (2012) para o BaYF: Pr³⁺ que foi adaptada para as amostras estudadas, a diminuição da intensidade XEOL ao passar na borda do dopante faz com que os íons do dopante passem a apresentar o estado excitado 4+ que irão capturar um elétron da banda de condução e passarão a ser Tr³⁺ no estado excitado, decaindo através das emissões características

Baseado em todos os resultados obtidos neste trabalho, um mecanismo sobre os processos intrínsecos ao material que originam a luminescência foi proposto, no qual foi mostrada a coerência entre os resultados através de interpretações físicas.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

O BaYF dopado com Tb e Er por apresentar uma ótima intensidade luminosa na região de melhor eficiência das fotomultiplicadoras, pode ser estudada a possibilidade de ser produzido na forma de cerâmica, já que conhecermos as concentrações dos dopantes que o material apresenta melhor resposta.

Aprofundamento dos cálculos para obtenção dos parâmetros cinéticos obtidos através das medidas de termoluminescência. Com a obtenção dos valores da energia de ativação e fator de frequência para os centros de armadilhamento serão fundamentais para os cálculos dos tempos de vida associado a cada armadilha.

Estudo dos defeitos relacionados aos centros de cor através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e através de medida de absorção óptica para descobrir a dose de saturação, o tempo de permanência e a eliminação do dano de radiação, que são essenciais para futuras aplicações. Se destacando o BaYF dopado com Nd³⁺.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

- ABREU C M., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão – SE, (2010).
- ADIROVITCH, E. I. *Le Journal de Physique et le Radium*, **17** 705 (1956).
- ANDRADE, A. B., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão – SE, (2012).
- AGNESI, A., GUANDALINI, A., LUCCA, A., SANI, E., TONCELLI, A., TONELLI, M. *Optical Express*, **11**, 1149 – 1155, (2003).
- AGNESI, A., CARRARO, G., GUANDALINI, A., REALI, G., SANI, E., TONCELLI, A., TONELLI, M. *Optic Express*, **12** 3765 – 3769, (2004).
- AMARAL, J. B. *Dissertação de Mestrado*, UFS, São Cristóvão – SE, (2009).
- BIGOTTA, S., PARISI, D., BONELLI, L., TONCELLI, A., LIETO, A. D. ,TONELLI, M. *Optical Materials*, **28**: 1321-1324, (2006).
- BLASSE, G. Scintillator materials. *Chemistry of Materials*, **6**, 1465-1475, (1994).
- BLASSE, G., GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin: Spring-Verlag, (1994).
- CAMPOS, S. S., *Dissertação de mestrado*, UFS, São Cristovão – SE, (2009).
- CEZAR, J.C., *Tese de doutorado*, UNICAMP, Campinas – SP (2003).
- CHEN, R. J. *Electrochem. Soc.*, 116, 1254, (1969b).
- CHEN, R., KIRSH, Y. *Analysis of thermally stimulated processes*. Oxford, UK: Pergamon Press, (1981).
- CHEN, R; MCKEEVER, S. W. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. New Jersey: World Scientific, (1997).
- CORNACCHIA, F., PARISI, D., BERNARDINI, C., TONCELLI, A., TONELLI, M. *Optic Express*, **12** [9]:1982-1989, (2004).
- CRUZ, S. F. A., *Tese de Doutorado*, IPEN, São Paulo – SP, (2008).
- D`Amorim, R. A. P. O. *Tese de Doutorado*, UFS, São Cristovão – SE, (2012).
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, 20ª Ed. Rio de Janeiro, (1979).

