



BR99H0064

INIS-BR -- 3677

CORRENTES DE DESPOLARIZAÇÃO
TERMICAMENTE ESTIMULADAS
NA FLUORITA NATURAL

Ana Regina Blak

Amunil

John Soban

MÁRIO ERNESTO GIROLDO VALERIO



Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências

ORIENTADORA: PROF. DRA. ANA REGINA BLAK

**We regret that
some of the pages
in this report may
not be up to the
proper legibility
standards, even
though the best
possible copy was
used for scanning**

R

à Zélia

**NEXT PAGE(S)
left BLANK**

NOSSOS AGRADECIMENTOS:

A Prof. Dra. Ana Regina Blak, pela valorosa orientação e pela dedicação com que acompanhou o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos meus pais, pelo apoio e pelo incansável incentivo.

Ao Prof. Dr. Oscar Sala e ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe, chefe e vice-chefe do Depto. de Física Nuclear do IFUSP, pela autorização para a realização deste trabalho.

A prof. Dra. Emico Okuno, pelas proveitosas discussões e sugestões.

Aos amigos do Laboratório de Dosimetria, pelo incentivo, sugestões e debates.

Ao Prof. Dr. Joseph M. Cohenca e ao Prof. Philippe Gouffon, pela ajuda nos cálculos computacionais.

A sra. Zélia Soares Macêdo, pelos serviços datilográficos.

A secretaria do DFN, pela paciência e colaboração.

Aos desenhistas do DFN, pelo esmero na confecção das figuras.

Ao pessoal da oficina eletrônica do DFN, pela ajuda na manutenção dos equipamentos.

Ao sr. Miguel Rodrigues da Silva, chefe da oficina do Van der Graaf, e aos funcionários pela colabo-

ração na confecção das peças.

Ao sr. Geraldo Nunes pelas fotografias.

A CAPES, ao CNPq e à FAPESP, pelas bolsas de Iniciação Científica e Mestrado, que possibilitaram a realização desta pesquisa.

Aos amigos, pela consideração e pelos imprescindíveis momentos de lazer.

R E S U M O

Este trabalho versa sobre o fluoreto de cálcio natural verde proveniente de Criciúma, Santa Catarina. As propriedades dos defeitos do tipo dipolo, presentes neste cristal foram estudadas através da técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE). O espectro de CDTE deste material, na faixa de temperaturas entre 80 e 450 K, apresenta três bandas. A primeira, em 130 K, é devida aos dipolos impureza trivalente - flúor intersticial em posição de primeiro vizinho (dipolo nn $R_S^{3+}-F_I^-$). A segunda, em 202 K, é devida à presença de pequenos agregados de dipolos do tipo dímero e a terceira, em 360 K, à presença de grandes agregados de dipolos. As energias médias de ativação, obtidas usando-se um modelo de distribuição contínua de energia, são 0,41 eV, 0,595 eV e 1,02 eV, respectivamente para a primeira, segunda e terceira bandas.

Um tratamento térmico pode alterar a quantidade de dipolos, dímeros e grandes agregados presentes no cristal. Este fato pode ser medido pela variação das áreas sob cada uma das três bandas. Foram utilizados tratamentos térmicos na faixa de temperaturas de 250 a 500°C e por tempos de até 10 horas. Para tratamentos térmicos em torno de 300°C, os dipolos e dímeros são criados enquanto os grandes agregados são destruídos à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta. Em 400°C a situação

inverte-se e em 500°C os três tipos de defeitos são destruídos. Em todos os casos uma concentração de equilíbrio é atingida após aproximadamente 2 a 3 horas de tratamento térmico. Esta concentração de equilíbrio é função da temperatura do tratamento térmico e apresenta o máximo, dentro da faixa de temperaturas considerada, em torno de 300°C para os dipolos e dímeros, e em torno de 350°C para os grandes agregados.

ABSTRACT

The present work deals with natural calcium fluoride from Criciúma, Santa Catarina. Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) can be used to determine the properties of dipole defects present in this crystal. The TSDC spectrum of this material shows three bands in the temperature range of 80 to 450 K. The first one, at 130 K, is due to the dipoles formed by a trivalent impurity and an interstitial fluorine ion in the next nearest position of an impurity ion ($nR_{M}^{3+} - F_i^-$). The second one, at 202 K, is due to the presence of small aggregates of dipoles (like a dimer). The last band, at 360 K is due to the formation of large clusters. The continuous distribution model gave the best fit for these bands with mean activation energies of 0.41 eV, 0.595 eV and 1.02 eV for the first, second and third band respectively.

Thermal treatments can modify the number of dipoles, dimers and clusters present in the crystal. The variation in the areas under each band can be used to measure this effect. In this work we used thermal treatments between 15 minutes and 10 hours and temperatures between 200°C and 500°C. For thermal treatments at 300°C, the dipoles and dimers are created and the clusters are destroyed as the time of thermal treatment increases. At 400°C the clusters are created and the dipoles and dimers

are destroyed. At 500°C the three kinds of defects are destroyed. An equilibrium concentration is observed after 2 to 3 hours of thermal treatment. This equilibrium concentration is a function of the thermal treatment temperature and shows a maximum, in the temperature range used around 300°C, for the dipoles and dimers, and 350°C for the clusters.

I N D I C E

<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO	12
<u>CAPÍTULO II</u> - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
II.1 - Introdução	22
II.2 - Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas	24
<u>CAPÍTULO III</u> - MATERIAIS E MÉTODOS	
III.1 - Introdução	54
III.2 - O Fluoreto de Cálcio	55
III.3 - Tipos de Defeitos no CaF_2	56
III.4 - Preparação das Amostras	64
III.5 - Os Tratamentos Térmicos	66
III.6 - A Técnica Experimental e o Equipamento Utilizado	68
<u>CAPÍTULO IV</u> - RESULTADOS	
IV.1 - Introdução	75
IV.2 - Influência das Condições de Polarização e da Espessura da Amostra nas Bandas de CDTE	81
IV.3 - Obtenção dos parâmetros E e τ_0	86
IV.4 - Influência dos Tratamentos Térmicos	98
<u>CAPÍTULO IV</u> - CONCLUSÕES	104
<u>APENDICE</u>	109
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</u>	121

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

**NEXT PAGE(S)
left BLANK**

Um grande número de fenômenos observados em cristais iônicos, tais como: Termoluminescência, Emissão Exoeletrônica, Condutividade Termicamente Estimulada, Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada, Perda Dielétrica e outros, são causados pela presença de defeitos na estrutura cristalina destes sólidos. Em geral, um mesmo sólido pode apresentar vários destes fenômenos simultaneamente, originados por diferentes tipos de defeitos. O interesse na observação destes fenômenos está nas informações que podem ser obtidas a respeito dos seus causadores: os defeitos. A identificação exata do tipo de defeito responsável por um determinado fenômeno nem sempre é tarefa fácil, sendo que, na maioria dos materiais estudados, muitas dúvidas ainda persistem. Poucas são as teorias relacionando um determinado fenômeno a um tipo específico de defeito que podem ser aplicadas com sucesso para diferentes tipos de cristais.

A Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE), entre os muitos fenômenos originados pela presença de imperfeições, presta-se com razoável facilidade à identificação de alguns tipos de defeitos. É observada quando se registra a corrente em função da temperatura de uma amostra previamente polarizada a uma temperatura T_0 , segundo um determinado programa de aquecimento*. O resultado são bandas de corrente em temperatu-

* O fenômeno de CDTE e a técnica experimental associada serão descritos nos capítulos II e III, respectivamente.

ras bem determinadas, cada uma delas ocasionada por um certo tipo de defeito. Entre os muitos defeitos que dão origem à CDTE em um material, pode-se citar a formação de cargas espaciais iônicas ou eletrônicas e a presença de defeitos com características de dipolo. Cargas espaciais iônicas são, em geral, formadas pelo acúmulo de vacâncias próximo a um dos eletrodos no processo de polarização do cristal. Os dipolos são, na maioria dos casos, formados quando o material contém impureza de valência diferente dos íons da rede. Esta impureza toma a posição do íon da rede de mesmo sinal e, como forma de compensação de cargas, vacâncias e/ou íons em posição intersticial são gerados próximos ao íon de impureza. A possibilidade de se identificar o responsável por cada banda do espectro de CDTE está no fato de que, em alguns casos, bandas de origem dipolar se comportam diferentemente das bandas de cargas espaciais em relação a mudanças nas condições de polarização e despolarização.

Os primeiros a utilizarem CDTE sistematicamente para o estudo dos defeitos do tipo dipolo e a construírem o primeiro modelo teórico para o fenômeno foram C. Bucci e R. Fieschi ⁽¹⁾, nos trabalhos de 1964, e junto com G. Guidi ⁽²⁾, em 1966. Nestes trabalhos, eles estudaram os dipolos nos halogenetos alcalinos dopados com metais divalentes, comprovando a importância de CDTE para a compreensão de tais defeitos.

C. Bucci e S. C. Riva ⁽³⁾, estudando KCl puro e dopado com SrCl₂, analisaram, usando CDTE, a forma

ção de cargas espaciais em tais materiais, atribuindo a banda acima de 400 K a tal processo. Duas foram as razões para tal identificação: i) a não linearidade da área da banda como função do campo polarizante; ii) o fato da temperatura de máximo da banda ser uma função crescente da temperatura e do tempo de polarização. Além disso, tal banda está presente mesmo em cristais com alto teor de pureza.

Sabe-se que tratamentos térmicos podem alterar o estado de agregação dos defeitos. CDTE pode ser usada para monitorar a variação do número de dipolos em função de um tratamento térmico específico, já que a área sob a curva é proporcional ao número de dipolos participantes do processo. No trabalho de C. Bucci, R. Fieschi e G. Guidi⁽²⁾, pode-se notar a influência de diversos tratamentos térmicos nas bandas do espectro de CDTE do NaCl dopado com SrCl_2 . S. Unger e M.M. Perlman⁽⁴⁾, utilizando CDTE, determinaram o decréscimo do número de dipolos do KCl: Sm^{2+} em função do tempo para várias temperaturas de recozimento. Os autores concluíram que o estágio inicial de agregação para tratamentos térmicos até 323 K é a formação de um agregado com três dipolos, chamado de trímero. A energia de ativação necessária para tal processo foi determinada. R. Capelletti e E. Okuno⁽⁵⁾ analisaram, com o auxílio de CDTE, o efeito de recozimentos sobre as três bandas do espectro do NaCl: Cd^{2+} . Neste trabalho, as autoras utilizaram tratamentos térmicos entre 323 e 423 K, concluindo que tais tratamentos favorecem a cria-

ção de dipolos (percebido por um aumento da intensidade da banda em 220 K, atribuída aos dipolos impureza - vacância) às custas dos pequenos e grandes agregados, fato observado através da diminuição na intensidade das bandas em 174 e 250 K, respectivamente. A banda em 250 K, presente em cristais com alta concentração de dopante, foi atribuída a grandes agregados de dipolos, como a fase metaestável de Suzuki⁽⁶⁾. Muitos outros cristais da família dos halogenetos alcalinos dopados com metais divalentes têm sido estudados na literatura, apresentando as seguintes semelhanças: i) o espectro de CDTE de tais materiais apresenta uma banda em torno dos 220 K, devida aos dipolos impureza - vacância e uma outra banda, acima dos 250 K, atribuída à presença de grandes precipitados, como a fase de Suzuki; ii) o comportamento das bandas para os tratamentos térmicos efetuados são parecidos. Trabalhos mais recentes têm confirmado tais conclusões^(7,8).

Fenômenos semelhantes ocorrem em outros cristais iônicos, tais como os da família do CaF_2 . A formação de dipolos pela presença de impurezas nestes sólidos é fartamente conhecida. A estrutura cristalina dos materiais desta família permite a dissolução de grandes quantidades de impurezas, principalmente os metais trivalentes positivos. As quantidades podem chegar até 50 mols % de tais impurezas sem que a estrutura cristalina original fique descaracterizada⁽⁹⁾. O aumento da concentração de dopante nestes cristais dá origem à formação de outros tipos de defeitos, em geral agregados de dipolos.

Inúmeros trabalhos, com várias técnicas experimentais, têm evidenciado a presença de tais defeitos.

E.L. Kitts e outros⁽¹⁰⁾ evidenciaram a presença de duas bandas nos espectros de CDTE do CaF_2 . Os autores identificaram a primeira banda, em torno de 130 K, com os dipolos impureza trivalente - flúor intersticial em posição de primeiro vizinho da impureza ($\text{nn } R_s^{3+} - F_i^-$), e a segunda, em torno de 220 K, com os dipolos impureza trivalente - flúor intersticial em posição de segundo vizinho da impureza ($\text{nnn } R_s^{3+} - F_i^-$). R. Capelletti e outros⁽¹¹⁾, estudando a influência da concentração de dopante, de tratamentos térmicos e de irradiação com raios γ sobre as bandas de CDTE do $\text{CaF}_2 : \text{Gd}^{3+}$, confirmaram a identificação da banda em torno de 130 K com os dipolos $\text{nn } R_s^{3+} - F_i^-$, mas observaram que o comportamento da banda em 220 K, reduzindo de intensidade enquanto a banda em 130 K aumentava sob influência de tratamentos térmicos, não poderia ser explicado se tal banda fosse atribuída aos dipolos $\text{nnn } R_s^{3+} - F_i^-$. Os autores consideraram que tal banda poderia ser devida a pequenos agregados de dipolos do tipo dímero com momento residual. O trabalho de Andeen e outros⁽¹²⁾ com CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 dopados com várias concentrações de várias terras raras confirmaram a não existência de relaxações devidas a dipolos $\text{nnn } R_s^{3+} - F_i^-$ no CaF_2 , além de apresentarem fortes indícios da existência de pequenos agregados em todos estes materiais.

A primeira evidência experimental significativa da existência de agregados de dipolos no CaF_2 foi

apresentada no artigo de Cheetham, Fender e Cooper⁽¹³⁾ de 1971. Neste trabalho, os autores analisaram o CaF_2 dopado com várias concentrações de YF_3 através da difração de nêutrons. Os autores propuseram vários tipos de agregados de forma a explicar os resultados experimentais. Para "baixas" concentrações de dopantes (até 6 mols % de YF_3), os resultados experimentais indicaram a presença de dímeros e, à medida que a concentração aumentava (de 6 até 32 mols %), a complexidade e tamanho do agregado aumentava. Muitos artigos recentes em CaF_2 dopado com concentrações diversas de várias impurezas têm comprovado a existência dos dímeros e de outros agregados mais complexos nestes materiais. Nos artigos de Catlow e outros^(14,15), a técnica de difração de nêutrons revelou que no CaF_2 dopado com 5 e 10 mols % de La^{3+} e Er^{3+} a complexidade dos agregados depende não somente da concentração dos dopantes mas também do raio iônico de tal dopante. Resultados de EXAFS* ⁽¹⁶⁾ nestes materiais comprovaram tal afirmação. De uma maneira geral, dopantes de menor raio iônico tendem a formar agregados mais complexos e maiores, enquanto dopantes de maior raio iônico agregam-se na forma de dímeros. Cálculos teóricos^(17,18) comprovaram a estabilidade energética de tais agregados.

A existência de bandas de CDTE devido ao movimento de cargas iônicas espaciais também foi constatada.

* EXAFS (Extended X - ray Absorption Fine Structure).

da em cristais da família do CaF_2 . O trabalho de E. Laredo e outros⁽¹⁹⁾ no SrF_2 com concentrações molares acima de 5 % de La^{3+} revelou a presença de várias bandas de CDTE devidas a dipolos e agregados de dipolos e uma banda, em torno de 460 K, atribuída ao movimento de vacâncias de flúor livres no cristal. Medidas de CDTE confirmaram tal hipótese.

A relação entre o CaF_2 crescido artificialmente dopado com metais trivalentes e a fluorita ou o CaF_2 natural é imediata quando se compara o espectro de CDTE dos dois materiais (vide capítulo IV). A importância no estudo da fluorita está na utilização de tal material como dosímetro termoluminescente de radiação. As propriedades termoluminescentes da fluorita e seu uso como um material dosimétrico foram determinados por E. Okuno⁽²⁰⁾. Neste trabalho, a autora relata a importância do tratamento térmico na sensibilização do material. Nenhum trabalho, até o presente momento, havia sido divulgado sobre o comportamento dos defeitos presentes na fluorita sob a influência de tratamentos térmicos, sobre a existência ou não de agregados na fluorita, sobre a existência de cargas livres no cristal e, principalmente, sobre a sua semelhança com materiais sintéticos. É objetivo deste trabalho discutir tais aspectos sob a luz dos resultados experimentais obtidos por CDTE.

No capítulo seguinte, serão descritos os fundamentos teóricos sobre os quais estão baseadas as discussões. No capítulo III será fornecida uma caracteriza-

ção do material usado como amostra, bem como será feita uma discussão sobre os possíveis defeitos presentes em tal material. Também neste capítulo, será descrita a técnica experimental usada, bem como o procedimento experimental efetuado. Será feita uma descrição do aparato experimental. Os resultados experimentais e as discussões estão no capítulo IV e, finalmente, no capítulo V são apresentadas as conclusões do trabalho. O apêndice é dedicado a uma análise do comportamento dos modelos teóricos, através de métodos de simulação computacional.

CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 - INTRODUÇÃO

A Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) pertence a um conjunto de fenômenos denominados genericamente de Processos Estimulados Termicamente (PET). Nestes fenômenos, uma amostra é aquecida de uma maneira controlada enquanto uma certa propriedade física é monitorada. Esta definição abrange uma grande quantidade de fenômenos. Na maioria deles, a propriedade física a ser medida aparece somente quando a amostra é excitada ou tratada, de uma maneira conveniente, antes do aquecimento. É o caso, por exemplo, da Termoluminescência (TL), que só se manifesta se o material for irradiado antes do aquecimento. Outro exemplo é o caso da CDTE, que necessita que a amostra tenha sido previamente polarizada.

Além destes, outros processos importantes que pertencem a este grupo são a Emissão Eletrônica Estimulada Termicamente (EEET), a Condutividade Termicamente Estimulada (CTE), a Corrente de Polarização Termicamente Estimulada (CPTe), a Termogravimetria (TG) e a Termogravimetria Derivativa (TGD), entre outros.

A TL aparece quando uma amostra sólida (geralmente um isolante ou um semicondutor) é irradiado com raios X ou γ , feixe de partículas, luz-uv e, em seguida, é aquecida. Parte da energia absorvida pela amostra durante a irradiação é emitida, durante o aquecimento,

sob a forma de luz. Na CTE a amostra é excitada como em TL, porém no lugar de se medir a luz emitida durante o aquecimento, mede-se a condutividade do material. Já na CDTE, uma amostra polarizada numa temperatura T_0 é aquecida e uma corrente elétrica de despolarização é registrada. Na CPTE, a corrente elétrica é registrada durante a polarização do material. Na TG a grandeza física medida como função do tempo ou da temperatura durante o aquecimento é a massa ou peso da amostra. A TGD é a primeira derivada da curva de massa versus tempo ou temperatura da TG.

Apesar do fato de cada PET ser devido a mecanismos completamente diferentes, seus termogramas* são incrivelmente similares. Um termograma ou espectro típico consiste de uma ou mais bandas, cada uma delas ligada a um processo microscópico ativado termicamente. Ao pesquisador, interessa determinar os parâmetros relacionados com os processos microscópicos envolvidos. Estes estão relacionados com o número, forma e posição das bandas, suas dependências com o aquecimento, com a forma de excitação da amostra antes do aquecimento, etc. Para tanto, utilizam-se modelos teóricos ou elaboram-se regras empíricas de comportamento.

* Denomina-se termograma ou espectro a curva obtida da grandeza física medida em função do tempo ou temperatura da amostra. Uma outra designação bastante popular entre os pesquisadores de PET é a expressão "glow curve".

Embora os últimos anos tenham assistido a um grande desenvolvimento experimental e teórico dos PET, um problema fundamental ainda persiste: como interpretar os resultados experimentais em termos de um fenômeno microscópico adequado. Vários modelos teóricos têm sido formulados visando responder esta questão. Entretanto, esses modelos matemáticos propostos, geralmente baseados em hipóteses muito simplificadas e, na maioria das vezes, não realistas, predizem relações funcionais extremamente parecidas para fenômenos microscópicos totalmente diferentes. É exatamente o que ocorre em CDTE. De fato, a determinação da origem física das bandas nos espectros dos PET ainda continua sendo um campo aberto para a pesquisa dentro destes fenômenos.

II.2 - CORRENTE DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA (CDTE)

Em CDTE, uma amostra eletricamente polarizada a uma temperatura T_0 é despolarizada durante o aquecimento, sendo então observada uma corrente de deslocamento. Geralmente, a polarização do material é conseguida resfriando-se a amostra a partir de uma temperatura $T_p > T_0$ até a temperatura T_0 , sob a ação de um campo elétrico po-

larizante E_p . Em T_0 , o campo E_p é removido e os eletrodos conectados à amostra são curto-circuitados através de um detector sensível de corrente. Parte da polarização não decai imediatamente após a remoção do campo. A amostra é então aquecida e uma ou mais bandas de corrente são registradas.

As temperaturas T_p e T_0 dependem da amostra e da natureza dos processos microscópicos envolvidos na polarização e despolarização desta amostra.

Os primeiros a utilizarem sistematicamente o fenômeno de CDTE para a investigação em isolantes foram Bucci e Fieschi^(1,2) e seus colaboradores. O interesse deles centrava-se em cristais iônicos que contivessem defeitos do tipo dipolo. Deram o nome de ITC (Ionic Thermocurrent) ao fenômeno observado. Nos cristais iônicos, dipolos podem ser formados quando um íon da rede é substituído por um íon de impureza de valência diferente. A compensação de cargas é feita, na maioria das vezes, ou por vacâncias, ou por íons da rede em posição intersticial ou por outro tipo de íon de impureza. Quando esta compensação ocorre próxima ao íon de impureza, um dipolo é originado. Bucci e seus colaboradores mostraram que a curva de corrente versus temperatura numa banda de ITC devido ao movimento de dipolos pode ser descrita por uma equação similar ao modelo de Randall e Wilkins para a Termoluminescência quando a concentração de dipolos é suficientemente baixa. Assim, todos os métodos descritos na literatura para a análise dos resultados de TL também poderiam ser aplicados aqui.

Num dielétrico, a polarização pode ser devida a vários processos microscópicos, tais como:

i) alinhamento de dipolos permanentes dentro do cristal;

ii) migração de íons e/ou vacâncias iônicas através de distâncias macroscópicas, causando um acúmulo de carga iônica espacial próxima aos eletrodos;

iii) movimento de elétrons e/ou buracos em direção aos eletrodos com armadilhamento dos mesmos;

iv) injeção de cargas (elétrons ou buracos) dos eletrodos na amostra;

v) deslocamento dos elétrons com relação aos íons e pequenos deslocamentos dos íons com relação às moléculas;

vi) polarização de interface, também chamada de polarização de Maxwell-Wagner-Sillars, que é característica de sistemas que possuem heterogeneidades*.

Cada um desses processos responde com velocidades diferentes à remoção ou aplicação de um campo elétrico na amostra. A parte da polarização que é devida aos processos do item (v) responde quase instantaneamente

* Caracterizamos como heterogêneo todo cristal que tenha sua matriz cristalina descaracterizada ou por uma excessiva quantidade de impureza, ou pela presença de inclusões, ou pela descontinuidade da região monocristalina

às variações no campo elétrico aplicado quase que independentemente da temperatura da amostra. Os demais processos são mais lentos, tendendo a uma saturação com um tempo de relaxação característico τ , que depende fortemente da temperatura: quanto maior a temperatura, menor τ .

Devido à grande variedade de fenômenos que podem ser estudados através de CDTE, o emprego da técnica associada a esse fenômeno, de forma isolada ou em conjunto com outras técnicas experimentais, tem crescido e sua aplicação na pesquisa de vários dielétricos tais como cristais iônicos e covalentes, semicondutores, polímeros e outros compostos orgânicos tem se intensificado.

Uma descrição mais detalhada da técnica experimental usada em CDTE bem como do arranjo experimental considerado no presente trabalho será apresentada no capítulo III.

II.2.1 - Modelo de Bucci-Fieschi

Considerando que a injeção de cargas dos eletrodos na amostra pode ser evitada e que o cristal usado é livre de heterogeneidades, restam três fenômenos microscópicos que podem dar origem à polarização da amostra. São eles a migração de elétrons e/ou buracos, a migração de íons de impureza e/ou vacâncias iônicas e o alinhamento de dipolos. O último destes, o alinhamento de dipolos, é o principal responsável pelas bandas dos espectros de CDTE nos cristais iônicos.

Os dipolos podem ter várias origens, dependendo basicamente da estrutura do cristal em questão. Quase sempre, a formação de dipolos está ligada com a presença de impurezas na matriz cristalina. O principal tipo de dipolo, já citado na seção anterior, tem origem quando o íon de impureza possui valência diferente dos íons da rede.

Este íon toma a posição do íon da rede de mesmo sinal e a compensação de cargas é feita ou por vacâncias iônicas ou por aparecimento de íons em posição intersticial, ou ainda por um outro íon de impureza. Quando esta compensação de cargas é feita próxima à posição do íon de impureza, um dipolo é formado. Outros tipos de dipolos também são possíveis nos cristais iônicos, tais como pares de vacância aniônica - vacância catiônica, vacância iônica - íon intersticial e outros. O Modelo de Bucci-Fieschi foi construído para explicar a CDTE devida a dipolos.

A dependência da polarização devida a dipolos com o tempo e com a temperatura é determinada pela competição entre a ação polarizante do campo externo e a agitação térmica. O modelo de Bucci-Fieschi considera que o cristal em questão é constituído de uma matriz dielétrica homogênea, onde os dipolos estão diluídos o suficiente para que a interação entre eles possa ser desprezada. Neste modelo, os dipolos são considerados iguais, isto é, todos possuem momento de dipolo μ . Além disto,

eles devem ser capazes de se orientar em várias direções. Nestas condições, quando aplicamos o campo elétrico polarizante E_p à temperatura constante T_p , a polarização P por unidade de volume obedece aos modelos de Debye⁽²¹⁾ e de Frölich⁽²²⁾ da teoria elementar dos dielétricos. Nestes modelos, P é uma função exponencial do tempo, dada por:

$$P(t) = P_e \{1 - \exp(-t/\tau)\} \quad (\text{II.1}),$$

onde τ é o tempo de relaxação dipolar e P_e é a polarização de equilíbrio. No caso em que não há saturação da polarização,

$$\mu E_p \ll kT_p \quad (\text{II.2}),$$

onde k é a constante de Boltzmann. A polarização de equilíbrio P_e é dada pela função de Langevin⁽²³⁾ que, levando-se em conta a aproximação II.2 é dada por:

$$P_e = \frac{sN_d \mu^2 E_p}{kT_p} \quad (\text{II.3}),$$

onde s é um fator geométrico que depende das orientações possíveis para os dipolos e N_d é a densidade de dipolos.

O tempo de relaxação τ é o mesmo tanto na polarização quanto na despolarização do cristal. Quando o campo elétrico é removido após o dielétrico ter atingido a polarização de equilíbrio P_e , a diminuição da polarização com o tempo é dada por

$$P(t) = P_e \exp(-t/\tau) \quad (\text{II.4}),$$

o a densidade de corrente de despolarização corresponden-

te por

$$j(t) = \frac{-dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau} \quad (\text{II.5}).$$

As equações (II.4) e (II.5) descrevem um processo em equilíbrio térmico. No caso de CDTE, a temperatura não é constante, mas é também uma função do tempo. Bucci e Fieschi fizeram então 3 hipóteses adicionais:

- i) a relação (II.5) continua válida;
- ii) a polarização $P(T_0)$ em T_0 é igual à polarização de equilíbrio P_e em T_p ;
- iii) o tempo de relaxação τ^* varia com a temperatura segundo

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (\text{II.6}),$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação para temperaturas infinitas e E é a energia de ativação para a orientação ou desorientação dos dipolos.

A dependência da temperatura é, em geral, considerada linear

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (\text{II.7}),$$

onde $\beta = \frac{dT}{dt}$ é a taxa de aquecimento.

* Em muitos livros e artigos científicos, utiliza-se o fator de frequência α em lugar do tempo de relaxação. A relação existente entre τ e α é: $\alpha = \tau^{-1}$, e, portanto, $\alpha(T) = \alpha_0 \exp(-E/kT)$

Pode-se, então, reescrever (II.4) da forma:

$$P(t) = P_e \exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\tau}\right) \quad (II.8).$$

Assim, a densidade de corrente em função da temperatura durante uma medida de CDTE é dada por:

$$j(T) = \frac{Pe}{\tau_0} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \exp\left\{-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left\{\frac{-E}{kT'}\right\} dT'\right\} \quad (II.9).$$

Esta expressão é similar à usada para descrever os processos Termoluminescentes e de CTE de primeira ordem e descreve uma banda assimétrica, cujo máximo é função do campo elétrico aplicado. Na região de baixas temperaturas, predomina a primeira exponencial, dando origem a uma densidade de corrente crescente com a temperatura (relacionada com o aumento da mobilidade dos dipolos). Para altas temperaturas, predomina a segunda exponencial, ocasionando uma diminuição rápida na densidade de corrente (relacionada com a redução rápida do número de dipolos alinhados).

