

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

BR9082539

INIS-BR--1774

FOTODISSOCIAÇÃO DE ÍONS  $\text{OH}^-$  EM CRISTAIS DE  $\text{RbCl}$

Sonia Licia Baldochi

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear Básica".

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

SÃO PAULO

1985

ERRATA

página 8 - linha 19

onde se lê: "de carga de um elétron de um átomo halogênio para um átomo.."

leia-se : "de um elétron de um átomo halogênio para um átomo.."

página 42 - figura §4.2 (legenda)

onde se lê: 1 - irradiado por 75 min.  
2 - irradiado por 45 min.

leia-se ! 1 - irradiado por 45 min.  
2 - irradiado por 75 min.

página 62 - figura §4.9 (linha 3)

onde se lê:  $\boxed{\text{OH}^-} \cdot \boxed{\text{CN}^-}$  ,  $\boxed{\text{CH}^-}$  ,  $U_2$  e  $\boxed{\text{O}^-}$  , versus o tempo..

leia-se :  $\boxed{\text{OH}^-} \cdot \boxed{\text{CN}^-}$  ,  $\boxed{\text{OH}^-}$  ,  $U_2$  e X , versus o tempo..

página 75 - linha 23

onde se lê: "truição da absorção relativa aos agregados e.."

leia-se : "truição parcial da absorção relativa aos agregados e.."

FOTODISSOCIAÇÃO DE ÍONS  $\text{OH}^-$  EM CRISTAIS DE  $\text{RbCl}$

Sonia Licia Baldochi

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear Básica".

Orientador: Dr. Spero Penha Morato



SÃO PAULO

1985

Aos meus pais  
Ulysses e Dilma.

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

Agradeço ao Dr. Spero Penha Morato pela orientação, amizade, estímulo e confiança na realização deste trabalho e pela constante e paciente colaboração para que o mesmo fosse concluído.

Agradeço ainda:

A Maria Silvia Gorski pela iniciação científica.

A Lúcia Prado pela amizade e acompanhamento de minha conduta experimental.

A Laércio Gomes pelas proveitosas discussões na elaboração final deste trabalho.

A Vera L.R. Salvador pela colaboração nas irradiações com raios X.

Ao engenheiro Gessê E.C. Nogueira pela colaboração na manutenção dos equipamentos.

Ao IPEN pelo apoio financeiro.

A Rosana, Pei Jen, Rubens, Oscar e Miriam pela amizade e incentivo em todos os instantes.

A Yvone pela datilografia e ao Brandão pela rápida confecção das figuras.

Aos colegas e demais pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

A meus pais e minha irmã Silvia pelo carinho, confiança e apoio, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

SÔNIA LICIA

# FOTODISSOCIAÇÃO DE IONS $\text{OH}^-$ EM CRISTAIS DE $\text{RbCl}$

SONIA LÍCIA BALDOCHI

## R E S U M O

Utilizando-se a técnica de absorção óptica na região do visível e do ultravioleta, estudou-se os defeitos primários e secundários obtidos após a fotodissociação de íons  $\text{OH}^-$  em cristais de  $\text{RbCl}$  submetidos a radiação UV ou X, no intervalo de temperatura de 77 a 300 K. Observou-se que os mecanismos básicos da fotodissociação  $\text{OH}^-$  se mantêm inalterados, sendo o processo análogo à outros haleto alcalinos.

Devido a presença de impurezas moleculares  $\text{CN}^-$  em uma das amostras utilizadas, observou-se que estes íons interagem com os íons  $\text{OH}^-$ , alterando o processo de fotodissociação. Os resultados da fotodissociação  $\text{OH}^-$  no  $\text{RbCl}:\text{OH}^- + \text{CN}^-$ , permitiram propor a existência de novos defeitos. Estes defeitos são agregados da forma  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$ , caracterizado por uma absorção eletrônica em  $1940 \text{ \AA}$  e uma absorção vibracional-rotacional em  $2165 \text{ cm}^{-1}$ , e  $[\text{O}^- \cdot \text{CN}^-]$  com absorção eletrônica característica em  $2040 \text{ \AA}$ . Uma propriedade do centro complexo  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$  encontrada é que este permite a fotodissociação da impureza  $\text{OH}^-$ , por irradiação X ou UV, à temperatura ambiente, dando origem a centros U e  $[\text{O}^- \cdot \text{CN}^-]$ . A coloração aditiva do cristal  $\text{RbCl}:\text{OH}^- + \text{CN}^-$  mostrou também que é possível obter-se centros U formados diretamente da dissociação do  $\text{OH}^-$  na presença das impurezas  $\text{CN}^-$ .

# PHOTODISSOCIATION OF $\text{OH}^-$ IONS IN $\text{RbCl}$ CRYSTALS

SONIA LICIA BALDOCHI

## A B S T R A C T

Experiments utilizing optical absorption techniques in the visible and ultraviolet spectral regions have been performed to study the primary and secondary defects from the photodissociation of the  $\text{OH}^-$  ion in  $\text{RbCl}$  crystals, over the 77 to 300 K temperature range. It was observed that the basic mechanism of the  $\text{OH}^-$  photodissociation is the same as the other alkali halides doped with  $\text{OH}^-$ .

Due to the presence of the  $\text{CN}^-$  molecular impurity in one of the samples used, it has been observed that these ions interact with the  $\text{OH}^-$  impurities changing the photodissociation process. The experimental observation of  $\text{OH}^-$  photodissociation in  $\text{RbCl: OH}^- + \text{CN}^-$  allowed us to propose new aggregated defects. These defects are complex centers in the form of  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$  characterized by an electronic absorption at 1940 Å and a vibrational-rotational absorption at  $2165 \text{ cm}^{-1}$ , and in the form  $[\text{O}^- \cdot \text{CN}^-]$  with a characteristic electronic absorption at 2040 Å. One property of the complex center  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$  observed is that it allows photodissociation of the  $\text{OH}^-$  impurity, by X and UV irradiation, at room temperature producing U and  $[\text{O}^- \cdot \text{CN}^-]$  centers. The additive coloration of the  $\text{RbCl: OH}^- + \text{CN}^-$  also showed that it's possible to obtain U centers directly from the  $\text{OH}^-$  dissociation in the presence of  $\text{CN}^-$  impurities.

# Í N D I C E

	Pág.
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	1
<b>CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS</b>	
II.1 Dano por radiação de baixa energia nos haletos alcalinos .....	4
II .1.1 Produtos primários do dano de ra diação a baixa temperatura nos haletos alcalinos .....	5
II.2 A impureza $\text{OH}^-$ nos haletos alcalinos. Propriedades ópticas .....	8
II.3 Fotodissociação $\text{OH}^-$ nos haletos alcalinos	10
II.3.1 Produtos secundários da fotodisso- ciação $\text{OH}^-$ .....	12
II.3.2 Fotodissociação $\text{OH}^-$ em presença de centros F .....	18
II.4 Centros F .....	19
II.4.1 Agregados de centros F .....	21
<b>CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	
III.1 Considerações gerais sobre as amostras utilizadas .....	23
III.1.1 Preparação das amostras .....	24
III.2 Criostato .....	25
III.2.1 Tratamento térmico pulsado ....	28



	Pág.
III.3 Medidas de absorção óptica .....	30
III.4 Concentração de defeitos .....	31
III.5 Irradiações .....	32
III.5.1 Raios X .....	32
III.5.2 Ultravioleta .....	33
III.6 Coloração aditiva .....	35
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
IV.1 Fotodissociação $\text{OH}^-$ no RbCl - 2080 ..	40
IV.2 Tratamento térmico no RbCl - 2080 .....	45
IV.3 Fotodissociação $\text{OH}^-$ no RbCl - 1200..	53
IV.3.1 Impureza $\text{CN}^-$ .....	54
IV.3.2 Interação das impurezas $\text{OH}^-$ e $\text{CN}^-$ .....	56
IV.3.3 Fotodissociação .....	58
IV.3.4 Tratamento térmico .....	68
IV.3.5 RbCl - 1200 e centros F .....	73
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES .....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	87

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Devido a sua simplicidade estrutural e química, cristais haletos alcalinos constituem bons materiais modelo para estudos de danos de radiação, pois os resultados neles obtidos podem ser facilmente extrapolados para materiais com estruturas cristalinas mais complexas. Além disto, cristais haletos alcalinos são sólidos ideais para estudos teóricos e experimentais nesta área, pois apresentam grande espaçamento entre as bandas eletrônicas, o que acarreta a existência de uma larga região espectral com alta transmitância (janela óptica) que pode ser alterada em cristais nos quais são produzidos defeitos ou introduzidas impurezas.

Recentemente, o estudo de impurezas moleculares em cristais ganhou uma importância tecnológica muito grande, devido a aplicação dos conhecimentos adquiridos com impurezas  $CN^-$  na construção do primeiro laser vibracional de estado sólido (1). Nossos estudos tem por base a impureza molecular  $OH^-$ ; esta impureza em haletos alcalinos, fotodissocia-se sob irradiação UV a temperaturas abaixo de 200 K, constituindo uma fonte de átomos e íons de hidrogênio que podem ocupar posições substitucionais ou intersticiais no cristal. Impurezas de hidrogênio além de

serem as mais simples imperfeições extrínsecas que se pode encontrar nos materiais, são excelentes testes para modelos quanto-mecânicos de defeitos em cristais.

Vários estudos já foram realizados, por diversos autores, sobre o processo de fotodissociação da impureza  $\text{OH}^-$  em cristais haletos alcalinos, tais como: eficiência do processo com a temperatura, formação e destruição dos defeitos primários e secundários da fotoreação  $\text{OH}^-$ , suas propriedades e suas aplicações. A maior parte destes estudos tem sido realizados em cristais de cloreto de potássio (KCl), que entre os haletos alcalinos constitui o material mais extensamente utilizado, por ser considerado como modelo quando se deseja estudar um novo mecanismo. Os resultados observados no KCl são normalmente extrapolados para outros haletos alcalinos. Entretanto estudos recentes da dinâmica de associação e dissociação de defeitos, produtos da fotodissociação  $\text{OH}^-$ , em cristais de iodeto de potássio (KI) <sup>(2)</sup> mostraram que de acordo com o espaçamento interatômico da rede hospedeira, podem ser formados diferentes configurações de defeitos. Devido a isto, optamos por estudar os mecanismos básicos da fotodissociação da impureza  $\text{OH}^-$  no cloreto de rubídio (RbCl), que apresenta estrutura cristalina análoga ao KCl e ao KI mas diferente parâmetro de rede. A tabela I fornece, a título de comparação, os parâmetros de rede dos três cristais citados.

TABELA I

Parâmetro de rede de cristais haletos alcalinos

	KCl	RbCl	KI
$a(\text{Å})$	3,14	3,27	3,53

O presente trabalho compreende os seguintes tópicos: no Capítulo II apresentaremos considerações gerais sobre danos de radiação e sobre a impureza  $\text{OH}^-$  e o processo de fotodissociação, sendo dada ênfase aos aspectos mais diretamente ligados à presente dissertação. No capítulo III, segue a descrição de nossos arranjos experimentais e finalizando nos capítulos IV e V as experiências realizadas e conclusões.

## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES GERAIS

#### II.1 DANO POR RADIAÇÃO DE BAIXA ENERGIA NOS HALETOS ALCALINOS

Quando cristais iônicos são sujeitos à radiação, várias alterações podem ocorrer nos íons da rede e nas impurezas presentes, dando origem a defeitos. Entretanto pode-se agrupar os produtos finais dessas alterações em tres categorias <sup>(3)</sup>:

- a) Defeitos Eletrônicos
- b) Defeitos Iônicos
- c) Imperfeições grosseiras

Defeitos eletrônicos envolvem mudanças nos estados de valência devido ao aprisionamento de elétrons e buracos criados na rede devido à irradiação. Pode ocorrer com impurezas presentes na rede, em defeitos intrínsecos do cristal ou mesmo com íons da rede perfeita. Defeitos iônicos resultam do deslocamento de íons da rede, como vacâncias e átomos ou íons intersticiais. As imperfeições grosseiras compreendem as discordâncias e "vazios" (voids), que envolvem alterações em planos inteiros do cristal.

Os mecanismos pelos quais esses defeitos podem ser produzidos resumem-se nas seguintes classes <sup>(4)</sup>:

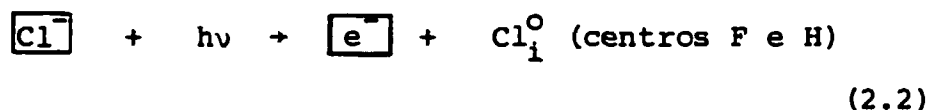
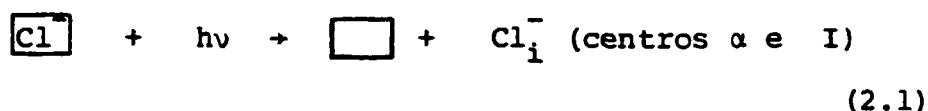
- a) Processos Eletrônicos
- b) Colisões Elásticas
- c) Radiólise

No processo eletrônico, a energia é transferida ao sistema eletrônico do cristal; um estado eletrônico é alterado ou uma carga é deslocada devido a absorção de energia radiante, mas sem envolver a formação de defeitos atômicos ou iônicos. Na classe das colisões elásticas os átomos ou íons são deslocados devido à transferência de momento e energia pelas partículas incidentes. Pelo processo de radiólise são produzidos os defeitos atômicos ou iônicos como resultado final de uma série de reações iniciadas com uma excitação eletrônica. Como veremos a seguir, por radiólise, à baixas temperaturas ( $T < 10$  K), podemos ter a formação de defeitos Frenkel que constituem os produtos primários da radiação nos haletos alcalinos.

#### II.1.1 - Produtos primários do dano de radiação à baixa temperatura nos haletos alcalinos

Radiação ultravioleta ionizante é capaz de produzir à baixas temperaturas ( $T < 10$  K) defeitos Frenkel na subrede aniônica do cristal. Dois tipos de defeitos aniônicos são formados: pares Frenkel carregados, que consistem de uma vacância aniônica (centro  $\alpha$ ) e um íon

haloeto intersticial, e pares Frenkel neutros que consistem de uma vacância aniônica com um elétron (centro F) e um átomo haloeto intersticial. Tomando-se como exemplo um cloreto, as reações de formação serão respectivamente:



São considerados como produtos primários do processo de dano de radiação os pares Frenkel neutros (centros F e H); os pares Frenkel carregados são formados posteriormente por um processo eletrônico que transfere um elétron de um centro F para um centro H, sendo este processo um efeito secundário.

Toyozawa<sup>(5)</sup>, em 1974, explicou o processo de formação de centros F e H por irradiação a baixas temperaturas da seguinte maneira: a radiação produz inicialmente elétrons e buracos de alta energia, o buraco é imediatamente auto-aprisionado (centro  $V_k$ ); o elétron perde energia através de elétrons secundários e fonons ópticos, sendo finalmente aprisionado por um centro  $V_k$ . O elétron inicialmente ocupa os níveis mais energéticos e decai rapidamente para o nível excitado de menor energia do centro  $V_k$ , o estado  $2p_z$ . O centro  $V_k$  possui a configuração de um íon molecular  $X_2^-$ , onde os dois íons de halogênios estão mais próximos do que na posição regular. O efeito é o de um par de semi-vacâncias diametralmente op-

postas no mesmo eixo que contém o centro  $V_k$ , cada uma delas com carga efetiva  $+|e|/2$ . O estado  $2p_z$  é o nível excitado de menor energia por estar localizado ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  utilizando a região de potencial atrativo das duas semi-vacâncias. O elétron excitado, que ocupa o estado  $2p_z$  do centro  $V_k$ , quando relaxa, força o deslocamento do íon molecular para uma das semi-vacâncias, ficando portanto inteiramente localizado na semi-vacância oposta. A relaxação do elétron  $2p_z$  pode fornecer energia cinética suficiente para que a molécula  $X_2^-$  mova-se na direção  $\langle 110 \rangle$  em uma sequência de colisões (Mecanismo de Varley) <sup>(6)</sup>. O íon molecular  $X_2^-$  irá finalmente se estabilizar na configuração de um "crowdion" (centro H) em uma posição afastada do elétron  $1s$  e da vacância aniônica (ou centro F). A transição do estado  $2p_z$  para  $1s$  pode ocorrer também através de uma transição radioativa; o elétron  $2p_z$  do centro  $V_k$  decai para o estado  $1s$  por emissão de fótons, posteriormente o sistema decai por emissão luminescente e a rede recompõe-se, não havendo formação de defeitos. Existe portanto dois canais competindo: um conduzindo a formação de centros de cor (centros F e H) e outro conduzindo a luminescência intrínseca e portanto não produzindo defeitos na rede.

O processo de formação de centros F e H, conforme descrição acima, constitui um exemplo de um processo elementar típico de dano de radiação num cristal iônico.



## II.2 A IMPUREZA $\text{OH}^-$ NOS HALETOS ALCALINOS.

### PROPRIEDADES ÓPTICAS

A molécula diatômica  $\text{OH}^-$  nos haletos alcalinos é incorporada substitucionalmente à rede, na posição de um íon de halogênio<sup>(7)</sup>. Analogamente a uma molécula diatômica livre, o íon  $\text{OH}^-$  nos haletos alcalinos apresenta três tipos de excitação óptica: absorção eletrônica<sup>(8,9)</sup>, vibracional<sup>(8,10)</sup> e rotacional<sup>(11,12,13)</sup>. A absorção eletrônica consiste de uma banda larga e sem estrutura na região espectral do UV (5 a 7 eV) próxima à absorção eletrônica fundamental do cristal, apresentando um pequeno estreitamento à baixas temperaturas.

Kostlin<sup>(14)</sup> propôs que a banda de absorção UV do  $\text{OH}^-$ , seja devida a uma transição eletrônica análoga à primeira absorção de excitons nos cristais haletos alcalinos. Para explicar o espectro excitônico dos haletos alcalinos, Hislch e Pohl<sup>(15)</sup>, consideram que o efeito primário da absorção de um fóton é o da transferência de carga de um elétron de um átomo halogênio para um átomo alcalino vizinho mais próximo ou "mecanismo de absorção por transferência de carga". Com base neste modelo pode-se explicar qualitativamente que a banda de absorção UV do íon  $\text{OH}^-$  se refere à transição eletrônica do estado fundamental do  $\text{OH}^-$  para o estado excitônico da rede. Cálculos teóricos da transição UV do íon  $\text{OH}^-$  efetuados por Chae e Dick<sup>(16)</sup> utilizando a função de onda do estado eletrônico fundamental para o íon  $\text{OH}^-$  livre e o modelo de transferência de carga, mostraram razoável concordância entre os valores das energias de transição calculados e os valores medi-

dos experimentalmente.

A posição do máximo da banda  $\text{OH}^-$  segue a relação empírica de Mollwo-Ivey que relaciona a distância entre os vizinhos mais próximos ( $d$ ) e a frequência do máximo da banda (8,17):

$$\nu_{\text{max}} = 691 d^{0,95} \quad (2.3)$$

Kapchan (17) calculou as posições dos máximos das bandas de absorção UV do  $\text{OH}^-$  para onze haletos alcalinos com base no modelo de transferência de carga e comparou com os valores calculados pela relação (2.3) tendo obtido uma concordância dentro de 93%.

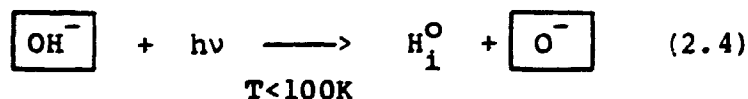
O espectro vibracional do íon  $\text{OH}^-$  consiste inicialmente de uma banda no infravermelho próximo (cerca de 2,7  $\mu$ ) provocada pela excitação óptica do modo vibracional de "estiramento" ("Stretching") da molécula  $\text{OH}^-$  (8,10). A intensidade de absorção desta banda, em geral muito pequena, varia consideravelmente para diferentes haletos alcalinos e a mesma apresenta uma largura de linha estreita a baixas temperaturas. Uma banda secundária aparece na região espectral de maior energia, separada de uma distância de aproximadamente  $300 \text{ cm}^{-1}$  da banda relativa ao modo vibracional de estiramento. Alguns autores consideram-na como devida a uma excitação do modo vibracional de estiramento acoplado ao modo vibracional de deformação angular ("librational") da molécula  $\text{OH}^-$  (11).

Próxima a absorção fundamental vibracional, no infravermelho distante, observa-se uma terceira

banda. Harrison e Luty <sup>(12)</sup> propuseram que esta banda pode ser visualizada como uma "distorção" da excitação rotacional da molécula OH<sup>-</sup> livre; quando o íon OH<sup>-</sup> é introduzido no cristal, o rotor livre é colocado em um potencial cristalino octaédrico, que impede seu movimento "normal", e modifica consideravelmente os níveis de energia do rotor livre. Esta banda pode então corresponder a excitação óptica do modo vibracional de deformação angular do íon OH<sup>-</sup> (vibração do íon OH<sup>-</sup> ao redor de suas 12 orientações de equilíbrio na rede cristalina).

### II.3 FOTODISSOCIAÇÃO $\boxed{\text{OH}^-}$ NOS HALETOS ALCALINOS

Como demonstrado inicialmente por Kerkoff <sup>(18)</sup>, a excitação óptica da transição responsável pela banda UV do íon  $\boxed{\text{OH}^-}$ , dá origem, a baixas temperaturas, a um processo de fotodissociação,



onde o símbolo  $\boxed{\phantom{X}}$  significa ocupação substitucional e o índice i representa ocupação intersticial na rede, sendo portanto formados átomos intersticiais de hidrogênio (centros U<sub>2</sub>) e defeitos substitucionais negativos de oxigênio. A presença de centros U<sub>2</sub>, após a fotodissociação (à T < 100K) é fortemente sustentada por medidas ópticas <sup>(19)</sup>, ESR e ENDOR <sup>(20)</sup>. Entretanto o mesmo não ocorre para os centros substitucionais de oxigênio. Em alguns haletos alcalinos

o centro  $\boxed{O^-}$  apresenta uma banda de absorção eletrônica na região da absorção fundamental do cristal, sendo muito difícil estudá-lo por técnicas de absorção óptica. Medidas de EPR realizadas após o processo de fotodissociação ( $T = 77K$ ) registraram apenas a presença de centros  $U_2$  não sendo observada a presença de centros  $\boxed{O^-}$  (21). Devido a estes problemas a sua estrutura microscópica ainda é uma incógnita. Entretanto a validade básica de fotoreação 2.4 é geralmente aceita pois os modelos dos defeitos  $\boxed{OH^-}$  e  $H_i^0$  são amplamente confirmados.

A princípio, acreditava-se que a eficiência do processo de fotodissociação fosse extremamente dependente da temperatura, sendo possível somente a baixas temperaturas ( $T < 100K$ ). Morato e Luty (22), demonstraram para o KCl, que o processo fundamental da fotodissociação ocorre com eficiência similar em uma faixa de temperatura de 6 a 300K, sendo que as diferenças observadas na fotoquímica do processo em diversas temperaturas são devidas a diferenças na estabilidade, mobilidade e excitações ópticas secundárias dos produtos primários da fotoreação 2.4. Longos períodos de irradiação, tratamentos térmicos e irradiações com fonte de larga faixa espectral produzem reações secundárias conduzindo a formação de outros centros do tipo U (centros U e  $U_1$ ), vacâncias livres e vacâncias com elétrons aprisionados (centros  $a$  e F, respectivamente) e centros do tipo V (centros H e  $V_1$ ) (9,23). A figura 2.1 mostra os modelos estruturais dos centros citados.

