

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE KCl: Ti
PARA APLICAÇÕES LASER

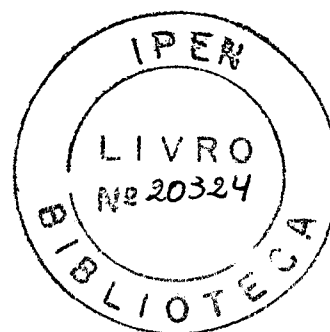
Andrea Nora Pino Bustamante

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física, para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Andrea Pino
[Signature]

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

São Paulo
1993



Aos meus pais,
Luis e Nora

AGRADECIMENTOS

AGRADEÇO DE MODO ESPECIAL AOS DOUTORES:

SPERÓ PENHA MORATO, pela orientação e principalmente pela confiança em mim depositada.

SONIA LÍCIA BALDOCHI, pela co-orientação, amizade e valiosas discussões durante a redação deste trabalho.

AGRADEÇO AINDA:

IPEN/CNEN-SP, pelo acesso a sua infraestrutura possibilitando a realização deste trabalho.

DR. NILSON DIAS VIEIRA JR., pelo incentivo, atenção dispensada e constante participação.

SOLANGE EIKO MITANI, pela amizade e companheirismo no laboratório.

SUSY F. SABATO e MARCOS A. HORTELLANI, pelas análises de espectrografia semi-quantitativa.

GESSE E. CALVO NOGUEIRA e JOSÉ TORT VIDAL, pelo apoio nos problemas envolvendo eletrônica.

LÚCIA PRADO e IZILDA MÁRCIA RANIERI, pelo auxílio nas medidas de espectroscopia.

SUELY DA CUNHA SANTOS e MELISSA NOLLA, pela eficiência e atenção dispensada.

VALDIR, pela ajuda de todas as horas.

RICARDINHO, GREGÓRIO, SANTIAGO, FERNANDO, MARCÃO, PAULETE, BIRGIT, E. PUIG, MARQUINHOS, JORGE, JEAN, ANINHA, ANDERSON, MILTINHO e NICKLAUS, pela amizade, companheirismo e incentivo sempre presentes...

EVELY MARTINS, pela amizade sincera e apoio na minha vida profissional e pessoal.

ALEJANDRA L. PINO BUSTAMANTE, pelo carinho e amizade durante todo este tempo...

meus PAIS e ANGELICA, pelo carinho, compreensão, apoio e tolerância dados mesmo a distância...

RODRIGO, pela compreensão, carinho e companheirismo.

CAPES e aos meus pais, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

ANDREA

RESUMO

Centros de $\text{KCl:Tl}^0(1)$ são meios laser-ativos eficientes, sintonizáveis numa banda de emissão centrada em $1,5 \mu\text{m}$. Eles são eficientemente bombeados por lasers de Nd, na região da absorção fundamental ($1 \mu\text{m}$). O objetivo do presente trabalho é a obtenção de monocristais de KCl:Tl , com concentração de Tl adequada para a obtenção de densidades ópticas suficientes para a eficiente ação laser desse meio ativo. Utilizamos para a purificação do material de partida, a técnica de refino por zona sob atmosfera reativa de HCl. O problema principal do crescimento desses cristais é a alta pressão de vapor do TlCl , que foi solucionado pelo uso da técnica Bridgman de crescimento, em ampola selada. Essa técnica permite a obtenção de concentrações de até $1,5 \text{ Mol\%}$ incorporados no cristal, muito superiores às ideais para ação laser. Assim, essa técnica permite a escolha de amostras adequadas para a obtenção de ação laser desse cristal.

ABSTRACT

The $\text{KCl:Tl}^+(1)$ centers are efficient active media for laser action at the $1,5 \mu\text{m}$ region. These centers can be conveniently pumped by the $1 \mu\text{m}$ line of the Nd doped lasers. The intent of this work is the obtention of KCl:Tl single crystals with adequate Tl concentration that enables the crystals to be used as an efficient source for laser action in the near ir. The raw material was purified by using a Zone Melting Refining technique under a HCl reactive atmosphere. The main problem found during the growth process was the TlCl high vapor pressure. This problem was solved by using the Bridgman growth technique in a sealed ampoule. This technique allows the obtention of concentrations up to 1,5 Mol% in the crystals, what far exceeds the minimum necessary for laser action.

ÍNDICE GERAL	PÁGINA
I INTRODUÇÃO	1
II FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
2.1. NUCLEAÇÃO	4
2.2. MECANISMOS DE CRESCIMENTO	6
2.3. PURIFICAÇÃO A PARTIR DE TÉCNICAS DE CRESCIMENTO	8
2.3.1. Coeficiente de Segregação no equilíbrio, k_0	9
2.3.2. Coeficiente de Segregação Efetivo, k	11
2.3.3. Distribuição do Solute no Processo de Cristalização Normal	13
2.3.4. Distribuição do Solute no Processo de Refino por Zona	17
2.4. TÉCNICA BRIDGMAN	25
2.5. CENTROS DE COR	27
2.5.1. Centros de cor associados ao átomo de Tl	28
2.5.2. Criação de Centros Tl^0 (1)	30
III DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.1. REFINO POR ZONA	33
3.1.1. Descrição do Equipamento	33
3.1.2. Tratamento Químico e Térmico	36

3.1.3.	Atmosfera de Refino	37
3.2.	CRESCIMENTO DE CRISTAIS	40
3.2.1.	Construção do forno Bridgman Estático	40
3.2.2.	Preparação da ampola para o crescimento	45
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS	47
3.3.1.	Absorção Óptica	47
3.3.2.	Lapidação e Polimento das amostras	48
3.3.3.	Espectrografia Semiquantitativa	49
3.3.4.	Difração de Raios - X: Método de Laue	50
IV	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	52
4.1.	PURIFICAÇÃO DO KCl	52
4.2.	ANÁLISE DO GRAU DE PUREZA DO KCl REFINADO	57
4.3.	CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE KCl:Tl	62
4.4.	DISTRIBUIÇÃO DE DOPANTE NO KCl:Tl	64
4.5.	CRIAÇÃO DE CENTROS Tl ⁰ (1)	68
V	CONCLUSÃO	72
VI	REFERÊNCIAS	74

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O crescimento de cristais haletos alcalinos foi amplamente desenvolvido nas últimas décadas, através das mais diversas técnicas de crescimento. Estes cristais, devido à sua simplicidade estrutural, foram muito utilizados para aperfeiçoamento de modelos teóricos em física do estado sólido. Em particular, o estudo de centros de cor, foi bastante explorado a partir destas matrizes cristalinas. Centros de cor são centros ou defeitos constituídos de elétrons em buracos armadilhados em imperfeições de natureza atômica ou molecular, tendo como característica comum a presença de bandas de absorção óptica na região de transparência espectral do cristal perfeito.

Devido às propriedades ópticas dos centros de cor, desde a época dos primeiros lasers, na década de 60, os mesmos sempre foram candidatos a meios laser-ativos. Entretanto, a demonstração de que centros de cor podem sustentar ação laser contínua, sintonizável e eficiente foi feita somente em 1974⁽¹⁾. A viabilização de algumas famílias de centros de cor como meios

laser-ativos incentivou o aperfeiçoamento das técnicas e métodos utilizados para o crescimento de cristais de haletos alcalinos, pois a produção de centros estáveis, em particular para utilização em laser depende, entre outras condições, das impurezas presentes no cristal, tanto impurezas residuais como dopantes introduzidos em concentrações controladas no processo de crescimento.

Neste trabalho realizamos o estudo da purificação e crescimento de monocristais de KCl:Tl , com concentração de Tl adequada para produção de centros $\text{Tl}^{\circ}(1)$. Este centro laser ativo consiste da associação de um átomo de Tl neutro e uma vacância. Apesar dos centros $\text{Tl}^{\circ}(1)$ terem sido criados em vários haletos alcalinos, a ação laser em cristais de KCl:Tl , foi a que apresentou maior interesse, em razão da excepcional estabilidade e sintonização apresentada pelos mesmos.