Pode-se notar, pela expressão II.9, que os parâmetros que podem alterar a posição e a forma da banda são a taxa de aquecimento β , o tempo de relaxação característico τ_0 e a energia de ativação E . Esta dependência pode ser melhor analisada através da relação

$$T_M = \frac{E}{k} \beta\tau_0 \exp\left\{\frac{E}{kT_M}\right\} \quad (II.10),$$

obtida fazendo-se $\left. \frac{dj(T)}{dT} \right|_{T=T_M} = 0$, onde T_M é a temperatura correspondente ao máximo da banda.

Tomando-se valores típicos de E , τ_0 e β , pode-se mostrar que para se produzir uma mesma variação em T_M , necessita-se de variações percentuais diferentes dos três parâmetros, sendo que a menor variação necessária é na energia de ativação. (Uma discussão quantitativa é apresentada no Apêndice). Entretanto, T_M é uma função crescente dos três parâmetros E , τ_0 e β .

Uma outra consequência importante da variação da taxa de aquecimento é a variação da corrente de máximo $j(T_M)$ (ou "altura") da banda. Quando β diminui, $j(T_M)$ também diminui (vide apêndice). Porém quanto maior o β , maior a probabilidade de ocorrência de gradientes de temperatura dentro da amostra. Assim, a escolha da taxa de aquecimento a ser usada é determinada por um compromisso entre a altura da banda e a corrente de fundo, os gradientes de temperatura e as possíveis limitações experimentais. Os valores típicos de β estão na faixa de 1 a 10 K/min. Estes valores propiciam uma boa resolução da banda em relação à corrente de fundo e são lentos o suficiente para não provocar gradientes de temperatura na amostra, além de serem facilmente reproduzidos.

II.2.2 - CDTE devida a dipolos com distribuição em torno de um valor médio de Tempo de Relaxação Característico ou de energia de ativação

O modelo de Bucci-Fieschi considera que cada processo de relaxação é isolado e caracterizado por um tempo de relaxação e uma energia de ativação bem determinados. Este modelo é também conhecido com o nome de "processos de primeira ordem" ou "relaxação de Debye de primeira ordem" (a variação da polarização com o tempo é proporcional à própria polarização). Em muitos dos monocristais iônicos estudados, principalmente os com baixa concentração de dopante, os pesquisadores têm encontrado relaxações devidas a dipolos que obedecem este modelo.

Polímeros e cristais iônicos com alta concentração de dopante apresentam espectros com bandas muito mais largas que as descritas pelo modelo de primeira ordem. Vários pesquisadores^(24-27,32) destes materiais têm justificado este "alargamento" da banda pela presença de uma distribuição nos tempos de relaxação característicos em torno de um valor médio $\bar{\tau}_0$ ou nas energias de ativação em torno de um valor médio E_0 . No caso dos cristais iônicos, Sheley e Miller⁽²⁴⁾, trabalhando com $\text{CaF}_2 : \text{Na}^+$, mostraram que, para concentrações da ordem ou maiores que 0,02 % de Na^+ , a banda em ~ 165 K não obedece ao modelo de Bucci-Fieschi e que seu "alargamento" pode ser explicado pela presença de uma distribuição nas energias de ativação devido à interação entre os dipolos.

A extensão da teoria de CDTE para o caso que envolve uma distribuição nas energias de ativação ou nos tempos de relaxação característicos, foi estudada pela primeira vez por B. Gross⁽²⁸⁾ e desenvolvida por van Turnhout⁽²⁶⁾. As hipóteses básicas deste modelo são:

i) a presença de uma distribuição em E ou em τ_0 se manifesta no tempo de relaxação $\tau(T)$, de acordo com a expressão II.6, ou seja:

$$\tau_i(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (\text{II.11})$$

ou

$$\tau_i(T) = \tau_{0i} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (\text{II.12}),$$

respectivamente;

ii) a polarização total da amostra é dada por:

$$P(t) = \int_0^{\infty} P_i(t, E) dE \quad (\text{II.13}),$$

onde $P_i(t, E)$ é a polarização por unidade de volume e por unidade de energia no intervalo $E, E + dE$, para uma distribuição em energias de ativação. Da mesma forma,

$$P(t) = \int_0^{\infty} P_i(t, \tau_0) d\tau_0 \quad (\text{II.14})$$

quando a distribuição é nos tempos de relaxação característicos. As expressões (II.13) e (II.14) só são válidas se o princípio de superposição para as relaxações for aceito como verdadeiro;

iii) o "peso" relativo de cada sub-polarização é dado por uma função de distribuição $f(E)$ ou $g(\tau_0)$, que satisfaz

$$\int_0^{\infty} f(E) dE = 1 \quad (\text{II.15}) \quad e$$

$$\int_0^{\infty} g(\tau_0) d\tau_0 = 1 \quad (\text{II.16});$$

iv) cada sub-polarização satisfaz uma equação do tipo da expressão (II.8).

Levando estas quatro hipóteses em conta, é possível escrever:

$$P(T) = P_e \int_0^{\infty} f(E) \exp\left[-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] dE \quad (\text{II.17})$$

Diferenciando (II.17), a densidade de corrente $j(T)$ toma a forma

$$j(T) = \frac{P_e}{\tau_0} \int_0^{\infty} f(E) \exp\left[-\frac{E}{kT} - \frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] dE \quad (\text{II.18}).$$

De modo similar, obtém-se, para uma distribuição em τ_0 ,

$$j(T) = P_o \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \int_0^{\infty} \frac{g(\tau_0)}{\tau_0} \exp\left[-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] d\tau_0 \quad (\text{II.19})$$

A aparência da banda descrita por essas duas últimas expressões é fortemente determinada pelo tipo da distribuição (em E ou em τ_0) e, principalmente, pela forma da função de distribuição.

Nas expressões (II.18) e (II.19), as condições de polarização não são levadas em conta, pois considera-se que a temperatura e o tempo de polarização escolhidos são tais que todos os dipolos responsáveis pela banda em questão estão alinhados com a direção do campo.

II.2.3 - Métodos de Análise dos Espectros de CDTE

Os espectros de CDTE, com raríssimas exceções, sempre apresentam mais de uma banda. Os casos mais favoráveis são aqueles nos quais as temperaturas de máximo das bandas estão suficientemente afastadas, de forma que se pode considerar cada banda como um processo isolado.

De uma maneira geral, quando se analisa espectros de CDTE, o interesse está na obtenção dos parâmetros característicos do processo, tais como a energia de ativação (E), o tempo de relaxação (τ_0), a polarização de equilíbrio (P_e), a concentração de dipolos (N_d) e, eventualmente, a forma da distribuição ou em energias de ativação ou em fatores de frequência.

Existe uma grande quantidade de métodos para a obtenção desses parâmetros. Muitos deles foram desenvolvidos na análise de resultados de TL e se baseiam num modelo de cinética de primeira ordem. Devido à semelhança entre este modelo e o de Bucci-Fieschi, estes métodos podem ser transportados diretamente para a análise dos resultados de CDTE.

Como, na maioria dos casos, as bandas de CDTE se comportam segundo o modelo de Bucci-Fieschi, estes métodos têm uma grande aceitação entre os pesquisadores de CDTE.

De uma maneira geral, podemos classificar os métodos de análise de CDTE nos cinco grupos abaixo:

1) Métodos Heurísticos - são métodos que foram desenvolvidos principalmente no estágio inicial das pesquisas em PET's e, em geral, baseiam-se em expressões empíricas.

2) Método da subida inicial.

3) Métodos baseados na forma da banda.

4) Métodos de ajuste de expressões teóricas à curva experimental.

A maioria destes métodos foi desenvolvida para a obtenção de E e τ_0 . Para se obter a polarização de equilíbrio e a concentração de dipolos, basta integrar a relação (II.5)

$$P_e = \int_0^{\infty} j(t) dt \quad (II.20)$$

Esta expressão também é válida para o caso em que existe uma distribuição nas energias de ativação ou nos tempos de relaxação característicos.

Através da relação de Langevin (expressão (II.3)), a concentração de dipolos N_d pode ser calculada se é dado o momento μ de cada dipolo. Em geral, o valor

de μ não é bem conhecido, porém um resultado interessante que se pode tirar desta expressão é que N_d é proporcional a P_e e, portanto:

$$N_d \propto \int_0^{\infty} j(t) dt \quad (\text{II.21})$$

II.2.3.1 - Método da Subida Inicial

Os métodos heurísticos, por basearem-se em expressões empíricas, não fornecem maiores informações sobre a natureza do processo de polarização e despolarização do dielétrico. Por outro lado, quando um modelo teórico para o fenômeno é considerado e suas previsões concordam bem com os resultados experimentais, o conhecimento que adquirimos é maior.

Este método de determinação de E e τ_0 é baseado no modelo de Bucci-Fieschi.

Na expressão (II.9), a integral

$$F(T, E) = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (\text{II.22})$$

é uma função crescente de T e, para T próximo de T_0 , assume valores bem pequenos.

O método da subida inicial consiste em supor que $F(T, E) = 0$ para $T \sim T_0$, de forma que a segunda exponencial na expressão (II.9) é constante e igual a

1. Desta forma, a densidade de corrente para T próximo de T_0 fica:

$$j(T) \propto \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (\text{II.23}),$$

e, portanto:

$$\ln j(T) = \text{cte} - \frac{E}{kT} \quad (\text{II.24}).$$

A energia de ativação pode ser obtida do coeficiente angular da reta no gráfico de $\ln j(T) \times 1/T$.

Este método, porém, apresenta alguns problemas. O primeiro deles é delimitar qual o valor limite de T para o qual a aproximação $F(T, E) = 0$ ainda continua válida.

C. Christodoulides⁽²⁹⁾ demonstrou, através de cálculos teóricos, que, para valores limites de T nos quais a densidade de corrente $j(T)$ é superior a 10 % da densidade de corrente de máximo $j(T_M)$, a energia de ativação obtida pelo método da subida inicial é menor do que a energia real e a diferença aumenta à medida que $j(T)$ se aproxima de $j(T_M)$. A diferença relativa entre a energia real e a calculada por este método pode atingir valores de até 25 %. A faixa aparentemente ideal é aquela na qual $j(T)$ não ultrapasse 10 % de $j(T_M)$. Mesmo nestes casos, pode haver um erro de 1 a 3 % na determinação de E .

O segundo problema é de caráter experimental. Como em CDTE as correntes medidas são, em geral, mui

to baixas ($\sim 10^{-10} - 10^{-15}$ A), no início da banda ($T - T_0$), a influência da corrente de fundo é grande exatamente na região onde a aproximação considerada é válida. Isto introduzirá um erro adicional grande na determinação de E.

A aplicação deste método de determinação de E implicará numa escolha do valor limite de T de forma a não comprometer a aproximação $F(T,E) \approx 0$ e de forma a evitar a influência da corrente de fundo. O uso deste método se complica ainda mais quando existem bandas superpostas no espectro.

Com raras exceções, o compromisso necessário entre a validade da aproximação e a influência da corrente de fundo é difícil de ser atingido satisfatoriamente e, na prática, os menores erros percentuais nos valores da energia de ativação estão entre 15 e 20 %.

Esta aproximação ainda continua válida mesmo no caso em que exista uma distribuição em E ou T_0 . No caso de uma distribuição Gaussiana na energia de ativação, a temperatura limite é aquela na qual $j(T)$ é, no máximo, 1 % de $j(T_M)$ (vide apêndice) o que, na prática, inviabiliza a utilização de tal método na determinação de E para processos com uma distribuição de energias de ativação.

II.2.3.2 - Ajuste da Expressão Teórica à Curva Experimental

Este método consiste em eleger um determinado modelo teórico e ajustá-lo ao conjunto de dados experimentais através de alguns parâmetros que, na maioria das vezes, são a energia de ativação, o tempo de relaxação característico, a polarização de equilíbrio e alguns outros que dependem do modelo.

Dois problemas decorrem imediatamente desta afirmação. O primeiro é como escolher um modelo conveniente dentre os vários modelos existentes. O segundo é como ajustar as expressões teóricas e que critérios usar para medir a qualidade de um ajuste.

A escolha de um determinado modelo teórico não é uma tarefa fácil. Em CDTE, a maioria dos modelos existentes predizem bandas extremamente semelhantes, apesar de partirem de hipóteses muitas vezes distintas. Para auxiliar a escolha de um modelo, combina-se resultados dos ajustes com outras técnicas de medidas e/ou com outros métodos de análise.

Tendo escolhido um certo modelo, o próximo passo é ajustá-lo aos dados. O ajuste é feito seguindo os seguintes tópicos:

- 1 - toma-se um conjunto de valores para os parâmetros do modelo;

2 - calcula-se a curva teórica segundo estes parâmetros;

3 - compara-se os valores teóricos com a curva experimental;

4 - repete-se os passos 1, 2 e 3 até se obter o melhor ajuste.

Kaj J. Nielsen⁽³⁰⁾ propõe um método de ajuste chamado de Método de Correções Diferenciais que, em resumo, segue os passos acima. Este método usa o critério do χ_{red}^2 para medir a qualidade do ajuste, onde χ_{red}^2 é dado por:

$$\chi_{red}^2 = \frac{1}{n - n_p} \sum_i \frac{(f(x_i) - y_i)^2}{\tau_i^2} \quad (\text{II.25}).$$

Na expressão acima, n é o número de pontos experimentais, n_p é o número de parâmetros, $f(x_i)$ é o valor da função no ponto x_i e y_i é o valor experimental correspondente a x_i .

Uma vantagem importante do método de Nielsen é que basta fornecer o primeiro conjunto de valores para os parâmetros que, a partir daí, o próprio método se encarrega de variar este conjunto até obter o melhor ajuste. O melhor ajuste é o correspondente ao menor valor de χ_{red}^2 .

Tanto no modelo de Bucci-Fieschi como na maioria dos modelos de PET, uma dificuldade que está presente é o cálculo da densidade de corrente. A integral

$$F(T,E) = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'$$

não pode ser calculada diretamente. Várias aproximações têm sido apresentadas para esta integral, baseadas no truncamento de uma série infinita correspondente à integral. W. Squire⁽³¹⁾ sugeriu uma outra aproximação mais conveniente.

$$F(T,E) = T e^{-x} \frac{x + 3.0396}{x^2 + 5.0364x + 4.1916} \quad (\text{II.26}),$$

onde $x = \frac{E}{kT}$. Esta aproximação só vale na região em que $x \geq 10$, que é o caso na maioria dos PET's.

II.2.4. - A Função de Distribuição

Em alguns cristais, principalmente os com alta concentração de dopante e em muitos polímeros, as bandas de CDTE apresentam-se muito mais largas do que as bandas previstas pelo modelo de Bucci-Fieschi. Os autores^(24-27,32) têm atribuído este efeito à presença de uma função de distribuição ou nas energias de ativação ou nos fatores de frequência.

As funções de distribuição possuem formas diversas, podendo ser simétricas ou não-simétricas. Nas referências (26) e (33) são fornecidas algumas funções de distribuição.

A escolha de uma certa função de distribui

ção é feita, na maioria das vezes, de forma empírica. Existem alguns argumentos físicos que podem ajudar ou induzir a escolha de uma distribuição particular.

W. van Weperen⁽³²⁾ e outros, trabalhando com $\text{SrF}_2 : \text{Ce}^{3+}$, consideraram que a presença de uma função de distribuição nas energias de ativação podia ser explicada pela presença de interações entre dipolos. Os autores calcularam a variação na energia de ativação de um dipolo devido à interação só com seu primeiro vizinho. As hipóteses deste modelo são:

- os íons são pontos rígidos na rede;
- os dipolos têm momento :

$$\mu = \frac{3\epsilon}{(2\epsilon+1)} \cdot 1/2 \text{ ed} \quad (\text{II.27}),$$

na direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$, onde ϵ é a constante dielétrica estática e d é o parâmetro da rede;

- a energia de interação entre dois dipolos de momentos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ pode ser escrita:

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right) \quad (\text{II.28}),$$

onde \vec{r}_{12} é o vetor que liga os dois dipolos;

- os dipolos estão na posição do Ce^{3+} ;
- a variação na energia de ativação foi tomada como sendo a diferença na energia de interação para duas possíveis orientações do dipolo. A primeira posição corresponde ao mínimo da barreira de potencial e a segunda ao máximo da barreira de potencial existente para a movimentação dos dipolos.

Na figura II.1 , vê-se o histograma obtido por van Weperen e outros para a variação na energia de ativação.

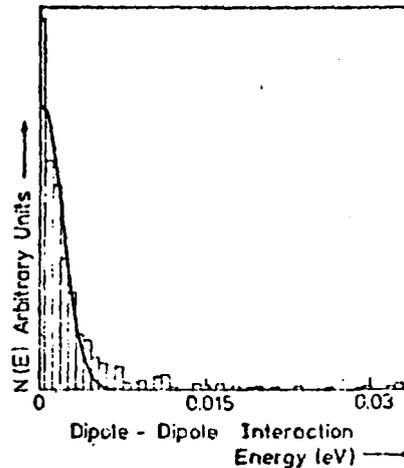


Figura II.1 - Histograma da variação na energia de ativação para o $\text{SrF}_2 : \text{Ce}^{3+}$ devido à presença da interação entre dipolos vizinhos. A distribuição Gaussiana ajustada tem meia largura igual a 0,0026 eV

Pode-se notar que o histograma pode ser aproximadamente representado por uma distribuição Gaussiana, onde a meia largura depende da concentração de dopante. Na figura II.2 é fornecido o gráfico da meia largura σ da distribuição em função da concentração.

Portanto, a presença de interações entre os dipolos devido a um efeito da concentração de dopantes pode explicar o alargamento das bandas de CDTE. Estas bandas podem ser analisadas com base no modelo contínuo descrito na seção II.2.2 com uma função de distribuição Gaussiana da forma:

$$f(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (\text{II.29}),$$

onde E_0 é a energia média e σ é a meia largura.

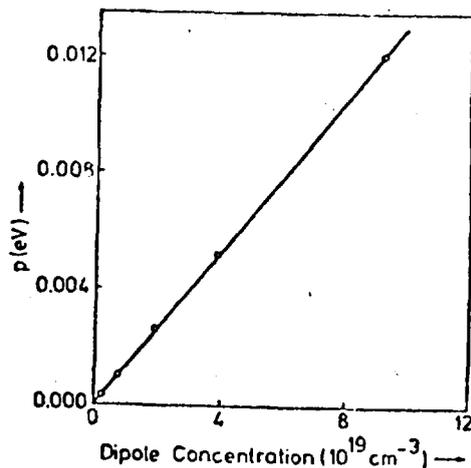


Figura II.2 - Gráfico da meia largura de distribuição de energias em função da concentração de Ce^{3+}

II.2.5 - CDTE devido a dipolos X CDTE devido à migração de cargas livres

Até agora, foi considerada somente a CDTE originada pela movimentação de dipolos permanentes dentro do material. Porém, dois outros processos, de igual importância, devem ser considerados: a migração de elétrons e/ou buracos, que têm um papel importante nos materiais irradiados, e a migração de íons e/ou vacâncias iônicas. Ambos representam um papel importante nas propriedades dielétricas do material, principalmente em altas temperaturas.

Ao pesquisador, é importante poder distinguir as bandas do espectro que sejam devidas a cada um dos processos citados. Infelizmente os modelos teóricos propostos para os três processos predizem bandas extremamente similares (26,33). Deste modo, a distinção entre os

vários mecanismos de polarização é uma questão difícil de ser respondida quando se parte de considerações puramente teóricas sobre o formato das bandas.

A conclusão mais importante a que se pode chegar é que torna-se necessário correlacionar os resultados obtidos por CDTE com outras técnicas de análise envolvendo relaxação dielétrica. Eventualmente, poder-se-ia variar as condições experimentais dos vários estágios que compõem o processo de medida por CDTE. Um procedimento ideal incluiria, como primeiro estágio, testes cuidadosos do equipamento experimental com o objetivo de evitar efeitos espúrios provenientes de maus contatos elétricos, gradientes de temperatura, processos eletroquímicos, injeção de cargas e outros. Num segundo estágio, incluiria uma variação sistemática em todos os parâmetros experimentais que pudessem afetar, de forma diferenciada, os vários mecanismos de polarização, tais como o material usado como eletrodo, a espessura da amostra, a intensidade e polaridade do campo elétrico polarizante, tratamentos térmicos, condições de irradiação e outros; por último, como um estágio de confirmação, a comparação com resultados experimentais obtidos com outras técnicas de investigação.

II.2.5.1 - Influência das Condições Experimentais

Os efeitos espúrios decorrentes de problemas experimentais são, em geral, facilmente reconhecíveis. Aparecem como picos de corrente não reprodutíveis

e/ou ruídos na corrente de fundo. Além disso, ocasionam uma baixa reprodutibilidade entre medidas sucessivas e baixa concordância entre medidas com amostras diferentes de um mesmo material. Apesar dos efeitos espúrios serem passíveis de identificação, a eliminação de tais efeitos nem sempre é tarefa fácil, dependendo de sua origem.

Partindo do pressuposto que os sinais espúrios podem ser "eliminados" (eliminando-se a causa, quando possível, e quando não, simplesmente desconsiderando tais efeitos) pode-se passar ao segundo estágio da investigação.

i) Condições experimentais de polarização e despolarização:

Os primeiros testes que podem indicar a natureza das bandas do espectro de CDTE são os testes relativos às condições de polarização do material (Temperatura de polarização T_p , tempo de polarização t_p e intensidade do campo E_p ou da tensão V_p de polarização) e à condição de despolarização (taxa de aquecimento β).

O estudo do comportamento de uma determinada banda de CDTE como função do tempo e temperatura de polarização, em geral, não auxilia muito na identificação, entre os vários mecanismos possíveis, do responsável pela banda. As variações sistemáticas que acontecem na forma e na posição da banda poderiam ser atribuídas tanto a um processo dipolar (como uma distribuição nos tempos de relaxação, por exemplo) como ao fenômeno de carga espacial

iônica ou eletrônica (envolvendo uma distribuição espacial não uniforme ou uma distribuição nas energias de ativação). Da mesma maneira, a ausência de qualquer alteração na banda de CDTE em função de variações em t_p e/ou T_p poderia ser explicada pelos mesmos fenômenos, partindo-se de outros modelos (por exemplo, modelo de Bucci-Fieschi para dipolos ou o modelo de Müller⁽³⁴⁾ para processos envolvendo a formação de cargas espaciais).

Um argumento muito usado na distinção entre a polarização dipolar e a polarização devida a cargas espaciais é a dependência da banda de CDTE com o campo polarizante E_p ou com a tensão de polarização V_p . Os modelos usuais para a polarização devida a dipolos prevêm uma dependência linear entre a altura ou área da banda em função da intensidade do campo polarizante (vide expressões (II.3) e (II.2)) até que a saturação elétrica seja atingida (em geral, a saturação é atingida com campos da ordem de algumas centenas de kV/cm nas condições de t_p e T_p mais favoráveis), enquanto que a posição da banda deve ser independente de E_p . Para os fenômenos envolvendo a formação de cargas espaciais, tanto iônicas quanto eletrônicas, dependências mais complexas entre a posição e altura da banda foram observadas. Em geral, a formação da distribuição de carga espacial, a sua situação de equilíbrio e o processo de descarga são fortemente dependentes do campo aplicado. No caso da migração iônica, por exemplo, a posição da banda geralmente depende da intensidade

do campo polarizante e a saturação* é atingida para valores menores de campo do que no caso dipolar, devido ao progressivo acúmulo de portadores de cargas próximo aos eletrodos, reduzindo o campo efetivo dentro do material.

Argumentos baseados na dependência da banda com o campo polarizante devem ser vistos com cautela por algumas razões. Primeiramente, na maioria dos casos, a região investigada corresponde a campos elétricos entre $10^2 - 10^5$ V/cm e, nesta região, bandas devido à carga espacial comportam-se quase linearmente, de forma que um comportamento ôhmico é detectado como primeira aproximação. Por outro lado, certos modelos para polarização devido à formação de carga espacial predizem uma dependência linear entre a banda de CDTE e o campo polarizante (exemplo: modelo de Muller). Por último, o comportamento das bandas pôde ser mais complexo do que o esperado tanto devido à presença dos dois mecanismos, com as cargas espaciais modificando o campo interno, como pela presença de mecanismos especiais de polarização.

Finalmente, uma dependência entre a carga total descarregada na fase do aquecimento com a taxa de aquecimento só é esperada em alguns casos especiais. Quan

* No caso dos processos envolvendo uma distribuição espacial de cargas, a "saturação" significa uma lei de crescimento da altura da banda em função do campo da forma:

$$I_M \propto V_p^B, \text{ onde } B \text{ é um número bem menor do que } 1.$$

do a difusão está presente, por exemplo, a banda de carga espacial varia com β como consequência de uma dependência desigual da condução e difusão interna com a temperatura⁽³⁵⁾. Um efeito similar ocorre nos dielétricos heterogêneos (polarização de interface) quando a dependência com a temperatura da condutividade difere para cada componente.

ii) Espessura da amostra

A espessura da amostra é um importante parâmetro a ser considerado para separar processos dipolares, carga espacial iônica ou eletrônica e problemas de contato. Em teoria, conforme o tipo de dependência entre a altura (ou área) e posição da banda com relação a espessura da amostra, as seguintes conclusões podem ser tiradas, para uma dada tensão de polarização:

- quando a altura da banda é independente da espessura, o fenômeno associado é de contato;

- uma dependência linear da altura da banda com a espessura é indicativo de um processo dipolar;

- dependências funcionais mais complexas podem indicar a presença de cargas espaciais.

Quando a polarização é devida à migração iônica, por exemplo, é frequentemente citado que, para um valor fixo do campo polarizante, a altura da banda diminui e a temperatura do máximo aumenta à medida que a espessura da amostra aumenta. Tal comportamento é devido,

provavelmente, ao fato dos íons e/ou vacâncias terem que se deslocar através de distâncias maiores até serem neutralizadas nos eletrodos⁽³⁶⁾ .

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - INTRODUÇÃO

O Fluoreto de Calcio (CaF_2) pertence a uma família de compostos onde estão presentes os halogenetos de alcalinos terrosos tais como o BaF_2 e o SrF_2 , o fluoreto de Cádmiu - CdF_2 - e alguns óxidos. A principal característica deste grupo é a estrutura relativamente simples da rede cristalina, podendo abrigar grandes concentrações de impurezas.

Dentro deste grupo, os fluoretos de alcali nos terrosos (CaF_2 , BaF_2 e SrF_2) e o CdF_2 têm sido os mais estudados, principalmente em soluções sólidas com compostos do tipo REF_3 (RE = terras raras ou Ytrio).

Em temperaturas próximas do ponto de fusão, estes compostos apresentam uma região de alta condutividade iônica, associada a uma mudança da estrutura cristalina para uma fase desordenada. A natureza desta transição ainda não se encontra bem compreendida. Além desta, estes cristais exibem outras propriedades, entre as quais podemos citar a TL.

Como CDTE apresenta uma alta sensibilidade e um alto poder de resolução, pode colaborar na compreensão dos vários fenômenos presentes nestes cristais. Os resultados de CDTE podem, de uma maneira geral, ser relacionados diretamente com as propriedades dos defeitos presentes nestes materiais, bem como com os fenômenos de transporte.

É objetivo deste capítulo descrever as propriedades gerais do CaF_2 , seus possíveis defeitos, a técnica de CDTE e o processo de preparação das amostras utilizadas para as medidas experimentais.

III.2 - O FLUORETO DE CALCIO

O CaF_2 , bem como os outros compostos desta família, possui rede cristalina cúbica de face centrada. A distribuição dos íons de Cálcio e Flúor é tal que formam cubos definidos pelas posições dos flúors, cujos centros ou são, alternadamente, vazios ou ocupados por um íon de Cálcio. Esta rede está representada na figura III.1, a seguir.

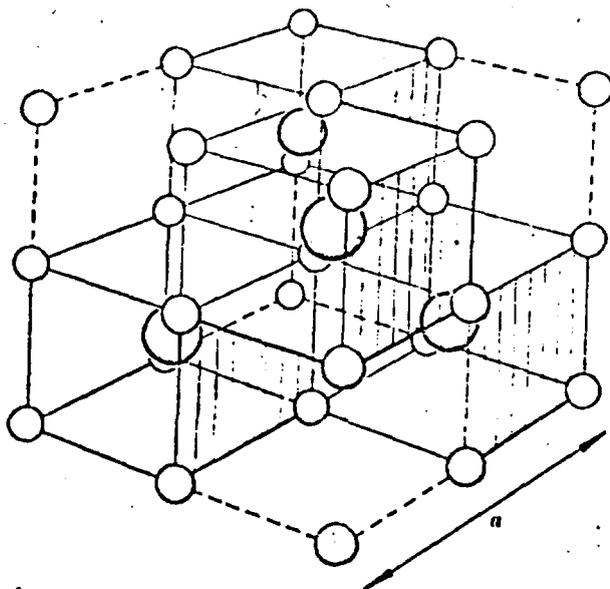


Figura III.1 - Representação esquemática da rede do CaF_2 . \bigcirc - íon de Ca^{2+} e $\small\bigcirc$ - íon de F^-

O parâmetro de rede - a - deste cristal vale $5,4629 \text{ \AA}$ e os raios iônicos efetivos são $0,94 \text{ \AA}$ para o Ca^{2+} e $1,33 \text{ \AA}$ para o F^- ⁽³⁸⁾. O calor específico, à temperatura ambiente, é $16,56 \text{ cal/mol K}$ ⁽⁵⁴⁾, a condutividade térmica a 39°C é $\sim 0,22 \text{ cal/cm}^\circ\text{Cs}$ ⁽⁵⁵⁾.