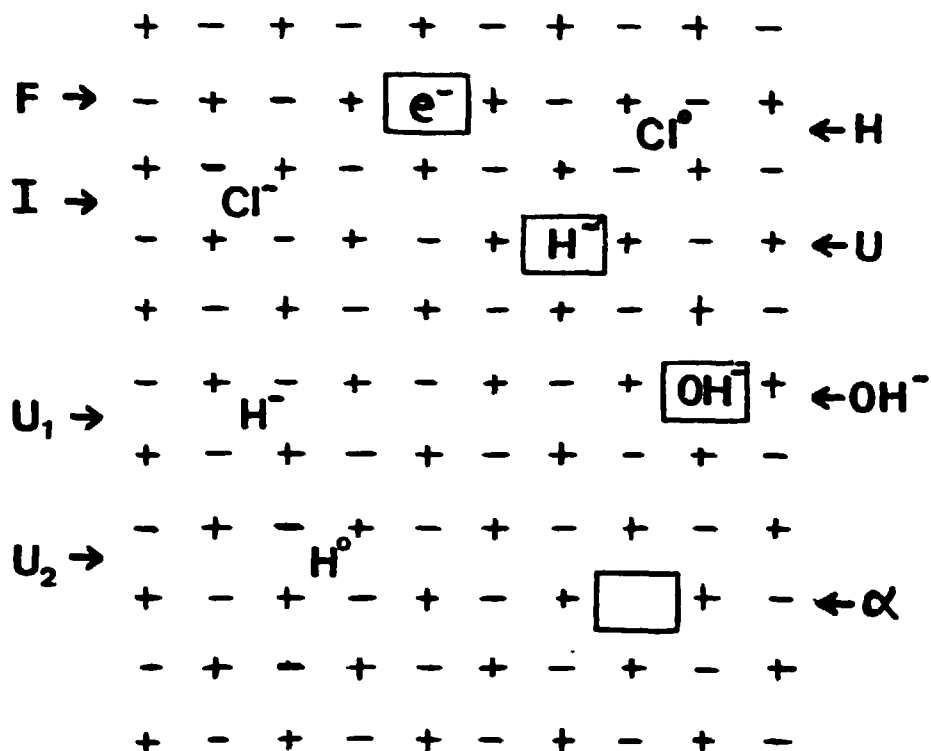


FIGURA 2.1 - Modelos Estruturais dos Centros Estudados  
Plano Cristalino 100

### II.3.1 - Produtos secundários da fotodissociação



Nos itens a seguir forneceremos algumas características dos principais centros observados em processos secundários da fotodissociação do íon  $OH^-$  em alguns cristais de haletos alcalinos.

#### a) Centros U<sub>2</sub>

Os centros U<sub>2</sub> produzidos pela fotodissociação dos defeitos  $OH^-$ , são átomos de hidrogênio intersticiais isolados e não perturbados, extensamente estudados por técnicas de absorção óptica, ESR e ENDOR em vá

rios haletos alcalinos <sup>(19,20,24)</sup>. Ele pode ser produzido pela fotodissociação de qualquer molécula do tipo  $XH^+$ , onde X representa um elemento do grupo VI (S, Se, Te, O). <sup>(25,26,27)</sup>

Quando aprisionado na posição intersticial o átomo de hidrogênio apresenta uma banda de absorção eletrônica na região do UV. A tabela II fornece características desta banda para alguns haletos alcalinos, a 77K.

TABELA II

Propriedades da absorção  $U_2$  em haletos alcalinos <sup>(23)</sup>

	$\lambda$ (Å)	f	H (eV)
KCl	2550	0,33	0,42
KBr	2720	0,41	0,39

A transição responsável pela banda  $U_2$  foi inicialmente descrita por Kerkoff como a excitação de um buraco positivo, que no estado eletrônico fundamental deste centro está principalmente ligado ao hidrogênio e no estado excitado está mais fortemente ligado a quatro íons de halogênio vizinhos mais próximos <sup>(28)</sup>.

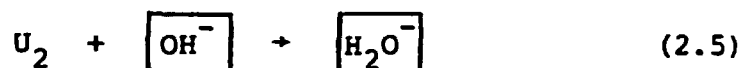
A excitação óptica da transição responsável pela banda  $U_2$  e/ou a ativação térmica do cristal contendo estes centros pode levar a formação de novas imperfeições. Kurz <sup>(28)</sup> sugeriu que o primeiro processo a

ocorrer após a excitação do centro  $U_2$  é a relaxação não cúbica da rede, onde o íon de hidrogênio desloca-se ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  e os íons de halogênio na direção  $\langle 110 \rangle$ . Ocorre também uma polarização da distribuição de carga alterando o potencial no qual o hidrogênio está imerso, tornando o buraco mais localizado entre dois íons de halogênio que se tornam mais próximos. Nesta situação pode ocorrer uma aniquilação entre o elétron e o buraco mais localizado restaurando a configuração original  $H_i^0$  ou um escape a esta aniquilação conduzindo a formação de novas imperfeições.

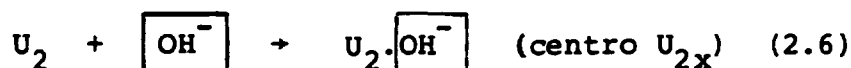
b) Centros  $H_2O^-$  e  $U_{2x}$

Os centros  $H_2O^-$  foram descobertos por Rusch e Siedel<sup>(29)</sup>, em estudos realizados à baixas temperaturas. Após efetuarem várias medidas de EPR e ENDOR eles propuseram o seguinte modelo para este defeito<sup>(29,30)</sup>: o centro  $H_2O^-$  pode ser considerado como um centro F perturbado por uma molécula de água embebida nele. Mais recentemente Gomes<sup>(31)</sup> realizou estudos do centro  $H_2O^-$  à altas temperaturas ( $T \approx 150$  K) no KCl e KBr e observou que o centro pode ser produzido diretamente da fotodissociação  $OH^-$  ou por um processo térmico com dois estágios que envolve um novo centro chamado  $U_{2x}$ . No primeiro estágio os centros  $U_2$ , produzidos inicialmente pela fotodissociação  $OH^-$ , tornam-se instáveis por ativação térmica, podendo reagir com seus anti-centros  $O^-$ , centros  $U_2$  e centros  $OH^-$ . Duas configurações podem ser obtidas: uma delas consiste do centro  $H_2O^-$

propriamente dito, produzido por um armadilhamento direto e definitivo do átomo de hidrogênio por um íon  $\boxed{\text{OH}^-}$ , seguindo a cinética direta proposta por Rusch e Siedel <sup>(30)</sup>:



A segunda configuração envolve a formação do centro  $\text{U}_{2x}$ , proposto como um centro  $\text{U}_2$  estabilizado à altas temperaturas, próximo a uma impureza  $\boxed{\text{OH}^-}$ . O centro  $\text{U}_2$  não é propriamente aprisionado pela impureza mas forma com ele um defeito molecular do tipo  $\text{U}_2 \cdot \boxed{\text{OH}^-}$ , sendo sua formação representada pela equação:



No segundo estágio, ocorre a conversão dos centros  $\text{U}_{2x}$  em centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$ . Gomes <sup>(31)</sup> argumenta que o modelo inicialmente proposto é válido somente à baixas temperaturas e propõe um novo modelo, onde o centro  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  pode ser visualizado como um centro F perturbado, contendo uma molécula  $\boxed{\text{OH}^-}$  com um átomo de hidrogênio nela aprisionado, tendo-se portanto dois prótons a distâncias distintas do oxigênio. Este modelo ainda apresenta caráter de centro F, semelhante ao proposto inicialmente por Rusch e Siedel, mas discorda com a proposição da formação de uma molécula de água no centro  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$ .

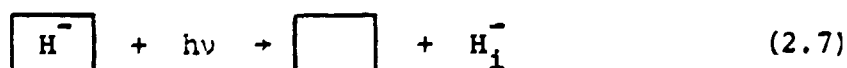
A absorção do centro  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$ , no KCl e KBr, consiste de uma banda com estrutura complexa, composta de quatro bandas nas proximidades da banda F. O centro  $\text{U}_{2x}$ , por sua vez, apresenta uma banda de absorção eletrô-



nica independente na região espectral do UV.

c) Centros U

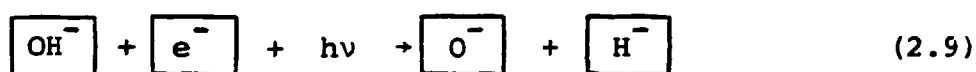
Um segundo método para se obter vários centros de hidrogênio em haletos alcalinos é utilizar como material inicial, cristais dopados com íons  $H^-$  (em vez de íons  $OH^-$ ). Conforme demonstrado inicialmente por Pohl<sup>(32,33)</sup>, íons de hidrogênio ( $H^-$ ), podem ser incorporados substitucionalmente a haletos alcalinos. Estes defeitos chamados centros U, produzem uma banda de absorção eletrônica intensa na região espectral do UV e uma banda de absorção na região IV devida a uma vibração localizada do íon hidrogênio<sup>(34)</sup>. Irradiação UV na banda U, à baixas temperaturas, transfere o íon  $[H^-]$  para uma posição intersticial, resultando na formação de centros  $U_1$  ( $H_1^-$ ) e centros  $\alpha$ <sup>(35)</sup>. Irradiação por períodos mais prolongados com fonte UV de larga faixa espectral, pode excitar a transição responsável pela banda  $U_1$  do íon  $H_1^-$  levando a sua ionização, ocorrendo o retorno do elétron para a vacância aniônica<sup>(35)</sup>. Estes processos podem ser representados pelas seguintes equações:



Além destas configurações de defeitos hidrogênio, uma quarta configuração, que consiste de um átomo neutro de hidrogênio em um sítio da rede anteriormen

te ocupado por um ânion (centro  $U_3$ ), foi detectado em pequenas quantidades por técnicas de ressonância magnética<sup>(36)</sup>.

Como produto secundário da fotodissociação  $[OH^-]$ , os centros U foram observados por Morato<sup>(21)</sup> no KCl colorido aditivamente. À temperaturas próximas da temperatura ambiente ( $T > 250$  K), em presença de centros F ( $[e^-]$ ) Morato obteve como resultado final do processo de fotodissociação a seguinte reação<sup>(12)</sup>:

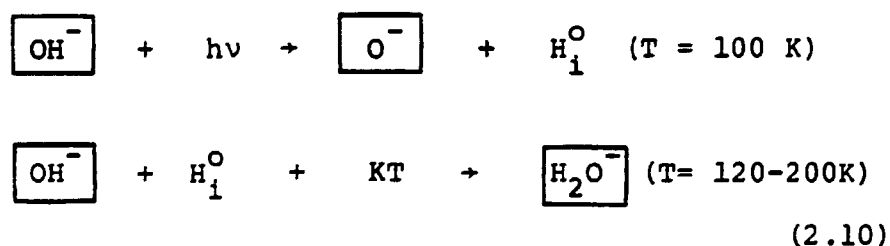


Esta reação representa um interessante efeito físico. Sabe-se que cristais haletos alcalinos coloridos aditivamente são bastante estáveis quanto a sua coloração, sendo muito difícil a obtenção de um "bleaching" permanente e completo de sua coloração. Quando irradiados com luz visível à baixas temperaturas, ocorre nestes sistemas a reação reversível  $F \rightarrow F'$  e à altas temperaturas observa-se a agregação em complexos  $F_2$ ,  $F_3$  e outros. O mesmo comportamento é observado quando cristais haletos alcalinos coloridos aditivamente e dopados com impurezas  $[OH^-]$  são irradiados com luz visível, entretanto estes mecanismos se alteram quando estes mesmos cristais são irradiados com luz ultravioleta, como demonstra a equação 2.9. Morato<sup>(21)</sup> observou que ocorre uma destruição completa e irreversível dos centros F, não sendo portanto observada absorção na região visível, mas somente na região UV devido aos centros  $[H^-]$  e  $[O^-]$  produzidos no processo. Este comportamento de cristais coloridos adi-

tivamente dopados com impurezas  $\boxed{\text{OH}^-}$ , de tornar a radiação UV detectável por um efetivo e estável "bleaching" da coloração visível, oferece interessantes possibilidades para armazenamento de informações ópticas.

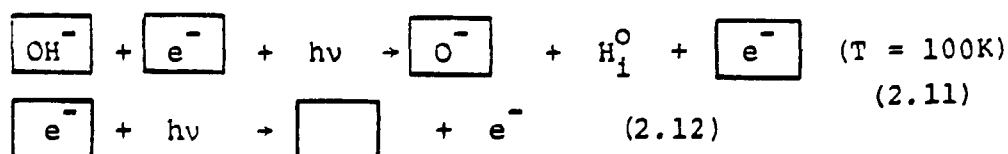
### II.3.2 - Fotodissociação $\boxed{\text{OH}^-}$ em presença de centros F

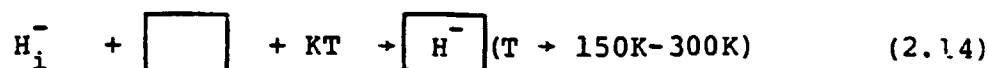
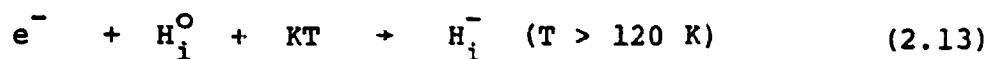
O processo de fotodissociação  $\boxed{\text{OH}^-}$  no KCl na faixa de temperatura de 100 a 300 K pode ser representado pelas seguintes equações (21):



À temperaturas acima de 250 K, os produtos primários e secundários da fotodissociação  $\boxed{\text{OH}^-}$  são todos instáveis, prevalecendo como reação principal a recombinação dos íons  $\boxed{\text{OH}^-}$ .

O processo de fotodissociação  $\boxed{\text{OH}^-}$  na mesma faixa de temperatura realizado em KCl colorido aditivamente, isto é, em presença de centros F, apresenta diferentes canais de reação. As equações que representam a fotodissociação no  $\text{KCl}:\text{OH}^- + \text{F}$ , são as seguintes (21):





A presença de centros F altera a natureza da fotoquímica  $\boxed{OH^{-}}$  nos haletos alcalinos devido ao fato destes defeitos, principalmente em temperaturas mais elevadas, agirem como "sítios de reação e armadilhas adicionais", estabilizando alguns produtos instáveis termicamente da fotoreação  $\boxed{OH^{-}}$ , como por exemplo os centros  $U$  ( $\boxed{H_i^{-}}$ ) e  $U_1$  ( $H_i^{-}$ ).

#### II.4 CENTROS F

O centro F consiste de um elétron aprisionado em uma vacância aniônica, sendo que, nos haletos alcalinos o elétron é compartilhado pelos seis cátions vizinhos à vacância. Estes centros podem ser produzidos nos haletos alcalinos por coloração aditiva ou por diferentes tipos de radiação como raios X, raios  $\gamma$ , ou por feixe pulsado (6,37).

A banca F consiste de uma banda de absorção simples cuja posição espectral elargura depende da natureza do haleto alcalino e da temperatura. A posição do máximo da banda segue a relação empírica,

$$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 7,03 d^{1,84} \quad (2.15)$$

conforme demonstrado inicialmente por Mollwo-Ivey, onde  $d$

representa a distância entre vizinhos mais próximos (parâmetro da rede). A dependência com a temperatura da banda F é mostrada na figura 2.2 para o KBr. Com a queda da temperatura a banda F torna-se mais estreita e a posição do máximo de absorção desloca-se para comprimentos de onda menores.

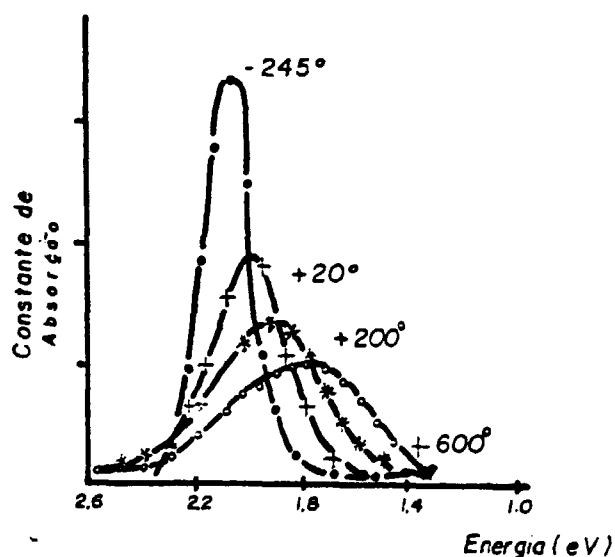


FIGURA 2.2 - Variação da absorção F com a temperatura no KBr (6)

À temperaturas altas, a largura da banda F varia com  $T^{1/2}$ , onde T é a temperatura absoluta, mas a baixas temperaturas, a largura se aproxima de um valor limite correspondente a alguns décimos de eV. Este comportamento é satisfatoriamente descrito pela seguinte equação:

$$H = H_0 \left[ c \operatorname{ctg} (hw/2KT) \right]^{1/2}$$

onde  $\underline{H}$  é chamado meia-largura ("halfwidth") ou largura da banda a meia altura, sendo  $H_0$  a meia largura a  $T = 0K$ ,  $\underline{w}$  a frequência de vibração no estado fundamental,  $\underline{h}$  e  $\underline{K}$  as constantes de Planck e Boltzmann, respectivamente.

#### II.4.1 - Agregados de centros F

Uma série de bandas, além da banda F, surgem quando cristais coloridos aditivamente são expostos a luz de comprimento de onda absorvida pelo centro F, a temperatura ambiente. Essas bandas também aparecem quando cristais puros são irradiados prolongadamente com raios X ou raios  $\gamma$ . Estas bandas são causadas por agregados de centros F e possuem comprimentos de onda maiores do que o da banda F; a banda mais proeminente é devida aos centros M. O centro M é constituído de um par de vacâncias aniônicas vizinhas, na direção  $\langle 110 \rangle$ , com dois elétrons, isto é, dois centros F vizinhos.

Iluminando-se um cristal colorido aditivamente, a temperatura próxima a ambiente, a primeira banda a surgir é a banda M. Após esta, aparecem as bandas R e N. O centro R é formado de um aglomerado de três centros F; estes ficam nos pontos de um triângulo equilátero, na direção  $\langle 111 \rangle$ . O centro N é constituído por quatro centros F. As bandas R e N não aparecem sem as outras (F e M) estarem presentes, por isto é difícil obter informações destes centros individualmente. Vários trabalhos foram realizados para determinar a composição e pro-

cesso de formação do centro M. Pan e Luty<sup>(38)</sup> propuseram em 1978 um mecanismo de formação do centro M, que consiste das seguintes etapas: irradiando-se o cristal contendo centros F com luz de comprimento de onda da banda F, ocorre a ionização do centro F e, o elétron é capturado por outro centro F, formando o centro F'. A vacância aniônica pode migrar e ser aprisionada em outros defeitos (no caso um centro F). O centro F', não sendo estável à temperatura ambiente, reemite o segundo elétron que retorna à vacância, agora presa a outro centro, formando o centro M.

### CAPÍTULO III

#### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### III.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS AMOSTRAS UTILIZADAS

Utilizamos em nossos estudos dois cristais:  $\text{RbCl:OH}^-$  2080 e  $\text{RbCl:OH}^-$  1200, fornecidos pelo Laboratório de Crescimento de Cristais da Universidade de Utah.

O cristal 2080 é ultrapuro com concentração da impureza  $\text{OH}^-$  da ordem de  $10^{18} \text{ OH}^- \cdot \text{cm}^{-3}$ . Uma análise do cristal 1200, através do seu espectro de absorção IV e UV, revelou entretanto que esta amostra além da impureza  $\text{OH}^-$  (concentração da ordem de  $10^{17} \text{ OH}^- \cdot \text{cm}^{-3}$ ) apresenta também íons de cianeto ( $\text{CN}^-$ ). Como nada consta sobre a presença de cianeto nas especificações fornecidas sobre o cristal, acreditamos que íons  $\text{CN}^-$  tenham penetrado na amostra acidentalmente durante o crescimento. Embora o nosso objetivo seja o estudo do processo de fotodissociação  $\text{OH}^-$  em relação a rede hospedeira, realizamos também experiências com esta amostra pois observamos que a presença de cianeto altera o processo de fotodissociação. Estes resultados serão apresentados e discutidos no capítulo IV.



### III.1.1 - Preparação das amostras

Para medidas ópticas, as amostras foram clivadas, sempre a partir da região central do cristal, para evitar-se efeitos de superfície, com espessuras diferentes, de acordo com a experiência realizada.

Para medidas ópticas à baixas temperaturas, foram utilizadas amostras com espessuras entre 0,35 mm a 0,80 mm, dependendo da concentração de defeitos. Estas são presas ao porta-amostra do criostato (ítem III.2) por uma moldura de cobre, comprimida por quatro parafusos com molas (Figura 3-1).

Para medidas ópticas à temperatura ambiente, foram utilizadas amostras com espessuras entre 0,7 mm a 1,2 mm. Estas amostras são presas ao porta-amostra do espectrofotômetro (ítem III.3) com fita adesiva apropriada.

Amostras de  $\text{RbCl}:\text{OH}^-$  com centros F utilizadas neste estudo foram coloridas aditivamente (ou com raios X; ítem III.5) em nosso laboratório (ítem III.6), sendo obtidas concentrações da ordem de  $10^{17}$  F.cm<sup>-3</sup>. Após a coloração, as amostras foram mantidas no escuro, sendo manuseadas somente sob proteção de luz vermelha, a fim de evitar-se a ocorrência de processos fotoquímicos espúrios. Ainda, antes da realização de qualquer medida óptica, todas as amostras coloridas aditivamente foram submetidas a um aquecimento à temperatura de aproximadamente 600°C pelo período de um minuto e resfriamento rápido pelo contacto

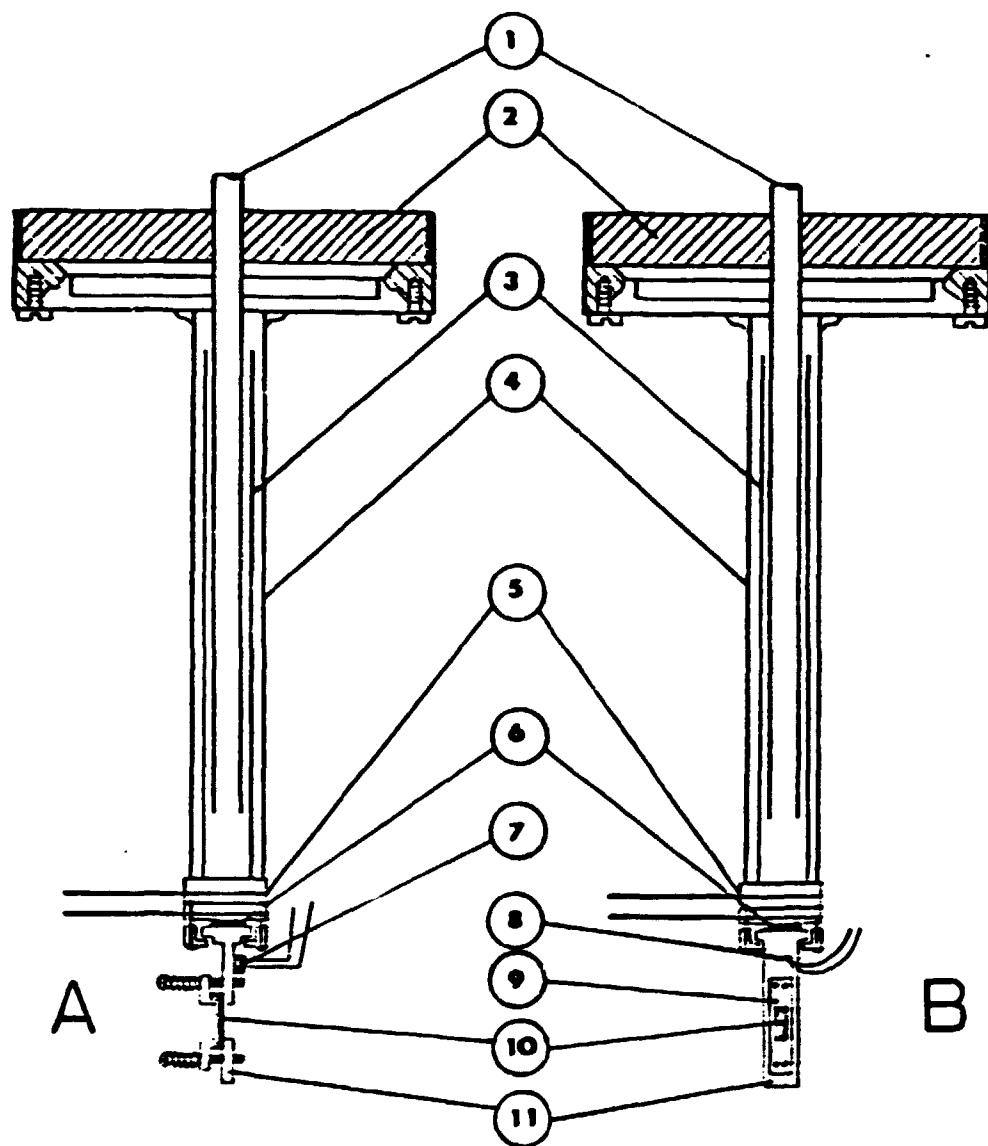
com duas placas de alumínio. Este procedimento assegura uma distribuição uniforme de centros F no cristal, uma vez que é trazida rapidamente à temperatura ambiente uma configuração de equilíbrio termodinâmico de centros F da temperatura do tratamento térmico, eliminando-se, assim, centros agregados e obtendo-se uma distribuição de Poisson de centros.