- FURETTA, C., KITIS G., *Journal of Materials Science*, **39**, 2277 – 2294, (2004)
- GARLICK, G. F.; GIBSON, J. A. F. *Proc. Phys. Soc.*, **60** 574 – 590 (1948).
- GLOGAUER, A, *Dissertação de Mestrado*, UFPR, Curitiba – PR, (2004).
- GOMES, M. A., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão – SE, (2010).
- GRESKOVICH, C., DUCLOS, S. Ceramic Scintillators. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 69-88, (1997).
- GROSSWEINER, L. I., *Journal Applied Physics*, **24** 1306 (1953).
- GUGGEHEIM, H, *Journal of Applied Physics*, **38**, 8, 2482 – 2485, (1963)
- GUILBERT, L. H., GESLAND, J. Y., BULOUE, A., RETOUX, R. *Materials Research Bulletin*, **28**: 923-930, (1993).
- HALPERIN, A.; BRANER, A. A. *Physical Review*, **117** 408 (1960).
- HELL, H., KNUPFER, W. and MATTERN, D., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **454**, 40-48 (2000).
- HENDEE, W. R. and RITENOUR, E. R., *Medical imaging physics*, Fourth edition, Wiley- Liss – A John Wiley & Sons, INC., New York (2002).
- HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*, 4 Ed. San Francisco: John Wiley & Sons, (2004).
- JESUS F. A. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristovão – SE, (2011).
- JONES, C.J., *A química dos elementos dos blocos d e f*, Porto Alegre – RS, Bookman, (2002).
- JUDD, B. R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth ions. Phys. Rev.*, **127**: 750, 1962.
- KNOLL, G.F. *Radiation detection and measurement*. 2 Ed. New York: Wiley, (1989).
- KUROSAWA S., YANAGIDA T., PEJCHAL J., FUKUDA K., KAWAGUCHI N., ISHIZU S., SUYAMA T., NAKAGAWA M., YOKOTA Y., NIKL M., YOSHIKAWA A., *Radiation Measurements IN PRESS* 1 – 4, (2013).
- LAZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. *Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural*. *Cerâmica*. v. 50, p. 138-144, (2004).

- LEROY, C. AND RANCOITA, P. G., *Principal of radiation interaction in matter and detection*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London (2004).
- LIBRANTZ, A. F. H., GOMES, L., BALDOCHI, S. L., RANIERI, I. M., BRITO, G. E. *Journal of Luminescence*, **121**:137-148, (2006).
- LOPEZ, F.A., CATLOW, C.R.A., TOWNSEND, P.D. *Point Defects in Materials*, London: Academic Press, (1988).
- LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.;
- MARONI, P., PALATELLA, L., TONCELLI, A., TONELLI, M. *Journal of Crystal Growth*, **229** : 497 - 500, (2001).
- MAY, C.E.; PARTRIDGE, J.A. *Jour. Chem. Phys.*, **40** 1401-1409 (1964).
- MAROLO, G.M., BALDACHINI, G., KALINOV, V.S., MONTEREALLI, E.R.M. *Phus. Stat (c)*, **2**, 367-370, (2005).
- MELLO, A.C.S., *Dissertação de Mestrado*, UFS, São Cristovão, SE, (2008).
- MELLO, A.C.S., *Dissertação de Mestrado* (2008). Disponível em: < http://200.17.141.35/npgfi/documentos/dissertacoes/Ana_Carolina.pdf >. Acesso em 25 de outubro de 2012.
- MELLO, A. C. S.; ANDRADE, A. B.; NAKAMURA G. H. G.; BALDOCHI, S. L.;
- VALERIO, M. E. G. *Optical Materials*, **32**, 1337-1340 (2010).
- MELLO, A. C. S.; ANDRADE, A. B.; NAKAMURA G. H. G.; BALDOCHI, S. L.;
- VALERIO, M. E. G. *Journal of Luminescence*, **138**, 19 – 24 (2013).
- MCKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*. 1st Ed., Cambridge Uni. Press, (1985).
- MCKEEVER, S.W.S *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, New York, (1988).
- MCKEEVER, S. W. S.; CHEN, R., *Radiation Measurement*. **27**, 5 – 6, 625 – 661, (1997).
- MONTES, P. J. R., *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão – SE, (2009).
- MONTES, P. J. R.; VALERIO, M E .G.; AZEVEDO G M. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **266** 2923–2927 (2008).