O CaF_2 possui uma banda no calor específico a uma temperatura T_c aproximadamente $0,8^\circ$ da temperatura de fusão*. Na mesma região de temperaturas, a condutividade iônica cresce rapidamente, atingindo um valor típico de aproximadamente $1 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ⁽³⁷⁾. Este efeito é usualmente atribuído a uma transição de um estado ordenado com estrutura cristalina definida para um estado com estrutura desordenada.

A natureza desta transição e os mecanismos de transporte envolvidos ainda são, em parte, desconhecidos.

III.3 - TIPOS DE DEFEITOS NO CaF_2

A estrutura cristalina do CaF_2 propicia a formação de inúmeros tipos de defeitos nestes cristais. De forma geral, podemos dizer que os principais defeitos

* A temperatura de fusão do CaF_2 puro é 1623 K .

podem ser reunidos em dois grupos principais. O primeiro desses grupos abrange os defeitos presentes nestes cristais mesmo quando inexitem impurezas ou outros tipos de perturbações externas à rede. São, portanto, defeitos que estariam presentes em um cristal de CaF_2 100% puro. Estes defeitos são, principalmente, de três categorias:

- i) defeito Frenkel aniônico;
- ii) defeito Frenkel catiônico;
- iii) defeito Schottky.

Os defeitos Frenkel aniônicos são pares de vacâncias aniônicas (F_V^-) e ânions intersticiais (F_i^-). Todas as indicações são de que as vacâncias permanecem na posição original do íon de F^- da rede enquanto os F_i^- ocupam o centro de um dos cubos de flúor vazios, tendo uma simetria semelhante à do íon de Ca^{2+} ⁽³⁹⁾.

Os defeitos Frenkel catiônicos são semelhantes aos anteriores, com a única diferença que o íon envolvido agora é o Ca_V^{2+} e não o F^- .

Os defeitos Schottky são pares de vacâncias aniônicas (F_V^-) e catiônicas (Ca_V^{2+}) na posição normal dos íons respectivos.

As concentrações molares e algumas propriedades termodinâmicas destes defeitos podem ser estimadas através dos modelos de Frenkel e Schottky ⁽³⁹⁾. Catlow e Norgett ⁽⁴⁰⁾ calcularam as energias de formação para estes três tipos de defeitos para alguns fluoretos de alcalinos terrosos.

Na figura III.2, abaixo, temos as energias de formação no caso do CaF_2 .

DEFEITO	ENERGIA (eV)
Frenkel aniônico	2,6 - 2,7
Frenkel catiônico	8,5 - 9,2
Schottky	7,0 - 8,6

Figura III.2 - Tabela dos valores das energias de formação para os três principais defeitos no CaF_2 (ref.40).

Estes valores calculados concordam incrivelmente bem com os valores determinados experimentalmente (41,42) para o defeito Frenkel aniônico.

Como podemos notar pela figura III.2, os principais defeitos presentes no CaF_2 puro devem ser os pares ânion intersticial - vacância aniônica ($F_i^- - F_v^-$) com uma energia de formação bem menor que os outros tipos de defeitos.

No segundo grupo estão os defeitos originados pela presença de impurezas na rede. Designa-se de impureza ou dopante todo íon ou grupo de íons diferente dos íons constituintes da matriz cristalina. Devido à sua estrutura cristalina, os fluoretos têm a capacidade de aceitar grandes quantidades de impurezas. Segundo Ippolitov e outros (9), os fluoretos de alcalinos terrosos podem dissolver quantidades de até 30 - 50 mols % de fluoretos de metais trivalentes, sem, com isso, perderem a estrutura cristalina original.

O tipo de defeito ocasionado por uma certa impureza depende das características deste íon, principalmente de sua valência. Os defeitos ocasionados por metais trivalentes são os mais conhecidos. O efeito da dopagem do CaF_2 por compostos do tipo RF_3 (R = metais trivalentes) foi fartamente estudado, sendo que cálculos teóricos⁽⁴³⁾ e resultados experimentais⁽⁴⁴⁾ indicam que o íon R^{3+} entra na posição substitucional (R_s^{3+}) de um íon de Ca^{2+} e, para cada R^{3+} dissolvido, um íon extra de flúor ocupa uma posição intersticial, garantindo a neutralidade de cargas do cristal. Assim, o efeito de impurezas trivalentes positivas é de aumentar o número de ânions intersticiais F_i^- .

Até agora a interação eletrostática entre os vários tipos de defeitos foi desconsiderada. Entretanto, esta interação é a principal responsável na formação de pares e agregados destes defeitos. A existência de dipolos em muitos fluoretos dopados com metais trivalentes já foi comprovada experimentalmente por muitos pesquisadores^(11,16-19,45-47). Tais dipolos são formados quando um flúor intersticial se aproxima, devido à atração eletrostática, de um íon R_s^{3+} . Quando o íon F_i^- ocupa a posição de primeiro vizinho da impureza, o dipolo é chamado de dipolo $\text{nnR}_s^{3+}-\text{F}_i^-$ e quando a posição do flúor intersticial é de segundo vizinho, de $\text{nnnR}_s^{3+}-\text{F}_i^-$.

Na figura III.3 temos uma representação esquemática destes dois tipos de dipolos.

- F^-
- Ca^{2+}
- ⊙ R^{3+} ion
- λ n.n. position of an interstitial F^- ion
- ⊗ n.n.n. position of an interstitial F^- ion

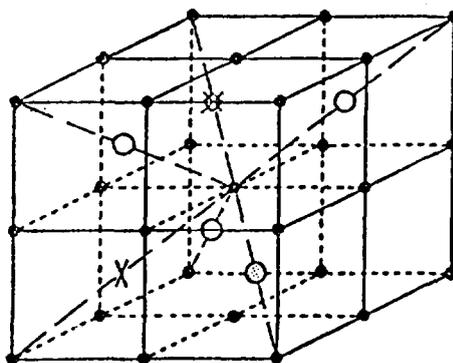


Figura III.3 - Representação dos dipolos nn e nnn $R_S^{3+}-F_i^-$ na rede do CaF_2 .

J. Corish e outros ⁽¹⁷⁾ mostraram que os dipolos são energeticamente mais prováveis que os seus constituintes separados e que o tipo de dipolo predominante só depende da matriz cristalina. No caso do CaF_2 , o dipolo mais estável é o $nnR_S^{3+}-F_i^-$. Várias evidências experimentais ^(11,19,45,46) endossam esta hipótese.

Outros tipos de dipolos também podem ser encontrados no CaF_2 e em outros fluoretos. De uma maneira geral, impurezas de valência diferente dos íons da rede causam o surgimento de dipolos. São exemplos: 1) quando a impureza é um íon monovalente positivo, a forma de compensação de cargas é feita através de vacâncias de flúor,

dando origem a dipolos $M_S^+ - F_V^-$ (48,49) ; 2) a contaminação por oxigênio (O^{2-}), que origina dipolos do tipo $O_S^{2-} - F_V^-$ (50,51).

Além dos dipolos, outros tipos de agregados envolvendo um número maior de íons de impureza têm sido observados nos fluoretos. Cheetham e outros (13), trabalhando com CaF_2 dopado com YF_3 , propuseram a existência de agregados de dipolos para explicar os resultados experimentais com difração de nêutrons. Eles observaram que, à medida que aumentava a concentração de YF_3 , estes agregados tornavam-se mais complexos. Mais recentemente, Catlow e outros (14,16) descobriram que a complexidade dos agregados não depende só da concentração do dopante, mas também do tipo de dopante e, principalmente, do seu raio iônico.

O agregado de dipolos mais simples é o dímero, que é formado por dois dipolos. Para manter a estabilidade do complexo, dois íons de flúor relaxam de sua posição, deixando duas vacâncias. Este agregado é conhecido como $2:2:2^*$. Na figura III.4, é fornecida uma representação esquemática de tal complexo.

* Esta notação, introduzida por Cheetham e outros (23), significa duas vacâncias, dois flúors intersticiais na direção $\langle 111 \rangle$ e dois flúors intersticiais na direção $\langle 110 \rangle$. As notações para os agregados são, em geral, confusas e não padronizadas. Em nossa opinião, a notação proposta por Corish e outros (17) é mais racional e poderia ser aceita como uma notação padrão. A notação de Corish é a seguinte: $i|v|p|q_r s_t \dots$, onde i representa o número de íons de impureza trivalentes substitucionais, v é o número de vacâncias, p é o número de

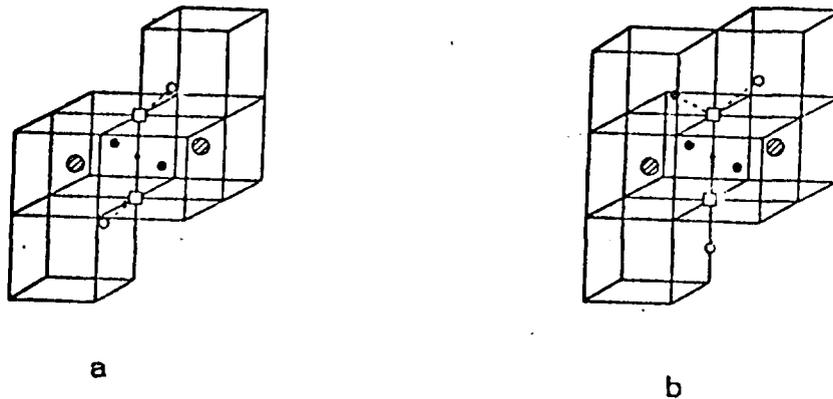


Figura III.4 - Dímero (a) e dímero com um flúor extra (b) na rede do CaF_2 . Nos vértices dos cubos estão os íons F^- . (○ - íon de flúor relaxado de sua posição natural; ⊗ - íon de impureza R^{3+} ; □ - vacância de flúor; • - íon de flúor intersticial) (ref. (17)).

Resultados experimentais recentes⁽¹⁴⁾ têm indicado que este dímero pode capturar um íon extra de flúor intersticial, formando um complexo mais estável. Na figura III.4(b), pode-se ver uma representação de tal agregado.

íons relaxados da posição normal, q é o número de íons intersticiais na posição de primeiro vizinho ($r = 1$) e s é o número de íons intersticiais em posição de segundo vizinho ($t = 2$). Nesta notação, o dímero 2:2:2 é designado por $2|0|2|2_1$.

Catlow e outros⁽¹⁶⁾ mostraram que o dímero com um flúor extra é formado no CaF_2 dopado com concentrações altas de impurezas trivalentes que possuam raios iônicos grandes (caso do La^{3+} , com um raio de $2,26 \text{ \AA}$). Para o caso do Er^{3+} como dopante (raio iônico de $1,48 \text{ \AA}$), os resultados experimentais seriam melhor compreendidos se um outro tipo de agregado fosse postulado. Este novo agregado, que pode ser visualizado na figura III.5, é constituído de um octaedro de íons de impureza substitucionais em torno de um cubo de vacâncias de flúor. Doze íons de flúor intersticial estão presentes como forma de compensação de cargas.

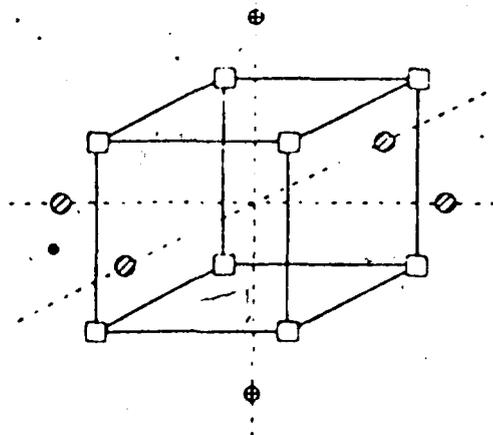


Figura III.5 - Agregado cubo-octaédrico. Somente um dos 12 íons F_i^- é mostrado por razão de clareza (ref.(18)).

A estabilidade destes defeitos foi estudada tanto no CaF_2 quanto em outros fluoretos^(17,18), através de cálculos teóricos das energias de formação destes

agregados. Os resultados destes trabalhos teóricos concor
dam com os resultados experimentais.

III.4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A fluorita, ou o fluoreto de cálcio natural, proveniente de Criciúma, Santa Catarina, é encontrada nas cores verde, azul, violeta e incolor.

Neste trabalho, foi utilizada a fluorita verde.

Uma análise química realizada na fluorita verde revelou a presença das seguintes impurezas nas concentrações abaixo ⁽²⁰⁾ :

IMPUREZA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Mn	5
Al	2000 ± 20
Mg	120
La	4,10 ± 0,02
Ce	10,0 ± 0,4
Nd	9,74 ± 0,03
Sn	7,70 ± 0,03
Eu	0,776 ± 0,004
Tb	2,16 ± 0,03

Ho	3,28 ± 0,04
Yb	6,26 ± 0,04
Lu	0,76 ± 0,01

As amostras de fluorita verde foram preparadas a partir de rochas de fluorita, cujo aspecto é heterogêneo, contendo fluoritas de todas as cores. Estas rochas foram quebradas, sendo separadas as pequenas pedras de fluorita verde de aparência mais homogênea. A partir deste ponto, existem dois caminhos a seguir para se obter a amostra desejada, dependendo se esta vai ou não ser submetida a tratamentos térmicos acima de 350°C. Acima desta temperatura, as pedras se quebram facilmente e a amostra, já preparada, muitas vezes fica inutilizada.

Quando a amostra não vai ser tratada termicamente ou quando o tratamento térmico for efetuado a temperaturas inferiores a 350°C, o procedimento é o seguinte:

i) cliva-se as pedras homogêneas de fluorita verde em pedaços de espessura conveniente (no máximo 2 mm) e com áreas não superiores a 1 cm²;

ii) o pedaço clivado é, então, lixado com lixa d'água números 400 e 600, com o objetivo de: ajustar o paralelismo das faces, eliminar qualquer irregularidade e obter a espessura desejada para a amostra;

iii) a amostra é, então, limpa em acetona ou álcool isopropílico.

Quando a amostra é destinada a tratamentos térmicos acima de 350 °C, o procedimento é diferente. Inicialmente, escolhe-se uma determinada pedra de fluorita verde, de preferência com uma aparência bem homogênea. Em seguida, esta pedra é submetida ao tratamento térmico desejado por aproximadamente 15 minutos. Esta pedra se parte em pedaços pequenos, de onde se escolhe um deles. Este pedaço é agora submetido aos passos (ii) e (iii), descritos anteriormente, com a vantagem de poder sofrer novos tratamentos térmicos, à mesma temperatura, sem se quebrar.

O fato da fluorita quebrar-se em temperaturas acima de 350 °C pode ser entendido quando se leva em consideração que a fluorita é um material natural e, portanto, sujeita à presença de tensões internas. Além disso, as pedras de fluorita verde, mesmo de aparência homogênea, podem não ser monocristalinas. Estes dois fatos, aliados à possível presença de água, já que se trata de um material natural, podem explicar este comportamento.

III.5 - OS TRATAMENTOS TÉRMICOS

No presente trabalho, estudamos a influência de tratamentos térmicos entre 250 °C e 500 °C nas bandas de CDTE. Aparentemente, os tratamentos térmicos podem

alterar a distribuição dos defeitos dentro de um certo cristal^(11,53) e a forma com que se processa a alteração pode nos auxiliar na identificação dos defeitos responsáveis por cada banda do espectro.

Todos os tratamentos térmicos foram feitos no ar, dentro de fornos. Usamos dois fornos. O primeiro é um forno FORLABD, modelo 5000, que pode operar na faixa de temperaturas de 50 a 1200 °C. Este forno possui uma cavidade muito grande, o que prejudica a estabilidade do mesmo. Testes realizados revelaram que, na faixa de temperaturas usada, a estabilidade era de aproximadamente ± 10 °C. O segundo forno, construído no laboratório, pode operar entre 200 e 1000 °C. É constituído de um tubo cilíndrico de cerâmica refratária de ~ 65 cm de comprimento por ~ 5 cm de diâmetro, recoberto por lã de amianto. O sistema de controle da temperatura é feito através de um controlador de temperaturas, também de fabricação do grupo de pesquisa. Devido à sua geometria, a estabilidade deste forno é bem melhor, sendo que à 500 °C ela é de aproximadamente ± 3 °C.

Em ambos os casos, a amostra é então colocada dentro de um cadinho de porcelana ou quartzo coberto. A cobertura evita que se suje o forno caso a amostra quebre. A monitoração da temperatura é feita através de um termopar de cromel-alumel, colocado sob o cadinho e ligado a um milivoltímetro. A extremidade de referência é conservada em gelo fundente a 0 °C.

Para garantir o efeito do tratamento térmico, é necessário um resfriamento rápido, para que a situação de equilíbrio atingida naquela temperatura seja congelada. Este resfriamento é feito retirando-se a amostra rapidamente de dentro do forno, após o tempo de tratamento térmico desejado, e colocando-a sobre uma placa metálica de cobre previamente limpa. Para acelerar ainda mais o resfriamento, um ventilador pode ser acionado. Como a amostra é bastante fina (em geral, ~ 0,5 mm), o resfriamento é consideravelmente rápido. Com este procedimento, a amostra leva cerca de 30 segundos para resfriar de 400 °C até a temperatura ambiente.

III.6 - A TÉCNICA EXPERIMENTAL E O EQUIPAMENTO UTILIZADO

III.6.1- Técnica Experimental

A técnica experimental associada a CDTE consiste em se polarizar um determinado cristal, congelar esta polarização e depois despolarizá-lo através do aquecimento. Uma medida padrão de CDTE está representada na figura III.6.

O campo polarizante E_p é aplicado a uma temperatura T_p e por um tempo determinado t_p de maneira que

$$t_p \gg \tau(T_p) \quad (\text{III.1})$$

onde $\tau(T_p)$ é o tempo de relaxação dos dipolos à temperatura T_p . Assim, é atingida uma saturação da polarização. A amostra é então resfriada até uma temperatura T_0 onde

$$\tau(T_0) \gg 1 \quad (\text{III.2})$$

Nestas condições, quando remove-se o campo polarizante, a polarização devida aos dipolos não decai, ficando o cristal polarizado. A amostra é então aquecida seguindo um certo programa de temperaturas $T(t)$ e, como consequência, são registradas, como função da temperatura ou do tempo, uma ou mais bandas na densidade de corrente devidas à des polarização da amostra.

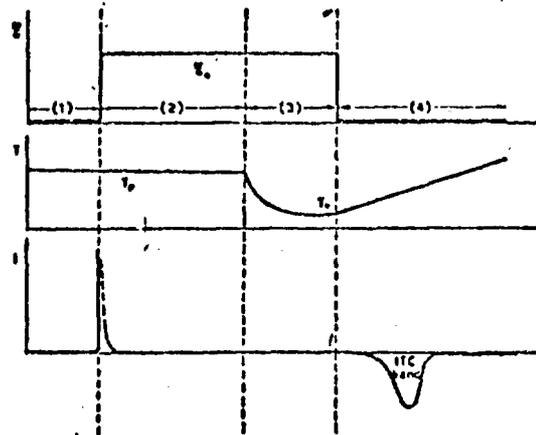


Figura III.6 - Gráficos do campo polarizante \mathcal{E} , da temperatura T e da densidade de corrente i em função do tempo t durante uma medida de CDTE (ref.(2)).

As características destas bandas na densidade de corrente já foram discutidas no capítulo II.

Um dos métodos experimentais utilizados na análise das bandas de CDTE é o método das subidas iniciais. A partir deste método pode-se, por exemplo, determinar a energia de ativação do processo, bem como estudar outras características das bandas (vida cap. II). A idéia deste método é estudar o início da banda de CDTE, que pode ser aproximadamente considerada proporcional a $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ (cap. II, § II.2.3.1). A obtenção de subidas iniciais sucessivas é importante para determinar outras características da banda que não simplesmente a determinação de E. Deste estudo, pode-se detectar se a banda em questão é devida a apenas um único tipo de dipolo ou a mais de um tipo. A este método de análise está associado o procedimento experimental descrito a seguir:

i) Partindo-se da amostra já polarizada à temperatura T_0 e levando-se em conta que o campo elétrico já foi removido, a amostra é aquecida, a uma taxa constante, até temperaturas sempre inferiores à temperatura de máximo da banda, enquanto a corrente é registrada;

ii) a amostra é, então, resfriada até a temperatura T_0 ;

iii) a amostra sofre novo aquecimento nas mesmas condições do item (i);

iv) estes passos são repetidos várias vezes até que toda banda tenha se esgotado ou o aquecimento

tenha ultrapassado a temperatura de máximo da banda. Neste último caso, o restante da banda é registrado.

III.6.2- Arranjo Experimental

O arranjo experimental é constituído de:

- a) uma câmara porta-amostra, que pode operar na faixa de temperatura do N_2 líquido até $300^\circ C$, de construção própria;
- b) um eletrômetro KEITHLEY, modelo 610 C, que pode medir correntes de até 10^{-17} A;
- c) uma fonte de alta tensão, de fabricação da oficina eletrônica do laboratório de demonstrações do IFUSP, e que pode fornecer tensões de até 1700 V;
- d) um registrador ECB de duas penas, modelo RB 102;
- e) um multímetro digital KEITHLEY, modelo 160 B;
- f) um estabilizador de voltagens SORENSEN, modelo 3000 S;
- g) uma bomba de vácuo mecânica EDWARDS, modelo EDM 2;
- h) um medidor de vácuo Pirani da MICRONAL, modelo 455 L;
- i) um termopar de ferro-constantan;
- j) um tambor de nitrogênio gasoso ultra-seco, fornecido pela Oxigênio do Brasil;
- l) um variac;
- m) um forno de fabricação própria;
- n) uma garrafa criogênica CRYOMETAL de 3 litros;
- o) um tambor criogênico LINDE de 17 litros;
- p) válvulas e coxões para vácuo;
- q) fios e conexões elétricas diversas.

Uma foto do arranjo experimental é apresentada na figura III.7.

A amostra é alojada no interior da câmara e a temperatura é monitorada através do termopar. O con-

junto variac - fonte de alta tensão fornece o campo polarizante e a corrente é lida com o auxílio do eletrômetro. Tanto o termopar quanto o eletrômetro são conectados ao registrador ECB que, assim, nos permite o registro da corrente e da temperatura da amostra como função do tempo. De maneira a prevenir correntes espúrias, a câmara é preenchida por uma atmosfera controlada de nitrogênio ultra-seco durante as medidas. Para evitar a contaminação da amostra por água, o nitrogênio ultra-seco é resfriado em nitrogênio líquido antes de ser injetado na câmara. No intervalo entre as medidas, o sistema é mantido em vácuo de bomba mecânica, atingindo valores em torno de 0,05 mbar.

Para evitar ruídos devido a flutuações da tensão domiciliar, os equipamentos são conectados ao estabilizador de voltagem, com exceção da bomba de vácuo.

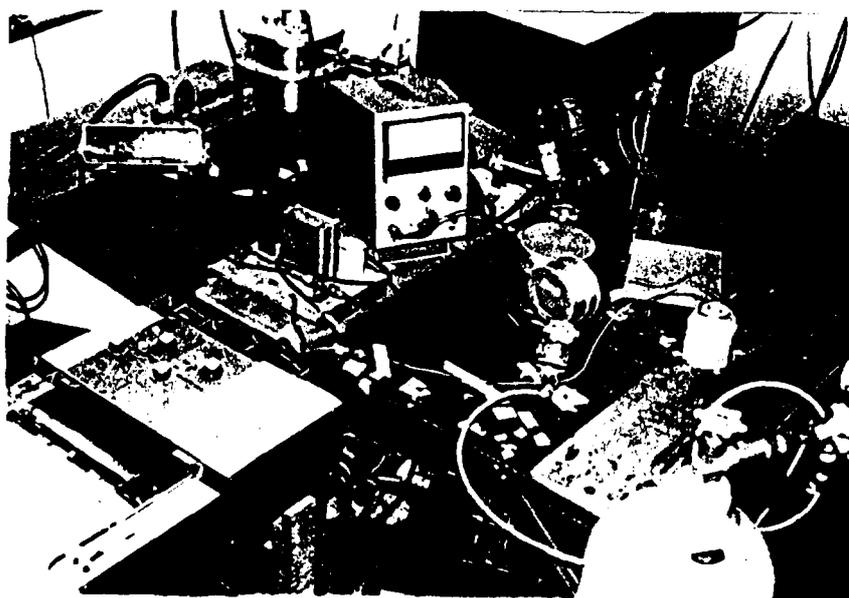


Figura III.7 - Foto do arranjo experimental utilizado. A descrição do material é dada no texto.

O sistema de aquecimento e resfriamento da amostra é feito externamente à câmara, usando o forno ligado ao variac e a garrafa criogênica com nitrogênio líquido, respectivamente. Tanto o forno quanto a garrafa são colocados na parte inferior da câmara. Esta parte inferior, sendo em formato cilíndrico de ~ 19 cm de altura e ~ 6 cm de diâmetro, fica totalmente envolvida ou pelo forno ou pela garrafa.

Na figura III.8 abaixo, vemos, em detalhe, a câmara porta-amostra.

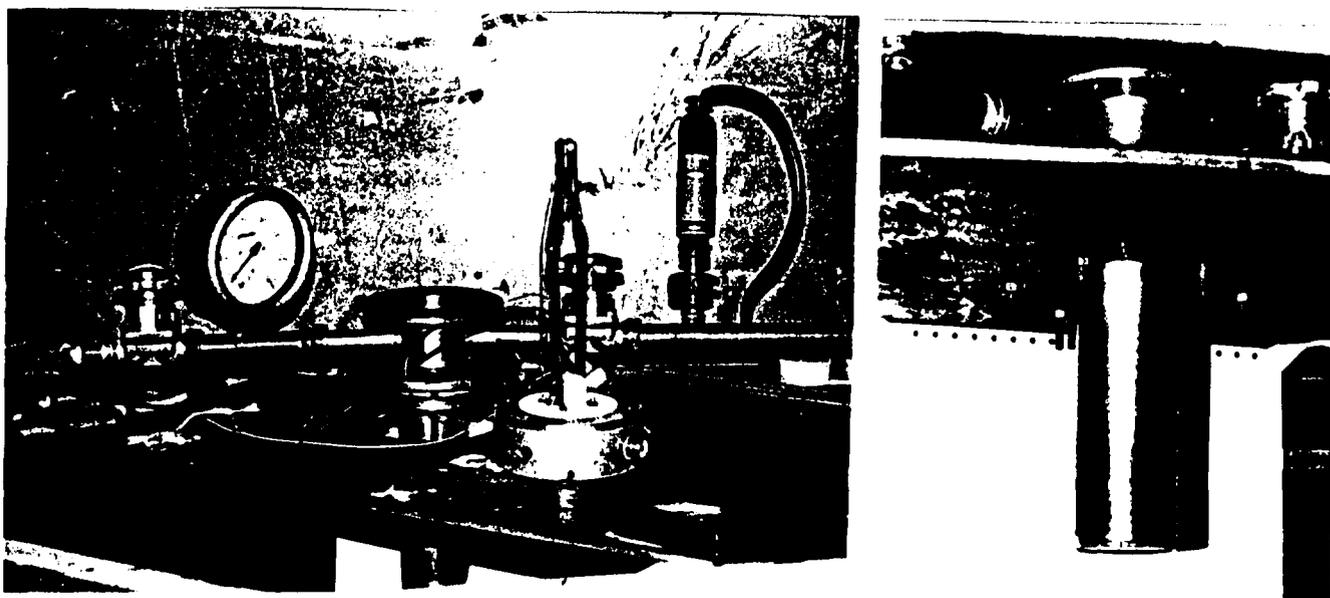


Figura III.8 - Detalhe da câmara porta-amostra.

A amostra é colocada na extremidade das hastes de aço inox e o contato elétrico entre a amostra e os terminais é feito através das duas placas de alumínio.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS

IV.1 - INTRODUÇÃO

Apesar da grande quantidade e da variedade de impurezas que estão presentes na fluorita (vide capítulo III - § 3), o espectro típico deste material se assemelha incrivelmente com os espectros de CDTE de CaF_2 dopados com metais trivalentes, principalmente as terras raras e o Ytrio^(10,11,50,56).

Na faixa de temperaturas de 80 a 450 K, o espectro da fluorita verde é composto por três bandas. A primeira delas em 130 K, a segunda em 202 K (banda A) e a terceira em 360 K (banda B). Trabalhos recentes no SrF_2 ⁽¹⁹⁾ e no BaF_2 ⁽⁵⁷⁾ dopados com terras raras revelaram a presença de bandas acima da temperatura ambiente, como é o caso da banda B. Um espectro típico da fluorita verde virgem pode ser visto na figura IV.1.

A banda em 130 K, já bastante conhecida, é atribuída aos dipolos no $R_s^{3+}-F_i^-$ ^(10,11,56). São várias as evidências experimentais que sustentam esta afirmação. A primeira delas é que a posição desta banda no espectro de CDTE é praticamente a mesma para todos os dopantes do tipo R^{3+} já estudados na literatura*, quase que independentemente da matriz cristalina. Medidas de CDTE tanto no

* Comparações deste tipo só têm sentido se as condições de polarização e principalmente a taxa de aquecimento forem as mesmas.

CaF_2 ⁽¹⁰⁾ quanto no BaF_2 ⁽⁵⁷⁾, no CdF_2 ⁽⁵⁸⁾ e no SrF_2 ⁽⁴⁵⁾ dopados com terras raras apresentam sempre esta banda localizada entre 125 e 135 K. A segunda são evidências que comprovam a natureza dipolar da banda, como por exemplo a linearidade com a tensão de polarização, a independência da posição da banda com a temperatura de polarização, a independência da posição da banda com o tempo de polarização*, a dependência da posição e altura da banda com a espessura da amostra e o comportamento da banda em relação a tratamentos térmicos. Os resultados obtidos de todos estes estudos realizados com a fluorita serão apresentados e discutidos nas seções subsequentes.