### III.2 CRIOSTATO

As medidas ópticas à baixas temperaturas, foram realizadas utilizando-se um criostato óptico modelo 8 DT da "Janis Research Company, Stonehan Mass". Este instrumento foi projetado para operar com He e/ou N líquido, possuindo dois tanque concêntricos, sendo que, no mais externo, introduz-se N líquido e no mais interno, He ou N líquido, dependendo das condições experimentais. Neste trabalho operou-se com N líquido no tanque interno do criostato.

Em contato com o tanque de He ou N líquido, encontra-se uma ponta tubular de aço inox denominado "câmara do gás de troca" (Figura 3.1). Este conjunto tem por finalidade servir como chave térmica, possibilitando o contato térmico da amostra com o banho criostático (He ou N líquido), pela introdução de gás He na câmara de troca ou a interrupção da condução térmica entre o banho frio e a amostra, retirando-se o gás de troca e efetuando-se alto vácuo dentro da câmara de troca.

O porta-amostra do criostato encontra-



câmara do gás de troca e porta amostra

FIGURA 3.1 - Câmara de Gás de Troca e Porta-Amostra. (1) Entrada do Gás de Troca He; (2) Banho de Nitrogênio ou Hélio Líquido; (3) Tubo Concêntrico; (4) Câmara do Gás de Troca; (5) Elemento Aquecedor; (6) Folhas de Índium; (7) Termistor; (8) Termopar; (9) Máscara; (10) Amostra; (11) Bloco de Cobre; A - Geometria Paralela. B - Geometria Perpendicular.

se fixo na extremidade inferior da câmara de gás de troca. A medida da temperatura na amostra é efetuada através de um termopar de cobre-constantan preso à extremidade superior do porta-amostra, com referência a  $0^{\circ}\text{C}$  obtida utilizando-se o "Ice point reference" da Kay Instruments". O valor da temperatura é obtido de um multímetro digital modelo 172 DMM da "Keithley Instruments", acoplado a um registrador HP 7100 BM que fornece as curvas de tempo versus temperatura.

Na extremidade superior do porta-amostra há, ainda, um elemento resistor que é alimentado externamente por um Variac, para quando for necessário aquecer a amostra controladamente. A temperatura na amostra pode, então, ser variada lenta ou bruscamente, de acordo com a tensão aplicada (2 a 10 volts) nos terminais do elemento resistor, combinada com a mudança na pressão do gás de troca, que no caso foi He.

A necessidade de medidas ópticas à baixas temperaturas deve-se ao fato da impureza  $\text{OH}^-$  fotodissociar-se efetivamente só à temperaturas abaixo de 100 K para alguns haletos alcalinos (21). Além disto, a maior parte dos produtos desta fotoreação é instável à temperatura ambiente.

### III.2.1 - Tratamento térmico pulsado

Tratamentos térmicos foram utilizados com o objetivo de obter maiores informações sobre a cinética de formação dos defeitos envolvidos na fotodissociação do íon  $\text{OH}^-$ .

O procedimento utilizado nos tratamentos térmicos realizados com as amostras dentro do criostato é chamado tratamento térmico pulsado. Este método consiste em aplicar pulsos de temperatura alternados, onde a temperatura máxima atingida num certo pulso é sempre maior do que a do pulso imediatamente anterior.

Para aplicação de um pulso de temperatura faz-se vácuo na câmara de troca e aplica-se uma tensão constante (idêntica para todos os pulsos) nos terminais do elemento resistor, fazendo com que a temperatura na amostra cresça de modo reprodutivo (aproximadamente linear), até atingir uma temperatura máxima ( $T_{\text{max}}$ ), onde se desliga a tensão aplicada e introduz-se gás He na câmara de troca. A temperatura decresce exponencialmente até estabilizar-se em um mínimo que é igual para todos os pulsos. Após cada pulso, o espectro de absorção óptica da amostra, na temperatura mínima ( $T_{\text{min}}$ ), é medido. Tem-se, então, a D.O. de qualquer ponto do espectro em função da  $T_{\text{max}}$ . A figura 3.2 mostra pulsos de temperatura característicos das experiências com este tratamento.

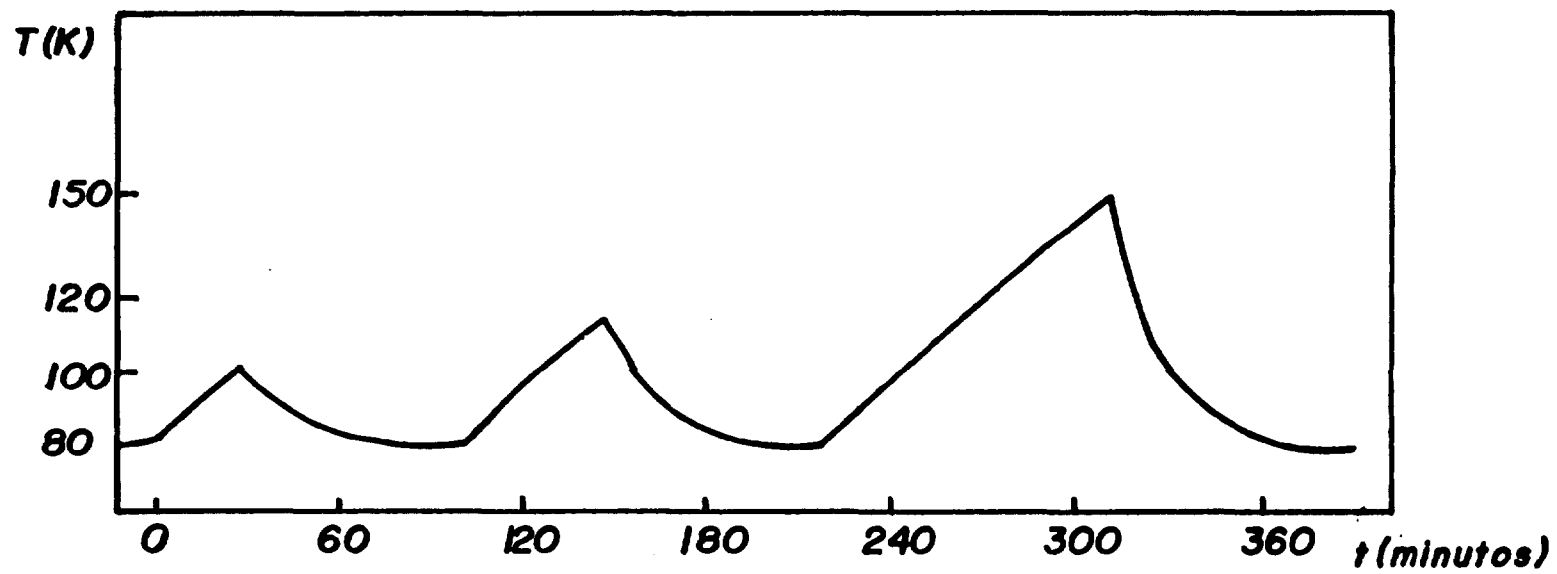


FIGURA 3.2 - Pulsos de temperatura utilizados nas experiências de tratamento térmico pulsado.

### III.3 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Os espectros de absorção óptica foram obtidos com um espectrofotômetro CARY 17D, da "Varian" sendo observadas as regiões: de 400 nm a 700 nm (visível) e de 190 nm a 400 nm (UV).

A grandeza física importante a ser obtida destas medidas é a constante de absorção. O espectrofotômetro fornece a densidade óptica que está relacionada à constante de absorção da seguinte forma: o decréscimo da intensidade de luz ao atravessar a amostra é dada por:

$$I = I_0 e^{-K \cdot d}$$

onde:

$I_0$  = intensidade da luz incidente

$I$  = intensidade da luz transmitida

$K$  = constante de absorção

$d$  = espessura da amostra

A densidade óptica (D.O.), por sua vez, é definida como:

$$D.O. = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

de forma que a constante de absorção ( $K$ ) pode ser escrita por:

$$K = \frac{2,303}{d} \cdot (D.O.)$$

A constante de absorção óptica normalizada, desta forma, os dados obtidos com relação ao efeito da espessura. O seu significado físico é o da energia absorvida pela amostra, sendo dada dimensionalmente em  $\text{cm}^{-1}$ .

#### III.4 CONCENTRAÇÃO DE DEFEITOS

A determinação da concentração de defeitos envolvidos neste estudo, foram obtidos utilizando-se a fórmula de Smakula (6):

$$N \cdot f = \text{constante} \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot K \cdot H$$

onde:

$N$  = concentração de defeitos

$f$  = intensidade de oscilador

$n$  = índice de refração do cristal para o máximo da banda

$K$  = constante de absorção

$H$  = largura da banda a meia altura

Para o RbCl, a concentração  $\text{OH}^-$  ( $T = 77 \text{ K}$ ) é obtida pela relação

$$N_{\text{OH}^-} = 0,775 \times 10^{17} \frac{\text{D.O.}}{d \text{ (cm)}} \quad (3.1)$$

e a concentração F ( $T = 300 \text{ K}$ ) por:

$$N_{\text{F}} = 0,101 \times 10^{17} \frac{\text{D.O.}}{d \text{ (cm)}} \quad (3.2)$$



### III.5 IRRADIAÇÕES

#### III.5.1 - Raios X

As irradiações X foram realizadas com um gerador da "Rigaku Denki", que permite operar com voltagens na faixa de 20 KV a 50 KV e intensidades de corrente na faixa de 2 mA a 50 mA. O tubo possui alvo de tungstênio e janela de Berílio.

As irradiações foram sempre efetuadas à temperatura ambiente nas condições 50 KV e 50 mA, a uma distância fixa da janela. Utilizou-se um filtro de alumínio de 0,75 mm de espessura, a fim de barrar os raios X de baixa energia, que causam danos apenas superficiais e, também, para evitar a incidência de luz ambiente nas amostras quando as mesmas fossem retiradas do compartimento de irradiação. Ainda, quando possível, as amostras foram irradiadas no próprio porta-amostra, onde seriam realizadas as medidas de absorção óptica, a fim de evitar, também, incidência prolongada de luz ambiente.

O tempo de duração das exposições foi variável, conforme o objetivo da experiência. A distância entre a janela e a amostra foi mantida constante para todas as experiências.

### III.5.2 - Ultravioleta

Para irradiações com luz UV, utilizou-se: um conjunto de irradiação da "Bausch-Lomb" com lâmpada de Xe de 150 W, proveniente da Hanovia 901C-11 e fonte de alimentação; um conjunto de irradiação, também da "Bausch-Lomb", com lâmpada de Xe de 1000 W, filtro de água, refrigeração a ar e fonte de alimentação própria; um filtro de interferência da "Acton Research Corp." com comprimento de onda máximo da banda de 214 nm, transmissão máxima de 47% e largura da banda a meia altura de 58 nm. O sistema óptico completo para irradiação UV está esquematizado na figura 3.3.

As amostras foram mantidas à distância de 30 cm da lâmpada UV, para irradiações com lâmpada de Xe-1000 W e à 10 cm para irradiações com a lâmpada Xe-150W. Todas as irradiações UV foram realizadas com as amostras nos respectivos porta-amostras onde seriam realizadas as leituras de absorção óptica.

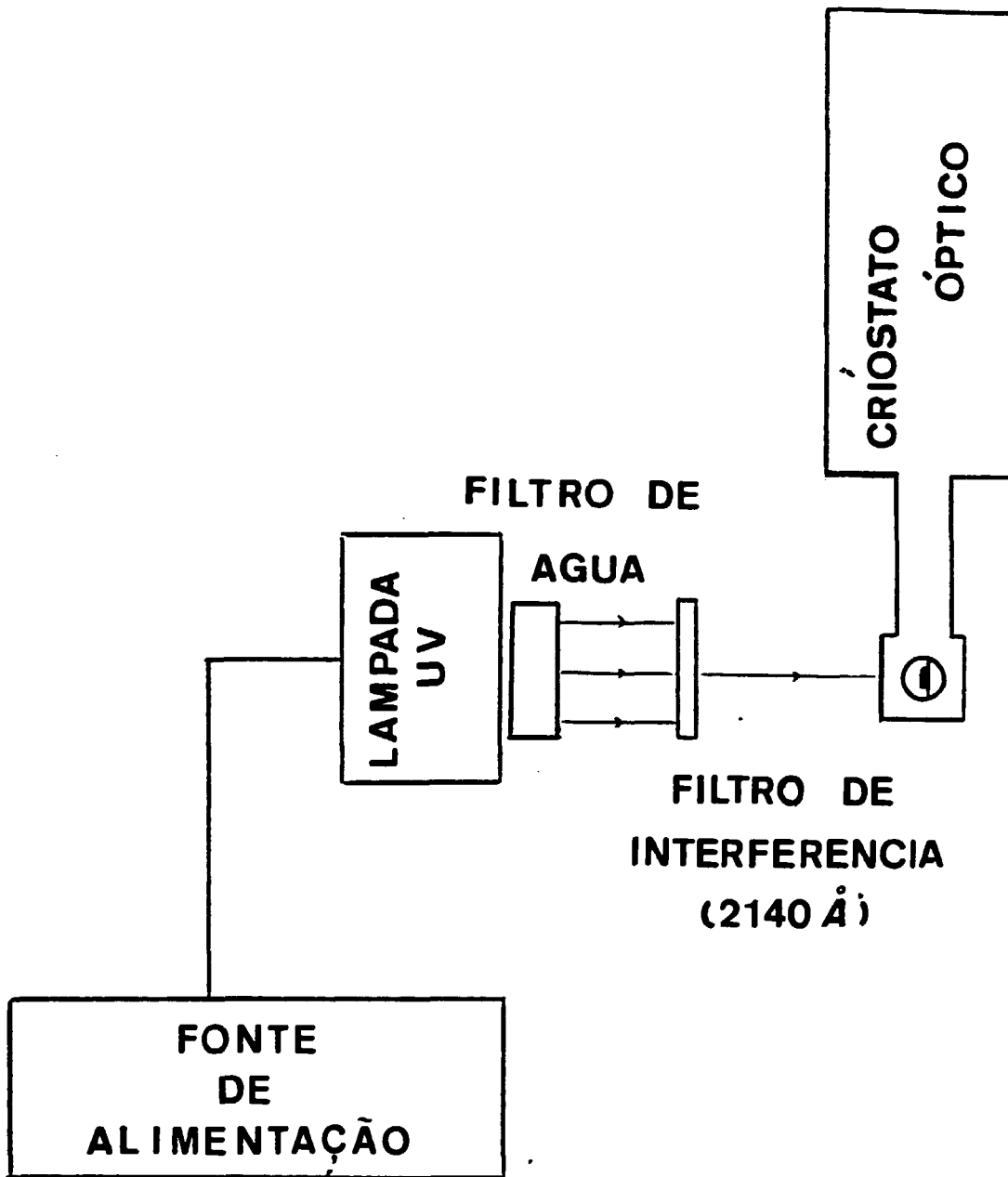


FIGURA 3.3 - Sistema para Irradiação UV

### III.6 COLORAÇÃO ADITIVA

Centros de cor podem ser criados em cristais haletos alcalinos por várias técnicas. Neste trabalho utilizamos para obtenção de centros F a exposição a raios X, já mencionada no ítem III.5 e a coloração aditiva.

Um cristal contendo centros F é quimicamente equivalente a um cristal perfeito com um excesso estequiométrico de um metal alcalino. Assim, o processo de coloração aditiva consiste em aquecer o cristal em presença de vapor de um metal alcalino até que o equilíbrio termodinâmico entre as duas fases (sólido e vapor) seja atingido.

O sistema por nós utilizado na coloração aditiva baseia-se no processo desenvolvido inicialmente por Van Doorn <sup>(39)</sup>. Um esquema do sistema é apresentado na figura 3.4.

O equipamento construído em nosso laboratório consiste de um tubo de aço inox de 75 cm de altura e 6 cm de diâmetro externo, com uma flange com abertura para uma haste de sustentação do cone de coloração, também de aço inox, e que pode deslocar-se no interior do tubo. O tubo, por sua vez, pode deslocar-se no interior de um forno, podendo controlar-se tanto a temperatura do cristal, quanto a do metal alcalino e dos vapores do mesmo na parte superior do tubo, onde existe uma serpentina com circulação contínua de água para refrigeração do tubo.

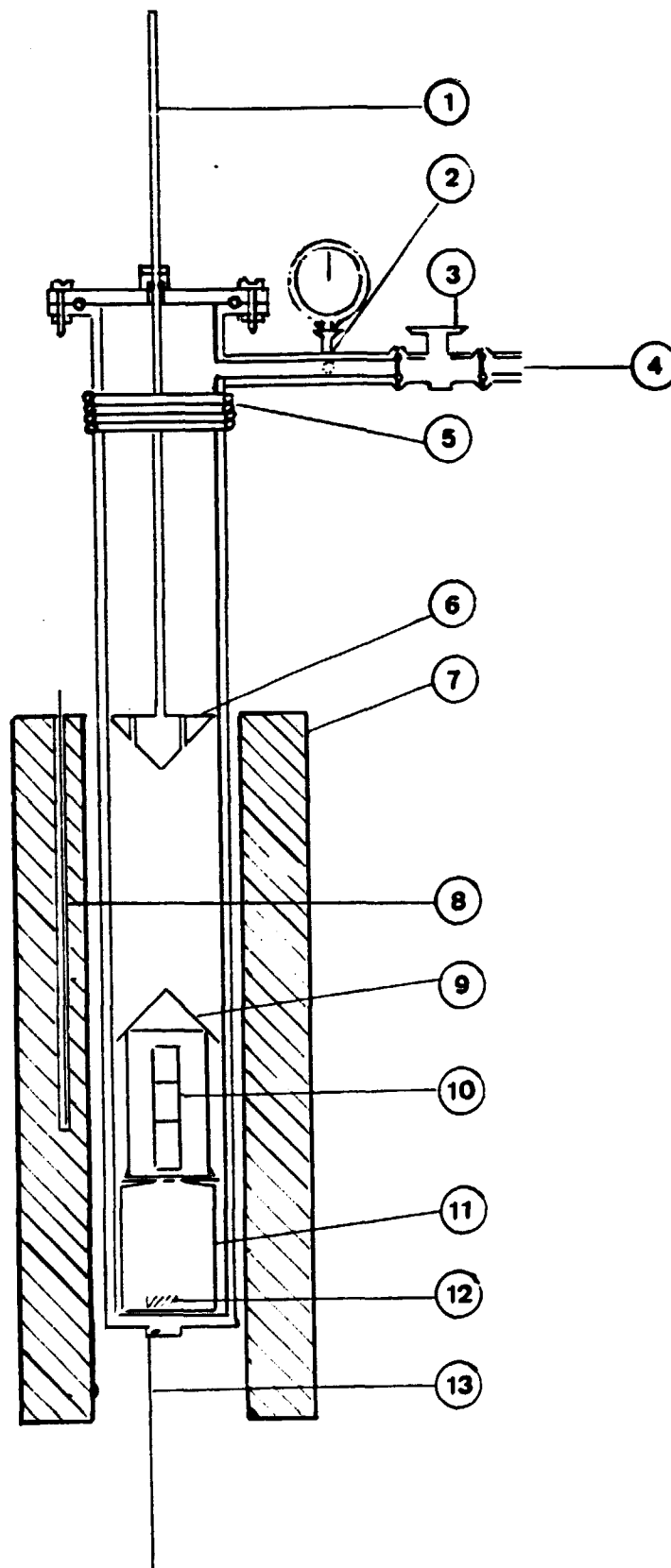


FIGURA 3.4. Sistema de Coloração Aditiva. 1) Haste de sustentação do cone. 2) Entrada de Nitrogênio (manômetro). 3) Válvula de conexão com a bomba de vácuo. 4) Conexão da bomba de vácuo. 5) Serpentina para refrigeração (com água). 6) Cone de coloração. 7) Forno. 8) Termopar para controle de temperatura do cristal. 9) Cilindro de Níquel. 10) Porta-amostra de Níquel. 11) Suporte. 12) Potássio metálico. 13) Termopar para controle da temperatura do potássio.

O procedimento para a experiência é o seguinte: no fundo do tubo coloca-se o metal alcalino com o qual se fará a coloração, após ter-se removido a superfície do mesmo e lavado com hexano. Sobre o metal alcalino é colocado um anteparo de aço inox e, sobre este, um cilindro de níquel com uma tampa superior na forma de um cone, dentro do qual se coloca o cristal envolto em uma folha de níquel. Fecha-se hermeticamente o tubo de coloração, fazendo-se vácuo mecânico no sistema. Inicia-se, então, o aquecimento do tubo após ter-se injetado no mesmo uma pressão apropriada de nitrogênio.

O funcionamento do sistema é baseado no princípio do "heat pipe" (40), ou seja: o metal alcalino na parte inferior do tubo, ao entrar em contato com a zona quente do forno, começa a evaporar-se. Os vapores se elevam atravessando a zona onde se encontra o cristal e condensam-se ao atingirem a superfície fria do cone de coloração, caindo, então, na forma de gotas sobre o cone de níquel, voltando à região quente na parte inferior do tubo, onde evaporam novamente. Desta forma se estabelece um equilíbrio dinâmico de vapor de metal alcalino na região onde se encontra o cristal, separada à altura do cone, da região superior onde se encontra o gás nitrogênio injetado no sistema. A linha divisória entre a região de vapor metálico e gás nitrogênio ocorre no nível onde a temperatura é equivalente ao "ponto de orvalho" do vapor de potássio.

Este arranjo permite um controle sobre a pressão de vapor do metal através do controle da pres-

são do gás nitrogênio (monitorado externamente por um manômetro na entrada de gás no sistema), uma vez que deve existir uma pressão de equilíbrio e que a separação dos gases é completa, exceto, talvez, em uma pequena região de contato entre eles.

Ao término do processo, resfria-se rapidamente o cristal, retirando-se o tubo do forno e inserindo o mesmo num banho de nitrogênio líquido.

A faixa de temperatura para a coloração aditiva de haletos alcalinos é limitada pela temperatura de fusão do cristal a ser colorido e pela temperatura na qual a formação de agregados é favorecida. A tabela III fornece os dados experimentais obtidos do processo de coloração aditiva do RbCl.

TABELA III  
Coloração aditiva do RbCl

$T_{\text{fusão}}$	=	$715^{\circ}\text{C}$
metal utilizado para coloração = potássio		
$T_{\text{cristal}}$	=	$625^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{potássio}}$	=	$550^{\circ}\text{C}$
$P_{\text{nitrogênio}}$	=	$0,7 \text{ Kgf/cm}^3$
Duração do processo = 10 a 20 horas		

CAPÍTULO IV  
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos a partir do estudo dos defeitos produzidos por radiação de baixa energia em cristais de cloreto de rubídio, dopados com a impureza  $\text{OH}^-$ , utilizando-se a técnica de absorção óptica.