A principal dificuldade na obtenção de monocristais de KCl:Tl é basicamente a característica da impureza adicionada TlCl , que apresenta elevada pressão de vapor à temperatura de fusão do KCl . Segundo experiências realizadas por Belyaev et al⁽²⁾, após uma hora, todo o TlCl evapora-se de uma fusão do KCl . A obtenção de monocristais de KCl dopados com Tálcio, com dopagem homogênea não é portanto um processo elementar. Torna-se necessário encontrar um método para fundir o pó, que assegure o controle da sublimação do TlCl . De acordo com trabalhos já realizados, cristais de KCl:Tl , foram crescidos somente pela técnica Kyropoulos e Czochralski⁽³⁾ com cadinhos com tampa. Neste último, o cadinho é coberto por uma placa de quartzo com um orifício

central que permite a passagem do dedo-frio. Esta chapa é mantida devidamente aquecida, a fim de reduzir a deposição de material na mesma, o qual obstruiria a visualização do crescimento. Este procedimento minimiza a perda de Tálcio mas dificulta muito o processo de crescimento. Em nosso trabalho optamos pela utilização do método Bridgman Estático⁽⁴⁾, que permite o uso de cadinhos selados eliminando inclusive problemas de contaminação com o Tálcio que é um material altamente tóxico.

Apresentamos inicialmente os resultados obtidos na purificação do KCl através do processo de Refino por Zona sob atmosfera reativa. Na sequência, apresentamos e discutimos os resultados obtidos no crescimento de monocristais de KCl:Tl, bem como as condições de formação dos centros $Tl^{\circ}(1)$ nesta matriz.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. NUCLEAÇÃO

A cristalização de um material em fusão pode ser dividida em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre nucleação, que consiste na formação de núcleos cristalinos de um certo tamanho crítico, e na etapa seguinte ocorre o crescimento dos núcleos críticos. A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Se a nucleação ocorrer sobre uma superfície como a parede do cadinho ou uma partícula estranha, tem-se a nucleação heterogênea. Se a nucleação ocorrer na ausência de uma superfície, tem-se a nucleação homogênea.

Quando um líquido tem sua temperatura abaixada e mantida a um valor T , menor que a temperatura de fusão T_f , a probabilidade de núcleos serem formados a essa temperatura aumenta com o tempo. Um trabalho pioneiro feito por Tammann ⁽⁵⁾, em 1925, mostra a taxa de nucleação de uma substância orgânica complexa. A figura 2.1 mostra como a taxa de nucleação e a taxa de crescimento variam com

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. NUCLEAÇÃO

A cristalização de um material em fusão pode ser dividida em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre nucleação, que consiste na formação de núcleos cristalinos de um certo tamanho crítico, e na etapa seguinte ocorre o crescimento dos núcleos críticos. A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Se a nucleação ocorrer sobre uma superfície como a parede do cadinho ou uma partícula estranha, tem-se a nucleação heterogênea. Se a nucleação ocorrer na ausência de uma superfície, tem-se a nucleação homogênea.

Quando um líquido tem sua temperatura abaixada e mantida a um valor T , menor que a temperatura de fusão T_f , a probabilidade de núcleos serem formados a essa temperatura aumenta com o tempo. Um trabalho pioneiro feito por Tammann ⁽⁵⁾, em 1925, mostra a taxa de nucleação de uma substância orgânica complexa. A figura 2.1 mostra como a taxa de nucleação e a taxa de crescimento variam com

o tempo. Abaixo do ponto de fusão T_F , a taxa de nucleação inicialmente permanece nula (região AB). Esta corresponde à região metaestável e a sua extensão varia de acordo com a complexidade molecular da substância e do seu ponto de fusão. A temperaturas ainda mais baixas, a taxa de nucleação vai aumentando até chegar a um máximo em T_M e então diminui até tornar-se novamente nula em T_N . Segundo a curva AF, representando a taxa de crescimento de núcleos já formados, o crescimento de monocristais é possível, desde que se abaixe a temperatura do líquido a uma temperatura compreendida num intervalo logo abaixo do ponto de fusão. Para esse intervalo de temperatura ~~a~~ a taxa de crescimento dos núcleos já formados é mais alta que a taxa de formação de novos núcleos.

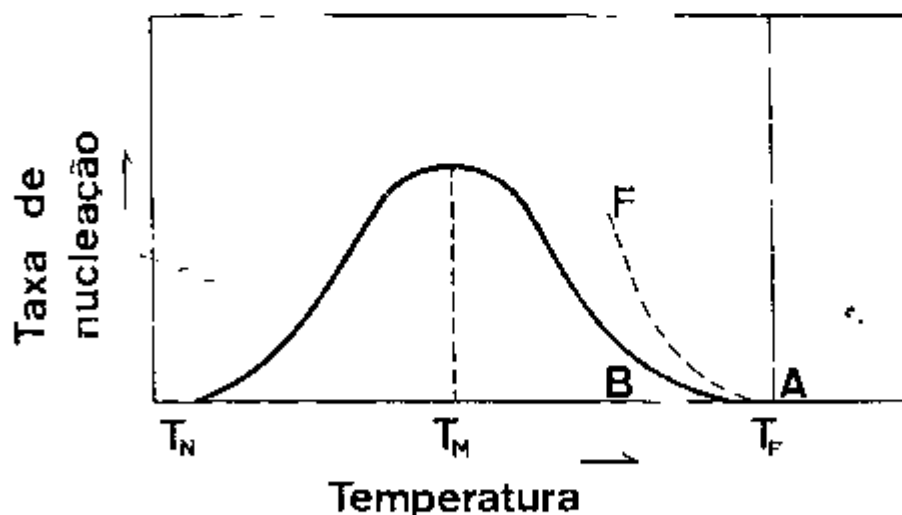


Figura 2.1. Cristalização a partir da fusão. Gráfico da taxa de nucleação e crescimento em função da temperatura: a curva contínua é a curva de nucleação e a curva pontilhada é a curva de crescimento.

Num sistema em fusão, para que ocorra a nucleação homogênea, é necessário que o líquido esteja em equilíbrio metaestável, isto é, seja um líquido puro e em repouso, numa temperatura abaixo da temperatura de fusão sem que haja a solidificação. Para chegar ao estado de metaestabilidade, o sistema tem que vencer uma barreira de energia, que surge devido à contribuição da energia superficial para a energia livre total das partículas. Somente com o super-resfriamento ou a super-saturação é vencida a barreira de potencial.

A nucleação heterogênea num sistema em fusão, ocorre quando há formação de núcleos sobre impurezas estranhas ou nas paredes de um cadinho. A altura da barreira de potencial para a nucleação sobre um substrato é menor que para a nucleação homogênea no interior do sistema. Com isso, em termos de energia, é mais favorável a formação de núcleos sobre superfícies estranhas, do que a nucleação homogênea no interior do líquido.

2.2 MECANISMOS DE CRESCIMENTO

Diversas teorias tentam explicar o mecanismo de crescimento, relacionando a velocidade de crescimento da superfície à estrutura da interface sólido-líquido. Na teoria de Kossel, Stranski e Volmer⁽⁶⁾, a cinética do crescimento é explicada com base na existência de sítios favoráveis energeticamente na estrutura da superfície cristalina. Degraus, deslocações, aglomerados de átomos e lacunas influenciam na

natureza dos sítios e conseqüentemente na taxa de crescimento.

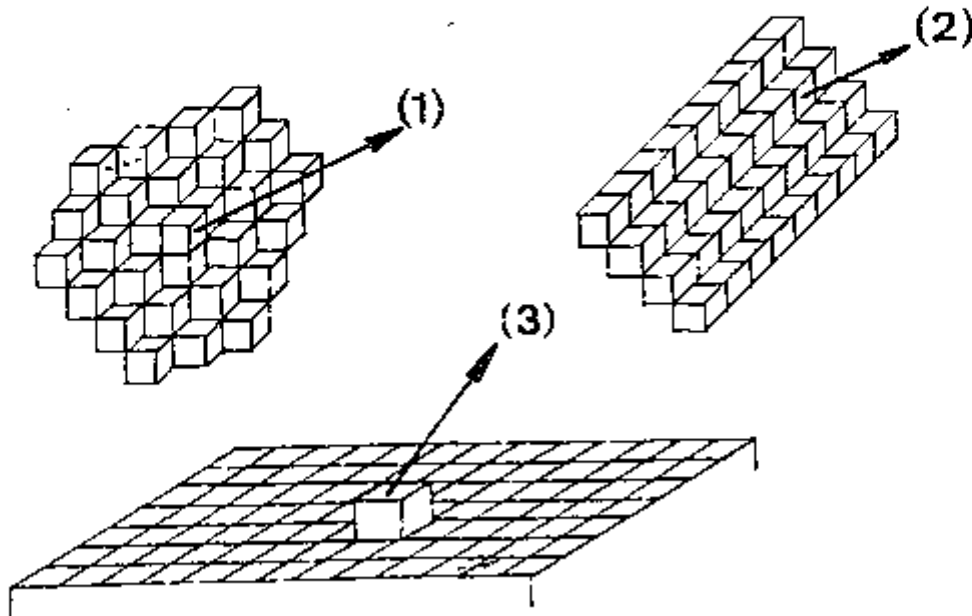


Figura 2.2. Tipos de sítios existentes numa interface sólido-líquido.