A banda A, em 205 K, também está presente nos espectros do CaF_2 dopado com terras raras ^(10,11). Esta banda foi inicialmente atribuída a dipolos $\text{nn} \text{R}_s^{3+} - \text{F}_i^-$ ⁽¹⁰⁾. Porém, as evidências experimentais não confirmaram esta hipótese. Apesar dos testes indicarem a natureza dipolar da banda, o seu comportamento para os diversos tratamentos térmicos citados na literatura e principalmente os resultados de medidas de EPR ⁽⁵⁹⁾ e perdas dielétricas ⁽¹²⁾ evidenciaram a não existência deste tipo de dipolo no CaF_2 , confirmando os cálculos teóricos.

* A independência da posição da banda com relação à temperatura e ao tempo de polarização é relativa. Devemos lembrar sempre que t_p e T_p devem ser escolhidos de forma a satisfazer $t_p \gg \tau(T_p)$. Assim, a independência é restrita aos valores que satisfaçam esta condição.

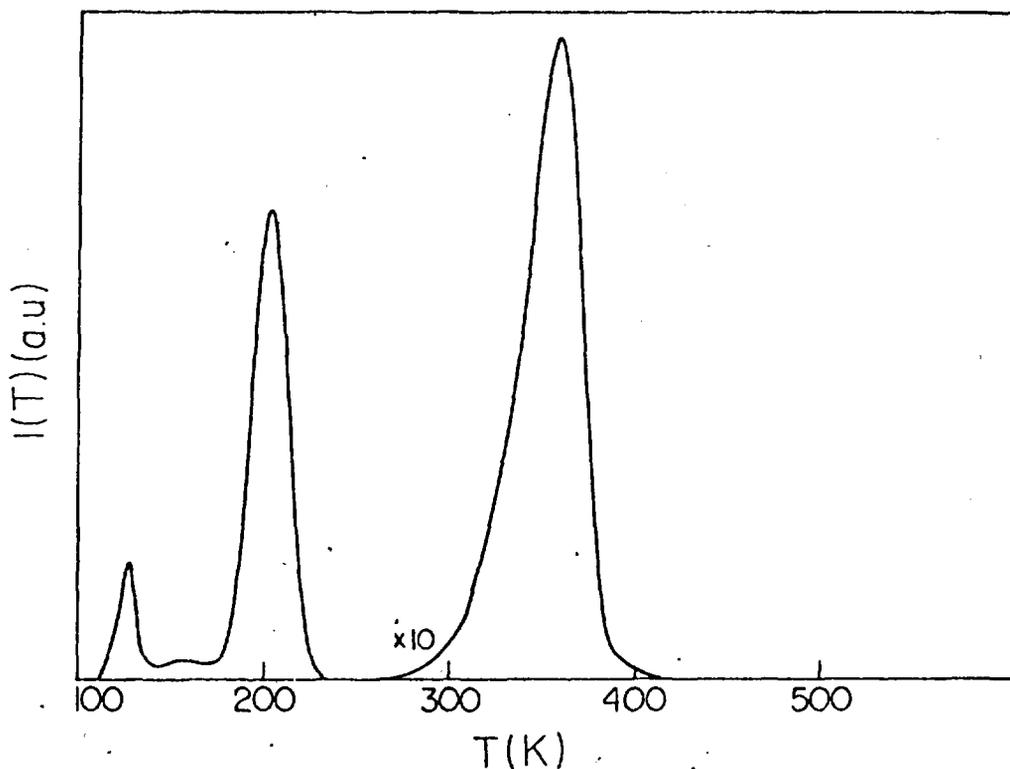


Figura IV.1 - Espectro típico da fluorita verde virgem apresentando as três bandas: de dipolos nn $R_s^{3+}-F_i^-$, banda A e banda B. A banda B é dez vezes mais intensa que a banda A.

A banda B, em 360 K, nunca antes detectada no CaF_2 devido à sua posição acima da temperatura ambiente e sua altura ou área, mais de 20 vezes maior que a banda A, pode ser atribuída ao movimento de cargas livres iônicas e/ou eletrônicas (vide capítulo II). Esta hipótese baseia-se no fato de que o movimento de cargas iônicas e/ou eletrônicas dentro de um cristal envolve uma energia

de ativação muito maior, daí a posição da banda. O fato das cargas iônicas, na despolarização, terem que se movimentar através de distâncias macroscópicas (da ordem da espessura da amostra em questão) dá origem a uma densidade de corrente maior do que a despolarização de origem dipolar.

Laredo e outros⁽¹⁹⁾, trabalhando com SrF_2 dopado com La^{3+} , observaram não só uma, mas várias bandas acima da temperatura ambiente. Eles mostraram que a banda em ~ 330 K não era devida a cargas espaciais, mas possuía também uma origem dipolar.

Ainda com relação à figura IV.1, pode-se notar a presença de uma quarta banda bem pequena próxima a 158 K, entre as bandas de dipolo e A. Esta banda pode ser causada pela presença de oxigênio⁽⁵¹⁾ que, como foi visto no capítulo II, também pode dar origem a dipolos no CaF_2 . Devido ao seu tamanho, esta banda confunde-se com a corrente de fundo, tornando-se imperceptível em algumas medidas. Além disso, ela não foi detectada em nenhuma amostra que sofreu tratamento térmico.

Com a finalidade de determinar o erro experimental nas medidas, foram efetuados alguns testes de reprodutibilidade de leitura. As medidas foram repetidas várias vezes, utilizando-se sempre as mesmas condições de polarização e a mesma taxa de aquecimento. Destas medidas, resultaram os histogramas apresentados nas figuras IV.2, IV.3 e IV.4.

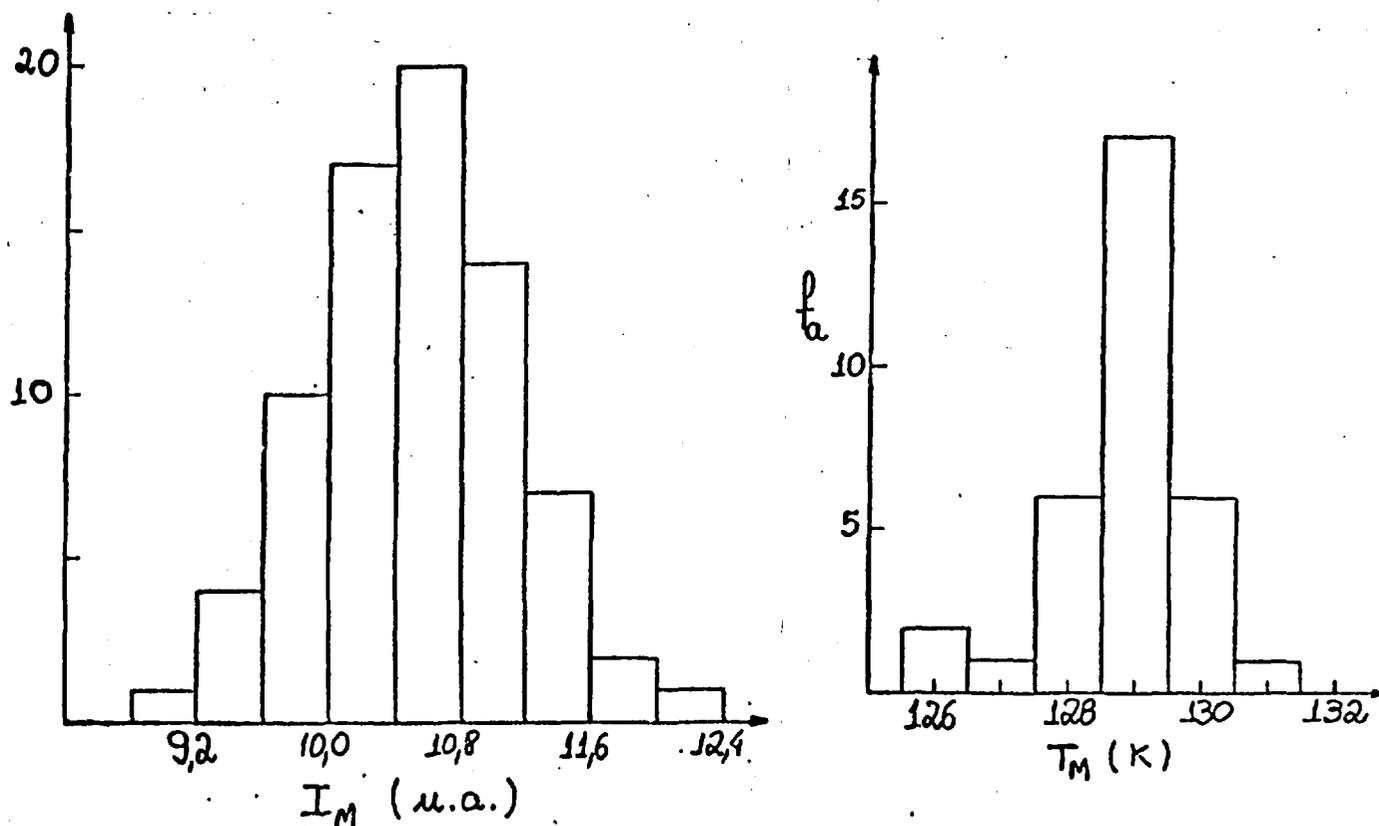


Figura IV.2 - Histograma da altura e posição da banda de dipolos para uma série de medidas. $\bar{I}_M = 10,5$ (u.a.) e $\sigma_{I_M} = 0,631$ (u.a.), $\bar{T}_M = 129,3$ K e $\sigma_{T_M} = 1,1$ K.

Pode-se notar que a reprodutibilidade na altura das bandas de dipolo e A é da ordem de 6 - 7 % e a reprodutibilidade na posição, de ~ 1 %. Para a banda B, estes valores são 10 % e 1,4 %, respectivamente. Os valores são maiores para a banda B provavelmente devido à maior dificuldade em se reproduzir a taxa de aquecimento na região desta banda. Mesmo assim, os valores são baixos, estando dentro de um limite aceitável.

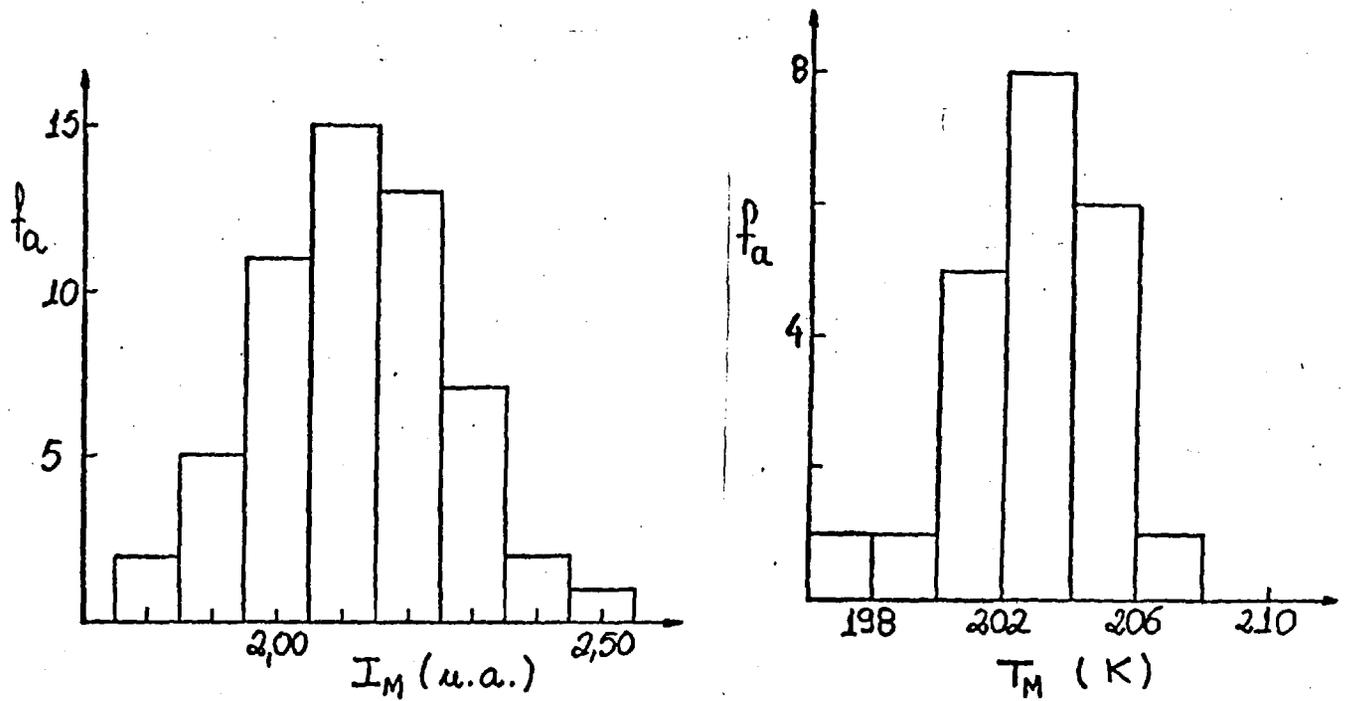


Figura IV.3 - Histograma da altura e posição da banda A. $\bar{I}_M = 2,21$ (u.a.) e $\sigma_{I_M} = 0,154$ (u.a.), $\bar{T}_M = 202,0$ K e $\sigma_{T_M} = 2,0$ K.

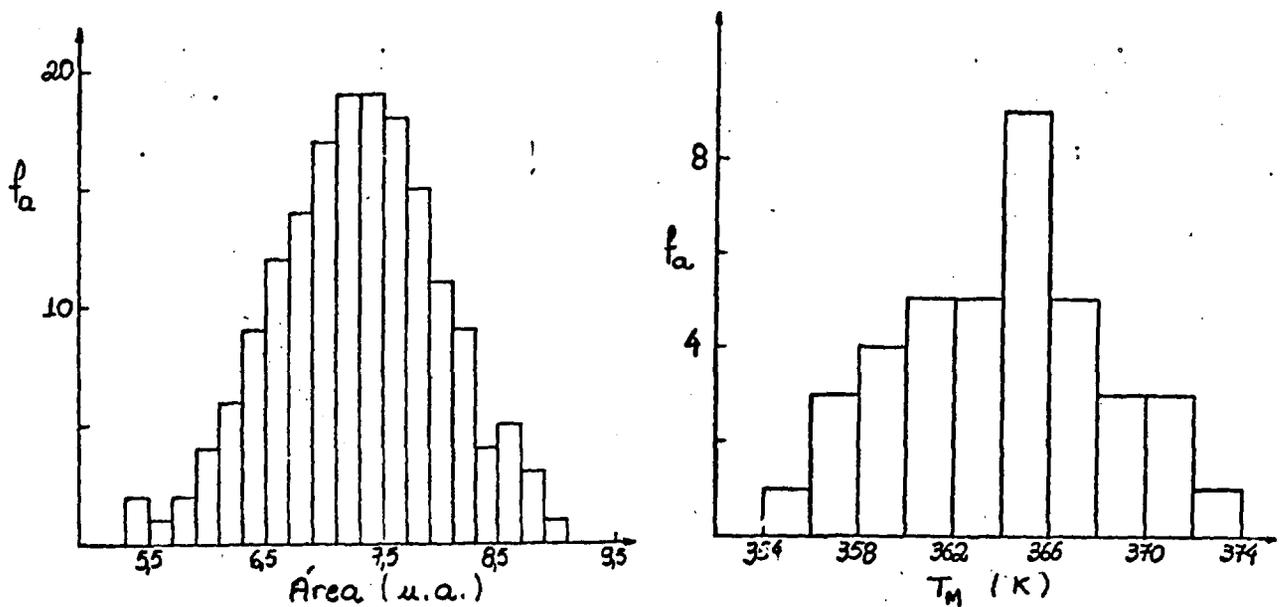


Figura IV.4 - Histograma da área e posição da banda B. $\bar{\text{Área}} = 7,30$ (u.a.) e $\sigma_{\text{Área}} = 0,725$ (u.a.), $\bar{T}_M = 363,5$ K e $\sigma_{T_M} = 5,2$ K.

IV.2 - INFLUENCIA DAS CONDIÇÕES DE POLARIZAÇÃO E DA ESPESSURA DA AMOSTRA NAS BANDAS DE CDTE

A natureza dipolar de uma banda do espectro de CDTE de um certo material pode ser evidenciada por meio de alguns testes experimentais. Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados destes testes.

O primeiro teste consiste no estudo da dependência da polarização de equilíbrio e, portanto, da área das bandas de CDTE com o campo polarizante. Segundo o modelo de Bucci-Fieschi (vide capítulo II), quando uma banda é devida a dipolos, deve haver uma dependência linear entre estas grandezas. Nas figuras IV.5, IV.6 e IV.7 que se seguem, vêem-se os gráficos das áreas das três bandas de CDTE em função da tensão de polarização. A tensão de polarização relaciona-se com o campo polarizante através da expressão:

$$E_p = V_p \cdot d \quad (IV.1),$$

onde d é a espessura da amostra.

Outro teste importante consiste no estudo da dependência da posição da banda com a temperatura de polarização. Um forte indício de que a banda é originada por cargas espaciais ocorre quando a temperatura de máximo T_p da banda é uma função sempre crescente da temperatura de polarização (vide capítulo II, § II.2.5). O resul-

tado deste estudo pode auxiliar também na distinção entre bandas dipolares devido a um único processo de relaxação de bandas compostas por vários processos ou até mesmo por uma distribuição contínua de processos de relaxação. Nas figuras IV.8 e IV.9 pode-se ver a dependência da temperatura de máximo (T_M) das bandas A e B em função da temperatura de polarização (T_p), mantendo-se constantes as demais condições de polarização, tais como: campo polarizante e tempo de polarização.

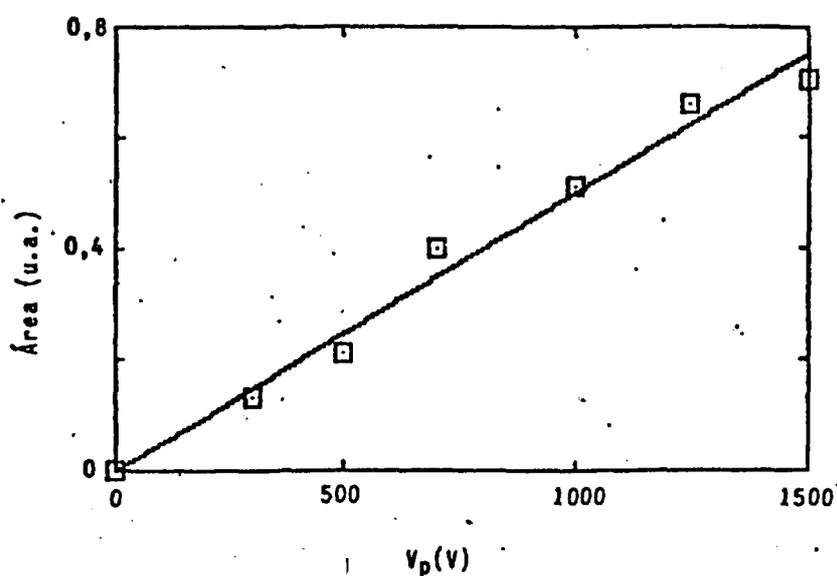


Figura IV.5 - Gráfico da área da banda de dipolos em função da tensão de polarização.

Para a banda de dipolos, a variação de T_M com T_p é praticamente imperceptível para valores de T_p não muito abaixo de T_M . Nesta região, a variação de 1 a 2 K em T_M está dentro do erro experimental.

O comportamento das bandas A e B indica que elas podem ser originadas por vários processos de relaxação dipolar com energias muito próximas, que podem

ser caracterizadas por uma função de distribuição nas energias de ativação. Quando o valor de T_p é menor que ~ 210 K para a banda A e ~ 360 K para a banda B, estas são parcialmente polarizadas e têm suas temperaturas de máximo reduzidas, acompanhadas também de uma redução nas intensidades das bandas. Quando T_p torna-se maior que 210 K (banda A) ou 360 K (banda B), a condição de saturação das bandas é atingida (todos os dipolos alinhados) e a temperatura de máximo não mais se altera. Este comportamento, porém, não define a origem dipolar da banda. Uma banda devido a cargas espaciais com uma distribuição não uniforme destas cargas também poderia dar origem a tal comportamento.

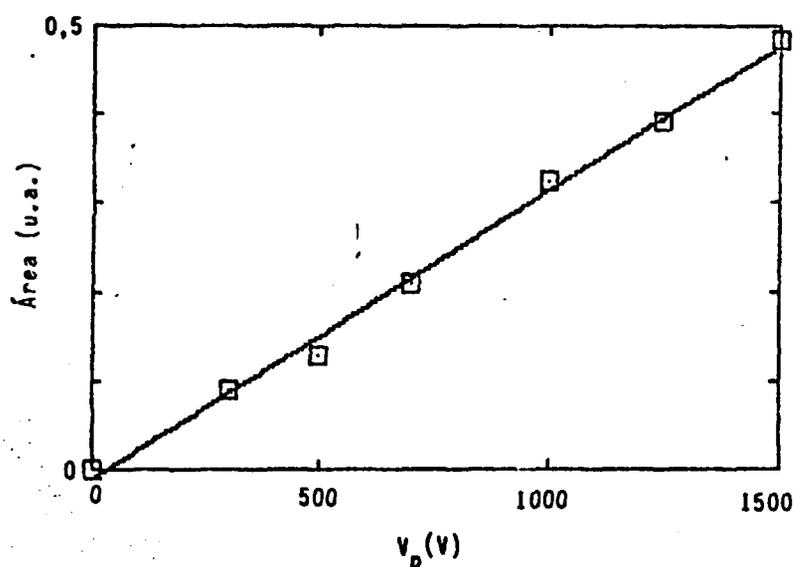


Figura IV.6 - Gráfico da área da banda A em função da tensão de polarização.

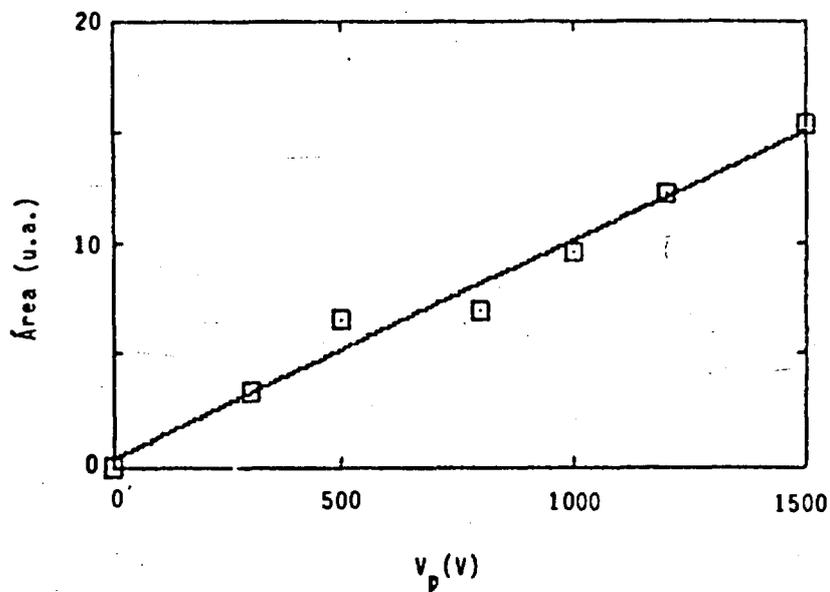


Figura IV.7 - Gráfico da área da banda B em função da tensão de polarização.

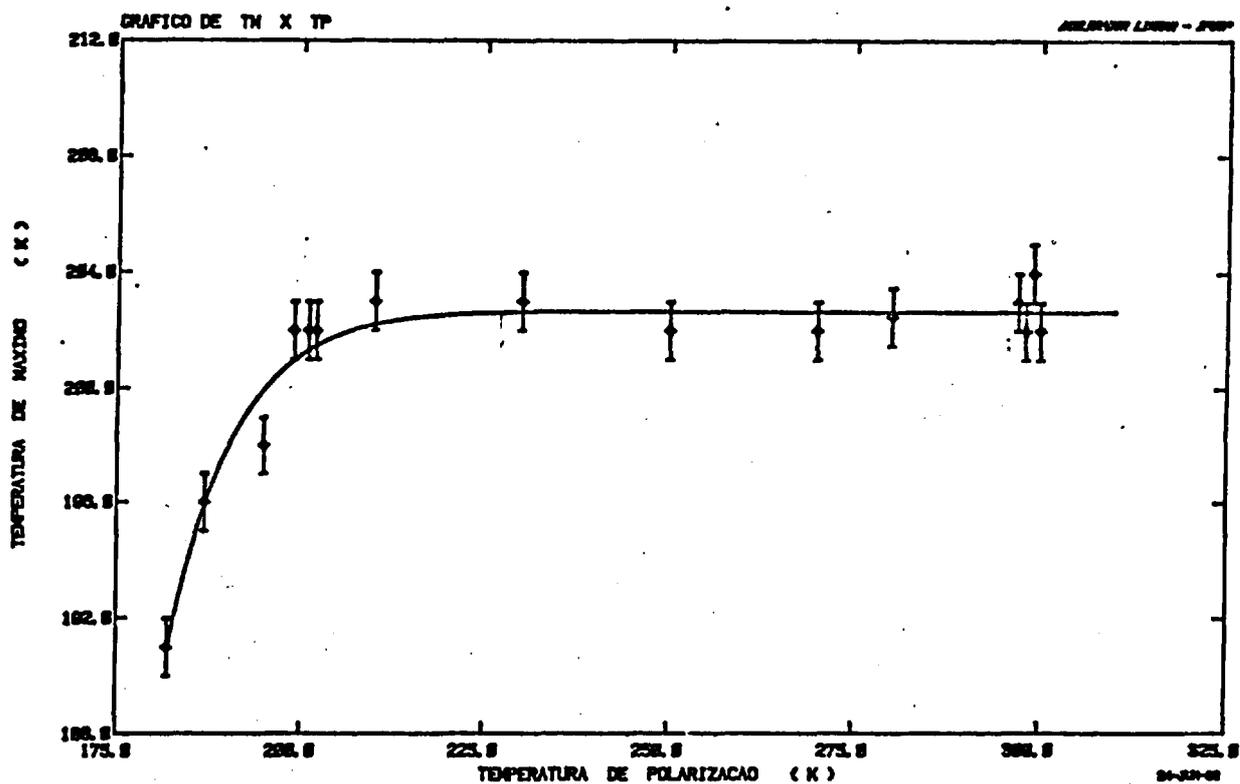


Figura IV.8 - Gráfico da temperatura de máximo T_M da banda A em função da temperatura de polarização T_P .

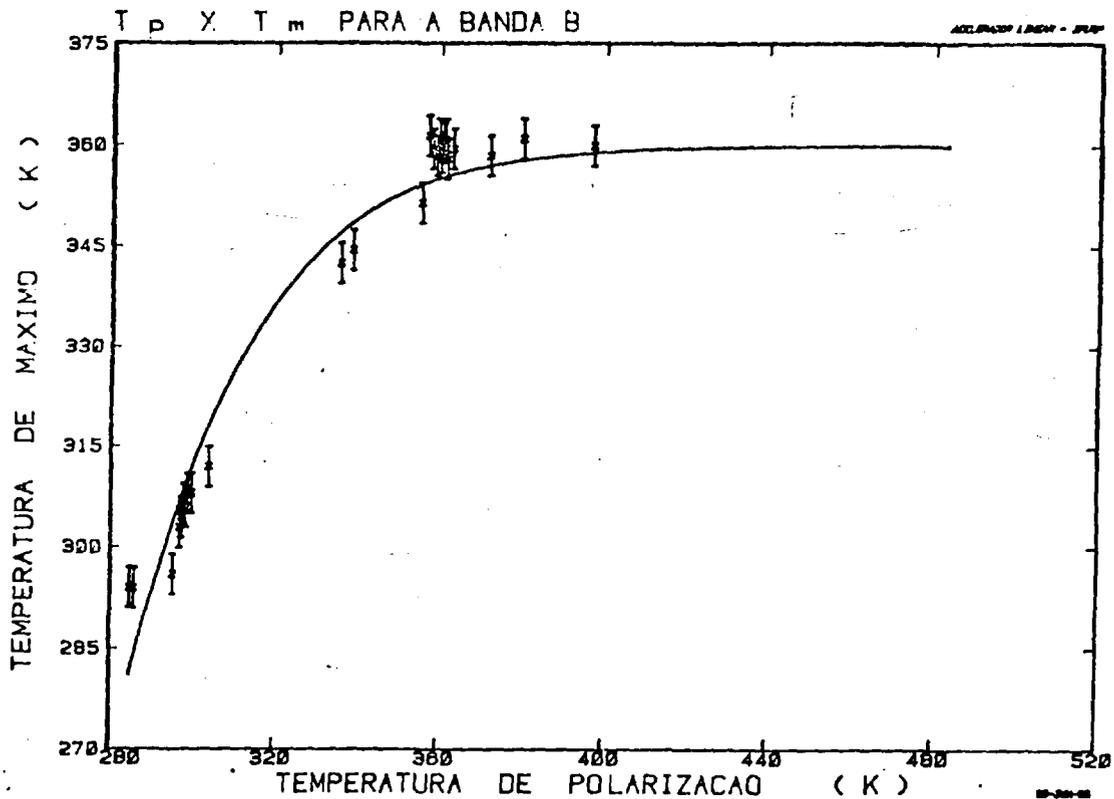


Figura IV.9 - Gráfico de T_m X T_p para a banda B.