Conforme mencionado no Capítulo III, utilizamos em nossos estudos dois cristais:  $\text{RbCl:OH}^-$  2080 e  $\text{RbCl:OH}^-$  1200, sendo que a amostra 1200 apresenta íons  $\text{CN}^-$  (cianeto), além da impureza  $\text{OH}^-$ . Para análise dos resultados da amostra 2080 adotamos o seguinte procedimento: comparação de nossos resultados com os dados existentes na literatura sobre o processo de fotodissociação  $\text{OH}^-$  no  $\text{KCl}$ , visando o estudo da influência do parâmetro da rede sobre o processo.

Em relação à amostra 1200, realizamos uma comparação direta dos resultados obtidos nas duas amostras ( 2080 e 1200 ) a fim de determinarmos a influência da presença de cianeto no comportamento da impureza  $\text{OH}^-$  no  $\text{RbCl}$ .

Para facilitar a discussão dos resultados, apresentaremos, inicialmente, os resultados obtidos



na amostra de cloreto de rubídio dopada somente com íons  $\boxed{\text{OH}^-}$ .

#### IV.1 FOTODISSOCIAÇÃO $\boxed{\text{OH}^-}$ NO RbCl - 2080

A absorção relativa à impureza  $\boxed{\text{OH}^-}$  no RbCl ocorre em  $2137 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , próxima à absorção eletrônica fundamental. É uma banda larga e sem estrutura que apresenta um pequeno "estreitamento" à baixas temperaturas (Figura 4.1).

Irradiando-se a transição responsável pela banda  $\boxed{\text{OH}^-}$  à temperatura de 77 K, observamos o decréscimo da mesma e o simultâneo crescimento de duas novas bandas em  $1930 \overset{\circ}{\text{Å}}$  e  $2450 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , que de acordo com a equação de fotodissociação



são atribuídas a centros  $\text{U}_2$  (átomos de hidrogênio intersticiais) e a centros substitucionais de oxigênio. O espectro de absorção obtido após a fotodissociação é mostrado na figura 4.2.

Mesmo com períodos de irradiação prolongados, não é possível obter centros  $\text{U}_2$  e  $\boxed{\text{O}^-}$  isoladamente no cristal, pois uma concentração de centros  $\boxed{\text{OH}^-}$  sempre permanece na amostra. Isto ocorre porque, após ser atingida uma determinada concentração de defeitos  $\text{U}_2$  e  $\boxed{\text{O}^-}$  tor

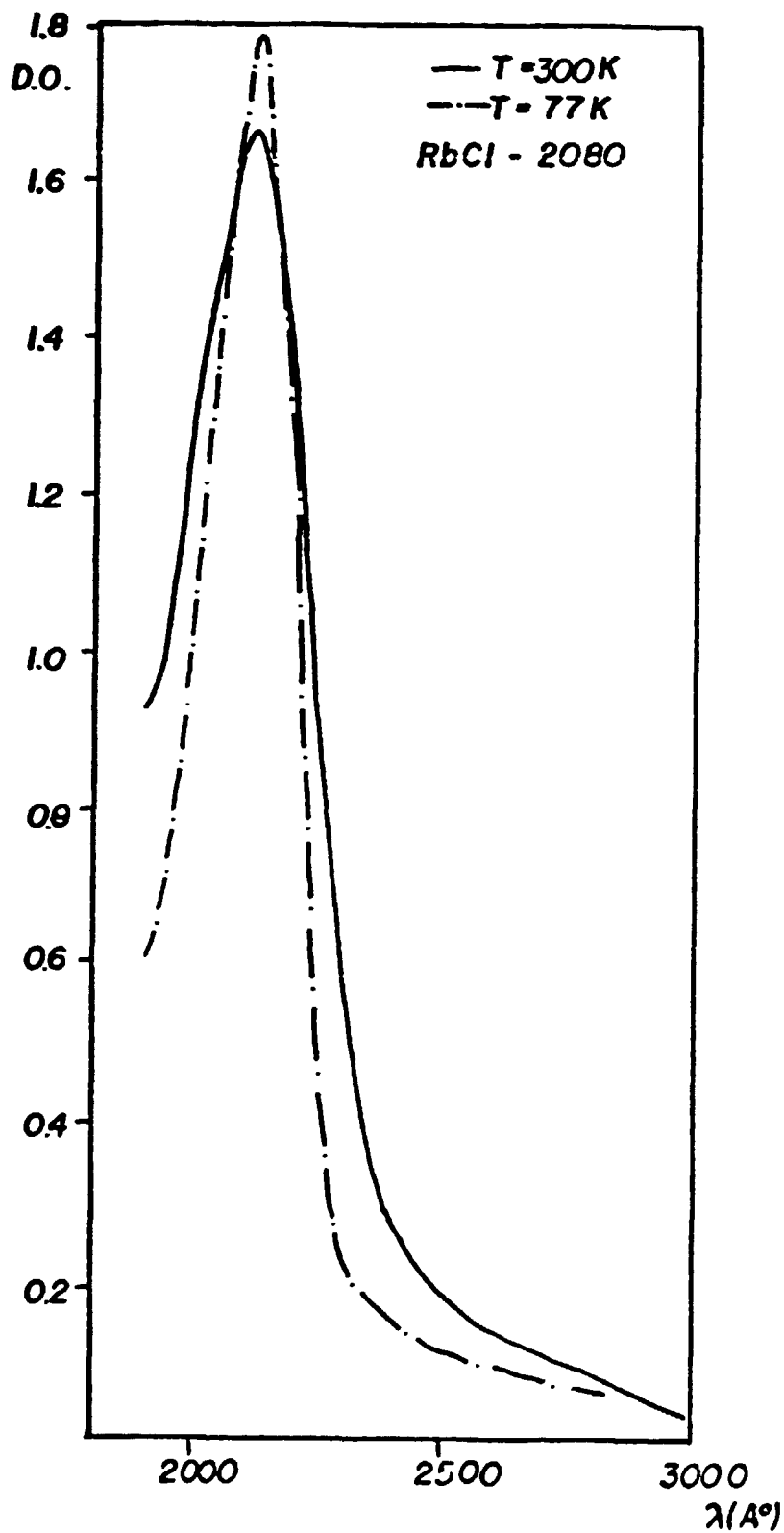


FIGURA 4.1. Banda de absorção eletrônica característica da impureza  $\text{OH}^-$  no  $\text{RbCl} \cdot 2080$  a temperatura ambiente e a 77 K.

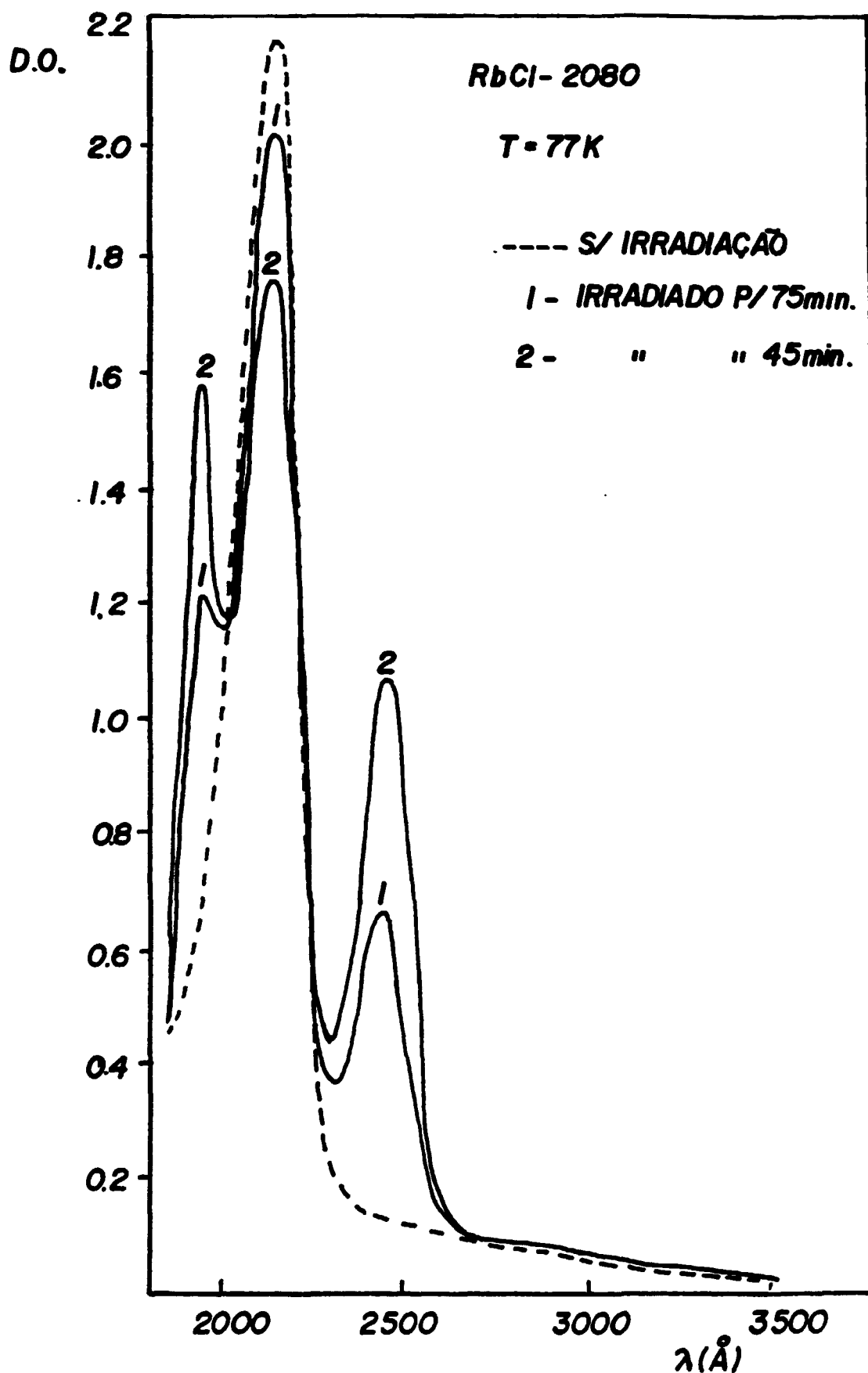


FIGURA 4.2. Espectro de absorção óptica do cristal RbCl-2080, mostrando os produtos primários da fotodissociação  $\text{OH}^-$  após diferentes períodos de irradiação UV na banda  $\text{OH}^-$  a 77 K.

na-se grande a probabilidade de recombinação, passando a existir dois canais competindo: um levando à dissociação e outro à recombinação (equilíbrio dinâmico).

Na figura 4.3a mostramos a variação da densidade óptica dos defeitos  $\text{OH}^-$ ,  $U_2$  e  $\text{O}^-$  em relação ao tempo de irradiação UV. Na figura 4.3b mostramos os gráficos das variações na densidade óptica dos centros  $\text{OH}^-$  versus as variações nas densidades ópticas dos centros  $U_2$  e  $\text{O}^-$ .

Destes resultados, com base na fórmula de Smakula, calculamos os valores da intensidade de oscilador (número  $f$ ) para os dois centros, a partir de um valor conhecido de intensidade de oscilador do centro  $\text{OH}^-$  no RbCl. Os valores obtidos encontram-se na tabela IV, bem como a "largura da banda a meia altura" ( $H$ ) para cada absorção, também calculadas por serem necessárias na determinação de  $f$ .

TABELA IV. Características dos defeitos observados na, fotodissociação  $\text{OH}^-$  no RbCl - 2080. ( $T=77K$ )

Defeito	$\lambda^{\circ}(\text{Å})$	$E(\text{eV})$	$H(\text{eV})$	$f$
$\text{OH}^-$	2137	5,80	0,60	0,17 <sup>(17)</sup>
$U_2$	2450	5,06	0,36	0,20
$\text{O}^-$	1930	6,42	0,30	0,12

RbCl - 2080

IRRADIAÇÃO UV

T = 77K

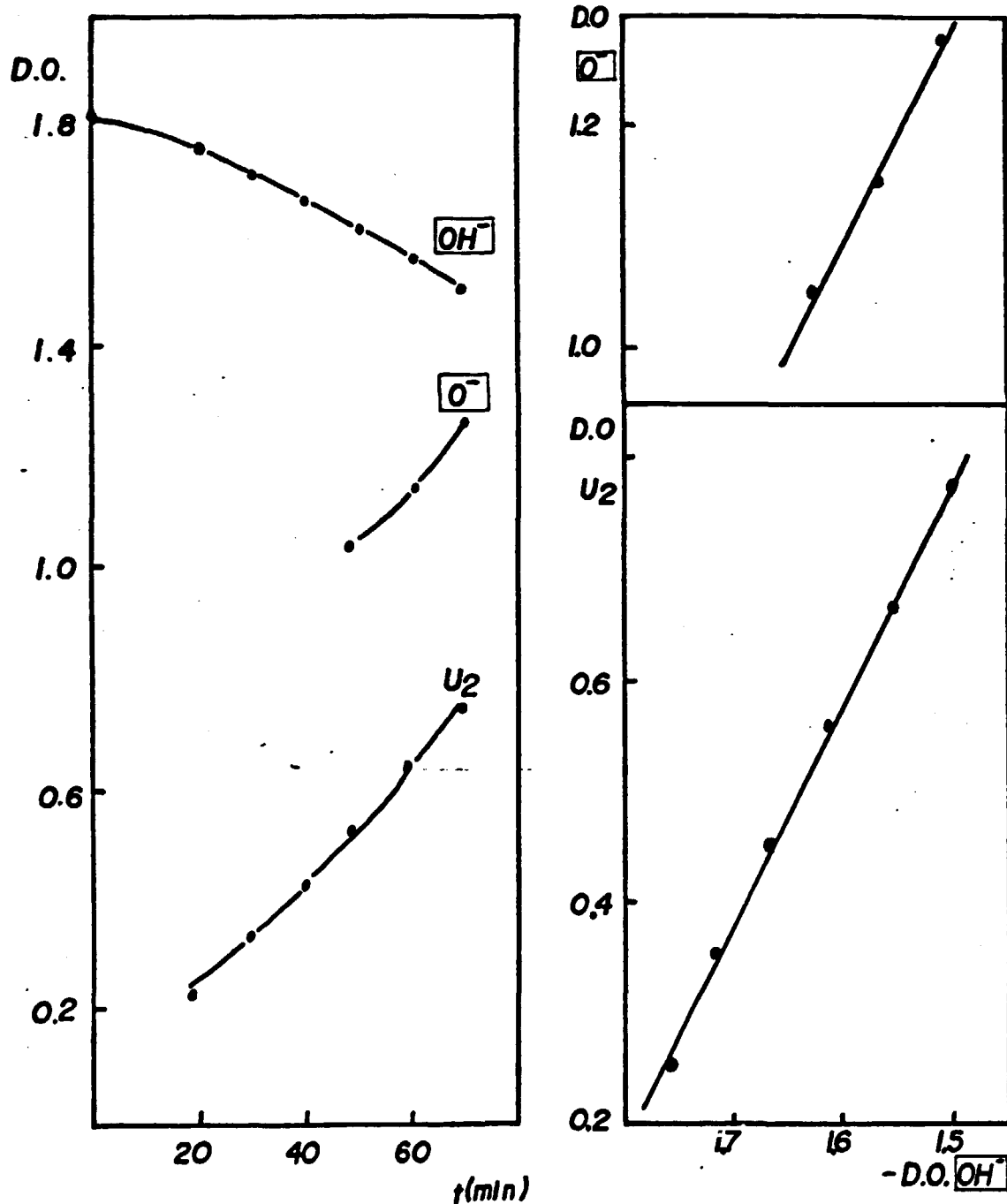


FIGURA 4.3. Fotodissociação  $\text{OH}^-$  no  $\text{RbCl-2080}$  à  $77\text{K}$ . a) Variação da D.O. das bandas de absorção  $\text{OH}^-$ ,  $\text{U}_2$  e  $\text{O}^-$ , versus o tempo de irradiação UV. b) Decréscimo da banda de absorção  $\text{OH}^-$  versus o acréscimo das bandas de absorção  $\text{U}_2$  e  $\text{O}^-$ , respectivamente.

## IV.2 TRATAMENTO TÉRMICO NO RbCl - 2080

A fim de observarmos os produtos secundários da fotodissociação  $\boxed{\text{OH}^-}$  no RbCl, realizamos um estudo do comportamento termodinâmico dos defeitos produzidos pela radiação de baixa energia, através da aplicação de pulsos de temperatura. Este procedimento, já descrito no capítulo III, é chamado tratamento térmico pulsado. Dos resultados obtidos, construímos as figuras 4.4 e 4.5, que serão analisadas a seguir.

Na faixa de 70 a 100K, observamos que os centros  $\boxed{\text{OH}^-}$  e os defeitos primários de sua fotodissociação, os centros  $\text{U}_2$  e  $\boxed{\text{O}^-}$ , permanecem estáveis, não sendo verificadas alterações no espectro de absorção da amostra.

Na região de 100 a 120 K, temos a extinção dos centros  $\text{U}_2$ , um decréscimo da absorção devida aos centros  $\boxed{\text{O}^-}$  e a formação de uma absorção larga e assimétrica na região visível do espectro. A estrutura e posição espectral desta banda permite identificá-la como devida a centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  substitucionais. A figura 4.6 mostra as variações espectrais da amostra com a aplicação dos pulsos de temperatura na faixa de 100 a 120 K. A comparação da curva de extinção dos centros  $\text{U}_2$  e a curva de formação dos centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  mostra que a razão máxima de destruição dos centros  $\text{U}_2$  coincide com a razão máxima de formação dos centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$ . Este aspecto, aliado ao decaimento observado da banda  $\boxed{\text{O}^-}$ , permite propormos

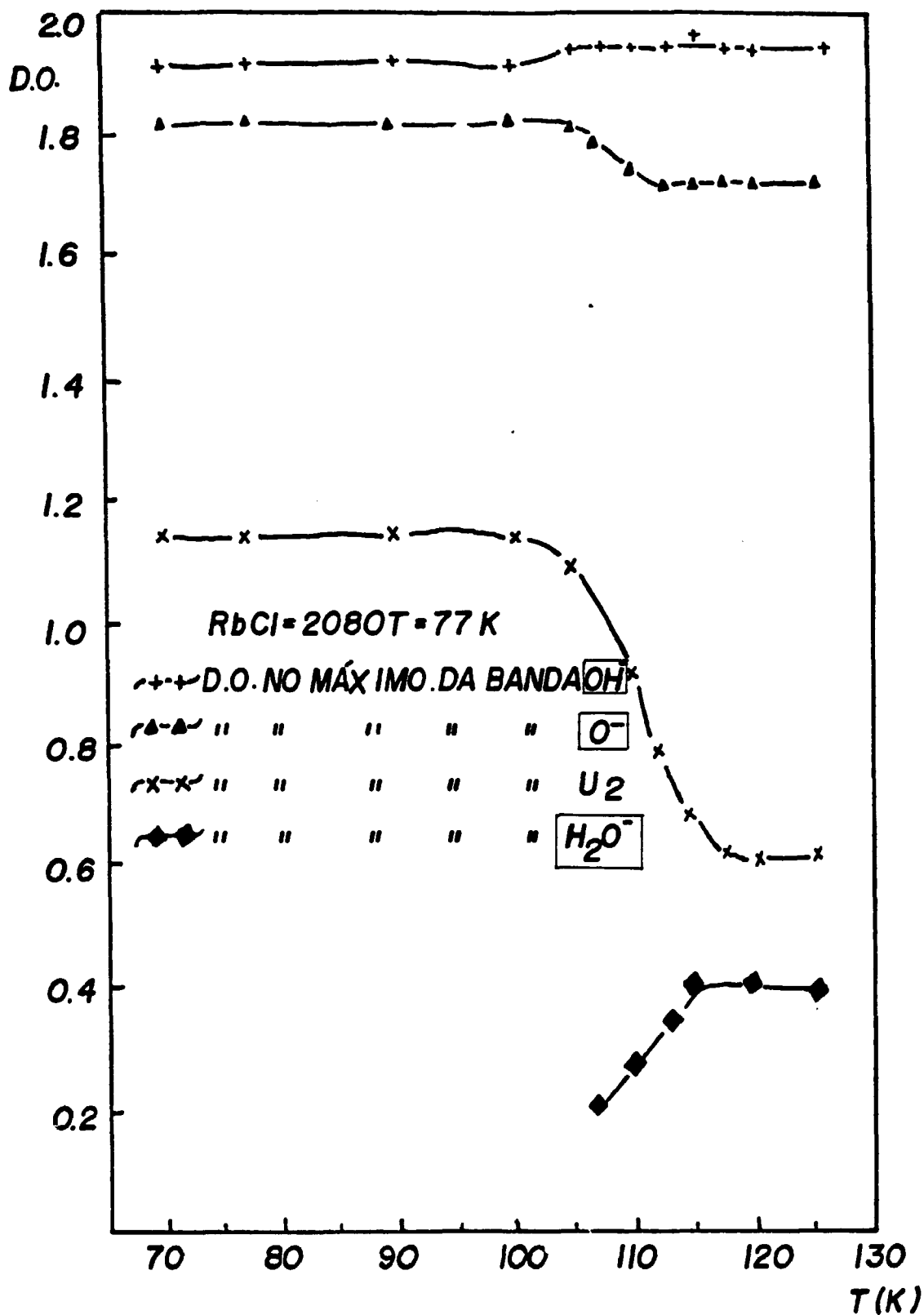


FIGURA 4.4. Estabilidade térmica dos produtos primários e secundários da fotodissociação  $OH^*$  no  $RbCl-2080$ . Alteração observada devido a aplicação de pulsos de temperatura (tratamento térmico pulsado), na faixa de 77 a 130 K.

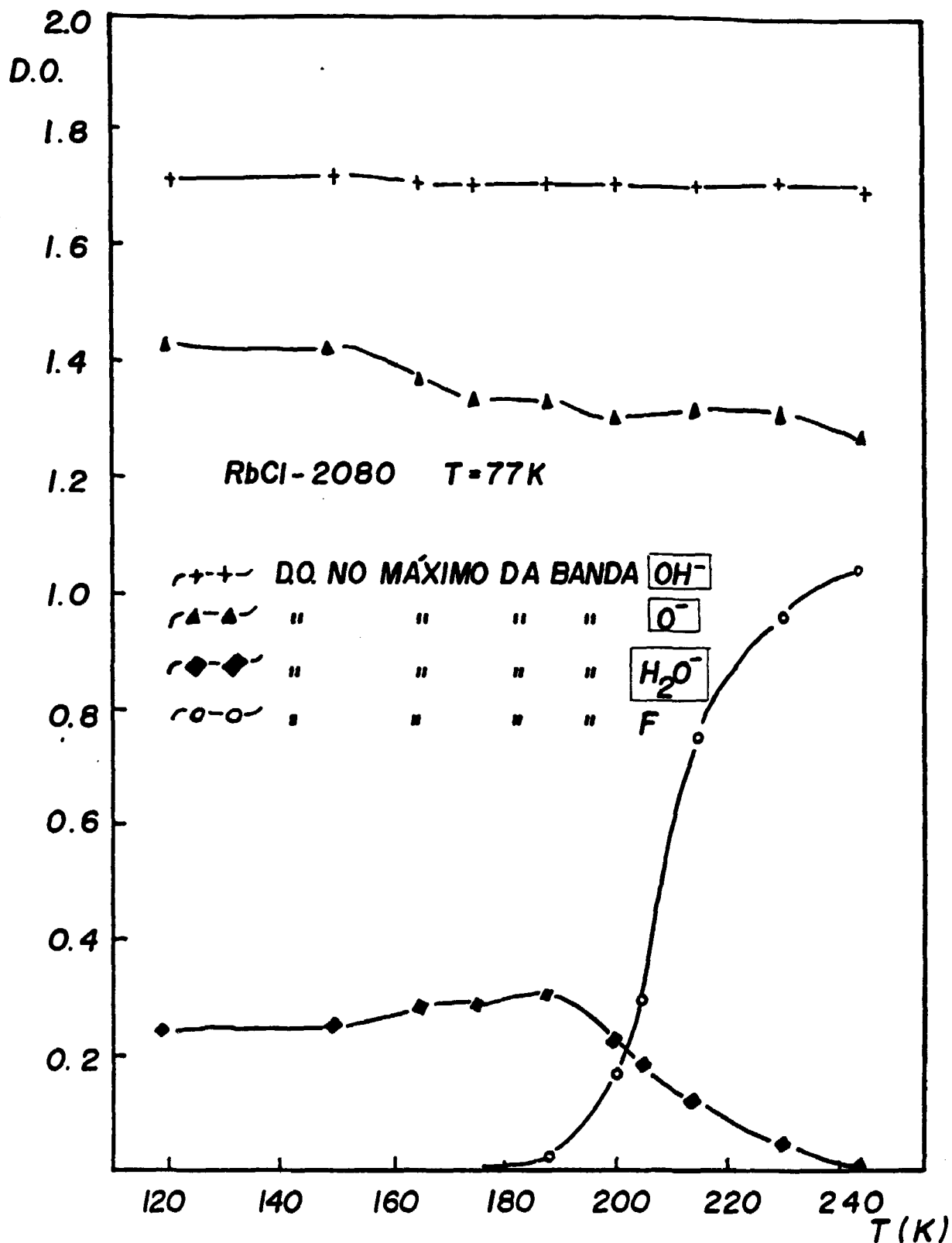


FIGURA 4.5. Estabilidade térmica dos produtos primários e secundários da fotodissociação  $\text{OH}^-$  no RbCl-2080. Alteração observada devido a aplicação de pulsos de temperatura (tratamento térmico pulsado) na faixa de 130 a 250 K.