Sítios do tipo (1) mostrados na figura 2.2 são os mais favoráveis à incorporação de uma unidade de crescimento, pois ocorre uma ligação direta com três primeiros vizinhos. Faces do tipo $\{111\}$ da estrutura cúbica simples só possuem sítios do tipo (1) neste caso, o mecanismo de difusão superficial é desprezível, uma vez que os átomos podem ser diretamente incorporados. Este mecanismo de crescimento é conhecido como mecanismo normal. Já as faces (110) , crescem por incorporação em sítios tipo (2), ou seja, necessitam da presença de degraus na interface. Um degrau, fornecerá posições energeticamente favoráveis para a posterior incorporação de unidades de crescimento. A partir do degrau

inicial surgirão novas camadas, formando assim, um deslocamento contínuo em espiral. Deslocações em parafuso emergentes na interface são fonte contínua de degraus e este mecanismo é conhecido como mecanismo de crescimento por deslocação em parafuso. As faces (100) crescem por nucleação bidimensional, com a incorporação em um sítio do tipo (3). A nucleação bidimensional, constitui na formação de aglomerados estáveis, compostos de unidades de crescimento numa interface atômicamente plana. Estes aglomerados bidimensionais se propagarão, até a formação de uma superfície reta e plana.

2.3. PURIFICAÇÃO A PARTIR DE TÉCNICAS DE CRESCIMENTO

Cristalização Normal e Fusão por Zona

Fusão por zona é uma técnica que permite a purificação de uma grande variedade de materiais, e se baseia na segregação de impurezas devido à diferença na solubilidade da impureza no sólido e no líquido, sendo usada também para o crescimento de cristais. A segregação de impurezas foi demonstrada em 1925, quando Bridgman⁽⁷⁾ mostrou que durante a solidificação de lingote de material, as impurezas são rejeitadas pelo sólido em crescimento e acumuladas no líquido. A solidificação completa resulta numa distribuição de impurezas ao longo do lingote, o que permite considerável purificação do material, pela seleção de partes do mesmo. O processo de fusão no qual o material é inteiramente fundido e

depois gradualmente cristalizado é conhecido como cristalização normal.

Houve um grande avanço em 1952, quando Pfann⁽⁸⁾ observou que fundindo-se uma pequena porção do lingote de cada vez, a zona fundida poderia ser passada repetidamente pelo material, ocorrendo a rejeição de impurezas a cada passagem. Após um certo número de passagens, este método apresenta maior eficiência na purificação que o de solidificação normal mostrado por Bridgman. A fim de descrever qualitativamente o fenômeno de segregação serão definidos a seguir os chamados coeficientes de segregação.

2.3.1. Coeficiente de Segregação no equilíbrio, k_0 .

Pfann⁽⁹⁾ foi o primeiro a definir o coeficiente de segregação no equilíbrio através de um sistema binário, composto por um soluto e um solvente. A figura 2.3, mostra os gráficos da temperatura em função da concentração do soluto nos estados líquido (acima da curva L), e sólido (abaixo da curva S). Analisando-se a figura, observa-se que o soluto abaixa o ponto de fusão do solvente. Ou seja, solução contendo uma dada concentração C_L de soluto está inteiramente líquida a uma temperatura acima da curva superior, denominada liquidus (L); Se a solução é levemente resfriada para a temperatura T, abaixo da curva liquidus, ela começa a se solidificar. Assim o primeiro sólido será um cristal rico em solvente contendo uma concentração C_S do soluto na solução sólida, onde C_S é dada pela interseção da temperatura horizontal

com a curva solidus (S). O coeficiente de segregação no equilíbrio k_0 é dado pela razão C_s/C_L , tomada do diagrama de fase. Na figura 2.3.(a), as curvas solidus e liquidus decrescem levando k_0 a ser menor do que a unidade. O diagrama correspondente para o soluto que aumenta o ponto de fusão do solvente, e para o qual k_0 é maior que a unidade, é mostrado na figura 2.3.(b).

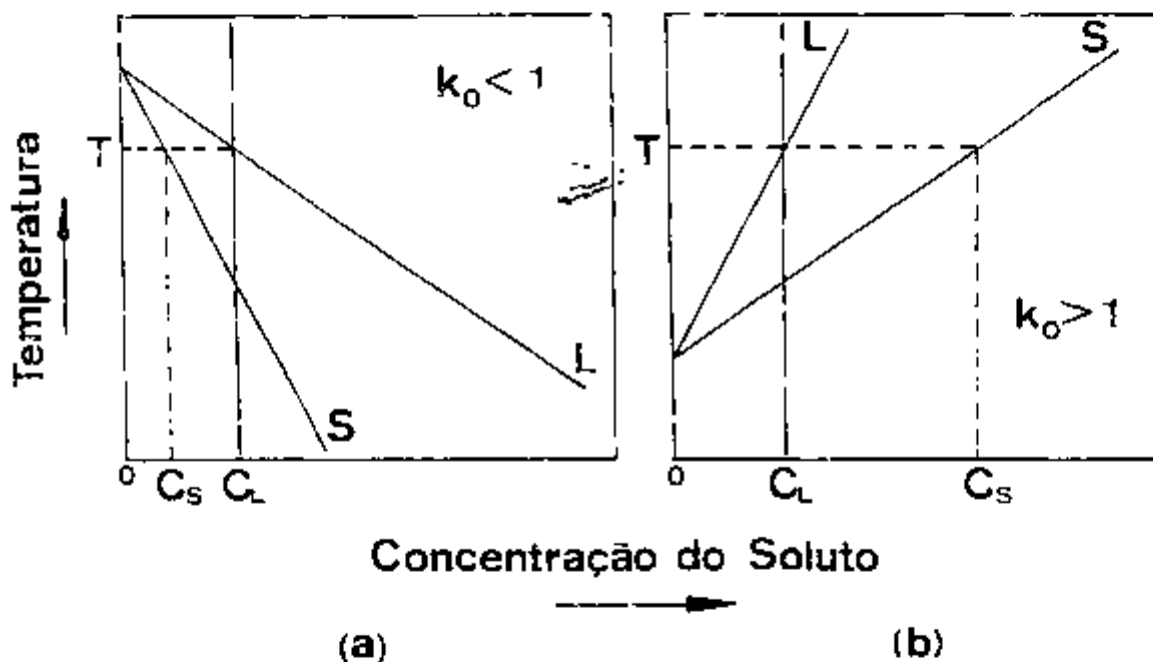


Figura 2.3. Partes de um diagrama binário. (a) A impureza abaixa o ponto de fusão do material. (b) A impureza eleva o ponto de fusão do material.

O coeficiente de segregação no equilíbrio, como o nome sugere, é aplicável para processos de cristalização em equilíbrio, no qual o gradiente de concentração na interface sólido/líquido é desprezível (a taxa de solidificação é muito pequena). Um

processo de cristalização real raramente é conduzido a taxas suficientemente lentas que permitam ao sistema reajustar sua composição homogeneamente no volume total de suas fases. A limitada taxa de transferência de massa através do volume total da fase resulta tipicamente em gradientes de concentração. Deste modo, torna-se necessário definir o coeficiente de segregação efetivo.

2.3.2. Coeficiente de Segregação Efetivo, k .

Se a cristalização ~~ocorresse~~ ocorresse com uma velocidade praticamente nula, a concentração do soluto no líquido seria uniforme, e a concentração no sólido seria k_0 vezes a concentração presente no líquido, onde k_0 é o coeficiente de segregação no equilíbrio. Como o processo de cristalização é altamente dinâmico, isto não ocorre na prática. Sendo a rejeição do soluto pelo sólido em formação, mais rápida do que a difusão do mesmo no líquido, há formação de uma camada enriquecida na interface. Nesta camada a concentração do soluto determina a concentração do mesmo no sólido. Nestas condições, a relação entre a concentração de soluto no sólido, C_s , e a no líquido, C_L , pode ser definida pelo coeficiente efetivo de distribuição k , igual à razão C_s/C_L (figura 2.4)⁽⁹⁾, onde C_L é a concentração de soluto no volume, ou seja, longe da interface.