A dependência das bandas com a espessura da amostra pode ser muito útil na separação entre as bandas dipolares e as bandas de cargas especiais. Bandas dipolares são, em geral, independentes da espessura da amostra usada, caso as demais condições de polarização e despolarização sejam mantidas constantes. Por outro lado, bandas devidas ao movimento de cargas especiais iônicas ou eletrônicas possuem, em geral, uma dependência funcional tanto da área ou intensidade da banda como da posição da banda com a espessura da amostra. Neste estudo, é particularmente importante que o campo polarizante permaneça constante. Para tanto, deve-se adotar valores da tensão

de polarização convenientemente escolhidos com o auxílio da expressão (IV.1). Na figura IV.10, é apresentado o gráfico da área da banda B para várias espessuras de amostra. Nota-se que, dentro do erro experimental, a área da banda é constante.

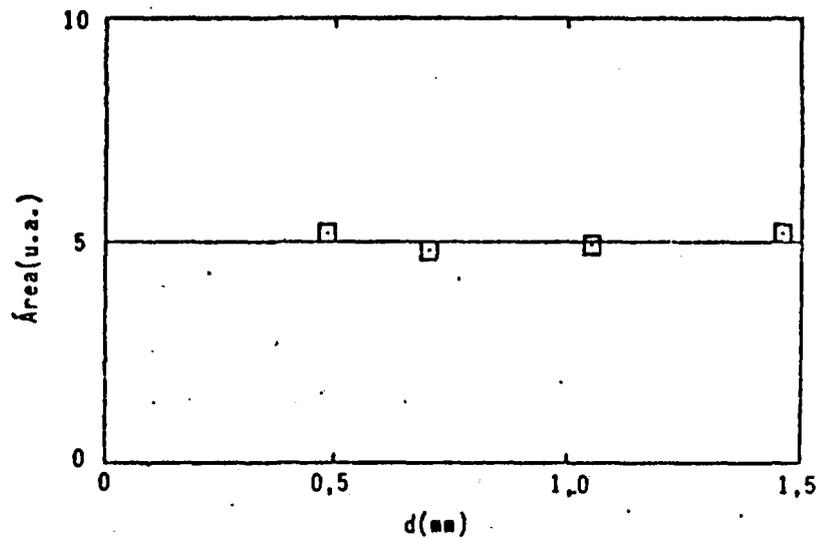


Figura IV.10 - Gráfico da área da banda B em função da espessura d da amostra.

IV.3 - OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS E e τ_0

Existem vários métodos para se obter os parâmetros E e τ_0 . Alguns deles foram descritos no capítulo II. No presente trabalho, foram usados dois métodos: o método da subida inicial e o método do ajuste de curvas. Como já foi discutido anteriormente, no método da subida inicial existe um erro na determinação do valor de

É muito grande. Assim sendo, este método serve somente como um estudo preliminar para fornecer uma idéia inicial do valor deste parâmetro.

Na figura IV.11, é apresentada uma subida inicial para a banda de dipolos e nas figuras IV.12 e IV.13, várias subidas iniciais para as bandas A e B que foram obtidas segundo o procedimento descrito no capítulo III.

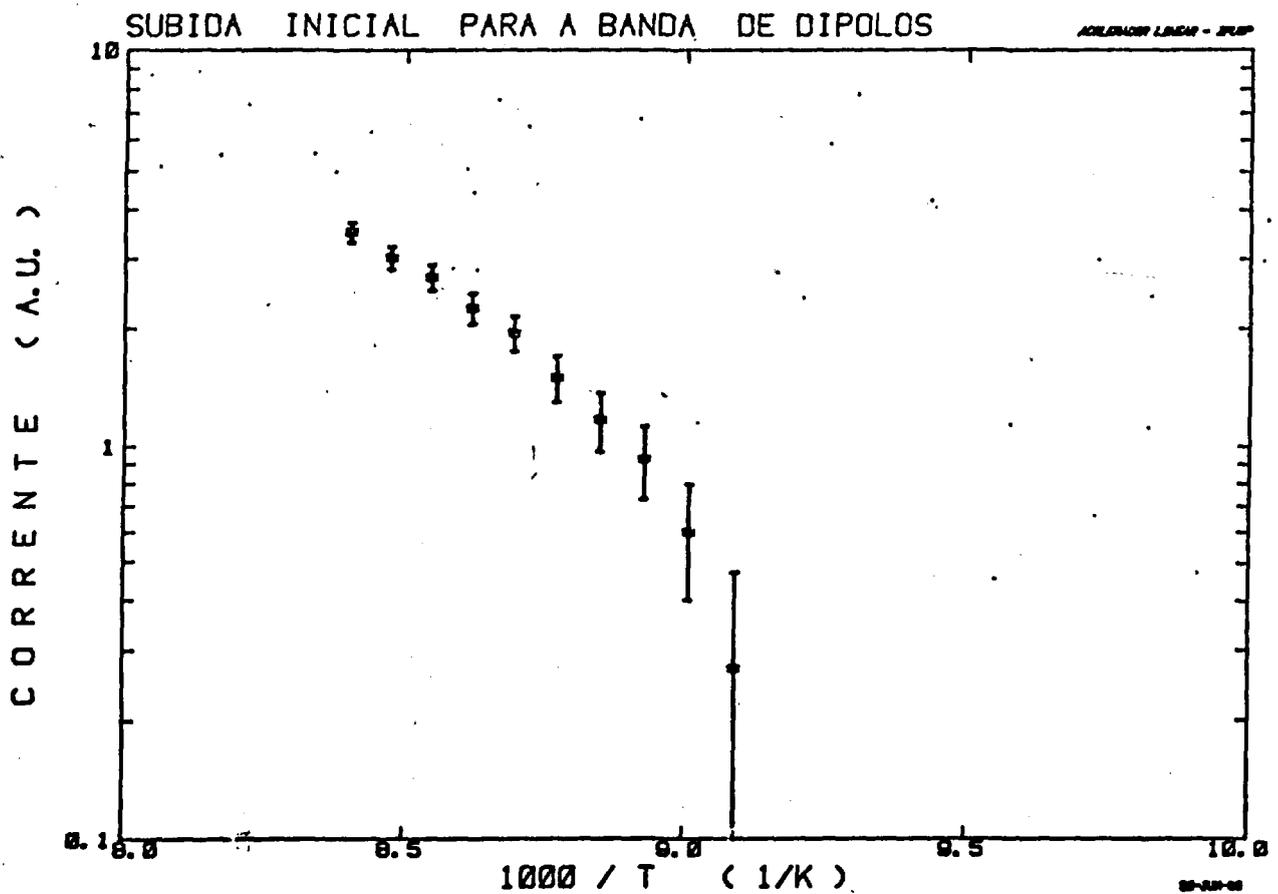


Figura IV.11 - Gráfico de $\ln i(T)$ versus $1000/T$ para a subida inicial da banda de dipolos.

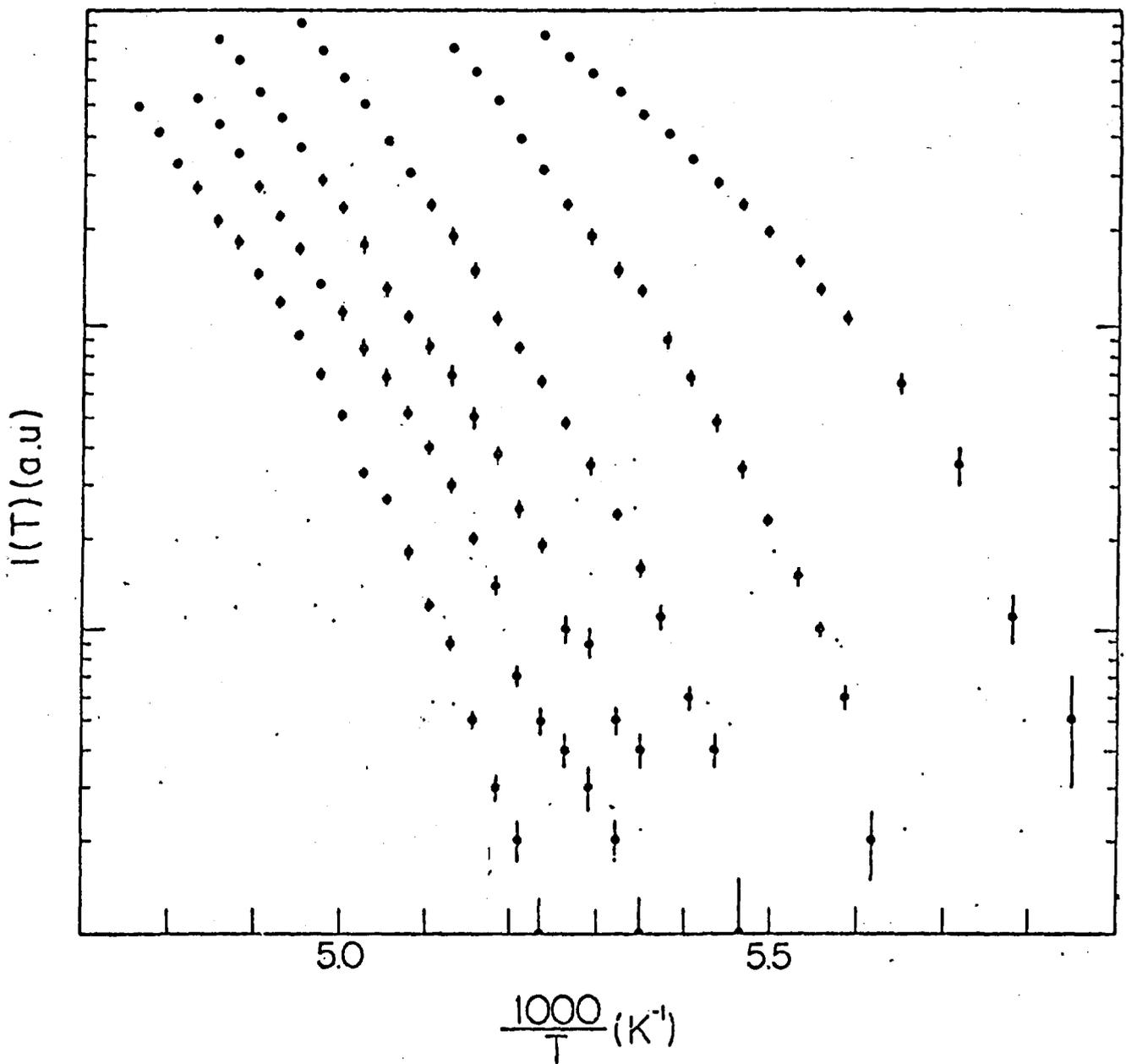


Figura IV.12 - Gráfico de $\ln i(T)$ versus $1000/T$ para várias subidas iniciais consecutivas da banda A.

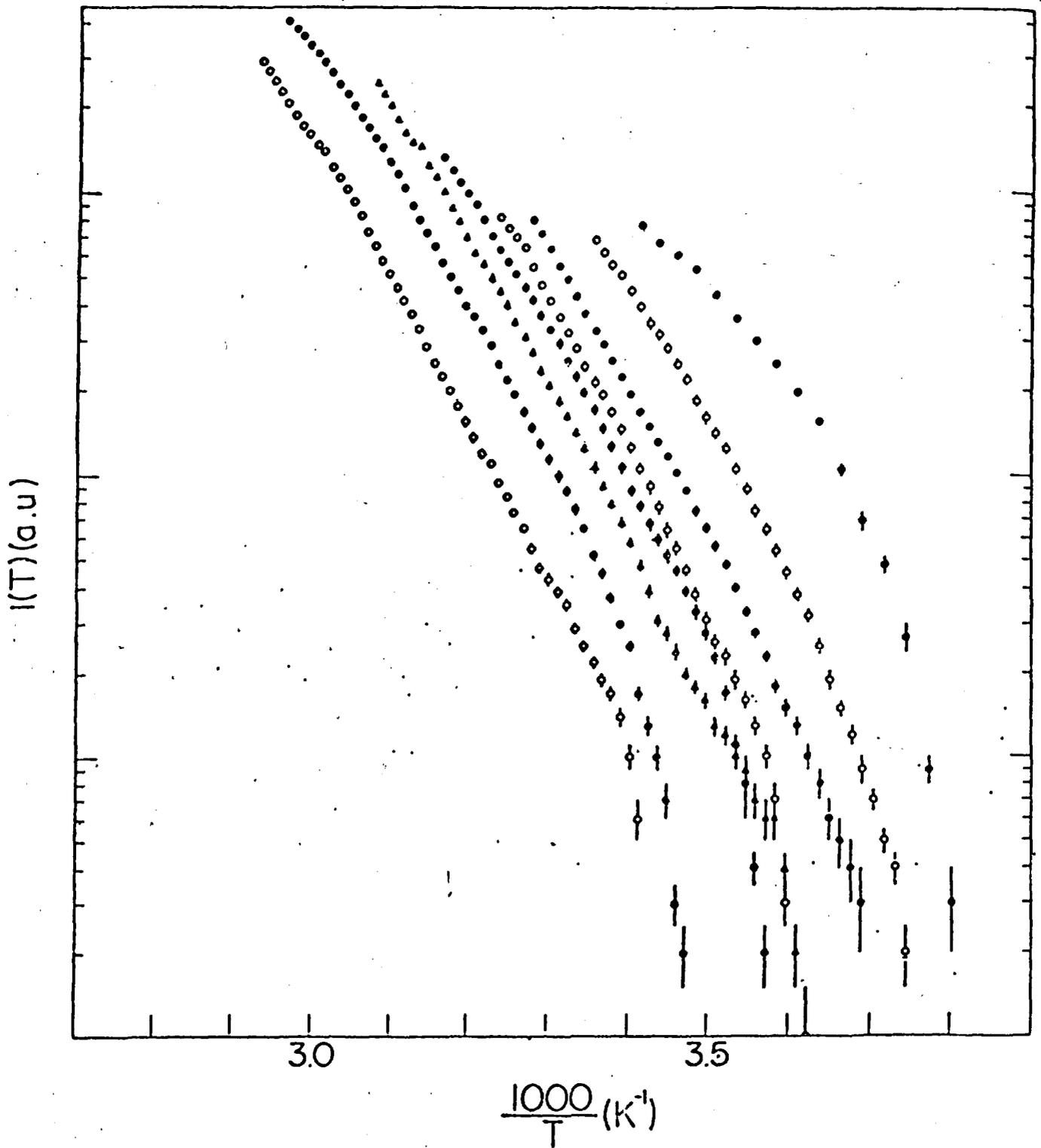


Figura IV.13 - Gráfico de $\ln i(T)$ versus $1000/T$ para várias subidas iniciais consecutivas da banda B.

Como pode ser notado, nenhuma das subidas iniciais é uma reta. Algumas hipóteses podem ser consideradas. A primeira hipótese consiste em supor a interferência da corrente de fundo nos pontos experimentais. Os menores valores de temperatura, em especial, poderiam estar afetados por um erro acima dos valores aceitáveis, mascarando o comportamento correto. A segunda hipótese consiste em considerar que o modelo de Bucci-Fieschi não se aplica a este caso para explicar o processo de despolarização ocorrido nestas bandas. Dentro desta linha, poder-se-ia considerar ou que a despolarização é de origem dipolar, porém composta por inúmeras relaxações representadas por uma distribuição nas energias de ativação, ou que o fenômeno é devido a cargas espaciais.

De qualquer maneira, uma idéia do intervalo de energias de ativação para estas bandas pode ser obtido ajustando-se retas a porções destas subidas iniciais. O resultado de tal procedimento forneceu as seguintes energias de ativação:

- i) 0,39 eV para a banda de dipolos;
- ii) em torno de 0,53 eV, 0,80 eV e 0,83eV para a banda A;
- iii) em torno de 0,90 eV, 0,96 eV e 1,10eV para a banda B.

Para as bandas A e B, foram encontradas energias de ativação em torno de três valores, sugerindo que tais bandas podem ser compostas pela superposição de três processos de relaxação.

Outro método importante na determinação dos parâmetros característicos é o método do ajuste de expressões teóricas que caracterizam um certo modelo à curva experimental. Foram testados três modelos por este método: o primeiro, o modelo de Bucci-Fieschi; o segundo, a soma de três processos de relaxação do tipo Bucci-Fieschi e o terceiro, o modelo de distribuição contínua de energias de ativação.

Nas figuras IV.14, IV.15 e IV.16, têm-se os melhores ajustes do modelo de Bucci-Fieschi (expressão II.9) às três bandas consideradas. Estes ajustes são um forte indício de que este modelo não se aplica às bandas do espectro da fluorita. As bandas experimentais são bem mais largas que as bandas previstas teoricamente, usando-se o modelo de Bucci-Fieschi.

O critério usado para escolher o melhor ajuste foi o critério do χ^2_{red} (vide capítulo II) e o ajuste foi feito através do método das correções diferenciais de Nielsen.

Usando este mesmo critério e este mesmo método, tentou-se ajustar a soma de três expressões do tipo Bucci-Fieschi às bandas A e B, como o indicado nas subidas iniciais. O resultado de tal tentativa é apresentado nas figuras IV.17 e IV.18.

Como pode ser notado, os ajustes são pobres com χ^2_{red} muito altos, indicando uma inadequação do modelo teórico. A curva experimental não apresenta as inflexões que a curva teórica possui.

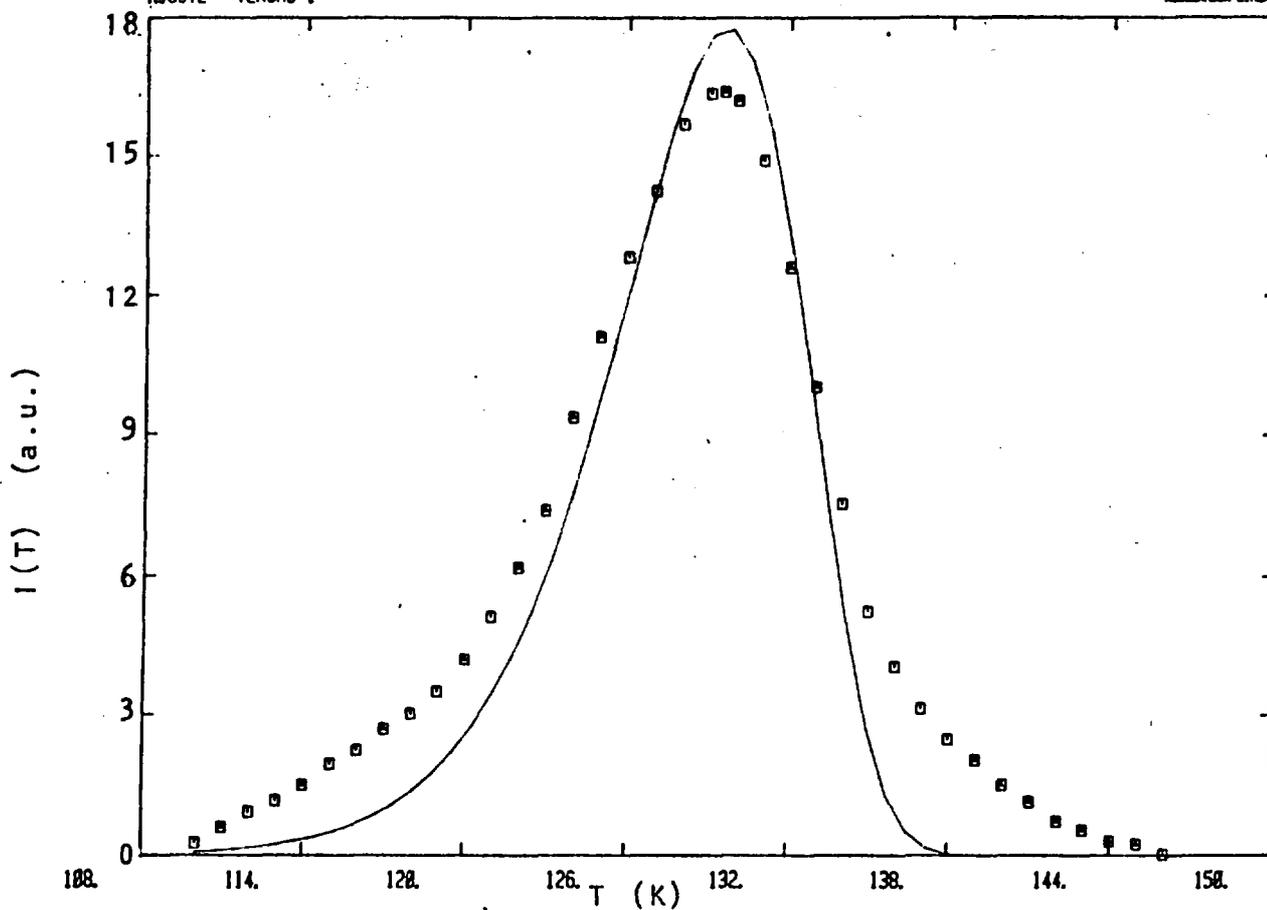


Figura IV.14 - Melhor ajuste do modelo de Bucci - Fieschi para a banda de dipolos. A energia de ativação vale 0,40 eV, o tempo de relaxação $\tau_0 = 1,1 \times 10^{-14}$ s, $\beta = 0,1$ K/s e $\chi_{red}^2 = 266674$.

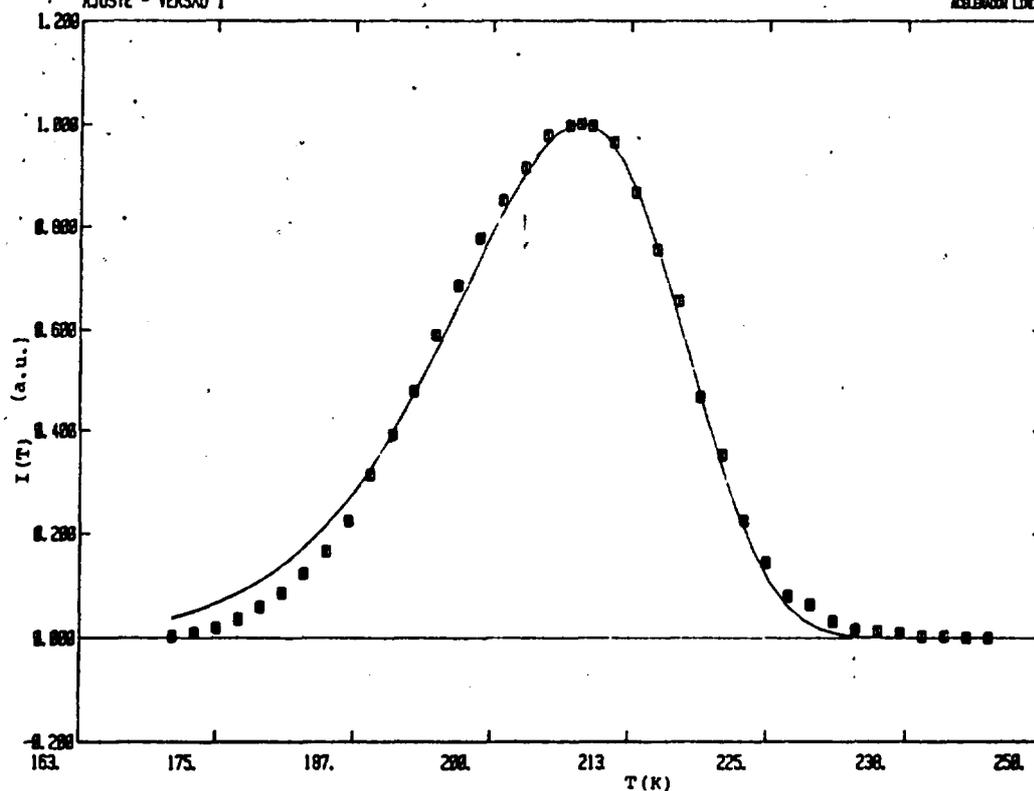


Figura IV.15 - Melhor ajuste do modelo de Bucci - Fieschi à banda A. $E = 0,63$ eV, $\tau_0 = 5,2 \times 10^{-13}$ s, $\beta = 0,003$ K/s e $\chi_{red}^2 = 453,8$.

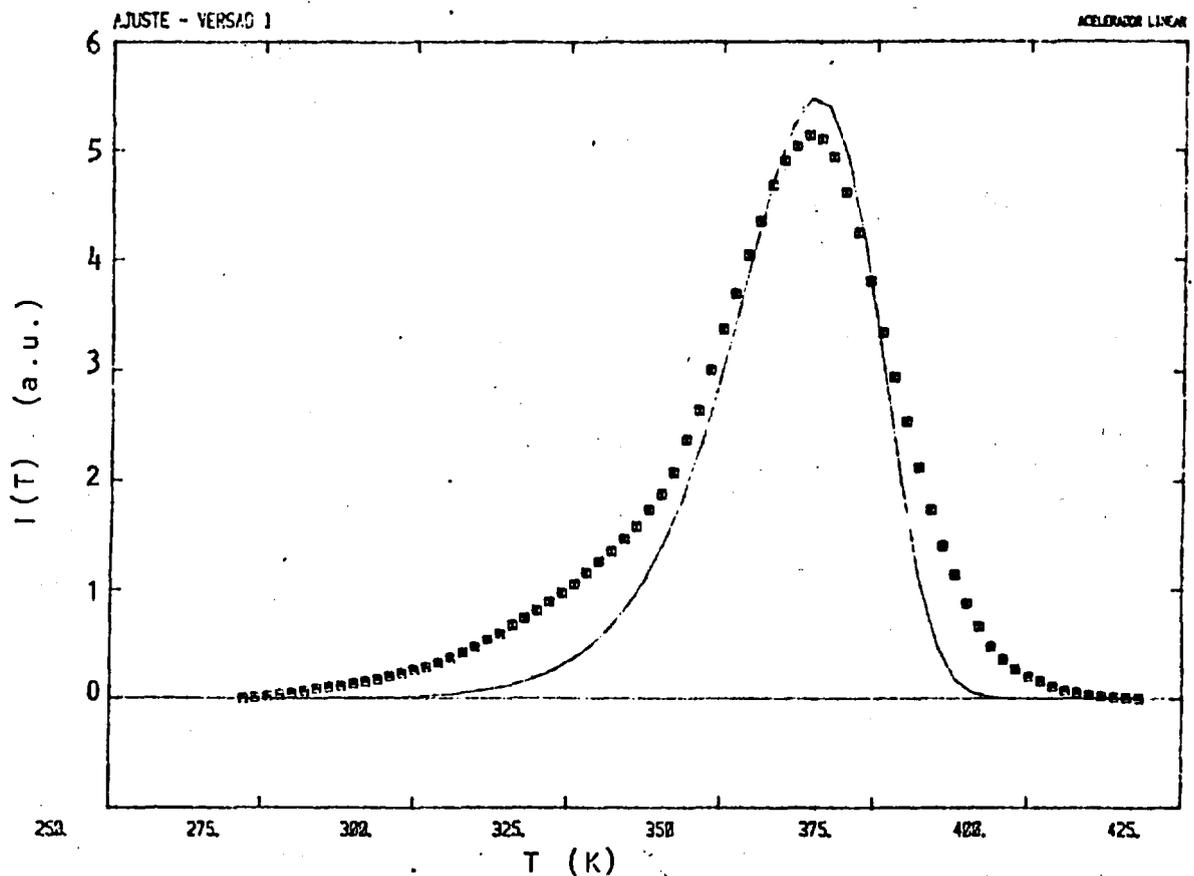


Figura IV.16 - Melhor ajuste do modelo de Bucci - Fieschi à banda B. $E = 0,95$ eV , $\tau_0 = 1,1 \times 10^{-11}$ s, $\beta = 0,0875$ K/s e $\chi_{red}^2 = 139,6$.

Quando do ajuste do modelo de Bucci-Fieschi às bandas, notou-se que as bandas experimentais são mais largas que as bandas teóricas. Isto pode ser explicado pela presença de funções de distribuição nas energias de ativação. Existem duas fortes razões para esta afirmação. 1) Na fluorita existem muitos tipos diferentes de impurezas trivalentes, principalmente as terras raras, que dão origem a bandas de dipolo no $R_S^{3+}-F_i^-$ em posições muito próximas e com energias quase iguais. 2) Neste material a quantidade de dopante é bastante grande, de forma que é difícil não haver interação entre os dipolos e, como foi visto no capítulo II, a interação entre dipolos é equivalente à existência de uma função de distribuição Gaussiana nas energias de ativação.