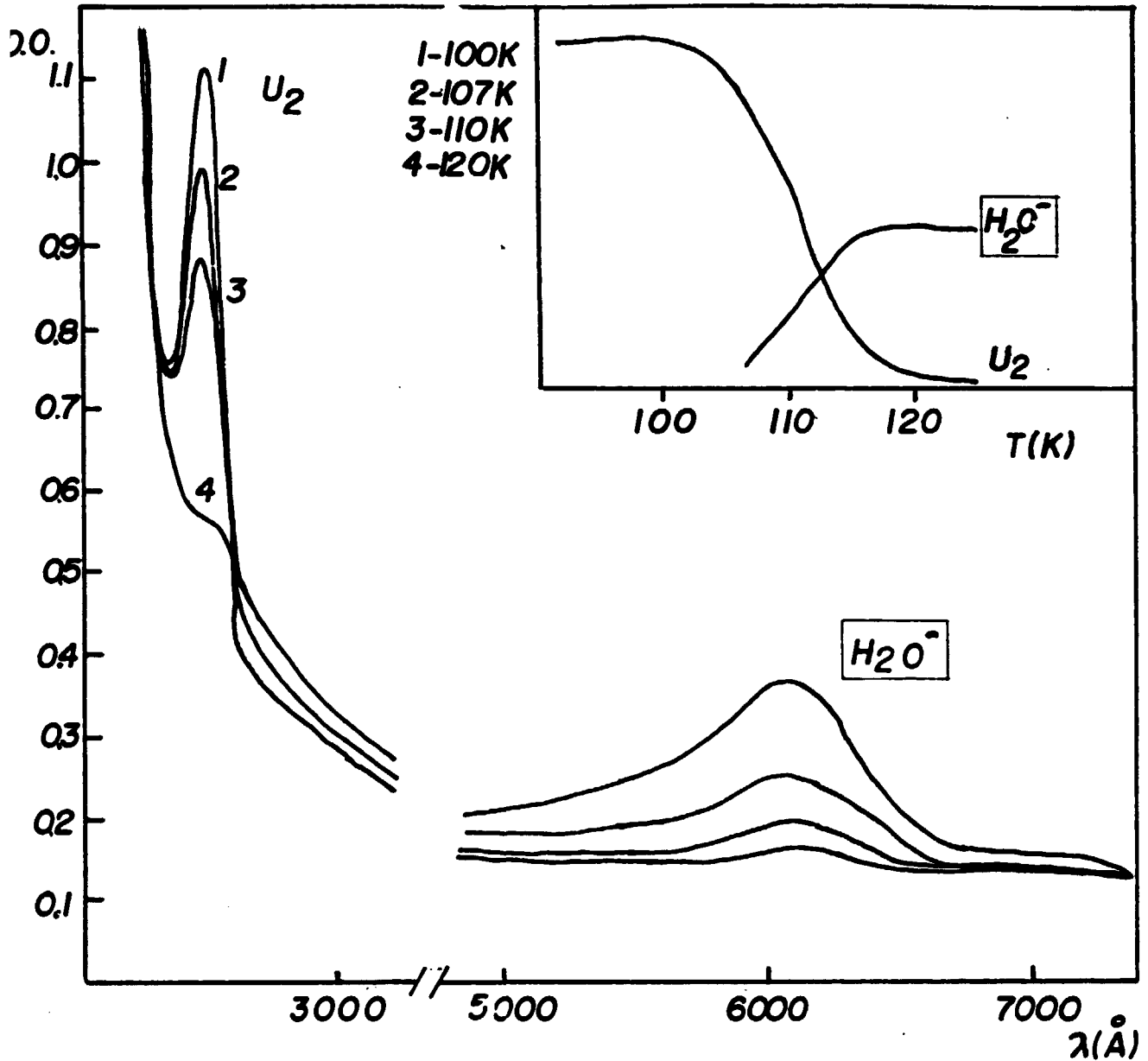
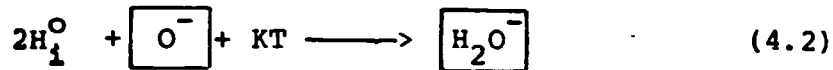


FIGURA 4.6. Espectro de absorção óptica do RbCl-2080, mostrando a destruição térmica de centros  $U_2$  e a simultânea produção de centros  $H_2O^-$ .

qualitativamente a seguinte reação para formação de centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  :



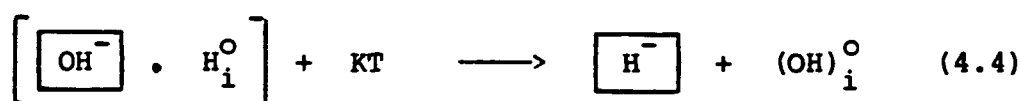
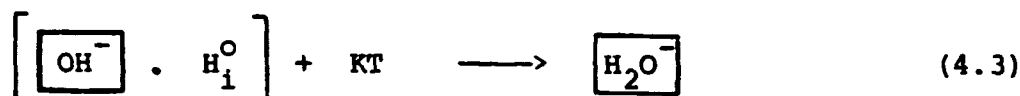
Nesta faixa de temperatura, observamos ainda, um aumento na absorção  $\boxed{\text{OH}^-}$ , indicando a ocorrência de recombinação dos centros  $\text{H}_1^{\circ}$ , instáveis termicamente, e seus anti-centros  $\boxed{\text{O}^-}$ . Segundo Kostlin<sup>(14)</sup>, a recombinação de centros  $\text{U}_2$  e  $\boxed{\text{O}^-}$  produzem moléculas  $\boxed{\text{OH}^-}$  excitadas que se desexcitam por emissão luminescente.

Na região de 120 a 150 K, temos uma faixa de estabilidade térmica, não sendo observadas alterações nas absorções relativas aos centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$ ,  $\boxed{\text{O}^-}$  e  $\boxed{\text{OH}^-}$ , resultantes da etapa anterior. Entretanto, para temperaturas superiores a 150 K, observamos, novamente, o crescimento da banda  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  e o decréscimo da banda  $\boxed{\text{O}^-}$  até aproximadamente 200 K. A questão imediata após este resultado é: porque mais centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  são formados após este período de estabilidade? Tal comportamento pode ser explicado se considerarmos a existência de centros  $\text{U}_{2x}$  mencionados no capítulo II. Estes centros apresentam uma configuração intermediária na formação de centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$ .

No  $\text{KCl}$ <sup>(31)</sup>, o centro  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  apresenta dois estágios de formação: de 100 a 120 K, onde se tem a produção de centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  e  $\text{U}_{2x}$  a partir da destruição

ção térmica de centros  $U_2$ ; e de 120 a 210 K, onde se tem, novamente, a produção de centros  $[H_2O^-]$ , mas, agora, a partir da destruição térmica de centros  $U_{2x}$ , instáveis a partir de 130 K.

Mais precisamente, a destruição térmica dos centros  $U_{2x}$  pode ocorrer por dois mecanismos<sup>(31)</sup>:



O átomo de hidrogênio intersticial aprisionado pelo íon  $[OH^-]$ , por ativação térmica, migra em direção à vacância do íon  $[OH^-]$ , podendo ser capturado por este, produzindo diretamente o centro  $[H_2O^-]$  ou, então, capturar o elétron deste íon, trocando de posição com o mesmo localizando-se na vacância, dando origem a um centro U e uma molécula  $OH^O$  em uma posição intersticial. Centros  $OH_i^O$  não são facilmente detectados por absorção ótica, mas os centros U em haletos alcalinos apresentam absorções próximas à absorção  $[OH^-]$  (no RbCl  $\lambda_U = 2280 \text{ \AA}$ ).

Após a aplicação do pulso de 190 K, observamos um alargamento da banda  $[OH^-]$ , indicando a presença de uma nova absorção. Devido ao fato de termos uma concentração de defeitos  $[OH^-]$  elevada, nesta amostra, torna-se difícil a observação de absorções próximas à absorção  $[OH^-]$ ; entretanto, com base nas considerações

acima, podemos afirmar que o alargamento observado indica a presença de centros U. Assim, embora não tenha sido possível registrar a presença de centros  $U_{2x}$  por absorção óptica, provavelmente, porque a interação spin-órbita é muito pequena nos cloretos<sup>(31)</sup>, concluímos, baseados nos resultados obtidos em relação à formação de centros  $\boxed{H_2O^-}$  e U, que os centros  $U_{2x}$  no RbCl são produzidos à temperatura de 110 K, coincidindo com a razão de máxima destruição dos centros  $U_2$ , e tornam-se instáveis termicamente a temperaturas superiores à 150 K, dando origem a centros adicionais de  $\boxed{H_2O^-}$ .

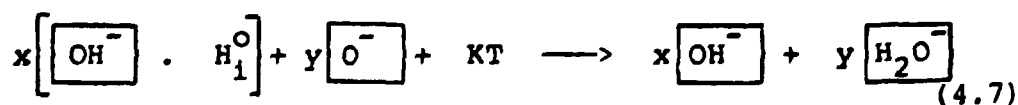
Conforme já mencionado, nesta faixa de temperatura (150 a 200 K), observamos, ainda, o decaimento da absorção  $\boxed{O^-}$ . A curva de decaimento destes centros apresenta um comportamento inverso em relação à curva de formação de centros  $\boxed{H_2O^-}$ , o que nos leva a considerar a possibilidade de que centros  $\boxed{O^-}$  também contribuam para a formação de centros  $\boxed{H_2O^-}$ , a partir da destruição térmica de centros  $U_{2x}$ . Propomos, então, um terceiro mecanismo para a destruição térmica dos centros  $U_{2x}$ :



sendo que,

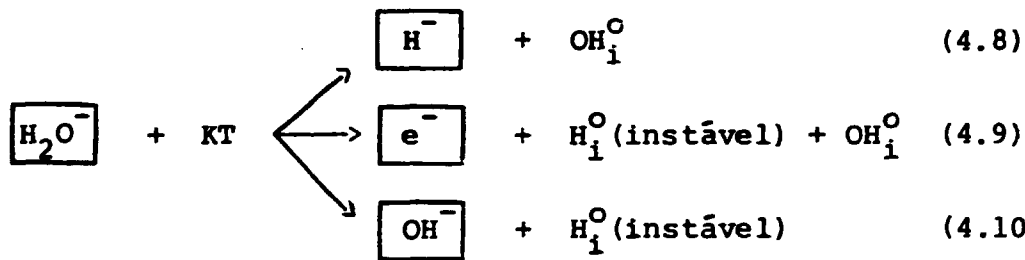


Somando-se as equações (4.5) e (4.6), temos:

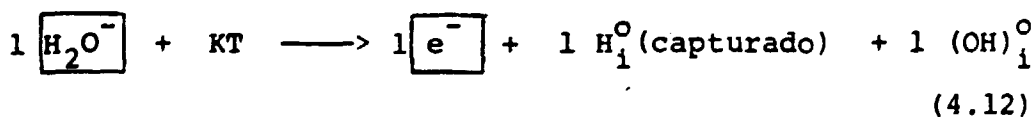
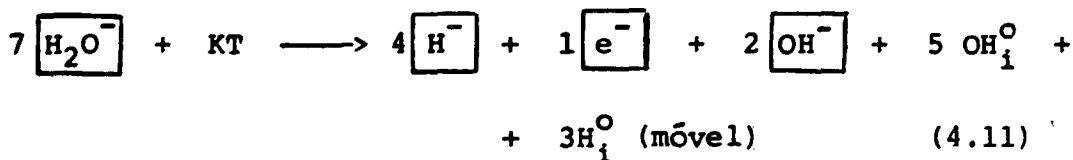


Devido ao equilíbrio na concentração de defeitos  $\boxed{\text{OH}^-}$ , a absorção  $\boxed{\text{OH}^-}$  permanece praticamente constante (Figura 4.5).

Acima de 200 K, observamos a destruição térmica dos centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  e o aparecimento de Centros F, sendo que, durante este processo, as concentrações  $\boxed{\text{OH}^-}$  e  $\boxed{\text{O}^-}$  permanecem inalteradas. A destruição térmica de centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  pode ocorrer por três mecanismos <sup>(31)</sup>:



sendo que a probabilidade de ocorrência de cada processo sofre influência da rede cristalina, onde o processo se desenvolve. Por exemplo, no KCl e no KBr as equações de destruição dos centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  são dadas respectivamente <sup>(31)</sup> por:



Como não pudemos observar com boa resolução a absorção devida aos centros U, pois, conforme mencionado, a concentração  $\boxed{\text{OH}^-}$  nesta amostra é muito ele-

vada, não foi possível propormos uma equação para a destruição térmica dos centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$ . Entretanto, como a razão máxima de destruição destes centros é coincidente com a razão máxima de formação dos centros F (Figura 4.5) podemos propor que o mecanismo dado pela equação (4.9) é o mais provável.

#### IV.3 FOTODISSOCIAÇÃO $\boxed{\text{OH}^-}$ NO RbCl - 1200

Na amostra RbCl 1200, na região espectral do UV, observamos, à temperatura ambiente, além da absorção característica da impureza  $\boxed{\text{OH}^-}$  em  $2137\overset{\circ}{\text{A}}$  uma segunda absorção em  $1960\overset{\circ}{\text{A}}$  de origem inicialmente desconhecida. Obtivemos, então, o espectro infravermelho desta mesma amostra, à temperatura ambiente, a fim de verificarmos a presença de outras impurezas, além de íons  $\boxed{\text{OH}^-}$ . De fato, observamos uma estreita banda de absorção centrada em  $2165\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 4,6\ \mu\text{m}$ ). Esta região espectral é característica de impurezas de cianeto ( $\text{CN}^-$ ).

Conforme mencionado no Capítulo III, deve ter ocorrido a contaminação da amostra acidentalmente durante o seu crescimento. Devido ao fato da presença de íons  $\boxed{\text{CN}^-}$  alterar o processo de fotodissociação  $\boxed{\text{OH}^-}$  (item IV.3.3), consideramos a hipótese da ocorrência de interação entre estas duas impurezas. A fim de estabelecermos referências para a análise da hipótese proposta, apresentamos a seguir algumas considerações sobre a impureza  $\boxed{\text{CN}^-}$  em cristais haletos alcalinos.

IV.3.1 - Impureza  $\text{CN}^-$ 

O espectro de absorção eletrônico de cristais KCl, RbCl e NaCl, dopados com íons  $\text{CN}^-$ , consiste, a baixas temperaturas ( $T = 77 \text{ K}$ ), de várias bandas de absorção com formas semelhantes, localizadas na região da absorção eletrônica fundamental do cristal<sup>(41)</sup>. A tabela V, fornece as energias dos máximos de absorção das respectivas bandas, características de centros  $\text{CN}^-$  em cristais KCl e RbCl.

TABELA V. Energias  $E_n$  (eV) dos máximos de absorção dos centros  $\text{CN}^-$  em cristais haletos alcalinos.

	$E_0$	$E_1$	$E_2$	$E_3$
KCl	6.895	7.080	7.260	7.430
RbCl	6.794	6.986	7.180	-

As energias observadas para as bandas  $E_0$  apresentam boa concordância com as energias calculadas pela equação de Hilsch e Pohl, derivada do modelo de transferência de carga no estudo do espectro excitônico de haletos alcalinos<sup>(41)</sup>.

Heyden e Fischer<sup>(41)</sup> explicam a natureza das transições UV dos centros  $\text{CN}^-$ , baseados nas seguintes considerações: excitação do estado de menor energia remove um elétron da molécula  $\text{CN}^-$ , podendo ocorrer a transferência do elétron para cátions vizinhos na re

de. A perda de um elétron de valência enfraquece a ligação química da molécula, dando origem à uma alteração de uma quantidade  $\delta$  da distância nuclear. Isto leva, simultaneamente, à alteração do potencial de vibração molecular. Este modelo prevê, portanto, absorção óptica próxima ao limite fundamental, devido a uma excitação do tipo-exciton e simultânea criação de  $n = 0, 1, 2, \dots$  quanta de vibração molecular.

Baseados nestas considerações, Heyden e Fischer<sup>(41)</sup> obtiveram resultados satisfatórios na explicação do espectro óptico de cristais de sódio, dopados com íons  $\boxed{\text{CN}^-}$ , e do espectro óptico de  $\text{KCl}:\text{CN}^-$  e  $\text{RbCl}:\text{CN}^-$  à temperatura de 78 K.

O espectro vibracional de centros  $\boxed{\text{CN}^-}$  no KCl, à temperatura ambiente, consiste de uma banda de absorção com estrutura dupla característica, em torno de 4,8  $\mu\text{m}$ . Além desta absorção, tem-se uma absorção secundária (em torno de 2,5  $\mu\text{m}$ ), de forma idêntica à absorção fundamental, mas cuja intensidade é aproximadamente duas vezes menor do que a primeira. Narayanamurti e Pohl<sup>(42)</sup> consideram que estas absorções são devidas à excitação óptica do modo vibracional de estiramento e simultânea excitação, ou de-excitação, de um estado rotacional da molécula  $\boxed{\text{CN}^-}$ . Os íons  $\boxed{\text{CN}^-}$  no KCl, a temperaturas maiores do que 60 K, apresentam pequenas barreiras à rotação; a influência do potencial cristalino torna-se desprezível à  $T > 60$  K, isto é, os íons  $\boxed{\text{CN}^-}$  comportam-se como um gás diluído de moléculas livres. Abaixo de 60 K, o campo



cristalino torna-se "perceptível" à molécula e, entre os dois máximos observados a altas temperaturas, surge uma estreita absorção, que cresce rapidamente com o decréscimo da temperatura, devida à libração da molécula.

O espectro de centros  $\boxed{\text{CN}^-}$  no RbCl é qualitativamente similar ao KCl<sup>(43)</sup>. Devido ao fraco potencial cristalino, a absorção de estiramento no RbCl consiste, a altas temperaturas, de um espectro rotacional-vibracional de baixa resolução, devido aos níveis do rotor "perturbado". Mesmo a 80 K, tem-se absorções largas. A baixas temperaturas, as moléculas  $\boxed{\text{CN}^-}$  realizam movimentos de libração com frequências da ordem de  $19\text{cm}^{-1}$ .

#### IV.3.2 - Interação das impurezas $\boxed{\text{OH}^-}$ e $\boxed{\text{CN}^-}$

Quando impurezas moleculares são introduzidas em cristais iônicos, estas bandas tendem a ocupar posições isoladas em sítios substitucionais, se suas dimensões forem compatíveis com as dimensões dos elementos constituintes da rede matriz. É o caso de íons  $\boxed{\text{CN}^-}$  e  $\boxed{\text{OH}^-}$  introduzidos em haletos alcalinos.

Devido à alteração da massa que se substitui e da mudança na constante de ligação destas moléculas em posições substitucionais, modos localizados cu de ressonância podem ser introduzidos no "gap" energético do cristal.

Além destes modos vibracionais, outros graus de liberdade do defeito molecular dão origem a modos rotacionais e libracionais fortemente localizados. A altura da barreira ou potencial rotacional, devido à interação da molécula com íons vizinhos da rede, determina os tipos de modos localizados. Se o potencial é pequeno ou comparável à energia rotacional da molécula, tem-se como modelo o rotor "quase" livre (pequena perturbação). Com o aumento da barreira de potencial, a energia entre os níveis rotacionais também aumenta sendo a rotação e libração mais intensamente perturbadas, apresentando amplitudes angulares decrescentes e frequências crescentes.

Conforme já mencionado, a alteração do processo de fotodissociação  $\text{OH}^-$  devido à presença de íons  $\text{CN}^-$ , levou-nos à hipótese de haver uma interação entre estes dois defeitos. Para explicarmos esta interação, consideramos um modelo onde teríamos um agregado composto pelas duas impurezas,  $\text{OH}^-$  e  $\text{CN}^-$ , em posições substitucionais próximas.

O movimento de "estiramento" da molécula  $\text{CN}^-$  no RbCl produz uma absorção larga com frequência característica em  $2075 \text{ cm}^{-1}$  (temperatura ambiente) <sup>(43)</sup>. De acordo com nosso modelo, existiria uma forte interação dipolar entre as moléculas  $\text{OH}^-$  e  $\text{CN}^-$  em posições substitucionais próximas, a qual poderia alterar o potencial rotacional da molécula  $\text{CN}^-$ . Pode-se supor, portanto, que os defeitos  $\text{CN}^-$ , associados a defeitos  $\text{OH}^-$ , tornar-se-iam mais fortemente localiza-

dos em suas orientações, causando o deslocamento das frequências características dos modos vibracionais para valores maiores. Estas considerações explicariam a absorção centrada em  $2165 \text{ cm}^{-1}$ , observada à temperatura ambiente, na amostra 1200.

De forma análoga, a absorção eletrônica observada à temperatura ambiente em  $1960 \text{ \AA}$ , pode ser considerada como uma transição eletrônica do agregado  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$ , análoga à transição eletrônica do  $[\text{OH}^-]$  isolado, onde o efeito primário da absorção de um fóton é o da transferência de carga de um elétron do íon  $[\text{OH}^-]$  para um átomo alcalino vizinho mais próximo ou mecanismo de absorção por transferência de carga.

Baseados, então, neste modelo, analisamos os resultados obtidos na fotodissociação e demais tratamentos realizados com a amostra 1200 e comparamos estes resultados com os obtidos no RbCl 2080.

#### IV.3.3 - Fotodissociação

A baixas temperaturas, a absorção em  $1960 \text{ \AA}$ , considerada como devida a agregados  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$ , apresenta uma largura de linha estreita e um deslocamento do seu máximo de absorção para  $1940 \text{ \AA}$ . A figura 4.7 mostra o espectro de absorção UV obtido à temperatura ambiente e a  $77 \text{ K}$ .