Na figura 2.4.(b), a interface é considerada estacionária em $(x = 0)$, e o avanço da frente de solidificação é

considerado como o fluxo do líquido em direção à interface, na direção negativa (x). Para $k < 1$, o soluto é rejeitado pelo sólido e um gradiente de concentração é formado no líquido. Define-se a concentração do líquido na interface por $C_L(0)$. A concentração C_S no sólido é dada por $k_0 C_L(0)$. Onde $C_L(0)$ evolui até que o estado de equilíbrio seja encontrado, no qual, o fluxo do soluto originado da interface - por difusão, transporte de fluido e incorporação no sólido - se iguale ao fluxo do sólido arrastado para a interface, pelo líquido.

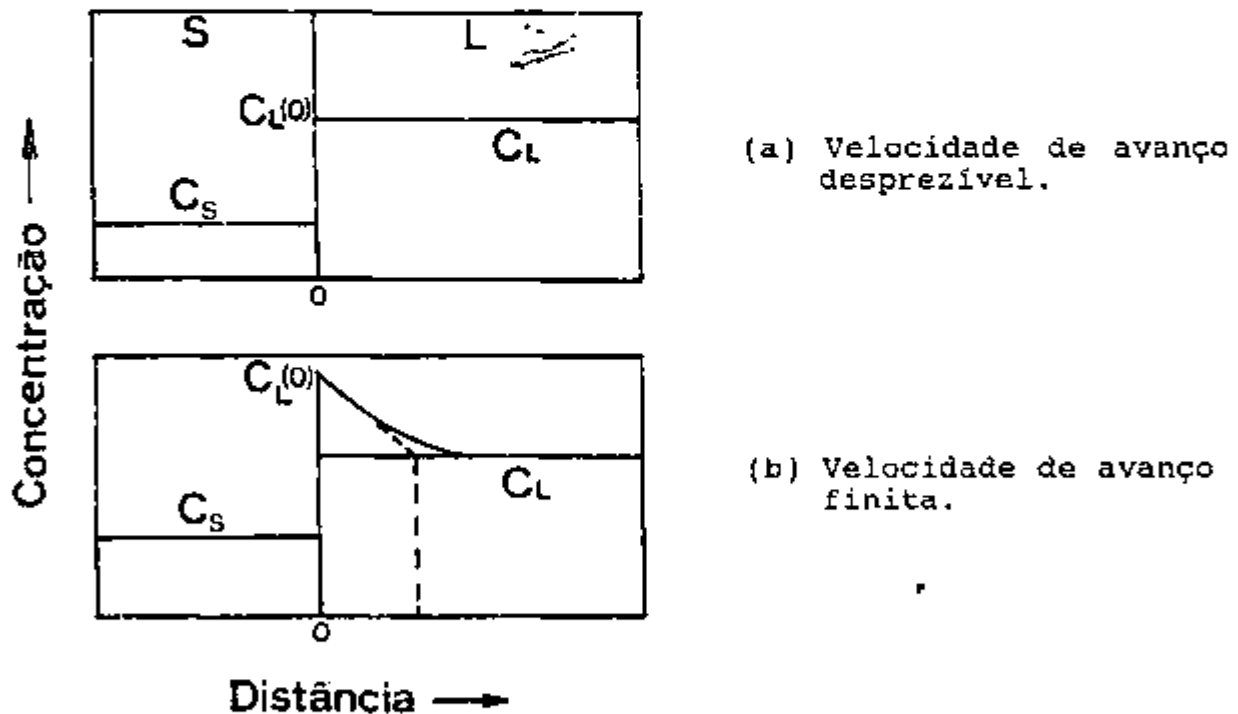


Figura 2.4. Concentração do soluto próximo à interface sólido/líquido para diferentes condições de velocidade de avanço.

2.3.3. Distribuição do Solute no processo de Cristalização Normal.

Conforme já mencionado, o processo de fusão no qual um material é inteiramente fundido e depois gradualmente cristalizado unidirecionalmente, é conhecido como processo de cristalização normal. Podemos representar o processo de cristalização normal através do esquema da figura 2.5.

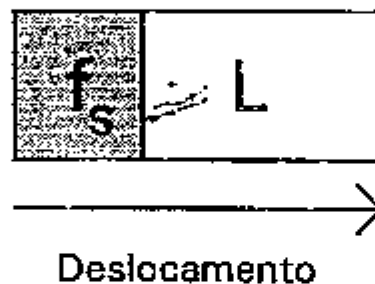


Figura 2.5. Cristalização Normal.

As hipóteses consideradas por Pfann para a dedução de uma expressão para a distribuição de impurezas em um processo de cristalização normal, foram as seguintes:

1. A difusão do soluto considerado é mínima no sólido, isto é,

$$x^2 \gg D_s t \quad [1]$$

onde x é o comprimento da camada solidificada no tempo t e D_s é o coeficiente de difusão do soluto no sólido.

2. O coeficiente efetivo de segregação k é constante.

3. A variação da densidade da solução durante a cristalização é zero.

Nestas condições, a concentração do soluto - por exemplo átomos de soluto / unidade de volume - no sólido, imediatamente próximo à interface é dada por:

$$C_s = - \frac{ds}{df_s} \quad [2]$$

onde C_s é a concentração do soluto no sólido, s é a quantidade de soluto no líquido, e f_s é a fração cristalizada do volume original considerado como unidade. Considerando a equação do coeficiente de segregação no equilíbrio ($k_0 = C_s^0/C_L^0$) e a definição de difusão, temos que:

$$C_s = kC_L \quad [3]$$

onde C_L é a concentração do soluto no líquido. Mas,

$$C_L = \frac{s}{1 - f_s} \quad [4]$$

então,

$$C_s = \frac{ks}{1 - f_s} \quad [5]$$

Substituindo C_s na equação [2], e integrando, temos:

$$\int_{s_0}^s \frac{ds}{s} = \int_0^{f_s} - \frac{k}{1 - f_s} df_s \quad [6]$$

onde s_0 é a quantidade total do soluto. A quantidade inicial no líquido quando $f_s = 0$ é:

$$s = s_0 (1 - f_s)^k \quad [7]$$

Como o volume inicial é igual a 1, s_0 é igual à concentração média da impureza antes da fusão,

$$s_0 = C_0 \quad [8]$$

Com isso, podemos reescrever a equação [5], como:

$$C_s = - \frac{ds}{df_s} = k C_0 (1 - f_s)^{k-1} \quad [9]$$

Através da cristalização normal de um lingote, pode ser feita a determinação experimental da concentração do soluto C_s em função da fração cristalizada f_s . Na figura 2.6 estão representadas curvas de distribuição do soluto para processos de cristalização normal⁽¹⁰⁾, calculadas da equação [9], para alguns valores de k .