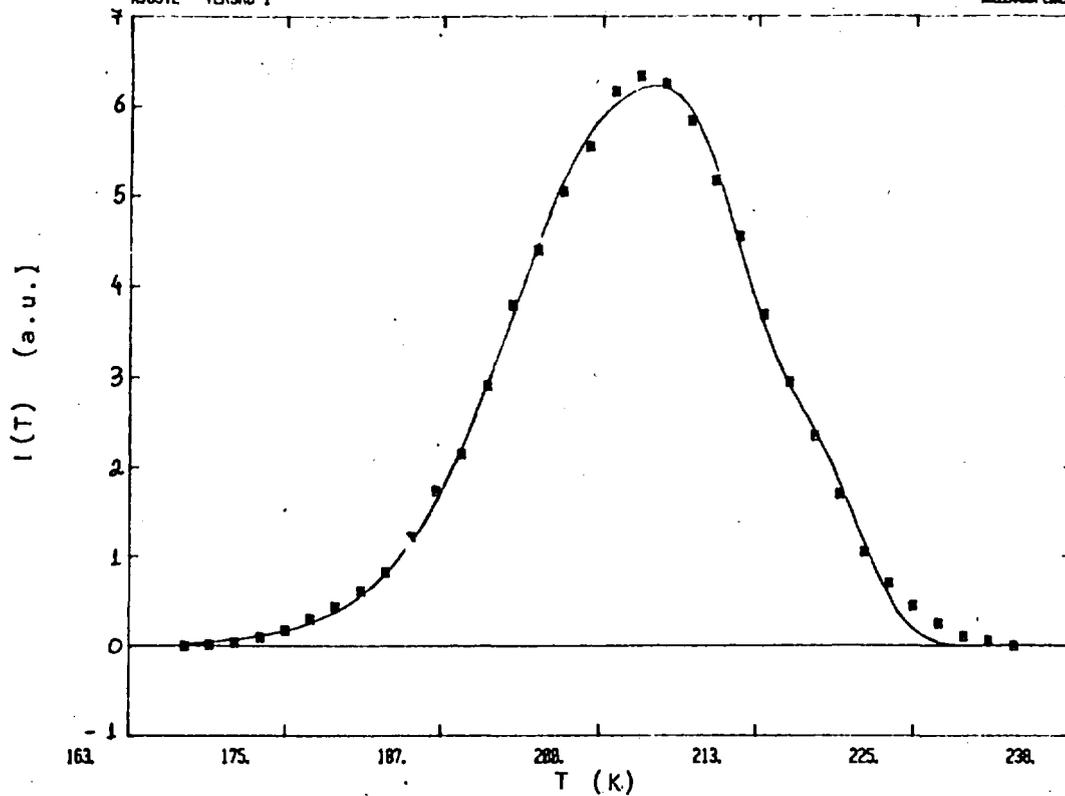


Figura IV.17 - Melhor ajuste da soma de três Bucci-Fieschi à banda A. $E_1 = 0,55$ eV, $E_2 = 0,58$ eV, $E_3 = 0,63$ eV, $\tau_{o1} = 3,2 \times 10^{-13}$ s, $\tau_{o2} = 4,2 \times 10^{-13}$ s, $\tau_{o3} = 1,1 \times 10^{-13}$ s, $\beta = 0,083$ K/s, $\chi^2_{red} = 55,5$.

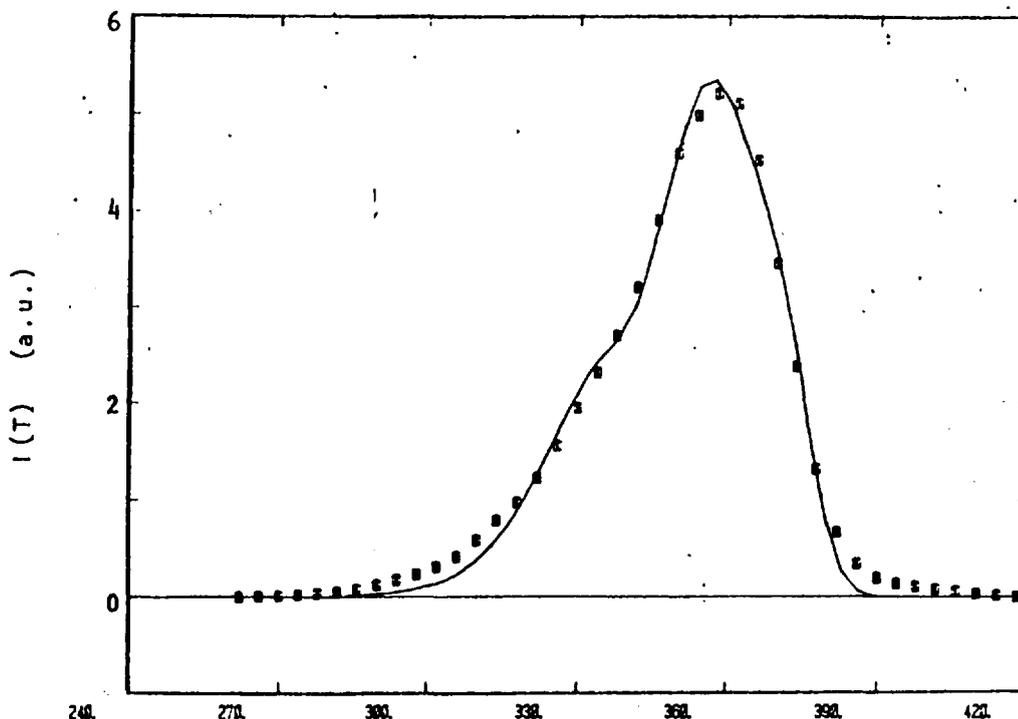


Figura IV.18 - Melhor ajuste da soma de três Bucci-Fieschi à banda B. $E_1 = 1,03$ eV, $E_2 = 1,11$ eV, $E_3 = 1,15$ eV, $\tau_{o1} = 1,4 \times 10^{-14}$ s, $\tau_{o2} = 2,1 \times 10^{-14}$ s, $\tau_{o3} = 1,7 \times 10^{-14}$ s, $\beta = 0,086$ k/s, $\chi^2_{red} = 95,4$.

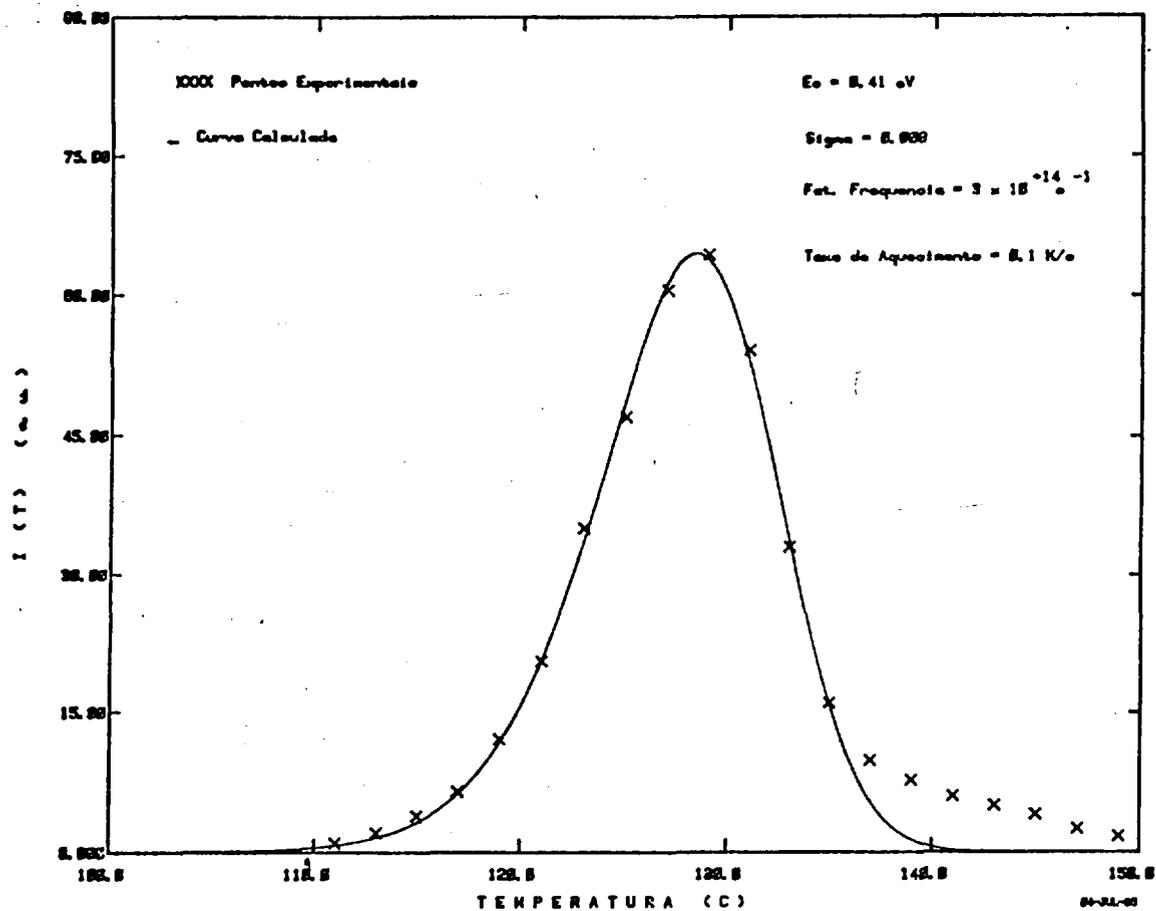


Figura IV.19 - Melhor ajuste do modelo contínuo à banda de dipolos. $E_0 = 0,41 \text{ eV}$, $\tau_0 = 3,2 \times 10^{-14} \text{ s}$, $\sigma = 0,0082 \text{ eV}$, $\beta = 0,1 \text{ K/s}$ e $\chi^2_{\text{red}} = 0,25$.

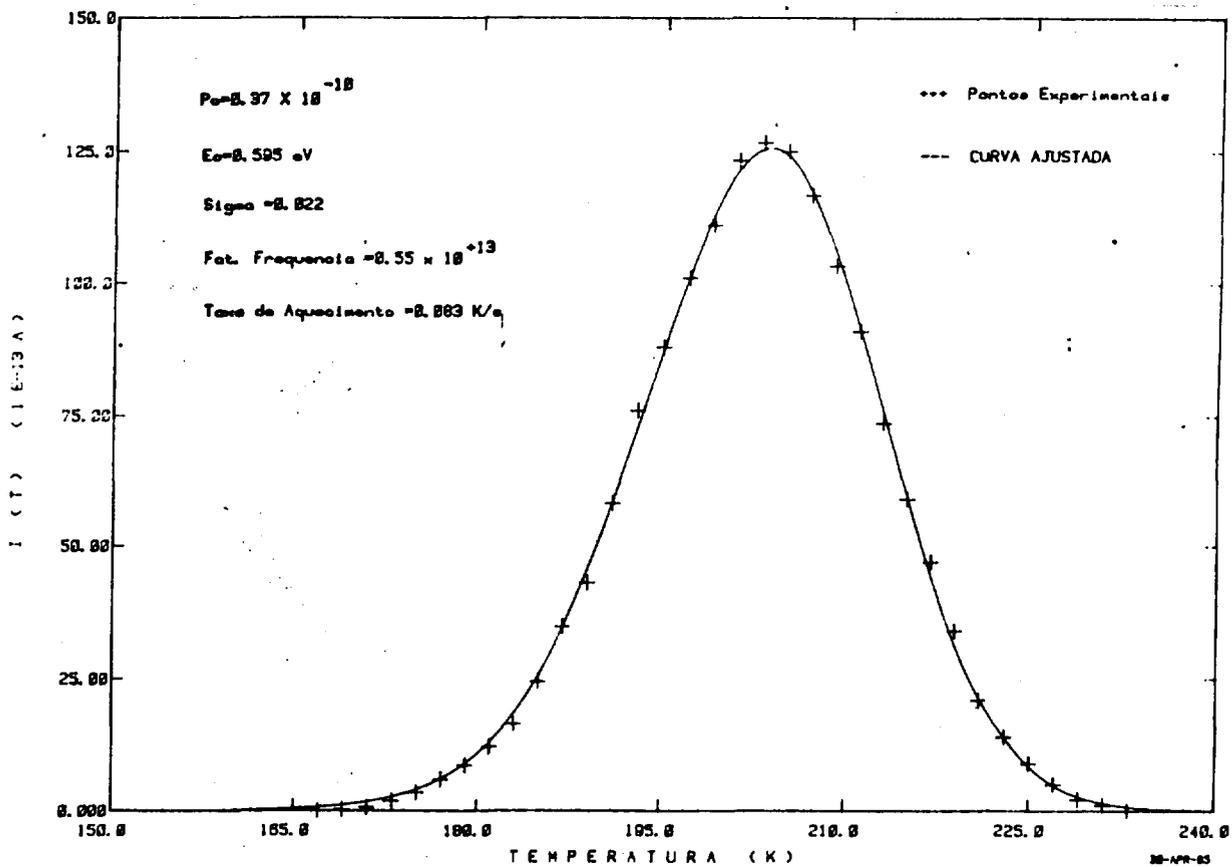


Figura IV.20 - Melhor ajuste do modelo contínuo à banda A. $E_0 = 0,595 \text{ eV}$, $\tau_0 = 1,8 \times 10^{-13} \text{ s}$, $\sigma = 0,022 \text{ eV}$, $\beta = 0,083 \text{ K/s}$ e $\chi^2_{\text{red}} = 0,55$.

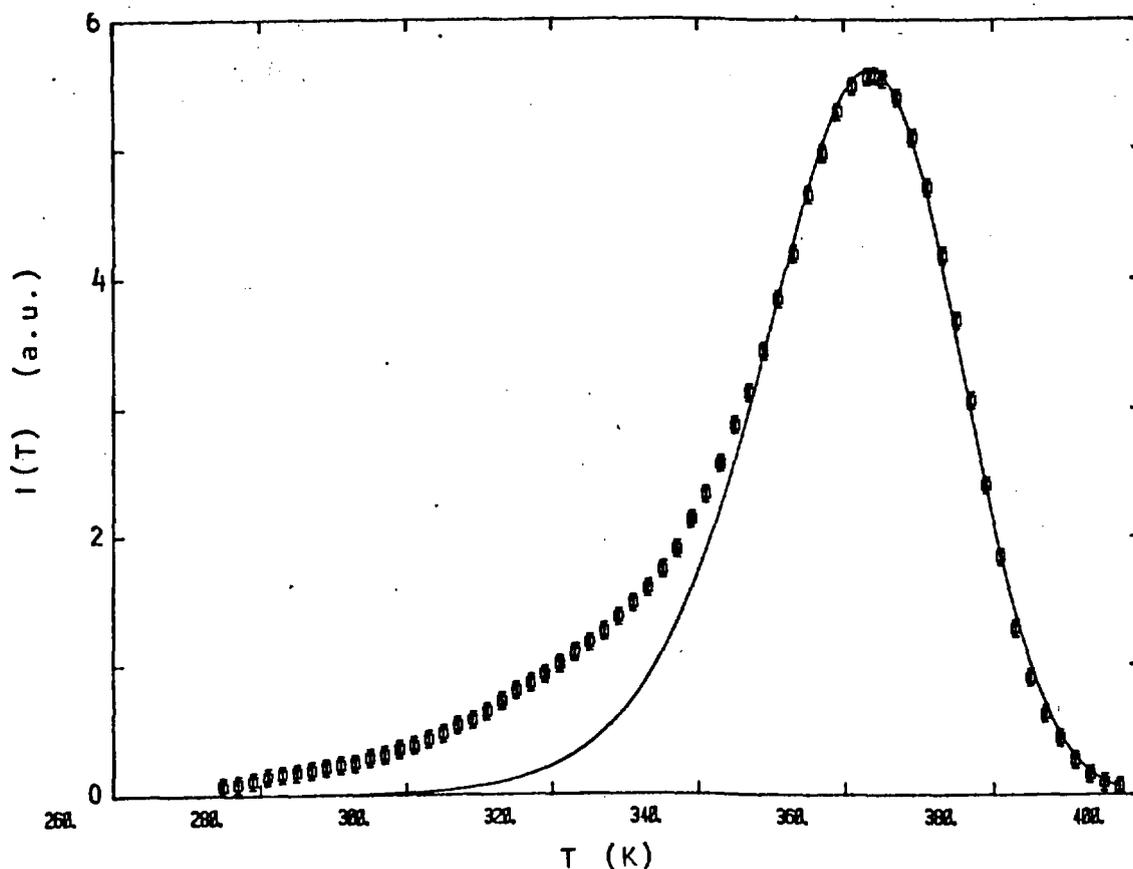


Figura IV.21 - Melhor ajuste do modelo contínuo à banda B. $E_0 = 1,02$ eV, $\tau_0 = 1,3 \times 10^{-12}$ s, $\sigma = 0,020$ eV, $\beta = 0,0623$ e $\chi^2_{red} = 2,01$

Nas figuras IV.19, IV.20 e IV.21 são fornecidos os melhores ajustes para as três bandas do espectro segundo o modelo contínuo com uma distribuição Gaussiana em energias de ativação.

Os ajustes encontrados foram os melhores, evidenciando a presença de uma função de distribuição nas energias de ativação. No caso da banda B, a subida inicial da banda está bem fora do ajuste, indicando a provável presença de uma nova banda nesta região. A curva experimental foi subtraída da curva teórica e a banda que restou foi ajustada usando o modelo de Bucci-Fieschi e o modelo contínuo. Na figura IV.22, que se segue, tem-se o resultado de tal procedimento. A origem de tal banda é desconhecida.

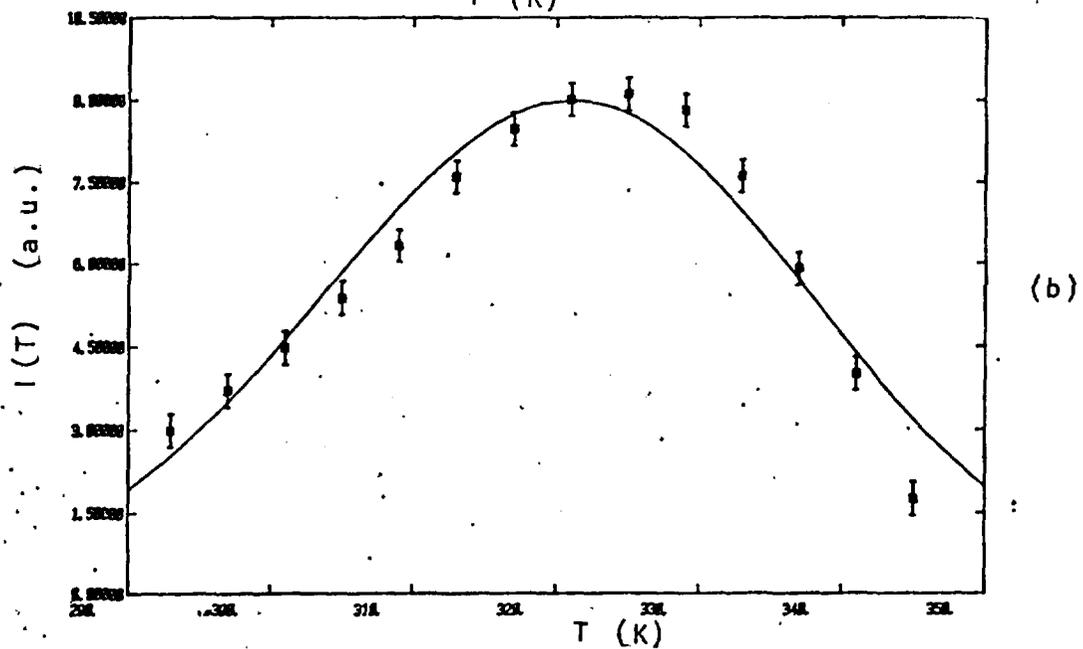
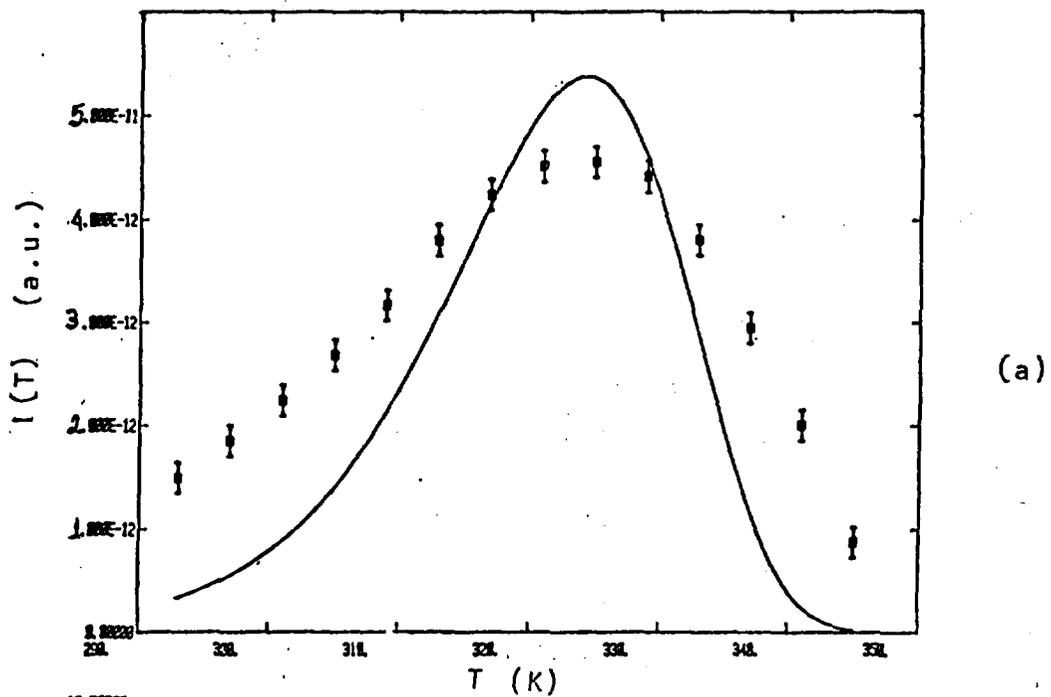


Figura IV.22 - Melhores ajustes do modelo de Bucci - Fieschi (a) e do modelo contínuo para a banda em ≈ 325 K, resultante da subtração, na curva teórica, da curva experimental da banda B.

Com relação à figura IV.19, pode-se notar que, acima de 135 K, a curva teórica se distancia dos pontos experimentais. Tal comportamento pode ser devido à presença da banda em 158 K (originada pela contaminação por oxigênio) deformando a descida da banda de dipolos. Este fato, porém, não compromete a qualidade do ajuste.

IV.4 - INFLUENCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS BANDAS DE CDTE

É bem conhecido que tratamentos térmicos podem mudar o estado de agregação dos dipolos, alterando o número de dipolos responsáveis por cada banda e, portanto, a área da respectiva banda. Este fenômeno tem sido frequentemente discutido em vários materiais e, em particular, no CaF_2 (11).

No presente trabalho foram utilizados tratamentos térmicos entre 200°C e 500°C . O procedimento utilizado nestes tratamentos já foi descrito no capítulo III.

Nas figuras IV.23, IV.24 e IV.25, são apresentados os gráficos das áreas das bandas em função do tempo de tratamento térmico à 300°C , 400°C e 500°C , respectivamente.

O comportamento da área das bandas e, portanto, da concentração de dipolos responsáveis por cada banda, não é o mesmo nas três temperaturas. Em 300°C , as bandas de dipolos e A crescem enquanto a banda B decresce. Já em 400°C , a situação se inverte e em 500°C todas as bandas decrescem. Em todos os casos uma concentração de equilíbrio é atingida após 2 a 3 horas de tratamento térmico. Na figura IV.26, vê-se o gráfico da área de equilíbrio em função da temperatura de tratamento térmico.

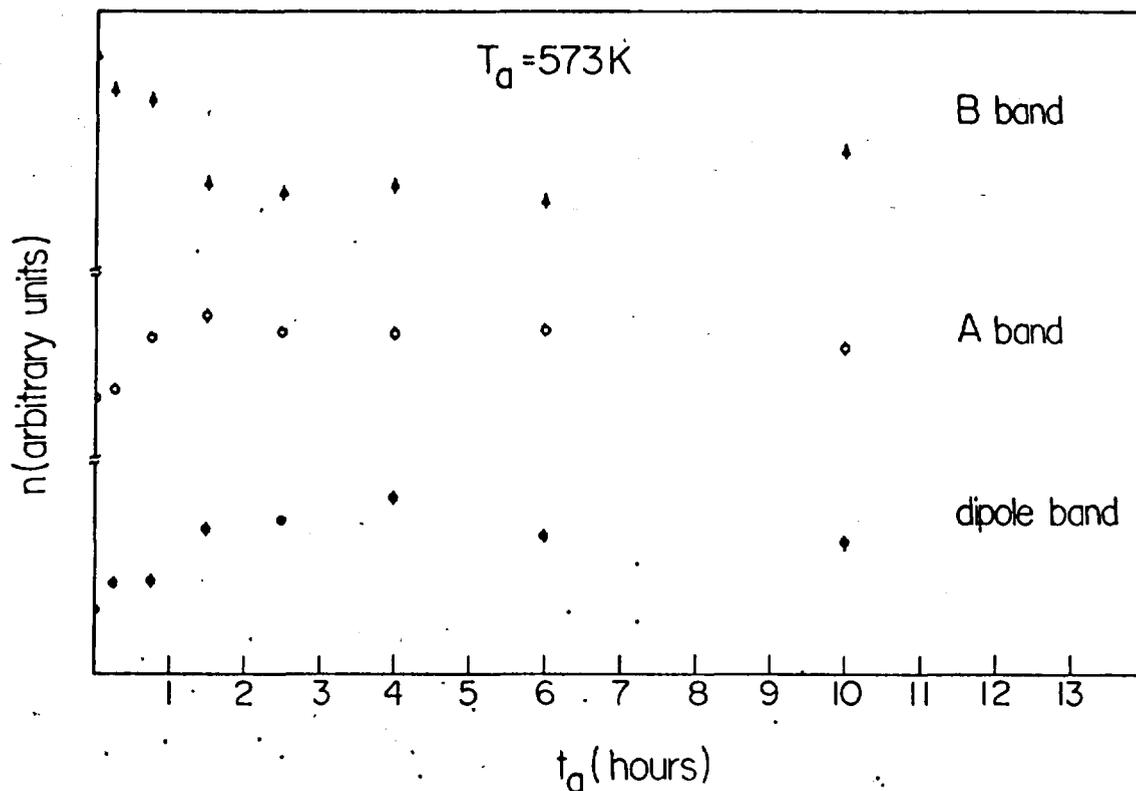


Figura IV.23 - Gráfico das áreas das bandas de dipolos, A e B em função do tempo de tratamento térmico à 300°C .

Os resultados da influência dos tratamentos térmicos não são conclusivos no sentido de indicar os possíveis responsáveis pelas bandas do espectro de CDTE da fluorita. Porém, algumas discussões podem ser colocadas: i) a interpretação destes resultados em termos de bandas devido a cargas espaciais não poderia ser feita. Como explicar a redução das três bandas com o tempo de tratamento térmico a 500°C ? Em quais estruturas as cargas i

iônicas estariam se transformando, já que o número de dipolos também diminui? Não seria esperado que cargas iônicas livres (vacâncias iônicas e/ou impurezas) estivessem dando origem a estruturas complexas diretamente, sem passar por uma fase de formação de dipolos ou dímeros, que seria detectada pelo aumento das bandas de dipolos e A, respectivamente; ii) a identificação da banda A com pequenos agregados de dipolos, provavelmente dímeros, é coerente com os resultados dos tratamentos térmicos; iii) a atribuição da banda B a grandes agregados parece ser a hipótese mais favorável, tendo em vista a alta energia de ativação, a comprovada natureza dipolar (§IV.2) desta banda e os resultados da influência dos tratamentos térmicos.

Sob tais argumentos, estes resultados indicam a existência de uma conversão térmica de grandes agregados em pequenos agregados e dipolos, para temperaturas até 300°C, apresentando uma melhor eficiência a esta temperatura. Em 400°C, os dipolos e pequenos agregados são convertidos nos grandes agregados e, em 500°C, tanto os dipolos quanto os pequenos e grandes agregados são convertidos em estruturas com momento dipolar zero ou estruturas cujas bandas de CDTE estão a temperaturas altas, bem acima da temperatura ambiente. Neste último caso, tais estruturas não puderam ser detectadas no presente trabalho devido a limitações no aparato experimental.