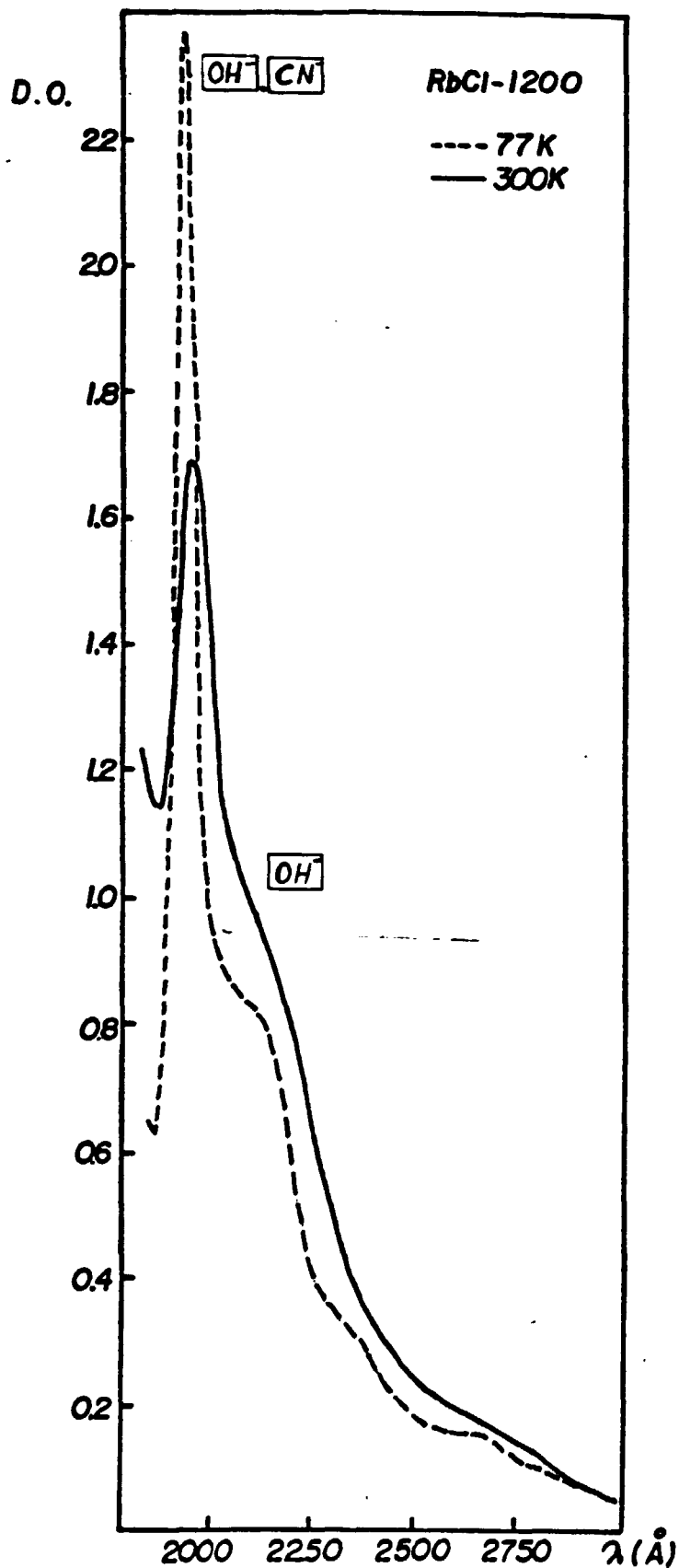
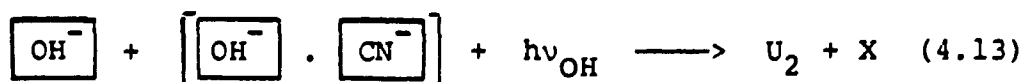


FIGURA 4.7. Bandas de absorção eletrônica características do agregado  $[\text{OH}^-] \cdot [\text{CN}]$  e da impureza  $[\text{OH}^-]$  no  $\text{RbCl-1200}$ , a temperatura ambiente e a 77 K.

Independente da presença dos agregados, irradiamos esta amostra nas mesmas condições de irradiação da amostra 2080. Observamos, neste processo o decréscimo da banda  $\boxed{\text{OH}^-}$ , bem como da banda relativa aos agregados, e o simultâneo crescimento de duas novas bandas: uma em  $2450 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , característica de centros  $U_2$  no RbCl, e outra em  $2040 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , de origem desconhecida (Figura 4.8). Note-se que a banda centrada em  $2040 \overset{\circ}{\text{Å}}$  não é devida a centros  $\boxed{\text{O}^-}$ , pois, de acordo com as experiências na amostra 2080, estes centros apresentam absorção característica em  $1930 \overset{\circ}{\text{Å}}$ . Para facilitar a exposição dos resultados, chamamos esta nova absorção em  $2040 \overset{\circ}{\text{Å}}$  de banda X.

Fazendo-se um gráfico das variações das densidades ópticas dos defeitos envolvidos versus o tempo de irradiação, pudemos observar a proporção de formação e destruição de cada defeito (Figura 4.9). As curvas dos centros  $\boxed{\text{OH}^-}$  e centros agregados  $\left[ \boxed{\text{OH}^-} \cdot \boxed{\text{CN}^-} \right]$  apresentam um comportamento inverso em relação às curvas dos centros  $U_2$  e X. De forma qualitativa, podemos, inicialmente, representar o processo observado pela equação:



A destruição dos centros  $\boxed{\text{OH}^-}$  e a presença de centros  $U_2$  após a irradiação, indicam a ocorrência de um processo de fotodissociação semelhante ao observado na amostra 2080, apesar da presença de impurezas

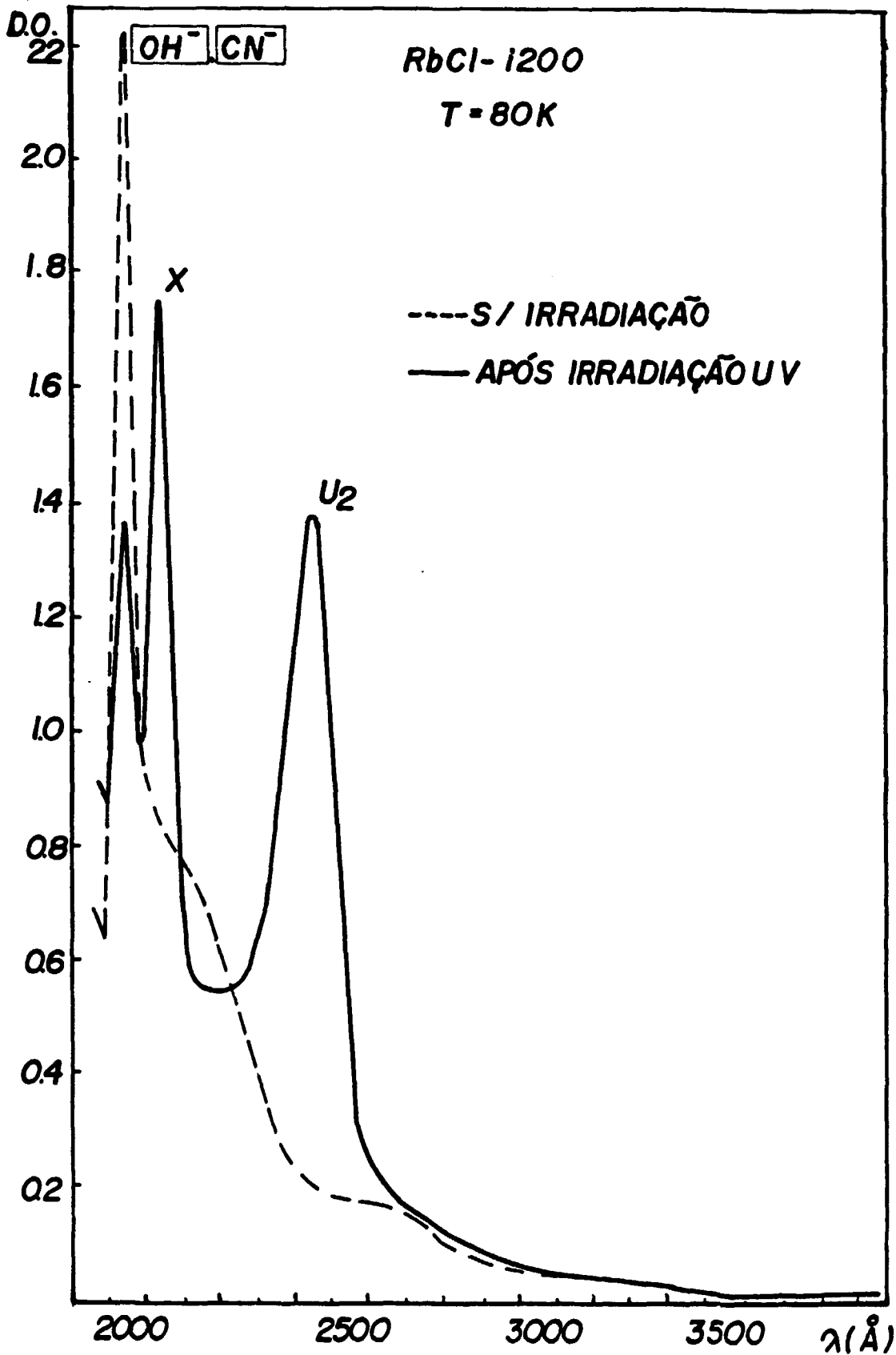


FIGURA 4.8. Espectro de absorção óptica do cristal RbCl-1200, mostrando os produtos primários da fotodissociação  $\text{OH}^-$ , após diferentes períodos de irradiação UV na banda  $\text{OH}^-$  a 80 K.

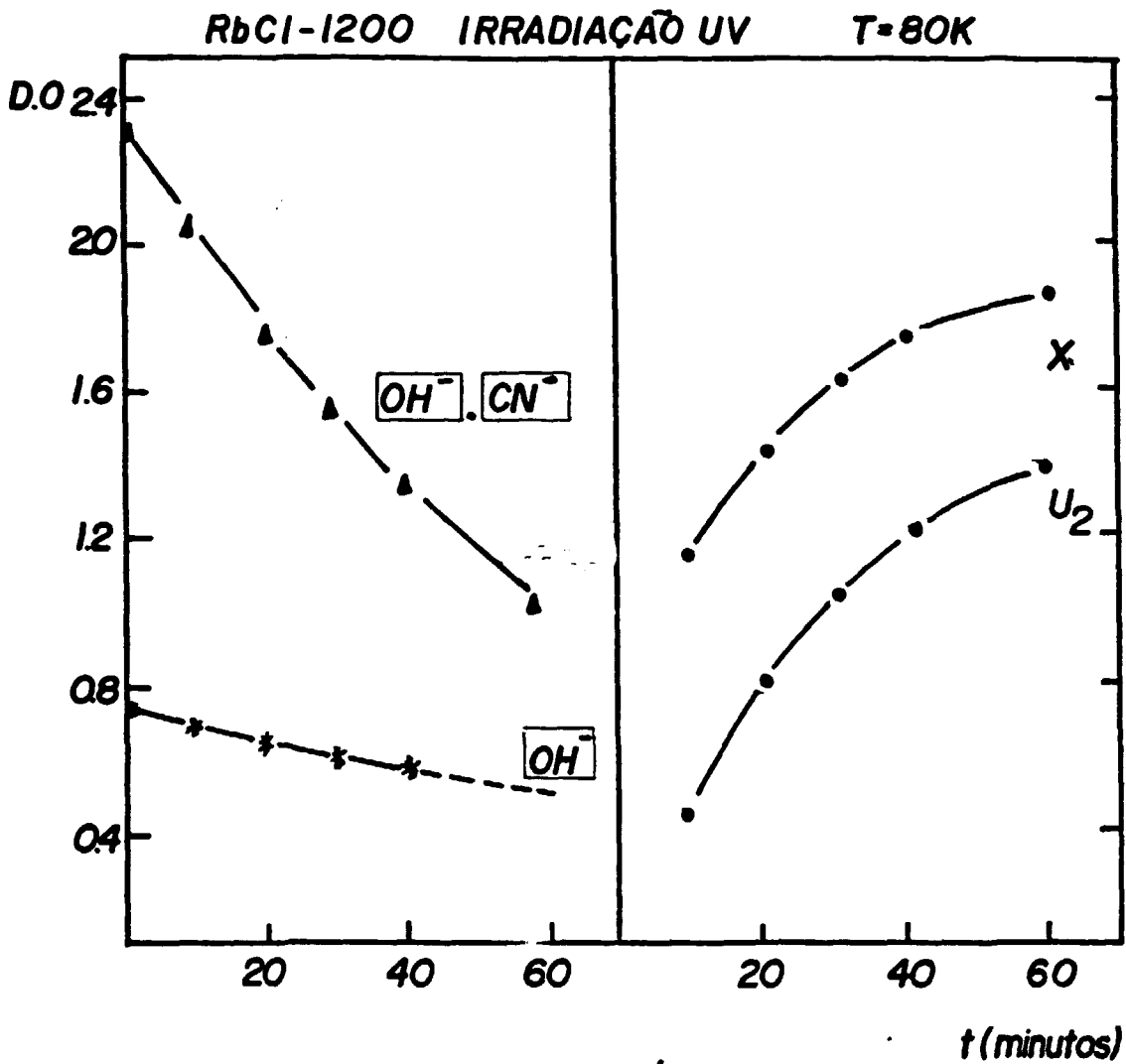


FIGURA 4.9. Fotodissociação  $\text{OH}^-$  no RbCl-1200 a 80 K. Variação da D.O. das bandas de absorção  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{U}_2$  e  $\text{O}^-$ , versus o tempo de irradiação UV.

$\text{CN}^-$ . De acordo, então, com a equação de fotodissociação (4.1), a cada  $\text{OH}^-$  destruído corresponderá a formação de um centro  $\text{U}_2$  e um centro  $\text{O}^-$ . Contudo, não foi observado, nesta amostra, a banda de absorção característica de centros substitucionais de oxigênio, mas, somente, uma banda de origem desconhecida, centrada em  $2040 \text{ \AA}$ , ou banda X.

Duas hipóteses são propostas para explicarmos este fato: a primeira seria a presença da absorção  $[\text{OH}^- . \text{CN}^-]$  em  $1940 \text{ \AA}$  não possibilitar a observação da banda devida aos centros  $\text{O}^-$  em  $1930 \text{ \AA}$ . O espectrofotômetro não apresenta resolução suficiente para separar estas duas bandas. A segunda hipótese seria a presença inicial de íons  $\text{CN}^-$  afetar o processo de fotodissociação, causando uma perturbação nos produtos da reação, de forma que os centros  $\text{O}^-$  tivessem sua absorção característica alterada.

Um estudo do espectro de absorção obtido elimina a primeira hipótese, pois, mesmo não existindo resolução suficiente para separar as duas absorções, sabemos, das experiências com a amostra 2080 (Figura 4.2), que a banda  $\text{O}^-$  correspondente à banda  $\text{U}_2$  observada (Figura 4.8), apresentaria intensidade de absorção suficiente para provocar uma distorção no espectro devido a sua composição com a absorção dos agregados. Além disto, esta hipótese explica, apenas, a ausência da absorção  $\text{O}^-$ , não fornecendo dados quanto a presença da banda X. Isto, por



tanto, nos leva à verificação da segunda hipótese

Conforme mencionado, a segunda hipótese propõe que os centros  $O^-$  sejam perturbados pela presença de íons  $CN^-$ , dando origem a uma nova absorção, ou à banda X. No estudo desta possibilidade, duas questões são inicialmente levantadas: por que os centros  $U_2$ , também produtos da fotodissociação  $OH^-$ , não são igualmente perturbados por íons  $CN^-$ ? E Caso ocorra este efeito que tipo de interação ocorre entre os centros  $O^-$  e íons  $CN^-$ ?

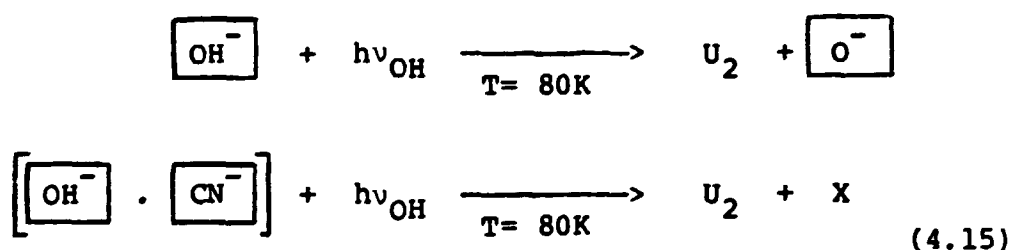
Uma análise detalhada da banda  $U_2$ , baseada em um estudo comparativo da absorção característica deste defeito nas duas amostras (1200 e 2080), revelou que, além de apresentarem mesma posição, ambas apresentam, aproximadamente, a mesma "largura a meia altura" ( $1200 H = 0,378 \text{ eV}$ ;  $2080 H = 0,36 \text{ eV}$ ). Isto implica que a presença de impurezas  $CN^-$  praticamente não perturba a transição característica dos defeitos de hidrogênio. Contudo, a análise da concentração de centros  $U_2$ , obtidos após a irradiação da amostra 1200, mostrou que a concentração destes defeitos é maior do que a concentração de defeitos  $OH^-$  inicial. Calculando-se as áreas sob as bandas  $U_2$  e  $OH^-$  pelo método da pesagem, obtivemos as concentrações correspondentes através da seguinte fórmula:

$$N = C \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{\text{área}}{f} \quad (4.14)$$

onde, N é a concentração de defeitos,

$C$  é uma constante de proporcionalidade,  
 $n$  é o índice de refração no máximo da banda,  
 $f$  é a intensidade de oscilador da transição.

A partir desta relação, verificamos que a concentração de centros  $U_2$  é, aproximadamente, duas vezes maior do que a variação da concentração  $[OH^-]$ . Qual a origem destes centros adicionais de hidrogênio? A hipótese mais viável é que estes centros  $U_2$  adicionais sejam produtos da fotodissociação dos centros  $[OH^-]$  pertencentes ao agregado  $[OH^- \cdot CN^-]$ . Isto implica na ocorrência de dois processos de fotodissociação simultâneos: um devido ao  $[OH^-]$  não perturbado, que tem como produtos centros  $U_2$  e  $[O^-]$ , e outro devido ao  $[OH^-]$  pertencente ao agregado  $[OH^- \cdot CN^-]$ , que tem como produtos centros  $U_2$  e defeitos  $X$ . Ocorrem, então, na amostra 1200, as reações descritas pelas equações abaixo:

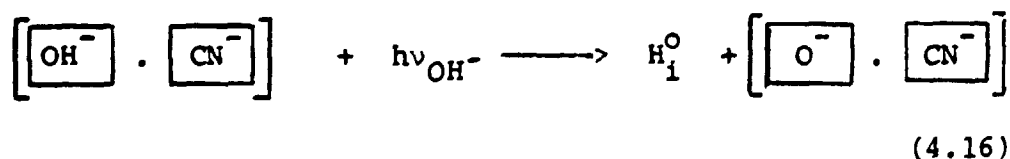


Estas considerações respondem a primeira questão levantada e, também, nos faz retomar a primeira hipótese proposta sobre a ausência dos centros substitucionais de oxigênio. Como somente metade da concentração  $U_2$  é devida ao processo de fotodissociação que tem centros  $[O^-]$  como produto, devemos rever as considerações feitas

sobre a intensidade de absorção esperada para a banda  $[O^-]$ . Comparando-se, novamente, as figuras 4.2 e 4.8, mas considerando somente a metade da concentração  $U_2$ , observamos que a intensidade da banda  $[O^-]$  esperada reduz-se consideravelmente, sendo possível a ocorrência de composição das duas absorções, sem que seja observada alteração significativa no espectro final.

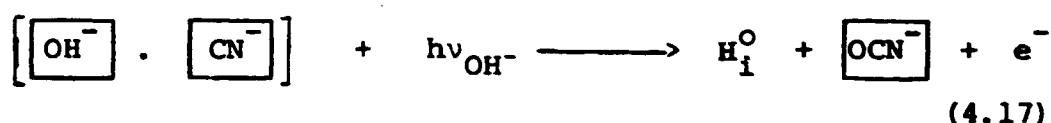
O fato de não conhecermos a dinâmica do processo de fotodissociação do agregado  $[OH^- \cdot CN^-]$ , dá margem a várias interpretações quanto à configuração do defeito X e, conseqüentemente, quanto ao tipo de interação entre os íons de oxigênio resultante da fotodissociação do  $[OH^-]$  pertencente ao agregado e íons  $[CN^-]$ . Contudo, de acordo com os resultados experimentais obtidos e o modelo proposto no ítem IV.3.2, consideramos, inicialmente, duas possibilidades que serão apresentadas a seguir.

Os centros substitucionais de oxigênio, resultantes da fotodissociação dos íons  $[OH^-]$  pertencentes ao agregado, podem ser perturbados pela presença de íons  $[CN^-]$ , em sítios vizinhos próximos, resultando no complexo  $[O^- \cdot CN^-]$ , que apresentaria a absorção característica em  $2040 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , ou seja, a banda X, onde a reação de fotodissociação seria descrita por:



A segunda hipótese é que, no processo

de fotodissociação, o defeito  $[O^-]$  adquira energia cinética suficiente para mover-se na direção do íon  $[CN^-]$ , levando à formação de uma molécula  $[OCN^-]$  (cianato), sendo, neste processo, liberado um elétron que poderia ser capturado por um dos defeitos ou mesmo por íons da rede. Neste caso, o processo de fotodissociação seria descrito por:



Devido ao fato da disponibilidade de dados sobre o espectro UV de cristais iônicos dopados com íons  $[OCN^-]$  ser muito pobre, não pudemos obter uma identificação na literatura sobre a energia característica deste defeito. De forma análoga, por não terem sido realizados, até o presente, estudos com cristais dopados com impurezas  $[OH^-]$  e  $[CN^-]$  simultaneamente, não pudemos obter dados que nos permitissem concluir preliminarmente, quanto a proposta do complexo  $[O^-] \cdot [CN^-]$ . Assim, optamos pela realização de novas experiências que nos permitissem obter dados adicionais sobre a influência de íons  $[CN^-]$  no processo de fotodissociação. Nos itens a seguir, apresentaremos os resultados obtidos no tratamento térmico e coloração da amostra 1200.

Finalizando esta discussão apresentamos a tabela VI a qual resume as características das absorções observadas no processo de fotodissociação da amostra 1200.

TABELA VI. Características dos defeitos observados na fotodissociação  $\boxed{\text{OH}^-}$  no RbCl-1200 (T= 80K)

Defeito	$\lambda$ (Å)	E (eV)	H (eV)
$\left[ \boxed{\text{OH}^-} \cdot \boxed{\text{CN}^-} \right]$	1940	6,39	0,16
X	2040	6,08	0,18
$U_2$	2450	5,06	0,378

#### IV.3.4 - Tratamento térmico

Através de procedimento análogo ao descrito no item IV.2, estudamos as reações secundárias do processo de fotodissociação na amostra 1200. Os resultados obtidos são mostrados na figura 4.10.

Na região de 80 a 120 K, observamos, de forma análoga à amostra 2080, a destruição térmica dos centros  $U_2$  com razão máxima de destruição à 110 K. Simultaneamente, ocorre o decaimento da absorção característica de centros X e o crescimento da absorção relativa aos agregados, além da formação de uma pequena absorção na região visível.