- NAKAMURA, G. H.G., BALDOCHI, S.L., *Dissertação de mestrado*, IPEN, São Paulo, SP, (2008).
- NEWVILLE, M. *Tutorial*, Consortium for Advanced radiation Sources, University of Chicago, IL, (2004).
- NOVAIS, S. V., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, (2010).
- OFELT, G. S., *Journal Chemistry Physics.*, **37**: 511, (1962).
- OLIVEIRA, L.C., *Dissertação de Mestrado*, UFS, São Cristóvão, SE, (2005).
- OSIAC, E., KUCK, S., HEUMANN, E., HUBER, G., SANI E., TONCELLI, A., TONELLI, M. *Optical Materials*, **24**, 537-545, (2003).
- PASCARELLI M. S. O., MUNOZ, M. MAIRSA, T. SUSINI, J. *Journal of Synchrotron Radiation*, **13**, 351–358 (2006).
- RANDALL J. T., WILKINS, M. H. F. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A184**, 366 (1945).
- REIS, A.G.S.M., *Dissertação de Mestrado*, UFS, São Cristóvão – SE, (2004).
- RENFRO, G.M., HALLIBURTON, L.E., SIBLEY, W.A., BELT, R.F. *Phys.C*, **13**,1941, (1980).
- REZENDE, M. V. *Tese de doutorado*, UFS, São Cristóvão – SE, (2011).
- REZENDE, M. V. S.; MONTES, P. J. R., VALERIO M. E. G.; *Journal of Luminescence* **132**,1106–1111 (2012).
- RYER, A. D. *Light Measurement Handbook*. Newburyport, Massachusetts: International Light, (1997).
- SANI, E., TONCELLI, A. L., TONNELLI, M., AGNESI, A., GUANDALINI, A., REALI, G. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **39** (8) 971 – 978, (2003).
- SANI, E., TONCELLI, A., TONELLI, M. *Optic Express*, **13** [22] : 8980 - 8992, (2005).
- SAYERS, D. E., STERN, E. A., LYTLE, F. W. *Physical Review Letters*, **27** (18), pp. 1204 - 1207, (1971).
- SCHOTANUS, P. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **21**, 19, (1993).
- SILVA, R. S. *Dissertação de Mestrado*, UFS, São Cristóvão – SE, (2003).

- SHUAI W., YOUNGFENG R. TAIJU T. SHOUCHAO Z. YOUFA W., ZHOULI W., AND HONGSHUANG T., *Crystallographic Research Technology*, **47**, 9, 928 – 938, (2012).
- SLAWOMIR, M. K. , AMINA, B., GEORGESs, B. *Optical Materials*, **28**:123-128,(2006).
- SOBOLEV, B. P., TKACHENKO, N. L. *Journal of the Less-Common Metals*, **85**:155-170, (1982).
- TAUHATA, L., SALATI, I.P.A., PRINZIO, R.DI., M.A.R.R.DI., 5ª Revisão, Rio de Janeiro IRD/CNEN, **239** (07/2013)
- TEO, B. K., JOY, D. C. *EXAFS spectroscopy: techniques and applications*. New York: Plenum Press, (1981).
- TKACHENKO N. L., M. SVANTNER AND B. P. SOBOLEV, *Inorganic Materials*, **13** 693. (1977)
- VALERIO, M. E. G., RIBEIRO, V. G. MELLO, A. C. S. SANTOS, M. A. C. BALDOCHI, S. L. MAZZOCCHI, V. L. PARENTE, C. B. R. JACKSON, R. A. AMARAL, J. B. *Optical Materials (Amsterdam)* **11**, 037-041, (2007).
- VAN 'T SPIJKER, J. C. DORENBOS, P. VAN EIJK, C. W. E. JACOBS, J. E. M. DEN HARTOG, H.W.; KOROLEV, N., *Journal of Luminescence*, **85** 11-19 (1999).
- VAN EIJK, C. W. E., *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A- Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, **460**, 1, (2001).
- VISSER, R., DORENBOS, P., VANEIJK, C. W. E., MEIJERINK, A., AND DENHARTOG, H. W. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **5**, 8437, (1993).
- WANG S., RUAN Y., TSUBOI T., ZHANG S., WANG Y., WU Z., TONG H., *Crystal research Technology*, **47**, 928 – 938, (2012).
- WEBER, M.J., *Journal of Luminescence*, **100**, 35 – 45, (2002).
- WOJTOWICZ, A. J., *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A- Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* , **486**, 201, (2002).
- WIEDEMANN, H. *Particle Accelerator Physics II*, 2º Ed. Springer-Verlag, New York, (2003).
- ZHU, R. Y., GRATTA, G., AND NEWMAN, H. *Nuclear Physics B* **88**, (1995).