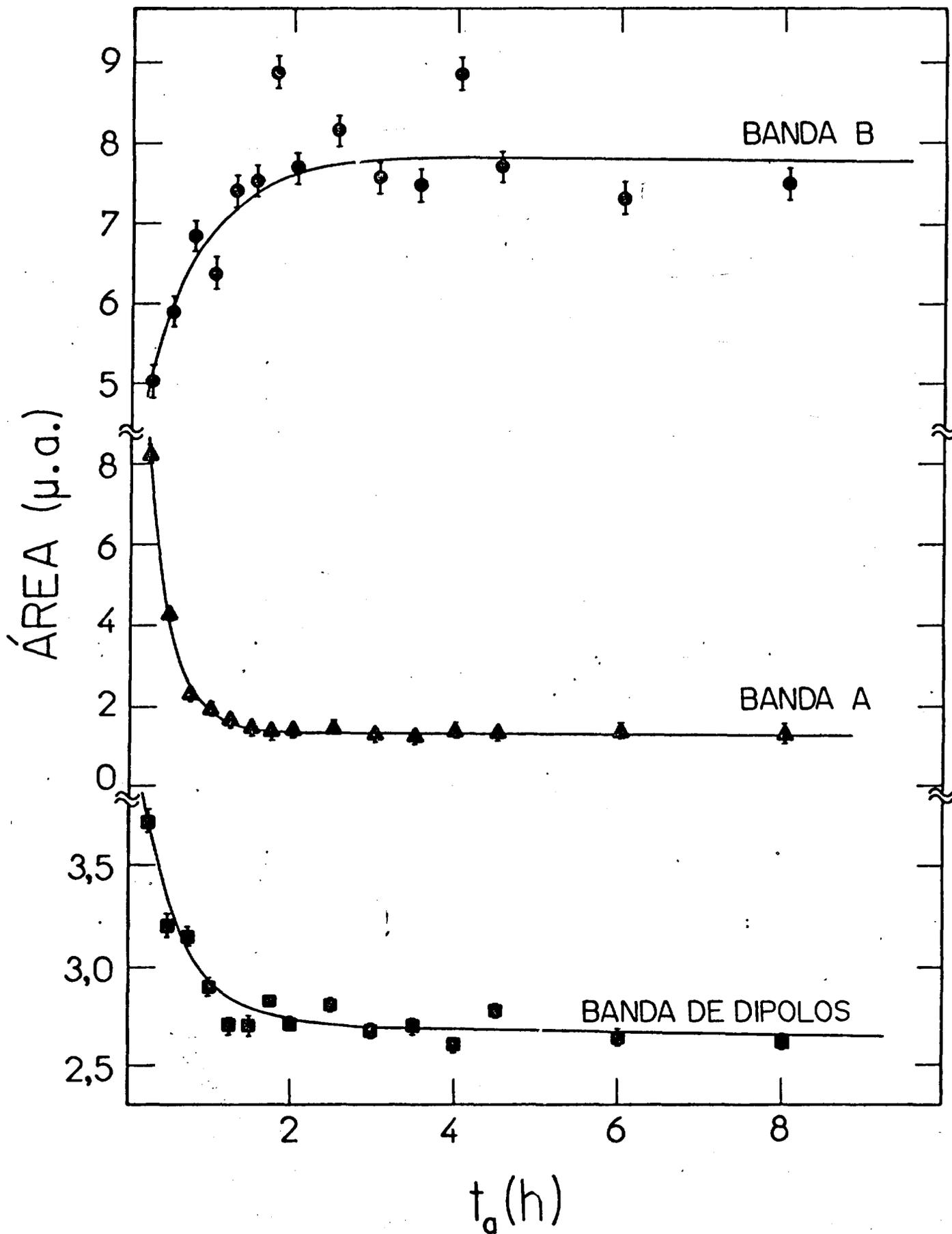


Figura IV.24 - Gráfico das áreas das bandas de dipolos, A e B em função do tempo de tratamento térmico à 400°C

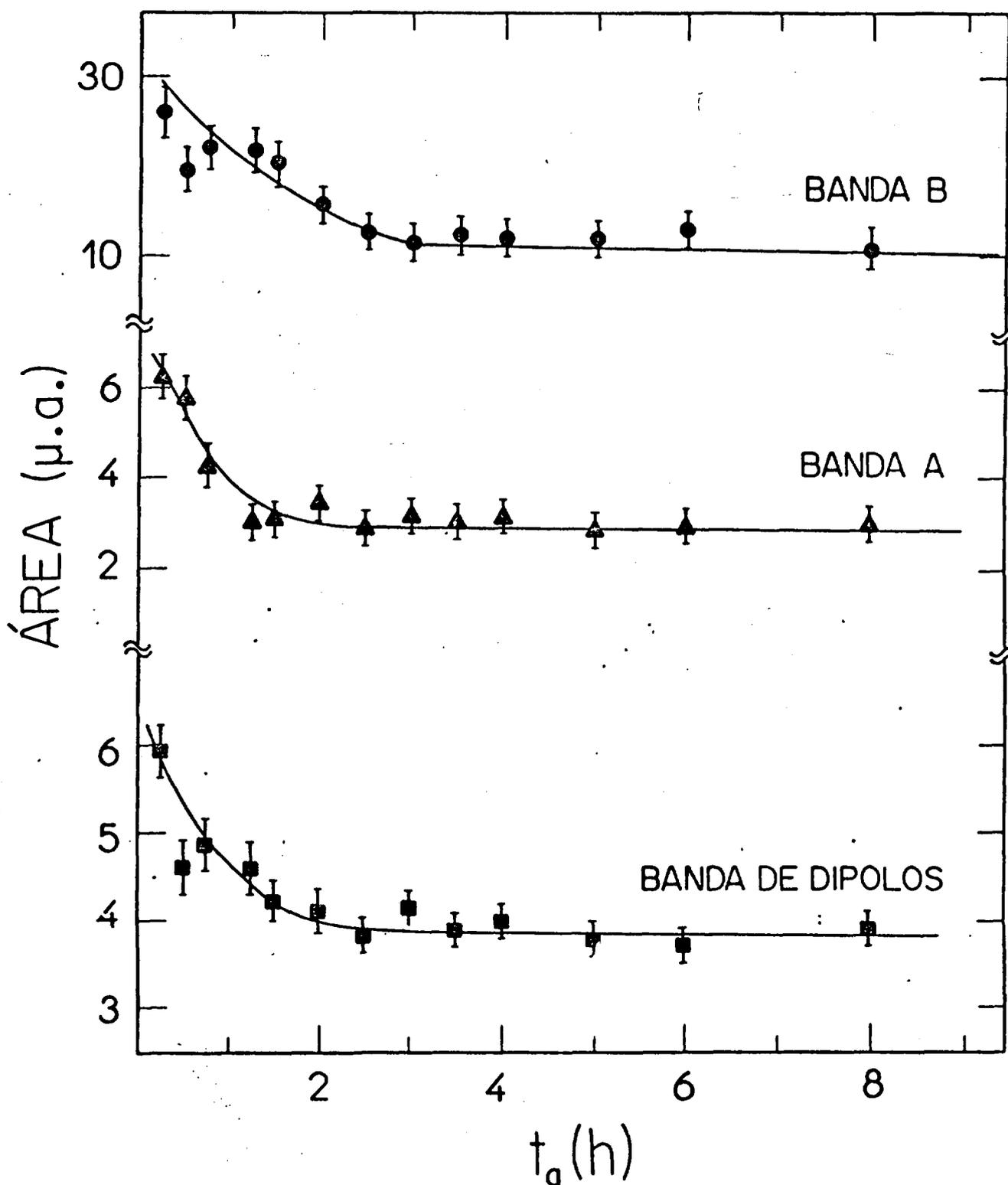


Figura IV.25 - Gráfico das áreas das bandas de dipolos, A e B em função do tempo de tratamento térmico à 500°C.

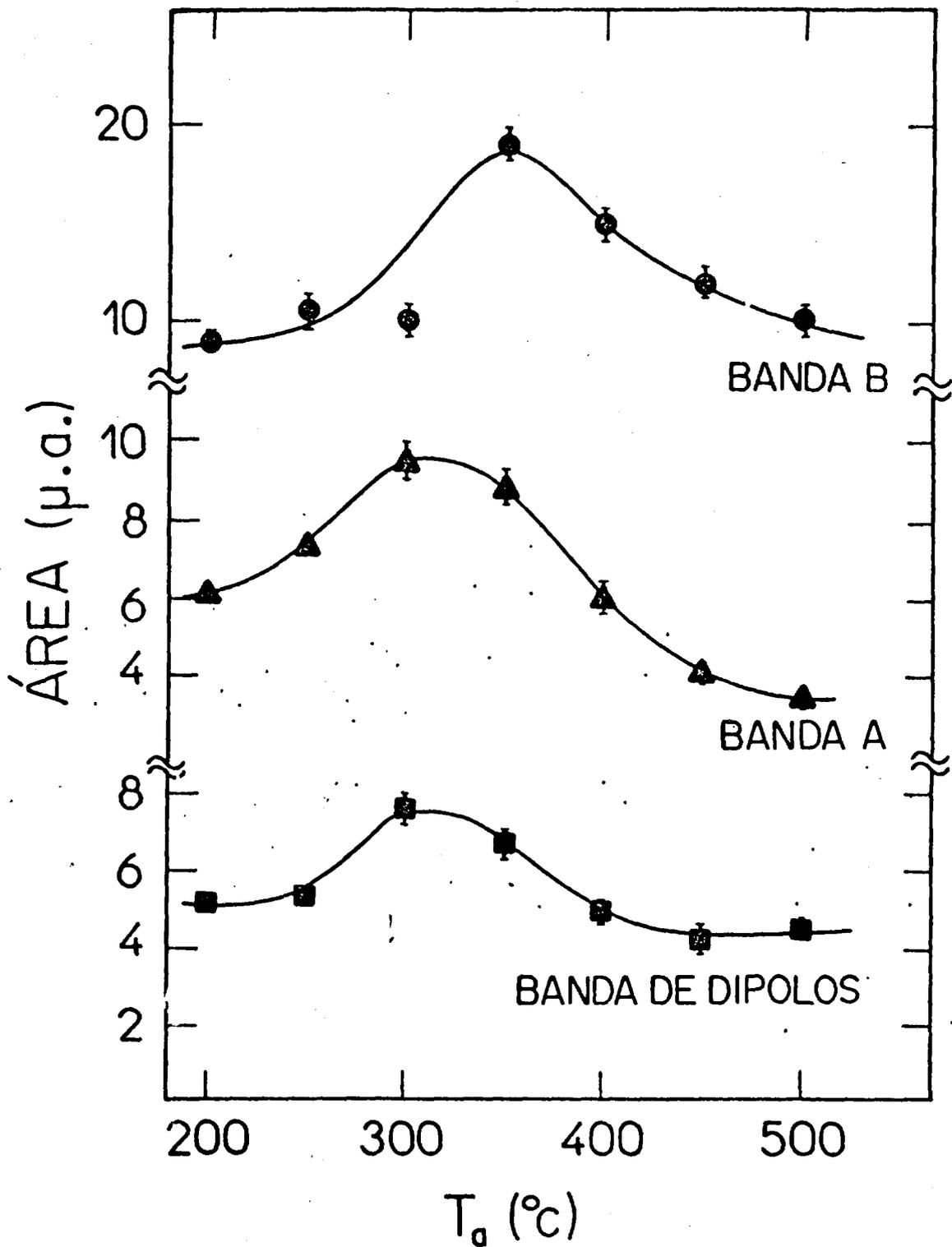


Figura IV.26 - Gráfico da área de equilíbrio para as três bandas em função da temperatura de tratamento térmico.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Na seção IV.2 foi estudado o comportamento das três bandas do espectro da fluorita em função da modificação das condições experimentais de polarização e despolarização da amostra. Foi mostrado que a dependência das áreas das bandas com a tensão de polarização é linear crescente (figuras IV.5, IV.6 e IV.7). A dependência entre a temperatura de polarização e a temperatura de máximo das bandas A e B foi analisada nas figuras IV.8 e IV.9, respectivamente. Para ambas as bandas, T_M é uma função crescente de T_p até que todos os dipolos responsáveis por cada banda estejam alinhados (condição de saturação da polarização). A partir deste ponto, T_M torna-se constante. Na figura IV.10, foi mostrado que a área da banda B independe da espessura da amostra. Este conjunto de resultados indica, não de forma definitiva, que as três bandas estudadas possuem origem dipolar.

A superposição de vários processos de relaxação na formação das bandas, representados por uma distribuição gaussiana nas energias de ativação, foi evidenciada pelo comportamento de T_M com T_p para as bandas A e B e, principalmente, pelos resultados dos ajustes dos modelos teóricos às curvas experimentais (figuras IV.14 à IV.21). Foi possível mostrar que o modelo contínuo utilizando uma distribuição gaussiana de energias de ativação forneceu os melhores ajustes, principalmente às bandas em 130 a 205 K.

O valor da energia de ativação calculada ($0,41 \pm 0,01$ eV) para a primeira banda e sua posição no

espectro de CDTE (próximo a 130 K) concordam com resultados de muitos outros trabalhos^(10,11,51) , reforçando a identificação desta banda com os dipolos no $R_S^{3+}-F_i^-$. A banda A, a exemplo de vários trabalhos com CaF_2 crescidos artificialmente^(10,11,56) , pode ser atribuída a pequenos agregados de dipolos. A posição desta banda no espectro (~ 205 K), o valor calculado da energia de ativação ($0,595 \pm 0,005$ eV), o seu comportamento para os tratamentos térmicos efetuados e sua origem dipolar reforçam esta hipótese.

No caso da banda B, três fortes razões justificam a identificação desta banda com os grandes agregados de dipolos: A primeira fica por conta dos testes experimentais descritos na seção IV.2, indicando uma origem dipolar para esta banda. A segunda provém do valor calculado para a energia de ativação ($1,02 \pm 0,04$ eV), que é muito alto se comparado com a energia de ativação para dipolos e bem mais baixo do que o valor da energia de ativação para o movimento de cargas espaciais dentro do CaF_2 ($1,30 \pm 0,02$ eV)⁽⁶⁰⁾ . A terceira e última evidência está no comportamento desta banda sob os efeitos de tratamentos térmicos, principalmente à $500^\circ C$.

Uma vez feita a identificação das bandas com as estruturas responsáveis por cada uma delas, foi feito um estudo de seu comportamento para diversos tratamentos térmicos, com o intuito de verificar a possível conversão térmica entre os vários complexos de dipolos.

Tratamentos térmicos até 300°C favorecem a formação de di polos e de pequenos agregados (figura IV.23). A 400 °C, os grandes agregados predominam (figura IV.24) e a 500 °C tanto os dipolos quanto os pequenos e grandes agregados são destruídos termicamente (figura IV.25). Em todas as situações, uma certa concentração de equilíbrio é atingida após 2 a 3 hs. de tratamento térmico. Na figura IV.26 é possível notar que, para temperaturas em torno de 300 °C, existe um acréscimo significativo na concentração de equilíbrio dos dipolos e pequenos agregados, enquanto os grandes agregados são favorecidos com tratamentos térmicos em torno de 350°C.

A principal limitação do presente trabalho é o fato de se usar, como amostra, um cristal natural. A presença de inúmeras impurezas, que podem originar vários tipos de defeitos, impossibilitou a identificação completa e segura dos defeitos responsáveis por cada uma das bandas do espectro de CDTE. Além disso, o material natural pode conter incrustações, tensões internas e descontinuidades entre as regiões monocristalinas, dificultando ainda mais o estudo.

Com relação à distinção entre processos de origem dipolar e processos devidos ao movimento de cargas espaciais, a principal limitação foi a falta do estágio de comparação entre resultados conseguidos através de técnicas experimentais diferentes. Este estágio é, talvez, o mais importante para se distinguir, de forma segura e precisa, cada um dos processos citados.

Neste sentido, pode-se sugerir, a título de trabalhos futuros, a repetição de todos os experimentos feitos no presente trabalho com amostras de CaF_2 crescidas artificialmente, com dopagem conhecida e, preferencialmente, com diversas impurezas trivalentes. Os resultados podem então ser correlacionados com aqueles obtidos neste trabalho. Outras técnicas experimentais podem também ser utilizadas tais como CPTe e/ou CTE, que podem ser úteis na distinção entre fenômenos dipolares e de cargas espaciais. A correlação com EPR ou NMR pode ajudar na identificação do tipo de defeito (dipolo nn, dipolo nnn, dímero, etc.) responsável por cada banda do espectro de CDTE do CaF_2 dopado com metais trivalente. É interessante que se possa dispor de amostras com concentrações diferentes de um mesmo dopante para que seja possível estudar o efeito da concentração sobre os resultados. Como a fluorita contém alto teor de alumínio, seria importante dispor de um cristal de CaF_2 dopado com Al^{3+} , no sentido de comparar os resultados obtidos com tal amostra e os resultados da fluorita, esclarecendo assim as várias propriedades apresentadas pelo cristal natural.

APÊNDICE

APÊNDICE : "O MODELO DE BUCCI-FIESCHI E O MODELO DE DISTRIBUIÇÃO CONTÍNUA EM ENERGIAS DE ATIVAÇÃO"

A.1 - Introdução

Neste apêndice serão apresentados os modelos de Bucci-Fieschi e de Distribuição Contínua em Energias de Ativação para a CDTE devida a dipolos.

No capítulo II foi mostrada a dedução matemática dos dois modelos. A densidade de corrente é dada por:

$$j(T) = \frac{Pe}{\tau_0} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (A.1),$$

para o modelo de Bucci-Fieschi e

$$j(T) = \frac{Pe}{\tau_0} \int_0^\infty f(E) \exp\left(\frac{-E}{kT} - \frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'\right) dE \quad (A.2),$$

para o modelo envolvendo uma distribuição contínua nas energias de ativação. $f(E)$ é a função de distribuição, que pode ser de várias formas. No presente trabalho, foi considerada somente uma distribuição gaussiana. Os principais argumentos que justificam esta hipótese estão resumidos na seção II.2.4. Uma função de distribuição gaussiana é da forma

$$f(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(\frac{-(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (A.3),$$

onde E_0 é a energia média e σ é a meia largura.

O cálculo das bandas teóricas foi feito por métodos computacionais. Nestes cálculos, foi usada, para a integral

$$F(T,E) = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (A.4),$$

a aproximação sugerida por W. Squire⁽³¹⁾ :

$$F(T,E) = T e^{-x} \frac{x + 3.0396}{x^2 + 5.0364x + 4.1916} \quad (A.5),$$

onde $x = \frac{E}{kT}$.

Na expressão (A.2), a integração nas energias de ativação foi feita usando o método de Simpson. O passo e os limites de integração foram controlados de forma a evitar distorções nas curvas calculadas.

A.2 - Modelo de Bucci-Fieschi X Modelo Contínuo

É frequente na literatura que certos materiais com certas concentrações de dopante apresentem bandas experimentais mais largas que as previstas pelo modelo de Bucci-Fieschi. Nestes trabalhos, os pesquisadores têm atribuído este alargamento da banda à presença de uma função de distribuição nas energias de ativação.

Na figura A.1, pode-se comparar a banda calculada pelo modelo de Bucci-Fieschi e a banda obtida pelo Modelo Contínuo . Os parâmetros E (ou E_0), T_0 , β e P_e são os mesmos para as duas bandas.

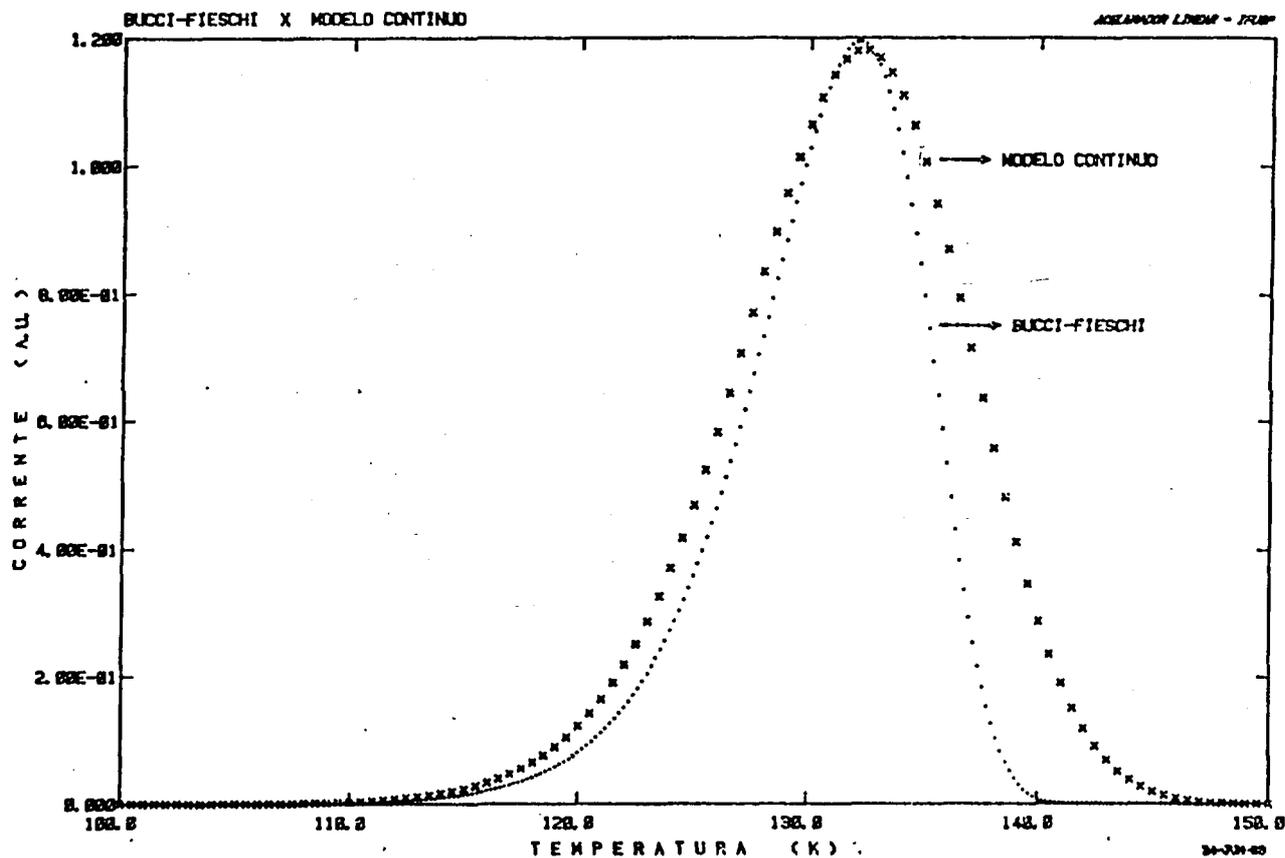


Figura A.1 - Gráfico de $j(T) \times T$ para as bandas calculadas pelo modelo de Bucci-Fieschi (....) e pelo Modelo Contínuo (x x x). Os parâmetros considerados são: $E = E_0 = 0,41 \text{ eV}$; $\alpha_0 = 9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $P_0 = 100 \text{ C/m}^2$, $\beta = 0,1 \text{ K/s}$ e $\sigma = 0,01 \text{ eV}$.

Pode-se notar que a banda obtida com o modelo contínuo, além de ser mais larga que a banda de Bucci-Fieschi, possui uma descida mais suave. Este fato provoca um alargamento desigual da banda do Modelo Contínuo em relação à banda de Bucci-Fieschi, maior para a região acima da temperatura de máximo das bandas e menor na região da subida inicial.

A.3 - Influência dos Parâmetros Característicos

A posição, a altura e a largura das bandas, tanto por Bucci-Fieschi quanto pelo Modelo Contínuo, são determinadas pelos parâmetros característicos E_0 (ou E_0^*), τ_0 (ou α_0), P_e , σ e pela taxa de aquecimento β . Variações em todos esses parâmetros, com exceção do σ , provocam a mesma modificação na altura, posição e forma para as bandas calculadas por ambos os modelos em questão. O comportamento das bandas teóricas em função dos vários parâmetros será apresentado nesta seção.

Na figura A.2, percebe-se a influência de variações na energia de ativação média E_0^* na posição e na forma da banda calculada pelo Modelo Contínuo.

Quando a energia de ativação média E_0^* aumenta, a temperatura de máximo da banda aumenta, enquanto o valor da densidade de corrente máxima $j(T_M)$ diminui e a banda se alarga.

A influência do tempo de relaxação τ_0 sobre a banda de CDTE pode ser apreciada na figura A.3. Nesta figura são apresentadas várias bandas, calculadas através do Modelo Contínuo, para vários valores de α_0 ($\alpha_0 = \tau_0^{-1}$).

* Quando se considera a influência de um determinado parâmetro (no caso, E_0^*) nas bandas, os demais parâmetros (no caso, α_0 , P_e , σ e β) permanecem constantes.

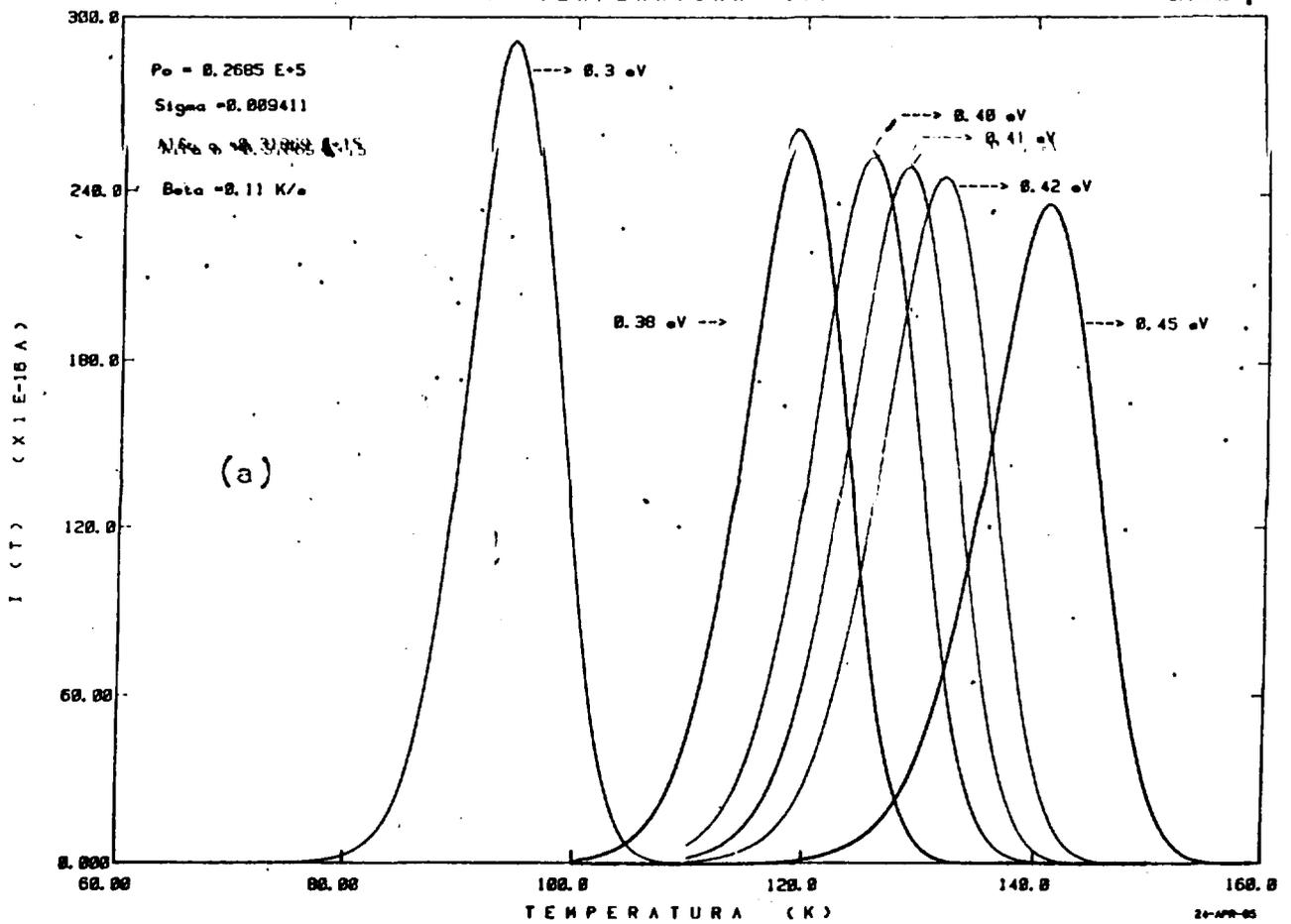
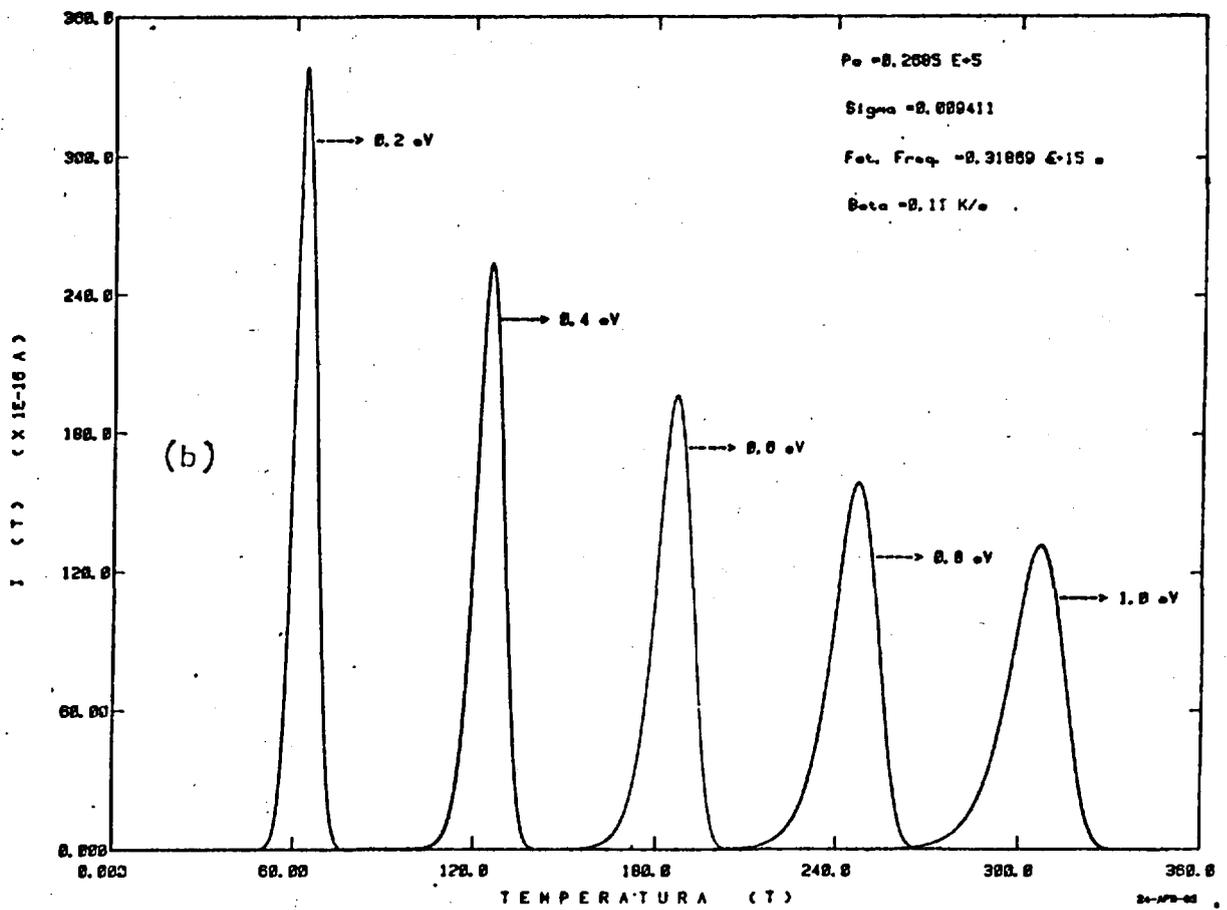


Figura A.2 - Gráficos de $j(T) \times T$ para bandas calculadas, usando o Modelo Contínuo, com diferentes valores de E_o . Os demais parâmetros valem: $\alpha_o = \tau_o^{-1} = 3,1869 \times 10^{14} s^{-1}$, $P_e = 2,685 \times 10^4 C/m^2$, $\beta = 0,11 K/s$ e $\sigma = 0,009411 eV$.