Este resultado pode ser explicado considerando-se, inicialmente, que centros  $U_2$  instáveis sejam

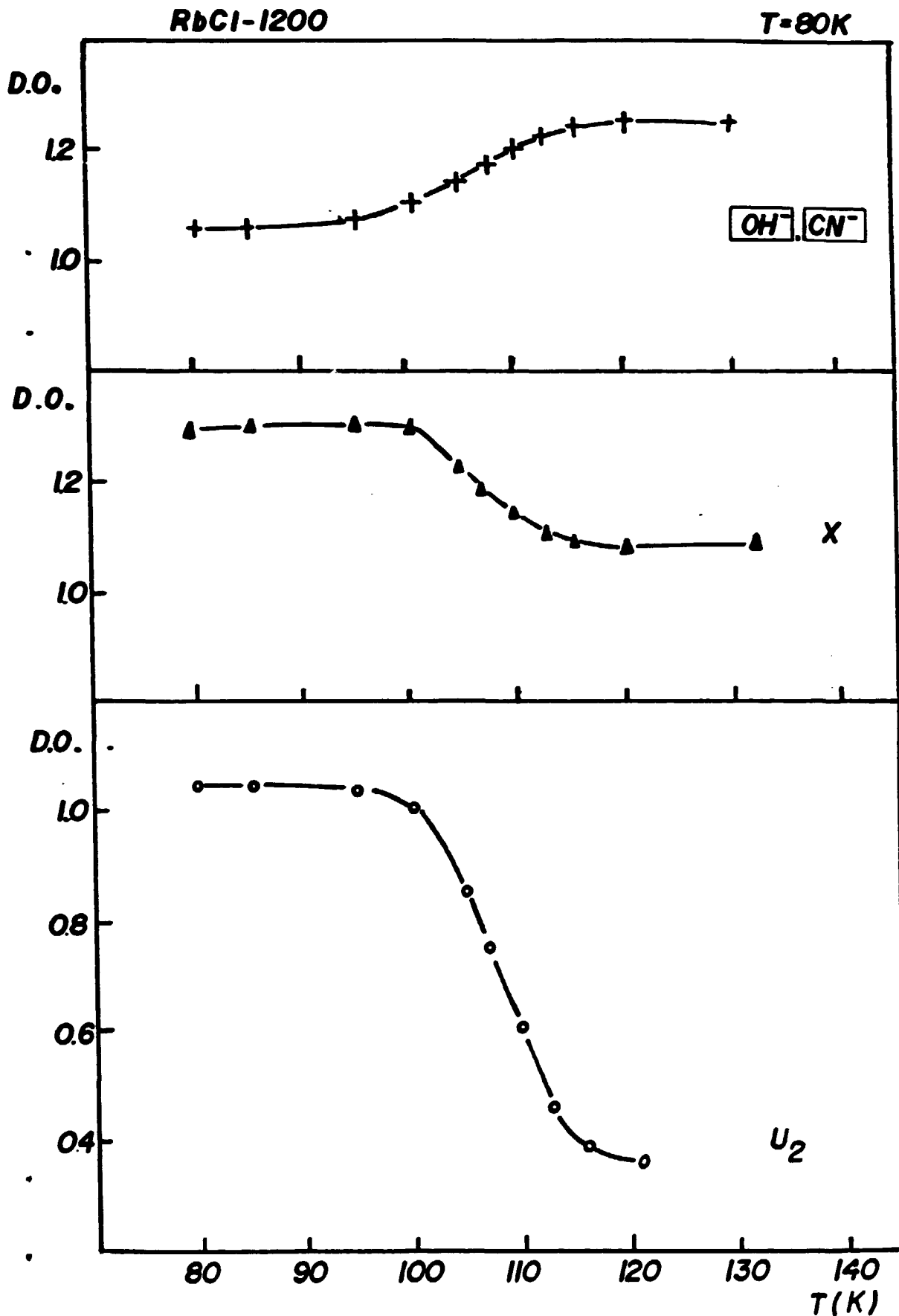
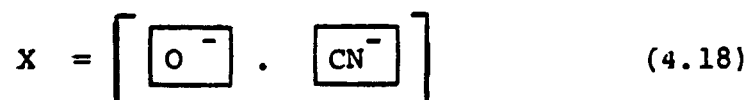


FIGURA 4.10. Estabilidade térmica dos produtos primários e secundários da fotodissociação  $OH^-$  no RbCl-1200. Alterações observadas devido a aplicação de pulsos de temperatura (tratamento térmico pulsado) na faixa de 80 a 150 K.

capturados por centros X, levando à reconstituição do complexo  $\left[ \boxed{\text{OH}^-} \cdot \boxed{\text{CN}^-} \right]$ . Quanto à absorção na região visível, não pudemos identificá-la nesta etapa do tratamento térmico; entretanto, a temperaturas maiores torna-se evidente, por sua estrutura e energia característica, que esta absorção é devida a centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$ . De fato, prosseguindo o tratamento térmico, observamos um comportamento semelhante à amostra 2080, isto é, a partir de 150 K, tem-se, após um período de estabilidade, a formação de centros adicionais de  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$ . Conforme mencionado anteriormente, este comportamento deve-se a formação de centros  $U_{2x}$ , cuja absorção não pode ser observada provavelmente devido ao fato da interação spin-órbita ser pequena nos cloretos<sup>(31)</sup>. Contudo, devido a baixa concentração de impurezas  $\boxed{\text{OH}^-}$  nesta amostra, a presença de centros  $U_{2x}$  pode ser confirmada indiretamente por dois produtos resultantes de sua destruição térmica - centros U e centros  $\boxed{\text{H}_2\text{O}^-}$  - conforme as equações (4.3) e (4.4). (Figura 4.11).

Estes resultados levam-nos a propor que a configuração para o defeito X é:



A hipótese de que o centro X fosse uma molécula  $\boxed{\text{OCN}^-}$  foi excluída devido ao processo de recombinação observada. Este processo, no caso, implicaria na quebra da ligação O - CN da molécula de cianato, (devido a energia térmica fornecida no tratamento térmico).

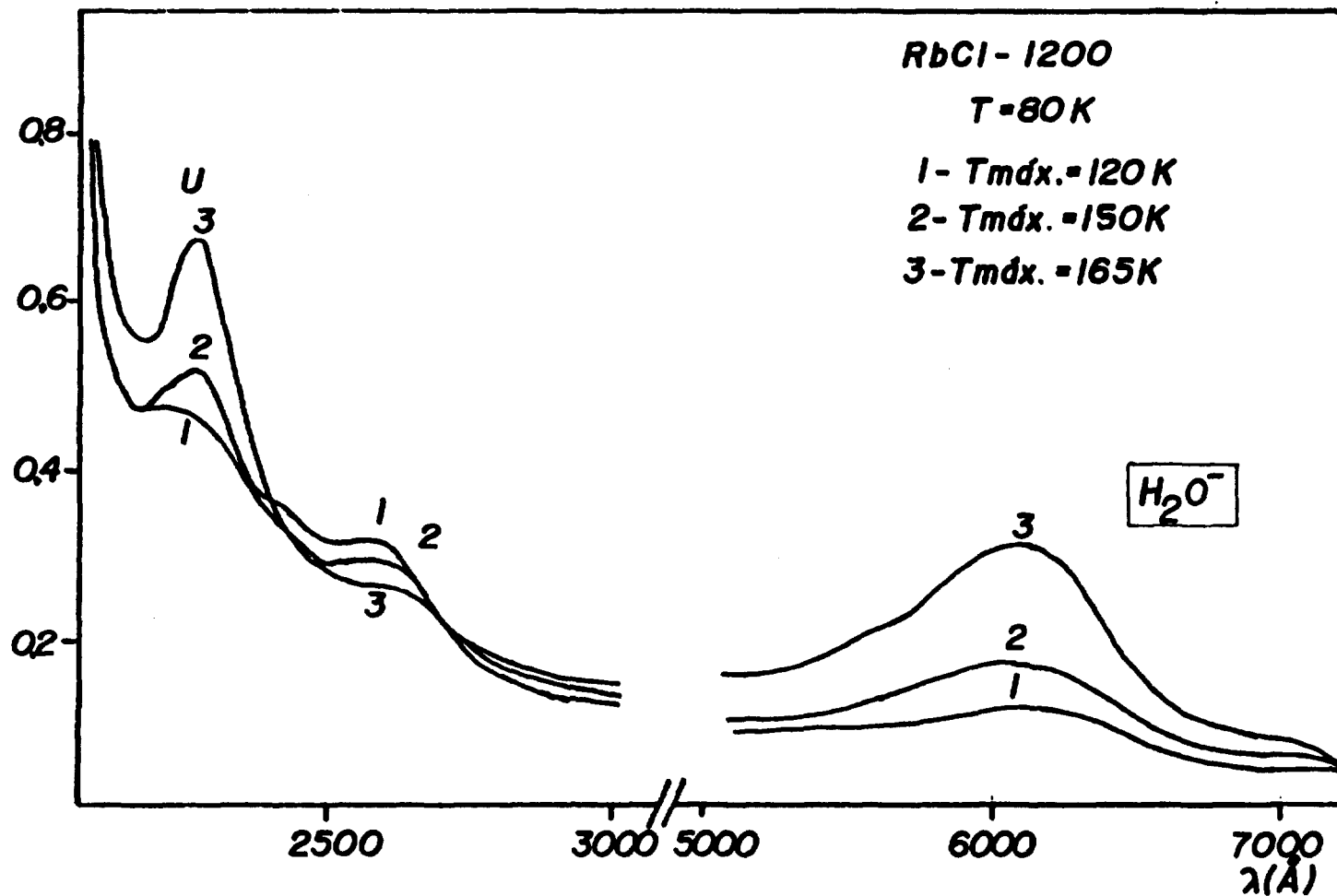
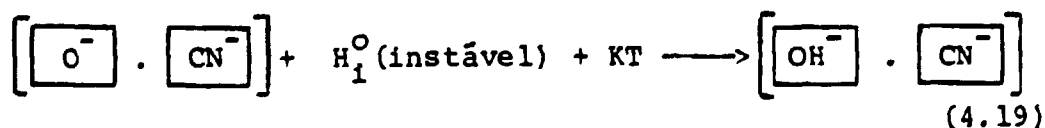


FIGURA 4.11. Espectro de absorção óptica do RbCl-1200, mostrando a produção simultânea de centros U e  $\text{H}_2\text{O}^-$ , resultantes da destruição térmica de centros  $\text{U}_{2x}$ .



co), e, ainda, à captura de um átomo de hidrogênio intersticial para a reconstituição do complexo  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$ . Sabe-se que a molécula  $[\text{OCN}^-]$  é um defeito estável, assim como as impurezas  $[\text{OH}^-]$  e  $[\text{CN}^-]$ , e portanto, é pouco provável a ocorrência da quebra da ligação O - CN, estando a molécula no estado eletrônico fundamental, somente com a energia térmica fornecida.

Devido ao fato de não conhecermos as intensidades de oscilador das novas absorções  $[\text{O}^- \cdot \text{CN}^-]$  e  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$ , não foi possível calcular as concentrações destes defeitos pelo método utilizado em itens anteriores. Assim, para um estudo quantitativo dos resultados, considerando que a densidade óptica é diretamente proporcional a concentração do defeito, realizamos a comparação entre as densidades ópticas inicial e final (após a aplicação de um pulso) de cada absorção. Com este procedimento, observamos que, após o pulso de 120 K, são reconstruídos 18% dos defeitos  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$  destruídos com a irradiação UV; simultaneamente, são destruídos 22% dos defeitos  $[\text{O}^- \cdot \text{CN}^-]$  produzidos após a fotodissociação. Isto significa que praticamente todos os centros X destruídos com o aumento da temperatura (até 120 K) recombina-se com centros  $U_2$ , reconstituindo os centros agregados. Este mecanismo pode ser descrito pela equação:



A recombinação descrita pela equação (4.19) surge na amostra 1200 como um canal de reação adicional para a estabilização de centros intersticiais de hidrogênio, competindo com a formação de centros  $U_{2x}$  e centros  $\boxed{H_2O^-}$ .

Na faixa de temperatura 170 a 250 K, ocorrem deslocamentos da linha base na região UV, tornando muito difícil uma análise precisa dos resultados. Conforme mencionamos no capítulo II, centros F podem auxiliar o estudo do processo de fotodissociação a temperaturas próximas à temperatura ambiente (devido a sua associação à alguns produtos secundários). Realizamos então, para seqüência de nosso estudo, experiências com amostras coloridas, as quais serão apresentadas no ítem a seguir.

#### IV.3.5 - RbCl - 1200 e centros F

A introdução de centros F no cristal 1200 foi realizada, inicialmente, com a intenção de estender nosso estudo à dinâmica dos produtos secundários da fotodissociação de íons  $\boxed{OH^-}$  pertencentes ao agregado, à temperaturas acima de 170 K. Entretanto, verificamos que o processo de coloração, como veremos a seguir, leva à destruição dos centros  $\boxed{OH^-}$  e  $\boxed{CN^-}$ .

A figura 4.12a mostra o espectro de absorção, à temperatura ambiente, da amostra 1200 após o

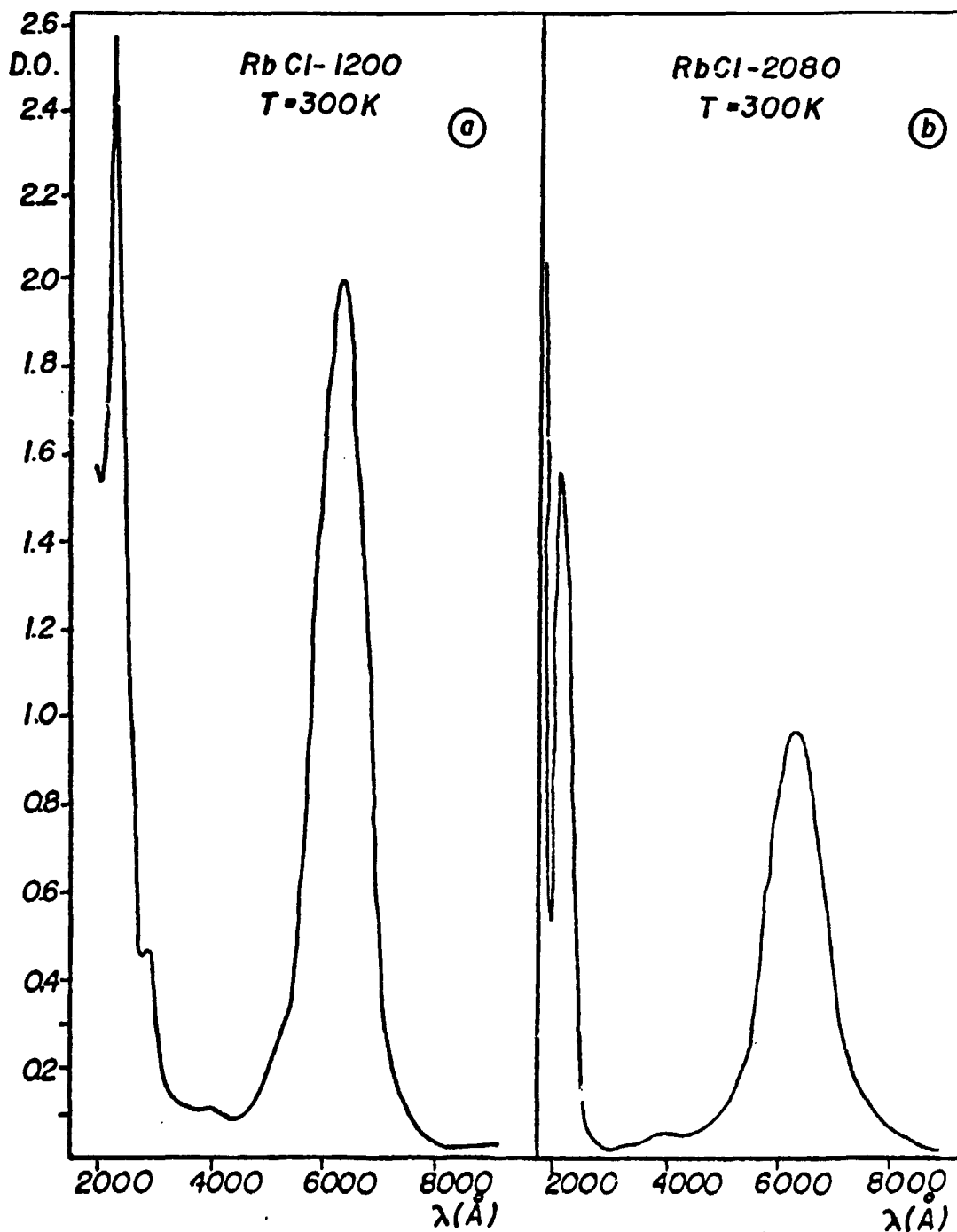


FIGURA 4.12. Processo de coloração aditiva. (a) Espectro de absorção óptica, a temperatura ambiente, do cristal RbCl-1200. (b) Espectro de absorção óptica, a temperatura ambiente, do cristal RbCl-2080.

processo de coloração aditiva. Além da absorção característica de centros F na região visível, temos uma intensa absorção em  $2280 \overset{\circ}{\text{Å}}$  e uma segunda absorção, bem menos intensa, em  $2720 \overset{\circ}{\text{Å}}$ . De acordo com a literatura, a primeira absorção corresponde a centros U (íons de hidrogênio em posições substitucionais); a segunda absorção não foi identificada. A figura 4.12b mostra o espectro de absorção, também à temperatura ambiente, da amostra 2080 após ser submetida a processo idêntico de coloração. A absorção  $\boxed{\text{OH}^-}$  permanece inalterada, sendo formados somente centros F.

Conforme mencionado no capítulo III, o processo de coloração aditiva implica em um aquecimento do cristal a temperaturas próximas de seu ponto de fusão. A presença de impurezas no tubo de coloração poderia, portanto, levar a reações espúrias, alterando a concentração de defeitos ou impurezas já presentes na amostra. A fim de verificarmos se a produção de centros U, observada na amostra 1200, é devida a presença dos agregados  $\left[ \boxed{\text{OH}^-} \cdot \boxed{\text{CN}^-} \right]$  colorimos amostras dos cristais 1200 e 2080, a temperatura ambiente, por irradiação X. A figura 4.13 mostra os resultados obtidos. Conforme pode ser observado, temos, novamente, na amostra 1200 a produção de centros U e F com a destruição da absorção relativa aos agregados e a formação de centros F na amostra 2080, sem alteração na absorção  $\boxed{\text{OH}^-}$ . A partir da equação (3.2) (Capítulo III) e da figura 4.13, calculamos a concentração de centros de cor em ambas as amostras. A tabela VII fornece os resultados obtidos e os parâmetros utilizados neste cálculo.

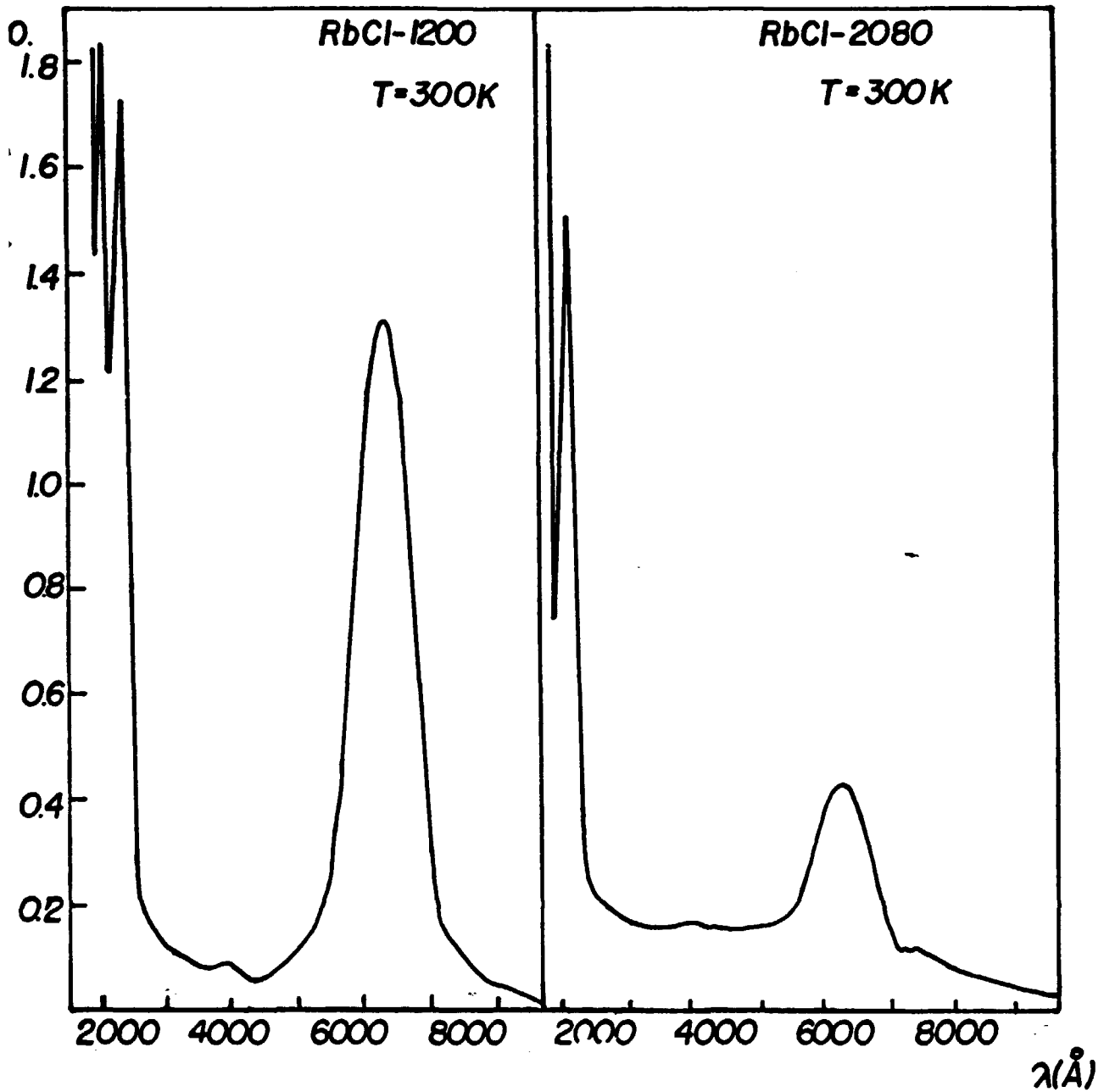


FIGURA 4.13. Irradiação com raios X a temperatura ambiente. (a) Espectro de absorção óptica, a temperatura ambiente, do cristal RbCl-1200. (b) Espectro de absorção óptica, a temperatura ambiente, do cristal RbCl-2080.

TABELA VII. Concentração de centros F nas amostras 1200 e 2080 após irradiação X

	D.O.	d (mm)	n (F/cm <sup>3</sup> )
RbCl - 2080	0,62	0,35	1,8x10 <sup>17</sup>
RbCl - 1200	1,52	1,20	1,3x10 <sup>17</sup>

Embora as amostras tenham sido irradiadas por períodos idênticos e em condições análogas, a concentração de centros F na amostra 2080 é maior do que a concentração na amostra 1200.

A diferença entre a amostra 2080 e 1200 é a presença de impurezas  $\text{CN}^-$  na segunda, portanto a produção de centros U, observada nesta amostra, bem como a menor concentração de centros F detectada, está relacionada a presença dos agregados  $[\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-]$ . Não se conhece até o presente na literatura um efeito semelhante a este, isto é, que centros U possam ser criados diretamente da irradiação de haletos alcalinos dopados com impurezas  $\text{OH}^-$  ou mesmo ainda, que a coloração aditiva destas amostras produza centros U além de centros F. Processos de hidrogenação (formação de centros U) posteriores ou simultâneos à coloração aditiva são sempre realizados na presença de hidrogênio e sob alta pressão ( $\sim 20$  atms), caso totalmente distinto de nossa situação experimental, em que a co-

loração aditiva foi realizada sob baixa pressão de potássio ( $\sim 1$  atm), sendo a pressão de vapor controlada com gás nitrogênio (princípio do "heat-pipe") conforme descrito no capítulo III.

Para um estudo mais detalhado deste processo, submetemos uma amostra do cristal 1200 à irradiação X por 30 minutos e realizamos nova medida de absorção óptica à temperatura de 80 K. Este procedimento nos permite obter uma melhor resolução do espectro da amostra irradiada, conforme mostra a figura 4.14. Além da absorção relativa aos agregados em  $1940 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , observa-se também a absorção relativa aos defeitos  $[\overset{\ominus}{\text{O}} \cdot \overset{\ominus}{\text{CN}}]$  em  $2040 \overset{\circ}{\text{Å}}$ . Conforme vimos no ítem IV.3.3 o centro X é um dos produtos primários da fotodissociação do agregado  $[\overset{\ominus}{\text{OH}} \cdot \overset{\ominus}{\text{CN}}]$ ; logo concluímos que o efeito primário da radiação X é a fotodissociação da impureza  $\overset{\ominus}{\text{OH}}$  pertencente ao agregado, levando a formação de centros  $U_2$  e  $[\overset{\ominus}{\text{O}} \cdot \overset{\ominus}{\text{CN}}]$ . Contudo, como os centros  $U_2$  são instáveis à temperatura ambiente, os defeitos de hidrogênio estabilizam-se como centros U.