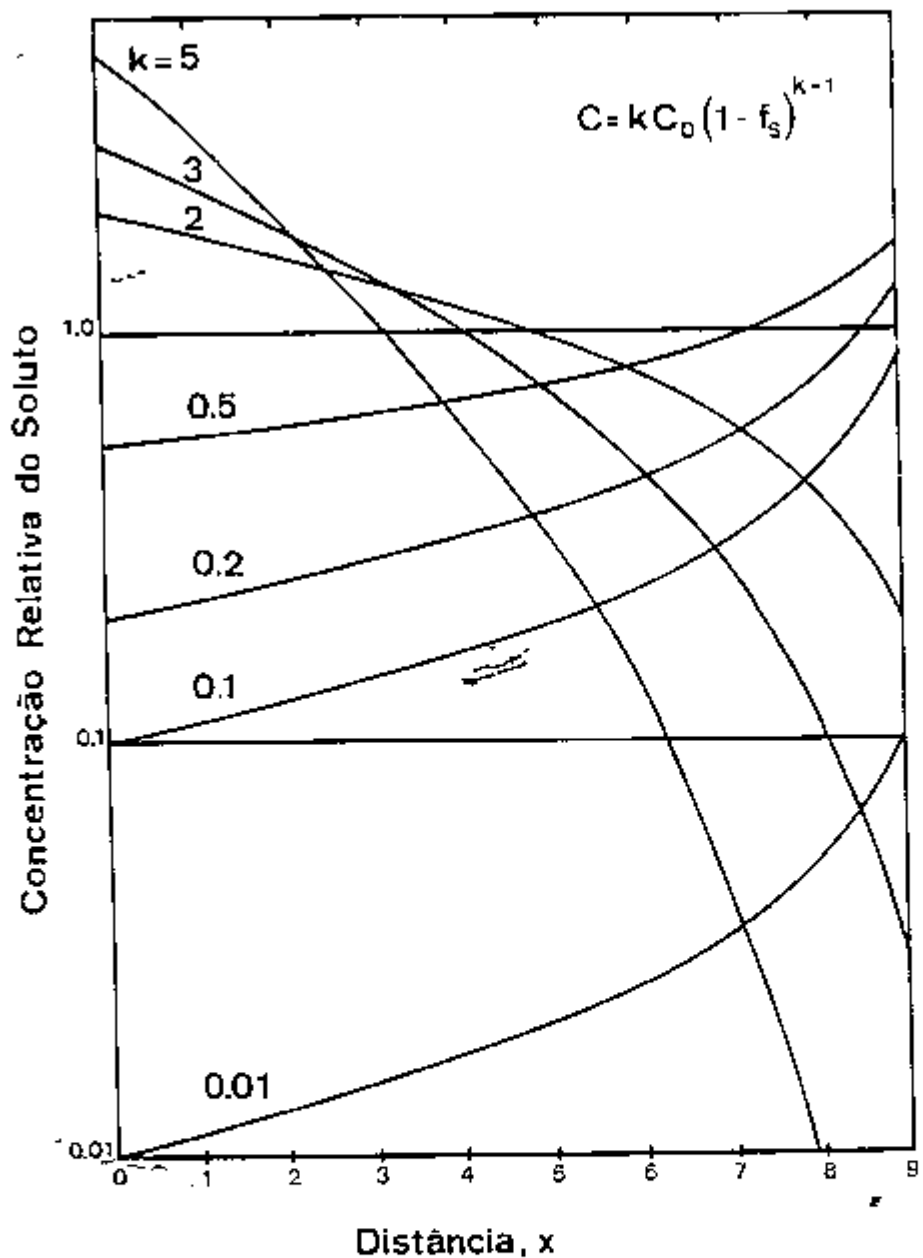


Figura 2.6. Curvas de concentração do soluto C_s/C_0 , no cristal, versus a fração cristalizada f_s , para cristalização normal.

2.3.4. Distribuição do Solute no processo de Refino por Zona.

A técnica de refino por zona consiste no deslocamento de uma zona estreita de temperatura, correspondente ao ponto de fusão do composto, ao longo do comprimento de uma carga sólida (figura 2.7).

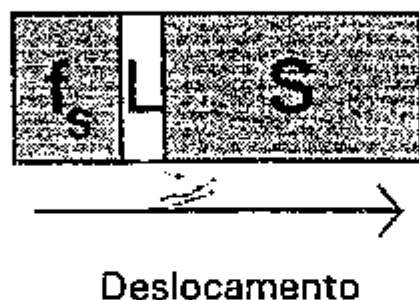


Figura 2.7. Fusão por Zona.

Vamos considerar inicialmente a distribuição do soluto através de uma barra de composição inicial uniforme, após uma única passagem da zona líquida. As variáveis que devem ser especificadas são: o tamanho da zona líquida; o comprimento da barra; a concentração inicial do soluto (a composição é uniforme em toda a barra, sendo designada por uma constante C_0); velocidade de avanço da zona líquida.

Supondo um lingote de comprimento L no processo de refino por zona, uma zona líquida de comprimento l , atravessa lentamente esse lingote, na direção $x = 0$ a $x = L$, como mostrado na figura 2.7. Como a zona fundida avança ao longo do lingote, ela

deixa para atrás uma parte cristalizada desse lingote.

Considerando-se as condições abaixo:

1. O coeficiente de distribuição k é constante;
2. O comprimento da zona líquida l é constante;
3. As densidades do líquido e sólido considerados são as mesmas;
4. A difusão do soluto no sólido é desprezível.

A equação para a transferência do soluto devido à cristalização de um volume incremental (dx), na medida em que a zona líquida avança, pode ser formulada baseando-se no seguinte argumento: Se C_L é a concentração do soluto no líquido, então o teor do soluto deixado após a passagem da zona líquida, devido à cristalização, será ($kC_L dx$). A quantidade de soluto que entra na zona devido à fusão de uma carga de volume dx é $C_0 dx$. Assim, a variação líquida na quantidade total do soluto no líquido é:

$$ds = (C_0 - k C_L) dx \quad [10]$$

Assumindo a seção transversal da barra como unidade, a concentração na zona líquida é:

$$C_L = \frac{s}{l} \quad [11]$$

onde s é a quantidade de soluto na zona fundida, a uma distância x . Substituindo a equação [11] na [10], temos:

$$ds = \left(C_0 - \frac{ks}{l} \right) dx \quad [12]$$

$$\frac{c_s}{c_0} = 1 - (1 - k) \exp \left(- \frac{k}{l} x \right) \quad [19]$$

A figura 2.8⁽¹⁰⁾, mostra um perfil esquemático da distribuição do soluto, para $k < 1$, após uma única passagem. A equação [19] representa a distribuição na região I, que corresponde à região do lingote de $x = 0$ a $x = L - l$, onde L é o comprimento total do lingote. A região II da figura, corresponde a última zona líquida a cristalizar-se e por ocorrer uma cristalização normal, a distribuição nesta região é dada pela equação [9].

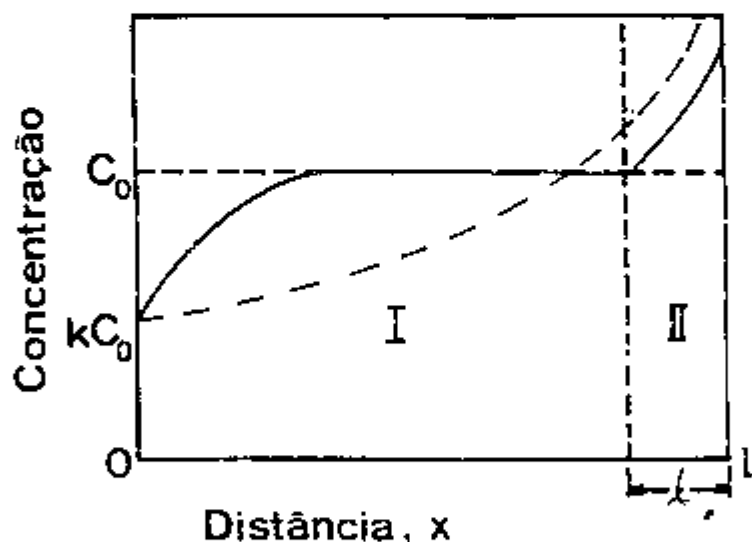


Figura 2.8. Esquema da distribuição do soluto no sólido para uma única passagem da zona líquida no processo refino por zona.

Curvas de concentração do soluto no sólido em função da fração solidificada, calculadas a partir da equação [19] para $C_0 = 1$, são apresentadas na figura 2.9⁽¹⁰⁾ para valores de k entre 0,01 e 5,00.

A figura 2.10⁽¹⁰⁾, mostra a sobreposição de curvas de distribuição de soluto em um processo de cristalização normal e em um processo de refino por zona após uma única passagem da zona líquida. Na curva 2, relativa ao refino por zona, pode-se observar uma tendência côncava, ao contrário da curva 1 relativa à cristalização normal. Conclui-se portanto, que uma menor purificação é obtida em uma única passagem da zona fundida que em uma cristalização por solidificação normal.