Anexo

Tabela A.1: Eficiência de Cintilação normalizada das amostras de BaYF dopado com diferentes concentrações de Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} , irradiado com raios X (Mello, 2008).

Quantidade de dopante (tipo de amostra)	Tb^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Nd^{3+}
0,5 mol% (Policristal)	15	15	—	—
1 mol% (Policristal)	30	29	33	—
2 mol% (Policristal)	85	22	29	8.5
3 mol% (Policristal)	74	20	17	—
2 mol% (Monocristal)	78	34	29	8.1
3 mol% (Monocristal)	100	31	—	—

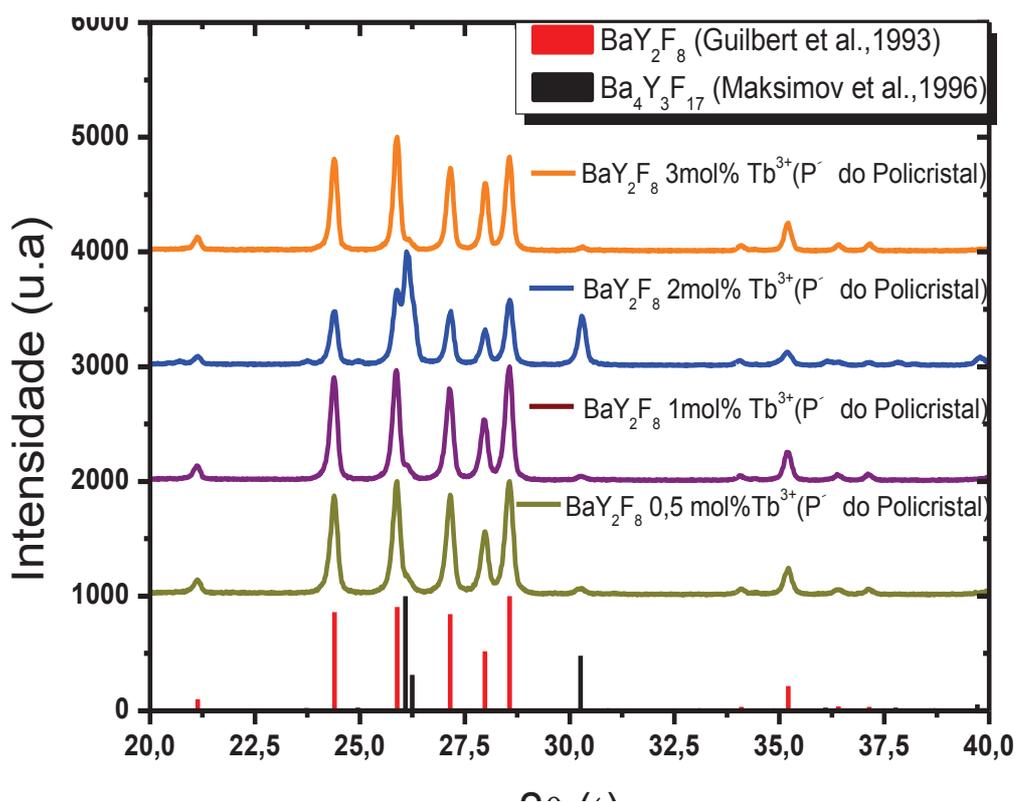


Figura A.1: DRX dos policristais com diferentes concentrações do BaYF:Tb³⁺ (Mello, 2008).