Irradiando-se a amostra 1200, à temperatura ambiente, com luz UV, observamos, também, a formação de centros U, X e F, mas com concentrações menores. A radiação X cria excitons de alta energia, que se aniquilam na própria rede, formando centros F e centros de buraco. A radiação UV também leva a produção de pares elétron-buraco que se aniquilam na rede; entretanto, a velocidade de formação de defeitos é muito menor, devido à diferença

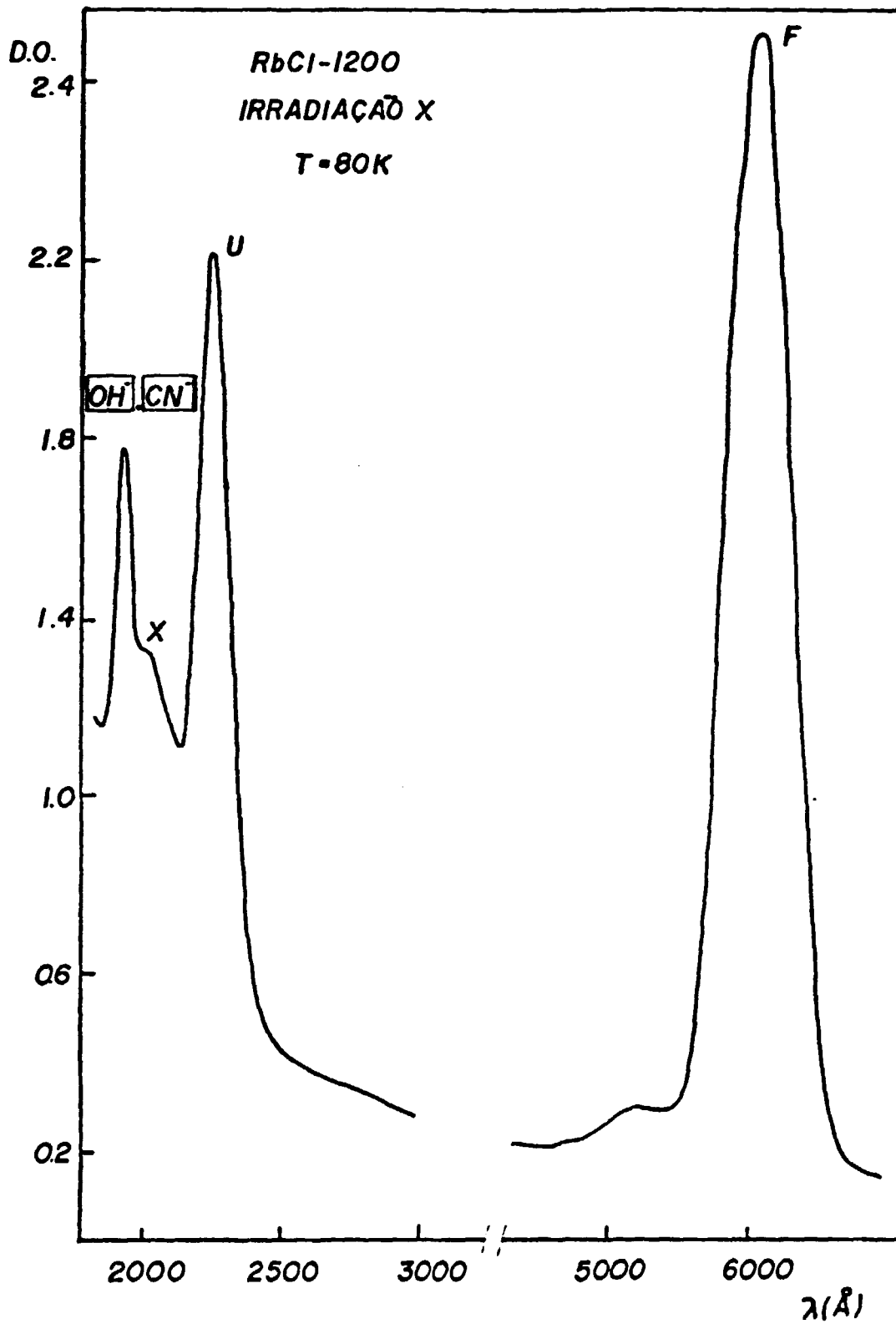


FIGURA 4.14. Espectro de absorção óptica, a temperatura de 80K, do cristal RbCl-1200 após irradiação com raios X.



de energia. Além disto, a probabilidade de estabilização de centros  $U_2$  na forma de centros U na fotodissociação do agregado  $[OH^- \cdot CN^-]$ , pela irradiação X, será maior quando comparada à irradiação UV, devido à produção simultânea de elevadas concentrações de centros F.

O estudo do espectro de absorção à baixa temperatura, na amostra 1200 colorida aditivamente, revelou algumas alterações em relação à amostra irradiada (Figura 4.15). Observa-se, na coloração aditiva, as absorções  $[OH^- \cdot CN^-]$ ,  $OH^-$ , U e várias absorções pouco intensas na região de 2500 a 4500 Å. Embora não seja observada a presença de centros X, é possível que o processo de produção de centros U seja análogo à amostra irradiada. Como o processo de coloração aditiva se desenvolve a altas temperaturas, é provável que os centros X sofram reações de dissociação e associação com a consequente formação de outros defeitos, resultando em novas absorções como as observadas na região de 2500 a 4500 Å. Neste ponto, cabe destacar que realizamos tratamentos térmicos da amostra 1200 à temperatura da coloração aditiva e observamos que a banda devida ao agregado decai, restando apenas centros  $OH^-$  sem a formação de centros U.

Destes resultados, concluímos que a produção de centros U nos processos de coloração da amostra esta relacionada não somente à presença de agregados  $[OH^- \cdot CN^-]$ , mas também a presença de centros F. Estes centros, produzidos na irradiação X e coloração

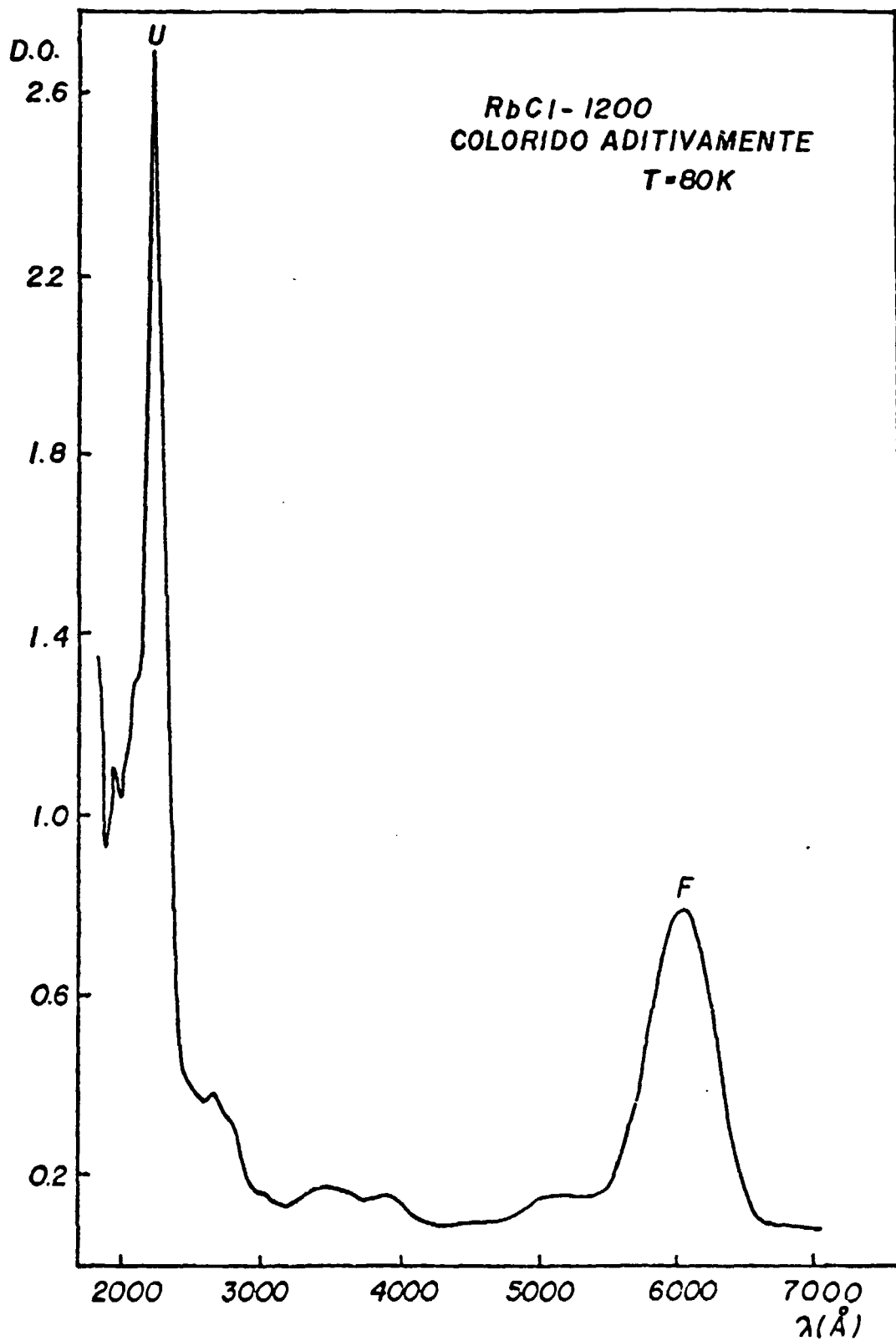


FIGURA 4.15. Espectro de absorção óptica, a temperatura de 80K, do cristal RbCl-1200 após coloração aditiva.

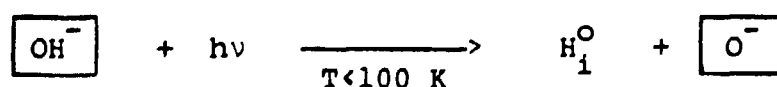
aditiva, atuam simultaneamente como armadilhas para os centros  $U_2$  (instáveis) resultantes da dissociação do agregado  $[ \boxed{OH^-} . \boxed{CN^-} ]$ , levando à formação de centros U e, conseqüentemente, à formação de menos centros F na amostra 1200.

---

CAPÍTULO V  
CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho fornecem algumas contribuições referentes a fenômenos ligados à dinâmica de associação e dissociação dos produtos da fotodissociação da impureza  $\boxed{\text{OH}^-}$  em cristais de cloreto de rubídio, bem como informações inéditas resultantes do processo de fotodissociação  $\boxed{\text{OH}^-}$  em presença da impureza molecular  $\boxed{\text{CN}^-}$ .

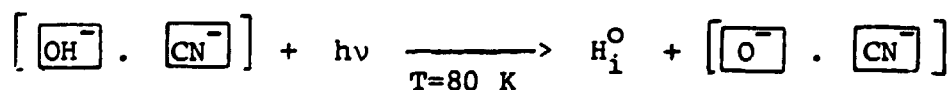
O processo de fotodissociação no cristal  $\text{RbCl: OH}^-$  é análogo ao observado em cristais de  $\text{KCl: OH}^-$ , não sendo detectadas alterações devido ao maior parâmetro da rede cristalina, exceto o deslocamento das bandas de absorção para regiões de menor energia, resultado já esperado, uma vez que a maior parte da energia de ligação de cristais iônicos é devida a interações de natureza eletrostática. O processo de fotodissociação  $\boxed{\text{OH}^-}$  no  $\text{RbCl}$  é descrito, portanto, pela equação abaixo, análoga à proposta inicial de Kerkoff para cristais  $\text{KCl}$ :



O processo de fotodissociação no cristal  $\text{RbCl: OH}^- + \text{CN}^-$  apresentou resultado diverso devido

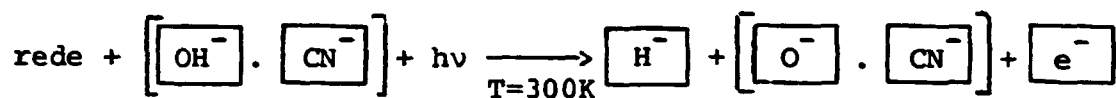
às interações das impurezas  $\boxed{\text{OH}^-}$  e  $\boxed{\text{CN}^-}$ . Estas interações foram explicadas com base no modelo proposto, onde temos um agregado composto por estas duas impurezas em posições substitucionais próximas. A ocorrência de impurezas  $\boxed{\text{CN}^-}$  e a conseqüente existência de defeitos agregados  $\boxed{\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-}$  introduzem novos estados energéticos no "gap" do cristal. À temperatura ambiente, este complexo apresenta uma absorção eletrônica em  $1960 \overset{\circ}{\text{Å}}$  e uma absorção vibracional-rotacional em aproximadamente  $4,6 \mu\text{m}$ .

À temperatura de 80 K, a absorção eletrônica apresenta uma largura de linha estreita e um deslocamento de seu máximo de absorção para  $1940 \overset{\circ}{\text{Å}}$ . A impureza  $\boxed{\text{OH}^-}$  pertencente ao complexo  $\boxed{\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-}$ , à esta temperatura, fotodissocia-se por irradiação UV na banda  $\boxed{\text{OH}^-}$  segundo a equação:



onde temos a formação de centros  $\text{U}_2$  e um novo defeito, o qual denominamos inicialmente centro X, formado por um centro substitucional de oxigênio em uma posição próxima a um íon  $\boxed{\text{CN}^-}$ . Este defeito apresenta uma absorção eletrônica em  $2040 \overset{\circ}{\text{Å}}$  com uma largura de linha bastante estreita.

O complexo  $\boxed{\text{OH}^- \cdot \text{CN}^-}$  permite, também, a fotodissociação da impureza  $\boxed{\text{OH}^-}$  à temperatura ambiente, por irradiação X e UV, sendo a equação de fotodissociação, neste caso, dada por:



onde são produzidos centros U, X e F respectivamente. A irradiação provoca a dissociação do íon  $\boxed{\text{OH}^-}$  pertencente ao agregado levando à formação de centros X e  $\text{U}_2$ , os quais são estabilizados na forma de centros U, devido à presença de centros F (que também são formados durante a irradiação) e à estabilidade do defeito X à temperatura ambiente. Na amostra  $\text{RbCl:OH}^-$ , isto é, na ausência de impurezas  $\boxed{\text{CN}^-}$ , mesmo com a produção simultânea de centros F, pelo fato dos dois produtos primários da fotodissociação  $\boxed{\text{OH}^-}$  serem altamente instáveis, prevalece o processo de recombinação, de tal forma que após a irradiação, a banda  $\boxed{\text{OH}^-}$  permanece inalterada, não sendo produzidos centros U. A concentração de centros F e U produzidos por irradiação X é maior do que na irradiação UV. Isto decorre do fato das energias nos dois tipos de radiação serem distintas.

A coloração aditiva de amostras  $\text{RbCl:OH}^- + \text{CN}^-$  leva diretamente à produção de centros U e F, de forma análoga aos processos de irradiação. Este efeito não é observado em amostras  $\text{RbCl:OH}^-$ ; a banda  $\boxed{\text{OH}^-}$ , neste caso, permanece inalterada, de forma análoga a outros haletos alcalinos dopados com impurezas  $\boxed{\text{OH}^-}$  coloridos aditivamente.

O modelo proposto no estudo da fotodissociação no  $\text{RbCl:OH}^- + \text{CN}^-$ , baseado na interação entre as duas impurezas moleculares, é desta forma fundamentado pe-

los nossos resultados experimentais. Entretanto, outros trabalhos certamente são necessários para a elucidação da configuração (ou simetria) do defeito agregado  $[ \text{OH}^- \cdot \text{CN}^- ]$ , que conseqüentemente, possibilite um conhecimento mais detalhado das interações entre estas duas impurezas. Entre muitos trabalhos possíveis poderíamos citar um estudo abrangente de transições vibracionais, utilizando-se cristais dopados, de forma controlada com  $\text{CN}^-$  e  $\text{OH}^-$  para obtenção de maiores informações quanto às possíveis perturbações induzidas pelos dois íons moleculares.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) TKACH, R.W.; GOSNELL, T.R.; SREVERS, A.J. "Solid State vibrational laser  $\text{KBr:CN}^-$ " Optics Lett. 10:4, April 1984.
- (2) GOMES, L. e MORATO, S.P. Comprehensive study on the  $\text{OH}^-$  photodissociation in alkali halides. In: Proceedings of International Conference on Defects in insulating crystals held in Salt Lake City, 20-24 August, Utah, 1984. pg. 184.
- (3) MARTIENSSEN, W. J. Phys. Chem. Solids, 2:257, 1957.
- (4) SONDER, E.; SONBLEY, W.A. Defect creation by radiation in polar crystals. In: CRAWFORD Jr., J.H., ed. Point defects in solids, v.1. New York, N.Y., Plenum, 1972. p. 201-90.
- (5) TOYOZAWA, Y. In: Proceedings of the 1974 international conference on Color Center in Ionic Crystals, Sendai, Japan. ref. D43.
- (6) SCHULMAN, J.H.; COMPTON, W.D. "Color Centers in Solids" Oxford, Pergamon, 1963. (International series of monographs on solid state physics, v.2).
- (7) PAUS, H.; LUTY, F. "Density and lattice parameter measurements on the system  $\text{KCl} + \text{KOH}$ ". Phys. Status Solidi 12:341, 1965.



- (8) ETZEL, H.W.; PATTERSON, D.A. "Optical properties of alkali halides containing hydroxyl ions". Phys. Rev. 112(4):1112, 1958.
- (9) ROLFE, J. "Hydroxide absorption band in alkali halide crystals". Phys. Rev. Lett. 1:56, 1958.
- (10) PRITZ, B.; LUTY, F.; ANGER, F. "Der einfluß von  $\text{OH}^-$ -ionen auf absorptionsspektrum und ionen leitfähigkeit von KCl-einkristallen". Z. Phys. 174:240, 1963.
- (11) CHAU, C.K.; KLEIN, M.V.; WEDDING, B. "Photon and phonon interactions with  $\text{OH}^-$  and  $\text{OD}^-$  in KCl". Phys. Rev. Lett. 17:521, 1966.
- (12) D. HARRISON and LUTY, F. Bull. Am. Phys. Soc. 12:82, 1967.
- (13) WEDDING, B.; KLEIN, M.V. "Infrared absorption of the hydroxyl ion in alkali halide crystals". Phys. Rev. 177(3):1274, 1969.
- (14) KOSTLIN, H. "Fluoreszenz hydroxydhaltiger Alkalihalogenide". Z. Phys. 204:290, 1967.
- (15) HILSCH, R.; POHL, R.W. "Einige dispersionsfrequenzänderungen an Alkalihalogenidkristallen im Schumanngebiet". Z. Phys. 59:812, 1930.
- (16) CHAE, D.G.; DICK, B.G. "Charge transfer excited states of hydroxyl ion impurities in alkali halide crystals". J. Phys. Chem. Solids 34:1683, 1973.
-

- (17) KAPPAN, S.E. "A study of paraelectric defects in alkali halides crystals with and optical and caloric methods. Utah, 1970 (Tese de Doutorado).
- (18) KERKOFF, F. "Zum photochemischen Verhalten sauerstoffhaltiger Komplexe in alkalihalogenid-Kristallen". Z. Phys. 158:595, 1960.
- (19) KERKOFF, F.; MARTIENSSEN, W.; SANDER, W. "Elektronenspinresonanz und photochemie des  $U_2$ -zentrums in alkalihalogenid-Kristallen". Z. Phys. 173:184, 1963.
- (20) SPAETH, J.M.; STURM, M. "ESR and ENDOR investigation of interstitial hydrogen atoms in alkali halides. I. Experimental results. Phys. Status Solidi 42: 739, 1970.
- (21) MORATO, S.P. "Photodestruction and reactions of  $OH^-$  ions and H defects in KCl crystals". Utah, 1975. (Tese de Doutorado).
- (22) MORATO, S.P.; LUTY, F. "Hydrogen defects from UV photodissociation of  $OH^-$  centers in alkali halides". Phys. Rev. B 22(10):4980, 1980.
- (23) CAPE, J.A. "Photochemically Produced Color Centers in KCl and KBr". Phys. Rev. 122(1):18, 1969.
- (24) SPAETH, J.M.; SIEDEL, H. "ESR and ENDOR investigation of interstitial hydrogen atoms in alkali halides. II. Theoretical interpretation. Phys. Status Solidi (b) 46:323, 1971.

- (25) FISCHER, F. und GRÜNDIG, H. "Optische absorption und photochemisches Verhalten von  $\text{SH}^-$ ,  $\text{S}^-$  und  $\text{S}^{--}$  Zentren in KCl - Kristallen. Z. Phys. 184:299, 1965.
- (26) ROLFE, J. "Optical properties of the hydrosulfide ion in KCl and KBr crystals". Appl. Phys. Lett. 6(4):66, 1965.
- (27) SPAETH, J.M. "Elektronen-Kern-doppelresonanz-untersuchung von  $\text{U}_2$ -zentren in Kaliumchlorid". Z. Phys. 192:197, 1966.
- (28) KURZ, G. " $\text{OH}^-$  dissociation and  $\text{U}_2$  decomposition in Hydroxide-doped KCl and KBr crystals. Phys. Status Solidi 31:93, 1969.
- (29) RUSCH, W. e SEIDEL, H. "The F center containing a water molecule". Solid State Commun. 9:231, 1971.
- (30) RUSCH, W.; SEIDEL, H. "The  $\text{H}_2\text{O}^-$  centre in KCl: and F-like paramagnetic and piezoelectric defect". Phys. Status Solidi 63:183-95, 1974.
- (31) GOMES, L. "Centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  em haletos alcalinos com  $\text{OH}^-$ : propriedades e cinética de formação - destruição posterior ao dano de radiação. Dissertação de Mestrado. IPEN. 1979.
- (32) POHL, R.W. "Electron conductivity and photochemical processes in alkali-halides crystals". Proc. Phys.Soc. 49(II):3, 1937.

- (33) HISCH, R.; POHL, R.W. Trans. Faraday Soc. 34, 883, 1938.
- (34) SCHAEFER, G. "The IR-spectrum of the U-center. J. Phys. Chem. Solids 12:233, 1960.
- (35) DELBECQ, G.J.; SMALLER, B.; YUSTER, P.H. "Paramagnetic resonance investigation of irradiated KCl crystals containing U-centers. Phys. Rev. 104:599, 1956.
- (36) HAYES, W.; HODB<sup>n</sup>, J.W. An investigation of X-irradiated KCl:H<sup>-</sup>e NaCl:H<sup>-</sup>. Proc. R. Soc. (London) A294: 359, 1966.
- (37). MARKHAM, J.J. "F centers in alkali halides". Solid State Physics. Advances in Research and Applications (supplement 8), 1966.
- (38) PAM, D.S.; LUTY, F. "Defect pair of F centers and substitutional H<sup>-</sup> ions (U centers) in alkali halides. Resonance Raman study". Phys. Rev. B 18:1868, 1978.
- (39) van DOORN, C.Z. "Method for heating alkali halides and other solids in vapors of controlled pressure". Rev. Sci. Instrum. 32:755, 1961.
- (40) MOLLENAUER, L.F. "Apparatus for the coloration of laser-quality alkali halide crystals. Rev. Sci. Instrum. 49(6):809, 1978.
- (41) HEYDEN, E.; FISCHER, F. Ultraviolet absorption and emission of CN<sup>-</sup> centers in alkali halides". Phys. Status Solidi (B) 69:63, 1975.

- (42). NARAYANAMURTI, V.; POHL, R.O. "Tunneling States of Defects in Solids. Rev. Mod. Phys. 42(2), 201,1970.
- (43) SEWARD, W.D.; NARAYANAMURTI, V. "Rotational Degrees of Freedom of Molecules in Solids. I. The cyanide ion alkali halides. Phys. Rev. 149(1):463, 1966.