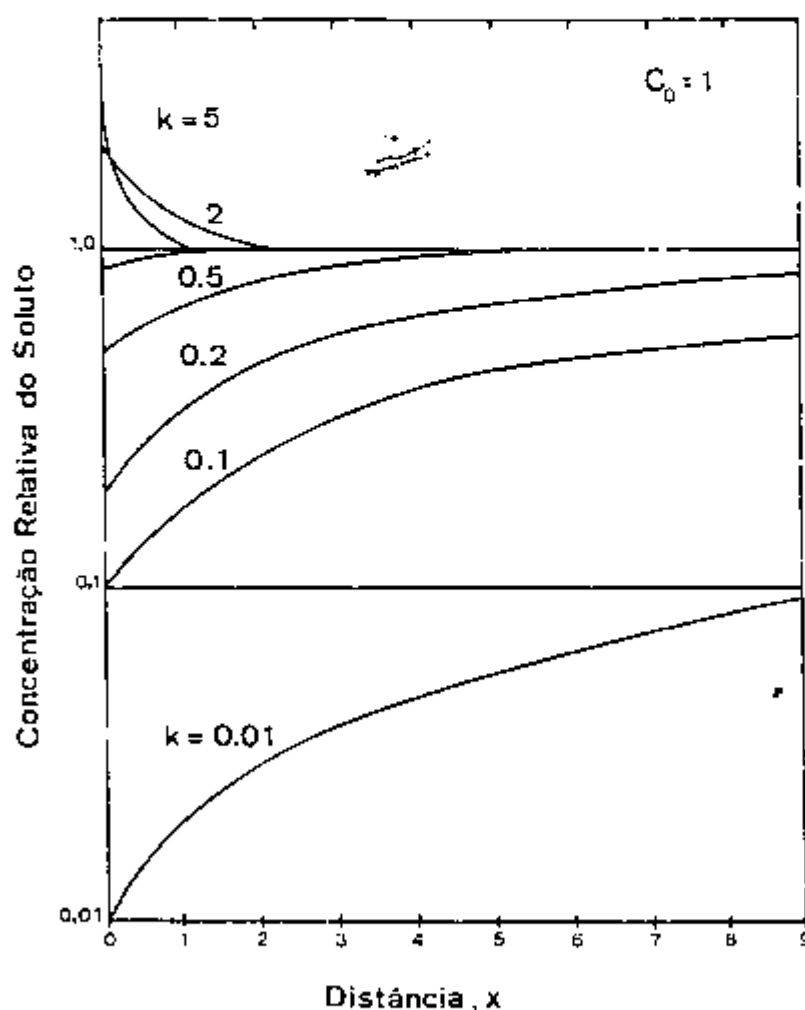


Figura 2.9. Curvas de distribuição do soluto no sólido após uma única passagem.

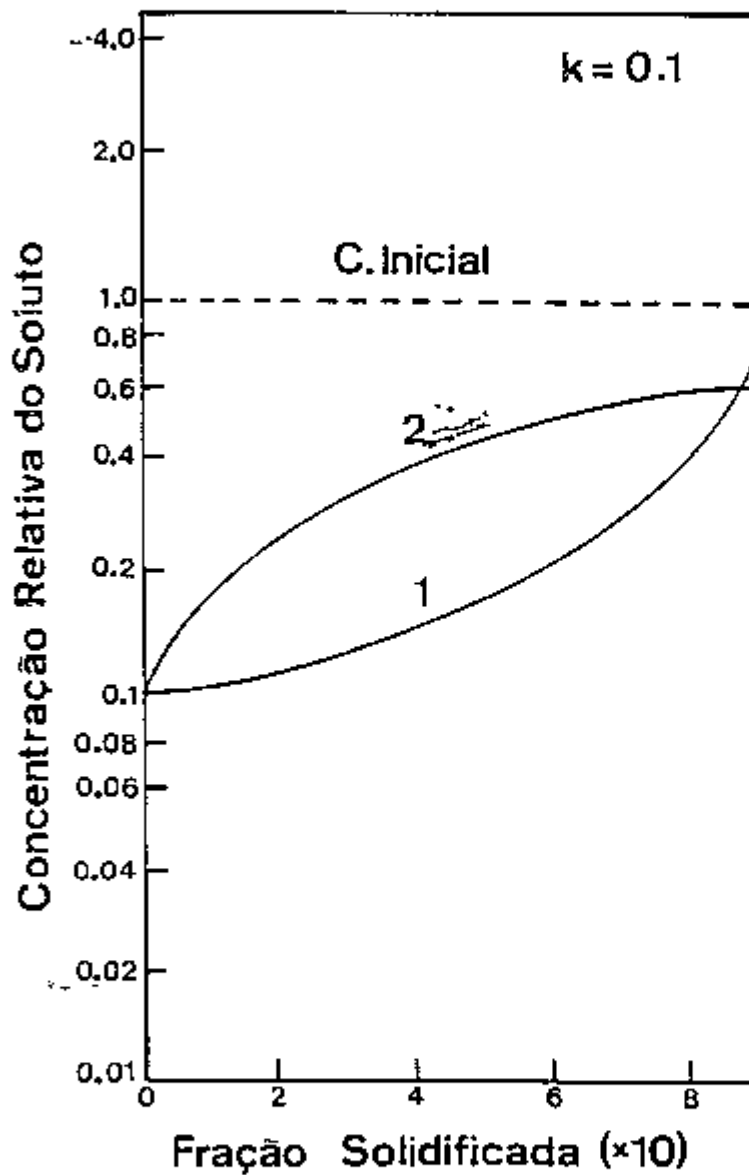


Figura 2.10. Curvas típicas da concentração do soluto: (1) cristalização normal. (2) por uma única passagem da zona.

No refino por zona a purificação é realmente conseguida, quando o lingote do material a ser purificado é submetido a repetidas passagens unidirecionais da zona líquida. Qualitativamente a capacidade de purificação do processo com n passagens, poderá ser compreendida pelo esquema da figura 2.8. Da segunda passagem em diante, leva-se em consideração a curva de distribuição do soluto da passagem anterior. Para $k < 1$, quando a zona líquida passa na região I, ela acumula soluto, deixando para trás um cristal mais puro. A impureza contida na zona começa a acumular-se na frente da região II, quando a zona encontra o início da região de cristalização normal. Neste ponto, ocorre uma subida abrupta da curva, que será sempre mais acentuada em relação à curva da passagem anterior. A cada passagem a curva apresentará valores inferiores na região I, valores crescentes na região II, e a diminuição do comprimento da região intermediária.

O cálculo de uma equação geral que expresse a concentração do soluto em função da distância, para número de passagens maior que 1 através de um lingote de tamanho determinado, envolve em geral, métodos matemáticos complexos que implicam em um considerável trabalho computacional. Os métodos relatados envolvem basicamente a resolução de uma equação diferencial do tipo da equação obtida independentemente por Lord⁽¹¹⁾ e Reiss⁽¹²⁾. Para um caso simples, onde são válidas as mesmas condições assumidas para o cálculo da equação [19], tem-se:

$$\frac{1}{k} \frac{dC_n(x)}{dx} = \left[C_{n-1}(x + \ell) - C_n(x) \right] \quad [20]$$

onde $C_n(x)$ é a concentração da impureza no sólido resolidificado, a uma distância x , após n passagens da zona. A figura 2.11, mostra alguns exemplos de curvas de concentração relativa do soluto em função da distância $x^{(10)}$, considerando-se soluções particulares da equação acima.

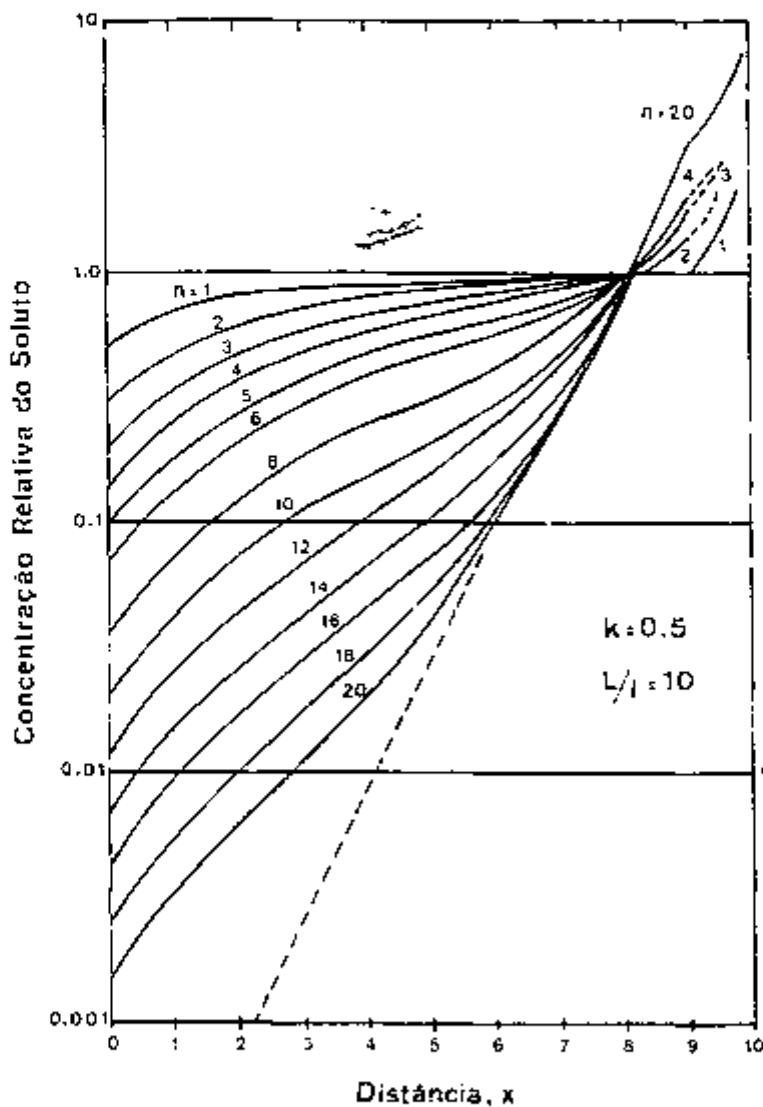


Figura 2.11. Curvas de distribuição do soluto após múltiplas passagens para $k = 0,5$ e $L/\ell = 10$.