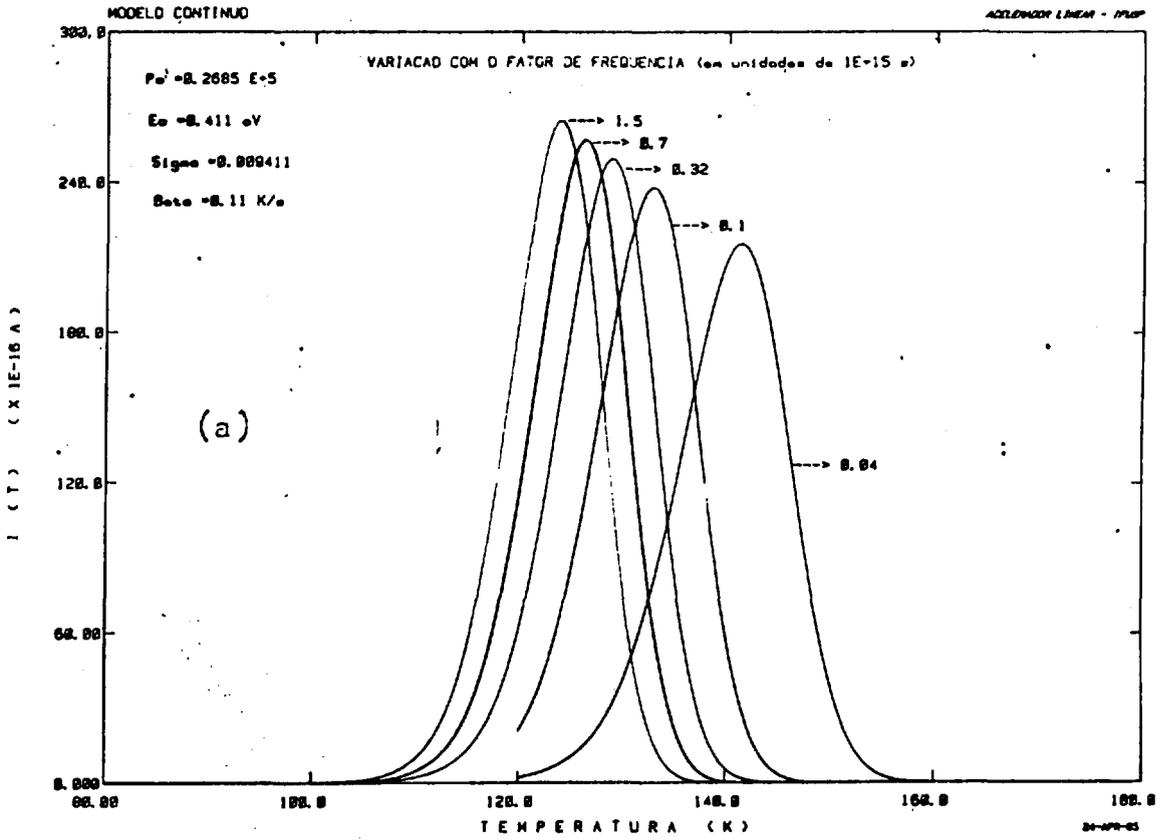
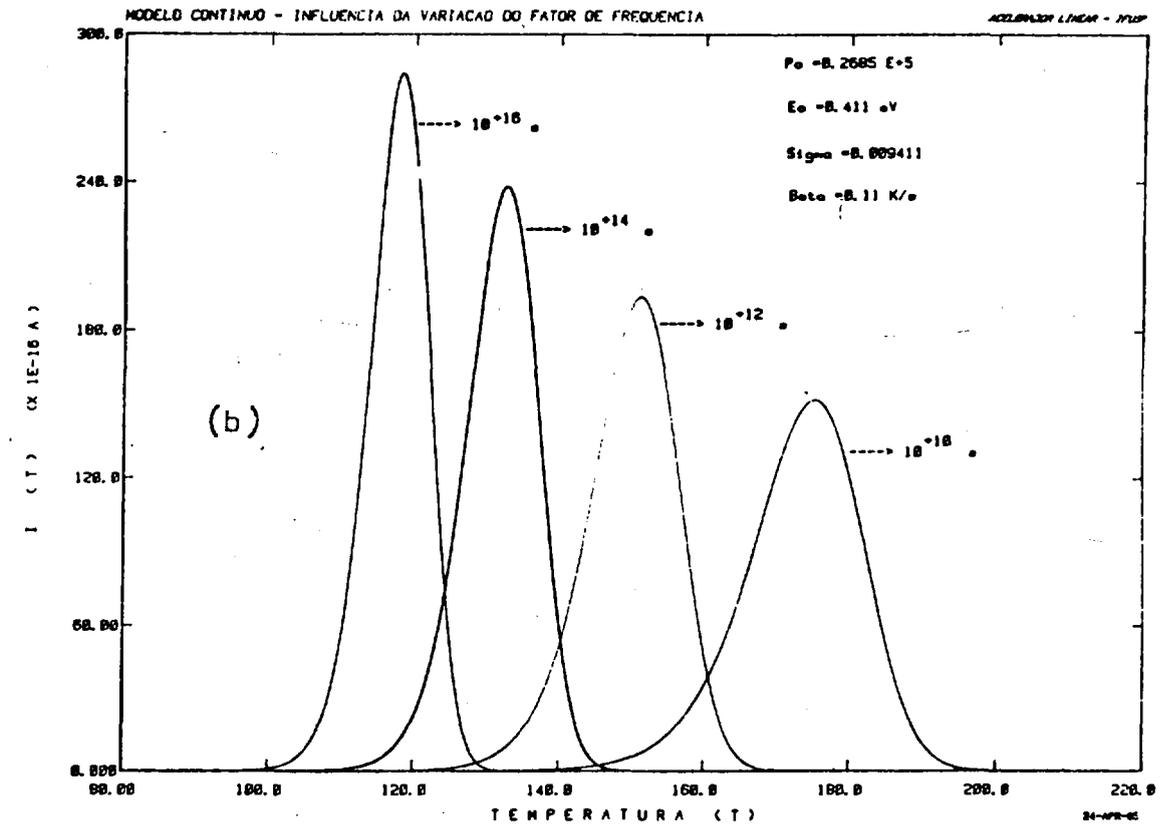


Figura A.3 - Gráficos de $j(T) \times T$ para as bandas calculadas com diferentes valores de α_o . Os demais parâmetros valem $E_o = 0,411 \text{ eV}$, $P_e = 2,685 \times 10^4 \text{ C/m}^2$, $\sigma = 0,009411 \text{ eV}$ e $\beta = 0,11 \text{ K/s}$.

Neste caso, um aumento no fator de frequência e, portanto uma diminuição no tempo de relaxação, provoca uma redução da temperatura de máximo da banda, enquanto a banda se estreita e a densidade de corrente máxima $j(T_M)$ aumenta.

Na figura A.4, pode-se ver o comportamento da banda de CDTE em função da meia largura σ da função de distribuição. O aumento de σ alarga a banda e reduz o valor de $j(T_M)$. É importante notar que a posição da banda permanece inalterada.

A figura A.5 mostra a dependência da posição e da forma da banda com a taxa de aquecimento β . À medida que β diminui, a altura da banda sofre uma redução considerável de forma quase linear. Como exemplo, a redução de β de um fator 10 (de 1 para 0,1 K/s) reduz a altura da banda de, aproximadamente, o mesmo fator. Já a posição da banda, ou temperatura de máximo, também decresce quando β diminui, porém de forma bem mais suave.

Da comparação entre as figuras A.2, A.3 e A.5, nota-se que o parâmetro mais sensível na determinação da posição da banda é a energia de ativação. Enquanto uma variação de 5 % em E (de 0,40 para 0,42 eV) produz uma mudança de cerca de 5 K na posição da banda (vide figura A.2a), o fator de frequência deve ser multiplicado por 5 (de $0,32$ para $1,5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$) para que a banda tenha sua posição alterada de cerca de 10 K (figura A.3a) e a taxa de aquecimento deve ser multiplicada por 10 (de 0,1 para 1 K/s) para que a posição da banda se

desloque de 10 K.

Com relação à altura da banda, o determinante é a taxa de aquecimento que, como foi visto na figura A.5, apresenta uma dependência aproximadamente linear entre estas duas grandezas.

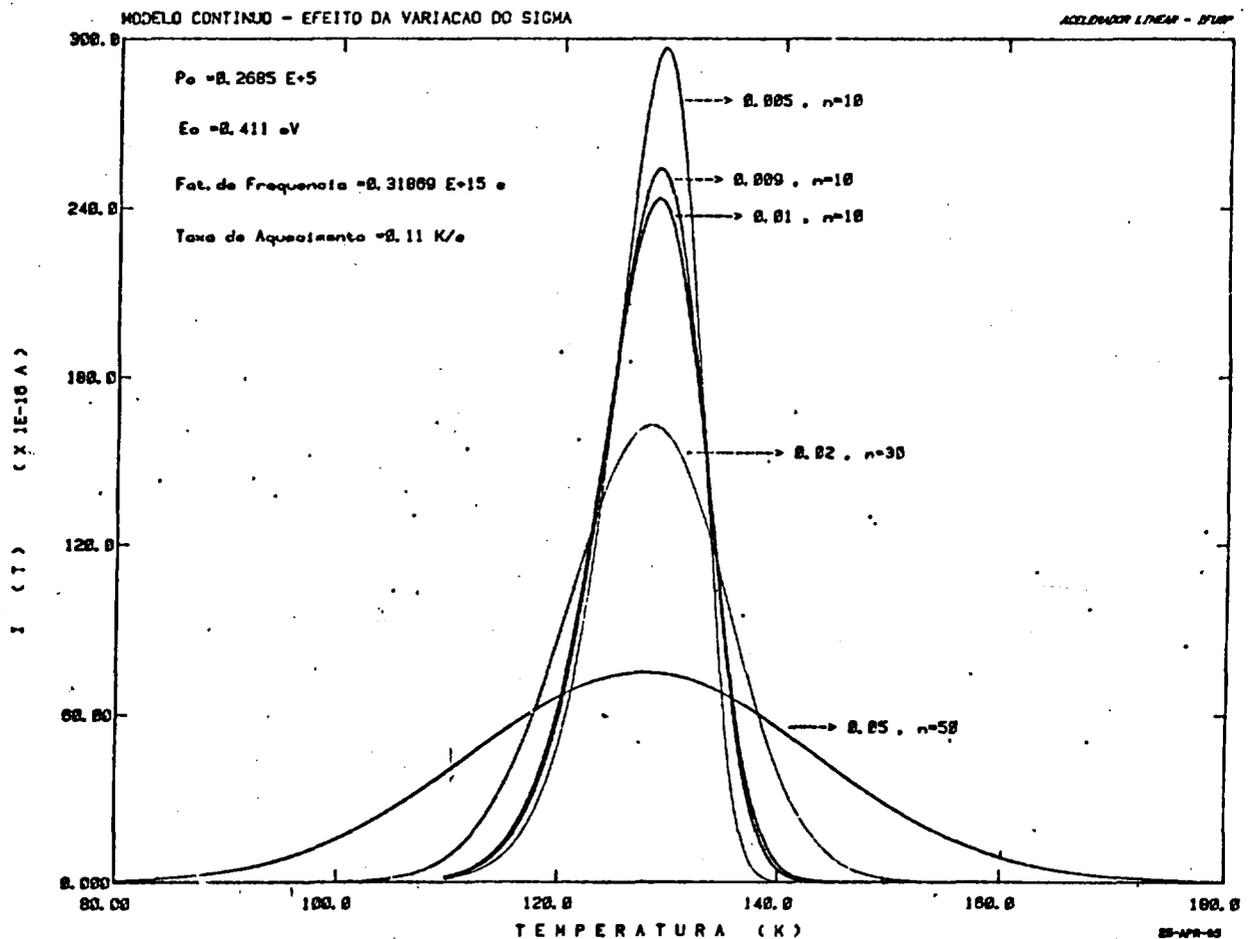


Figura A.4 - Gráfico de $j(T) \times T$ para as bandas calculadas usando-se vários valores de σ . O número n que aparece ao lado do valor de σ indica a metade do número de intervalos usados na integração. Os demais parâmetros são: $P_e = 2,685 \times 10^4 \text{ C/m}^2$, $E_o = 0,411 \text{ eV}$, $\alpha_o = 3,1869 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ e $\beta = 0,11 \text{ K/s}$.

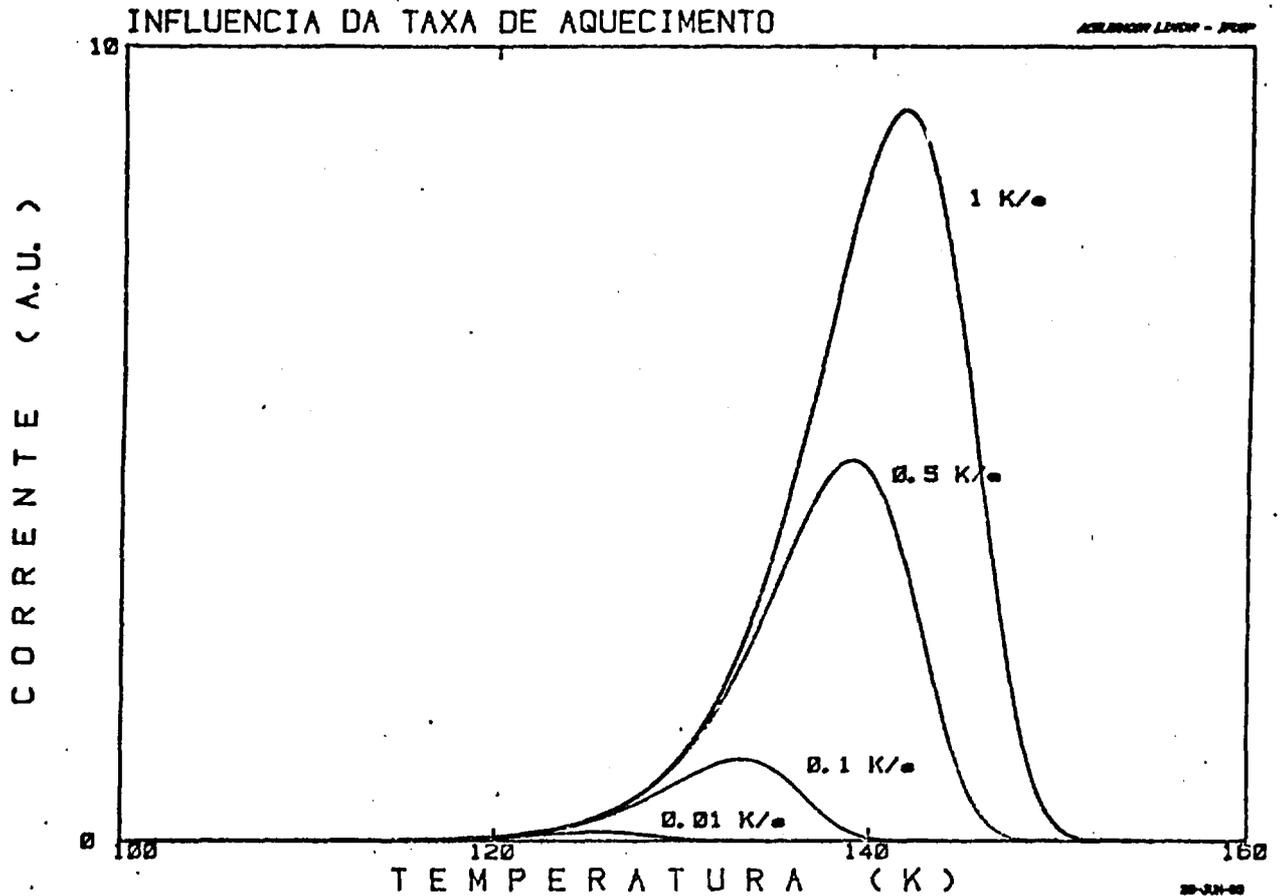


Figura A.5 - Dependência da banda de CDTE com a taxa de aquecimento β . Os valores dos demais parâmetros são: $F_0 = 100 \text{ C/m}^2$, $E_0 = 0,41 \text{ eV}$, $\alpha_0 = 9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. O modelo utilizado foi o modelo de Bucci-Fieschi.

A.4 - Subida Inicial para o Modelo Contínuo

No modelo de Bucci-Fieschi, a subida inicial da banda pode ser aproximada por:

$$\ln j(T) = \text{cte} - \frac{E}{kT} \quad (\text{A.6}).$$

Portanto, em um gráfico de $\ln j(T) \times 1/T$, o resultado é uma reta cujo coeficiente angular pode fornecer o valor

de E (vide capítulo II, § II.2.3.1).

Para o modelo contínuo envolvendo uma função de distribuição gaussiana nas energias de ativação, a subida inicial da banda pode ser vista na figura A.6.

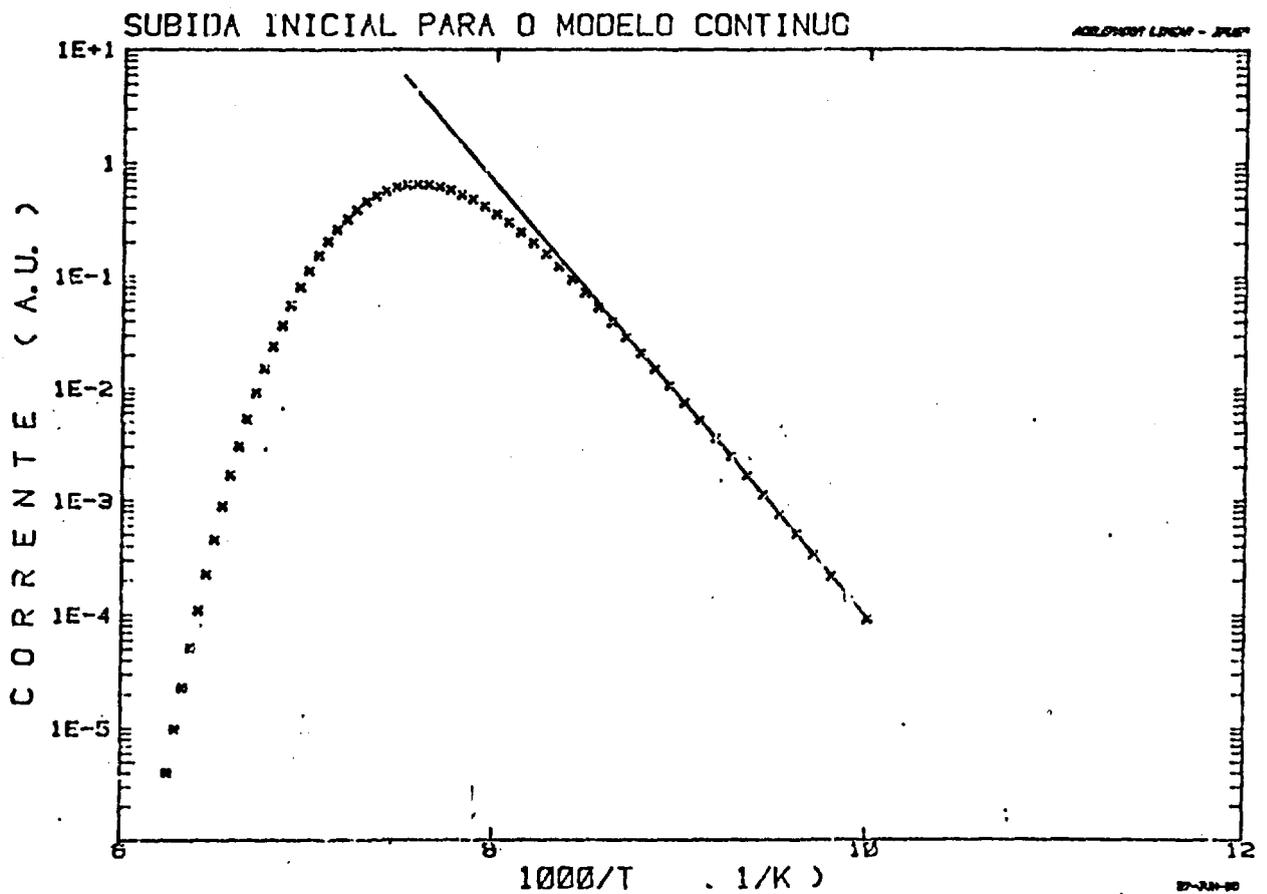


Figura A.6 - Gráfico de $\ln j(T) \times 1000/T$ para subida inicial da banda calculada pelo Modelo Contínuo. Os parâmetros característicos são: $E_g = 0,41$ eV, $P_g = 100$ C/m², $\alpha_0 = 9 \times 10^{13}$ s⁻¹ e $\beta = 0,015$ eV.

No caso do Modelo Contínuo, a aproximação da subida inicial, representada pela expressão A.6 continua válida. Entretanto, o valor limite de corrente para

o qual a aproximação continua válida é cerca de 1 a 2 % do valor da corrente máxima $j(T_{(f)})$ da banda. Este fato impede, na prática, a utilização do método da subida inicial para a obtenção do valor da energia de ativação, pois nesta região, em geral, a corrente de fundo impede a determinação precisa da curva experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS

- (1) C. Bucci e R. Fieschi; Phys. Rev. Lett. 12 - 1, 16 (1964)
- (2) C. Bucci, R. Fieschi e G. Guidi; phys. Rev. 148 - 2, 816 (1966)
- (3) C. A. Bucci e S. C. Riva; J. Phys. Chem. Sol. 26 , 363 (1965)
- (4) S. Unger e M.M. Perlman; Phys. Rev. B 6 (10), 3973 (1972)
- (5) R. Capelletti e E. Okuno; J. Elektroc. Soc. 120(4), (1973)
- (6) K. Suzuki; J. Phys. Soc. Japan 10, 794 (1958)
- (7) R. Capelletti, C. Mora, E. Zecchi e O.C. Torres ; Rad. Eff. 75, 93 (1983)
- (8) P.G. Bertoldi, R. Capelletti, F. Fermi, M. Manfredi e V.J. Graueris; J. Phys. Colloq. 41, C6 - 367 (1980)
- (9) E.G. Ippolitov, L.S. Garashina e A.G. Maklasklov; Inorg. Mater. 3, 59 (1973)
- (10) E.L. Kitts, M. Ikeya e J.H. Grawford Jr.; Phys. Rev. B 8, 5840 (1973)
- (11) R. Capelletti, E. Okuno, G.E. Mathews e J.H. Grawford Jr.; Phys. Stat. Sol. (a) 47, 617 (1978)
- (12) C.G. Andeen, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, P. J. Kimble Jr. e G.E. Mathews; J. Phys. C 14, 3557 (1981)
- (13) A.K. Cheetham, B.E.F. Fender e M.J. Cooper; J. Phys. C 4, 3107 (1971)
- (14) C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick e J. Corish; J. Sol. St. Chem, 48, 65 (1983)
- (15) C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick e J. Corish; Rad. Eff. 75, 61 (1983)

- (16) C.R.A. Catlow, L.M. Moroney, A.V. Chadwick e G.N. Greaves; Rad. Eff. 75, 159 (1983)
- (17) J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs e S.H. Ong; Phys. Rev. B 25-10, 6452 (1982)
- (18) P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, J. Corish e P.W.M. Jacobs; J. Sol. St. Chem 51, 159 (1984)
- (19) E. Laredo, M. Puma, N. Suarez e D. Figueroa; Sol. St. Ion 9 & 10, 497 (1983)
- (20) E. Okuno; "Propriedades Termoluminescentes do Fluoreto de Cálcio Natural", Tese de Doutorado, IFUSP, S.Paulo (1971)
- (21) P. Debye; "Polar Molecules" (New York, 1929)
- (22) H. Frölich; "Theory of Dielectrics - Dielectric Constant and Dielectric Loss", Clarendon Press - Oxford (1958)
- (23) P. Langevin; J. Phys. (4) 4, 678 (1905)
- (24) R.D. Shelley e G.R. Miller; J. Sol. St. Chem 1, 218 (1970)
- (25) J. Vanderschueren; Appl. Phys. Lett. 25, 270 (1974)
- (26) J. van Turnhout; "Thermally Stimulated Discharge of Electrets", in Electrets, ed. by G.M. Sessler, Springer-Verlag, Berlin (1978)
- (27) P. Fischer e P. Röhl; J. Polym. Sci. 14, 543 (1976)
- (28) B. Gross; J. Electrochem. Soc. 115, 376 (1968)
- (29) C. Christodoulides; J. Phys. D 18, 1665 (1985)
- (30) Kaj L. Nielsen; "Methods in Numerical Analysis", The Macmillan Company, New York, 2a. ed. (1964)
- (31) W. Squire; J. Computat. Phys. 6, 152 (1970)
- (32) W. van Weperen, B.P.M. Lenting, E.J. Bijvank e H.W. den Hartog; Phys. Rev. B 16 - 6, 2953 (1977)
- (33) J. Vanderschueren e J. Gasiot; "Field-Induced Thermally Stimulated Currents", in Thermally Stimulated Relaxation in Solids, ed. by P. Braunlich, Springer-Verlag (1979)

- (34) P. Müller; Phys. Stat. Sol. (a) 23, 165 (1974)
- (35) B. Gross; J. Electrochem. Soc. 119, 855 (1972)
- (36) J. van Turnhout; "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets", Elsevier, Amsterdam (1975)
- (37) J.A. Archer, A.V. Chadwick, I.R. Jack e B. Zeqiri ; Solid State Ionics 9 - 10, 605 (1983)
- (38) C. Kittel; "Introduction to Solid State Physics", 3a. ed, J. Wiley (1966)
- (39) A.B. Lidiard, "Kinetics and Thermodynamics of Point Defects", in Crystal with the Fluorite Structure, ed by W. Hayes, Clarendon Press-Oxford (1974)
- (40) C.R.A. Catlow e M.J. Norgett; J. Phys. C 6, 1325 (1973)
- (41) H. Matzke; J. Mat. Sci. 5, 831 (1970)
- (42) W. Bollman, P. Görlich, W. Hawk e H. Mothes; Phys. Stat. Sol. 2, 157 (1970)
- (43) A.D. Franklin; J. Am. Ceram. Soc. 50, 646 (1976)
- (44) J. Short e R. Roy; J. Phys. Chem. 67, 1860 (1963)
- (45) B.P.M. Lenting, J.A.J. Numan, E.J. Sijvank e H. W. den Hartog; Phys. Rev. B 14 - 5, 1811 (1976)
- (46) I.V. Murin, A.V. Glumov e V.M. Reiterov; Sov. Phys. Sol. Stat. 23 (3), 399 (1981)
- (47) J.P. Laval e B. Frit; J. Sol. Stat. Chem.: 49, 237 (1983)
- (48) J. J. Fontanella, A.V. Chadwick, V.M. Carr, M.C. Wintersgill e C.G. Andeen; J. Phys. C 13, 3457 (1980)
- (49) M.D. Agrawal, Physica 72 - 2, 397 (1974)
- (50) E.L. Kitts e J.H. Crawford Jr.; Phys. Rev. Lett. 30 - 10, 443 (1973)
- (51) P.U. Jacobs e S.H. Ong; J. Phys. Chem. Sol. 41, 437 (1980)
- (52) A.K. Chetham, B.E.F. Fender, D. Steele, R.J. Taylor

- e B.T.M. Willis; Solid St. Commun 8, 171 (1970)
- (53) M. Hartmanová, I. Thurzo e Š. Besedičová; J. Phys. Chem. Sol. 32, 587 (1977)
- (54) E.S.R. Sopal; "Specific Heats at Low Temperatures", Plenum Press (N. York) - (1966)
- (55) Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition , (1977 - 1978)
- (56) D. Figueroa, E. Laredo, P. Puma e M. Suarez; Crys . Latt. Def. 9, 167 (1982)
- (57) A. Roos, M. Buijss e J. Schooman; Rad. Eff. 75, 47 (1983)
- (58) R. Capelletti, F. Fermie e E. Okuno; "Dipole Orientation in Rare-Earth doped CdF₂", publicação IEA
- (59) A. Edgar e H.K. Welsh; J. Phys. Chem. 8, L 336(1975)
- (60) E.B. Podgorčak e P.R. Moran; Phys. Rev. B 8 - 7 , 3405 (1973)