Em nosso trabalho utilizamos o processo de refino por zona para pré-purificação do KCl. O material refinado foi então utilizado como matéria-prima para o crescimento de monocristais de KCl:Tl.

2.4. TÉCNICA BRIDGMAN

Este método de crescimento de monocristais foi desenvolvido por P. W. Bridgman em 1925. A técnica está baseada na cristalização normal e permite o controle do regime de super-resfriamento tal que seja possível a obtenção de um monocristal. O material a ser crescido, é de início completamente fundido em um cadinho de base cônica (figura 2.12). O processo de crescimento é realizado através do deslocamento do cadinho ao longo de um gradiente de temperatura apropriado. O esquema da figura 2.12, mostra o procedimento básico da técnica Bridgman.

A nucleação ocorrerá quando a parte inferior do cadinho atingir a região do forno cuja temperatura corresponda ao ponto de fusão do material. Em princípio, há formação de um único núcleo crítico, devido à base do cadinho ser afinada, levando assim, apenas um pequeno volume do líquido a ser super-resfriado. Com o contínuo abaixamento do cadinho, a interface se move através do líquido, obtendo-se no final do processo, o monocristal. Pode ocorrer que vários núcleos sejam formados em lugar de apenas um, mas desde que, em geral, o crescimento para certas orientações é favorecidos, um dos núcleos formados poderá dominar a interface de

crescimento resultando um monocristal, ou pelo menos uma grande região monocristalina. Assim este método pode produzir um monocristal ou um policristal. Isso acontece não porque o número de núcleos formados seja diferente, mas sim porque sua orientação é ao acaso.

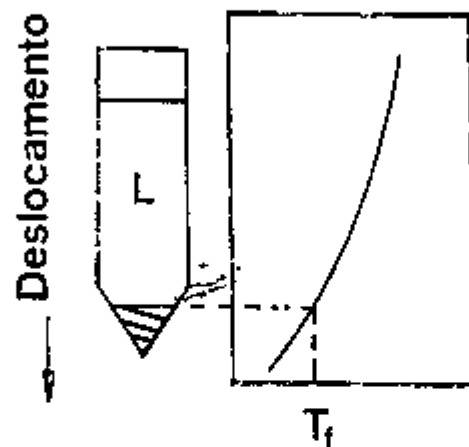


Figura 2.12. Esquema do crescimento Bridgman: O gráfico do lado direito mostra o gradiente de temperatura. A região hachurada é a região já cristalizada e L representa o material em fusão.

O processo de crescimento pode também ser realizado através do resfriamento do cadinho (mantido em posição fixa). Este procedimento é chamado de Método Bridgman Estático⁽¹³⁾. O cadinho contendo o material a ser crescido, é submetido a uma temperatura superior à temperatura de fusão do composto. Após a fusão completa do material, é estabelecida a interface sólido-líquido na parte inferior do cadinho, e com o abaixamento programado da temperatura, teremos o deslocamento vertical dessa interface, cristalizando assim, o composto. Desta forma, notamos que a

relação entre o forno e o gradiente de temperatura que possui em toda a sua extensão na direção vertical, é um dos fatores principais para a eficiência do processo.

2.5. CENTROS DE COR

No estado natural, cristais haletos alcalinos são tipicamente transparentes. Após irradiação (com raios-X, radiação γ , elétrons, etc.) são criados defeitos no cristal. O defeito eletrônico mais simples é a vacância aniônica (ausência de um ânion na rede cristalina), representada na figura 2.13 por um quadrado vazio no lugar de um íon negativo ausente. A vacância aniônica tem uma carga efetiva positiva e, capturando um elétron, forma um novo defeito chamado centro F (figura 2.13). Este centro constitui o centro de cor mais simples observado em cristais iônicos e pode-se dizer que representa na física dos defeitos eletrônicos em sólidos, o mesmo papel que o átomo de hidrogênio na física atômica podendo ser tratado quanticamente como um elétron num poço de potencial. Centros de cor mais complexos são formados pela agregação de centros F, ou durante a irradiação do cristal, ou mediante tratamento óptico subsequente, ou ainda por diferentes efeitos de perturbação elétrica na vizinhança da vacância aniônica na qual está preso o elétron, devido à presença de impurezas no cristal.

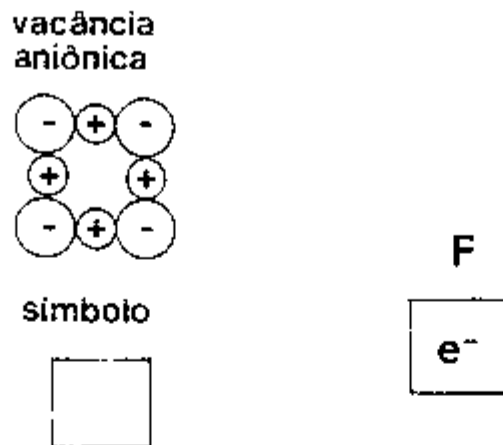


Figura 2.13. Representação da vacância aniônica e um centro F.

2.5.1. Centros de Cor associados ao átomo de Tl.

O íon Tl^+ faz parte de uma série de íons ns^2 ($n = 4, 5, 6$) os quais, quando incorporados em cristais de haletos alcalinos, atuam como armadilhas de elétrons muito eficientes. Quando o cristal dopado é irradiado, os elétrons móveis produzidos são rapidamente aprisionados por impurezas substitucionais de Tl^+ , formando o defeito $Tl^{\circ}(0)$. O aprisionamento rápido inibe a recombinação dos buracos simultaneamente produzidos, os quais são auto-aprisionados como centros X_2^- ($X =$ halogênio) ou F^- . Além destes defeitos primários, podemos ter neste processo, a formação de outros tipos de defeitos associados ao Tl, como os centros $Tl^{\circ}(1)$, que consiste de um átomo de Tl neutro, associado com uma vacância aniônica, ou o centro $Tl^{\circ}(2)$ que consiste em um átomo de Tl neutro, associado a duas vacâncias aniônicas.

Estes defeitos decorrem da associação de íons Tl^+ com

centros F. Devido ao forte potencial atrativo do Tl^+ , a sua associação com centros F adjacentes provoca uma redistribuição eletrônica do elétron que passa a ocupar predominantemente o íon de Tl^+ , neutralizando-o e ionizando o centro F, tornando-o numa vacância aniônica. Os modelos destes centros são representados na figura 2.14.

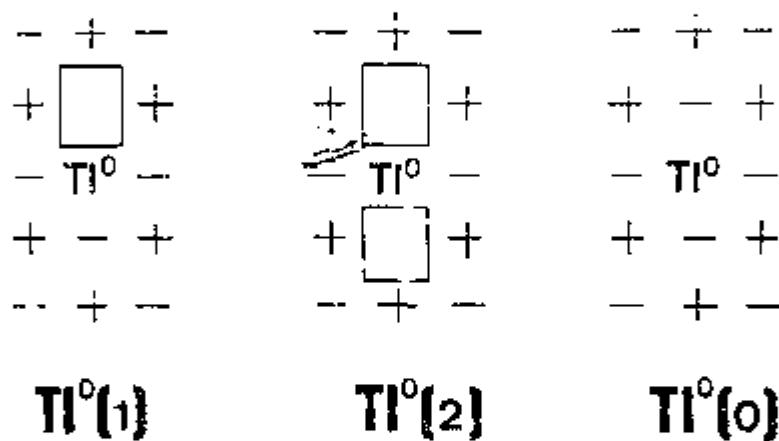


Figura 2.14. Representação de centros de Tl.

Em materiais altamente dopados é possível também ter-se a produção de centros dímeros de Tl, como os centros Tl_2^+ que consiste de dois íons Tl em sítios de cátions adjacentes partilhando um elétron, ou o centro $Tl_2^0(1)$ que consiste de dois íons Tl^+ adjacentes ao redor de uma vacância aniônica dividindo um elétron (figura 2.15).

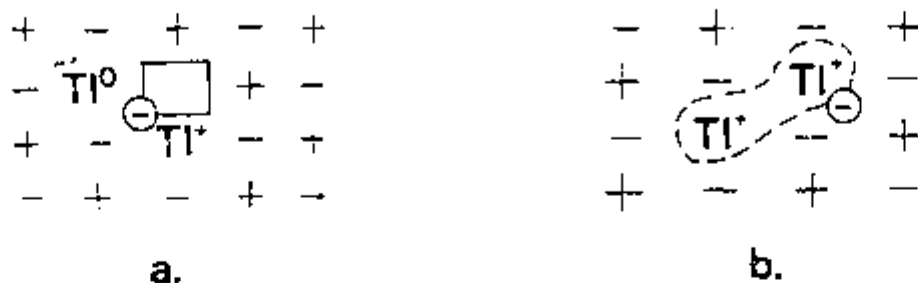


Figura 2.15. Representação de centros de Tl. a- centro $Tl_2^0(1)$: um centro de $Tl^0(1)$ com um cátion Tl^+ adicional substituindo um cátion hospedeiro adjacente (plano [100]). b- centro $Tl_2^+(1)$: dois cátions Tl^+ adjacentes ao redor de uma vacância aniônica dividindo um elétron (plano [100]).

2.5.2. Criação de Centros $Tl^0(1)$.

Em 1981, estudos apontaram a ação laser de um centro de cor em cristais de haletos alcalinos dopados com Tálcio e submetidos a danos de irradiação.⁽¹⁴⁾ Através de análises espectroscópicas foi possível provar que o centro laser ativo é de fato o centro $Tl^0(1)$.⁽¹⁵⁾

Para obter-se altas densidades de centros $Tl^0(1)$ necessários para ação laser, cristais dopados com Tl^+ em concentrações apropriadas devem ser irradiados de forma

controlada. Conforme mencionado no item anterior, um grande número de outras espécies de defeitos relativos ao Tl podem ser produzidos simultaneamente. Esses defeitos podem apresentar uma influência negativa na performance do laser se suas bandas de absorção e emissão forem superpostas às dos centros $Tl^{\circ}(1)$.

Para criação de qualquer centro de cor, primeiramente são formados os centros F, seja por coloração aditiva⁽¹⁶⁾ ou submetendo-se o cristal à danos de radiação. A formação de centros mais complexos resulta de processos de agregação fototérmicos. Excitação óptica de centros F na temperatura ambiente ou próximo a ela podem iniciar estes processos. Ionização térmica de centros F opticamente excitados resultam, então, na formação de pares de centros F^- e vacâncias vazias. A temperaturas suficientemente altas ($T > -40^{\circ}C$) as vacâncias vazias movem-se através da rede até encontrarem: outro centro F (formando centros agregados F_2^- , F_3^- , etc.), ou um íon metálico estranho (como o íon Tl^+ , formando centros do tipo $Tl^{\circ}(1)$ ⁽¹⁷⁾.

O mecanismo particular de formação de centros $Tl^{\circ}(1)$ é descrito da seguinte forma⁽¹⁸⁾: Após a formação de alta densidade de centros F na rede cristalina, a excitação óptica da banda F, dá origem aos seguintes processos:

(1) os íons de Tl^+ capturam elétrons de centros F ionizados, tornando-se Tl neutros, ou centros $Tl^{\circ}(0)$. A temperatura em que os centros são estáveis é de 290K ($17^{\circ}C$), portanto o processo de fotoconversão deve ser feito no intervalo de temperatura de -40 a $-10^{\circ}C$.

(2) as vacâncias aniônicas resultantes movem-se através do cristal até encontrarem-se e se ligarem, através de atração de Coulomb, a centros $Tl^{\circ}(0)$, completando a formação de centros $Tl^{\circ}(1)$.

CAPÍTULO III

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. REFINO POR ZONA DO KCl

A literatura demonstra⁽¹⁹⁾ que o método de refino por zona pode ser utilizado, com êxito, para a purificação de diversos haletos alcalinos. Sob condições apropriadas, impurezas como: radicais que contêm oxigênio (OH^- , O_2^- , NO_3^- , SO_4^{-2}), metais pesados (Tl^+ , Ag^+ , Pb^{+2} , Cu^+) e alcalinos terrosos (Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2}), podem ser eliminadas ou minimizadas de forma a se obter cristais de alto grau de pureza. A seguir apresentamos a descrição dos equipamentos e procedimentos adotados para nossas experiências de purificação do KCl, posteriormente utilizado nas experiências de crescimento.

3.1.1. Descrição do Equipamento.

O aparato instrumental utilizado para o refino do KCl está esquematizado na figura 3.1. Este equipamento foi totalmente construído no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

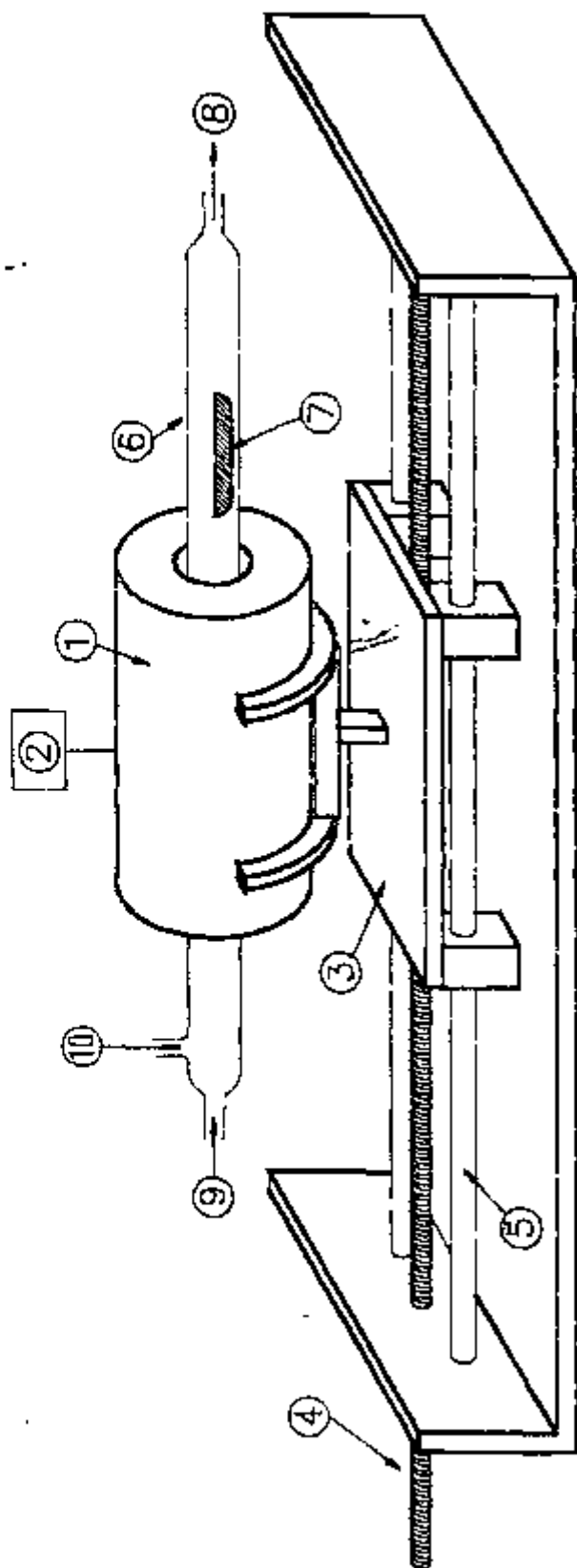


Figura 3.1. Esquema do aparato experimental do sistema de refino por zona: 1- forno resistivo. 2- controlador de temperatura. 3- suporte do forno. 4- rosca sem fim. 5- barras lisas para guia do forno. 6- tubo de quartzo (câmara de refino). 7- barguinha de grafite. 8- saída dos gases. 9- entrada de gás 1 (Argônio). 10- entrada de gás 2 (HCl).

A parte mecânica do sistema de refino é acionada por um motor lento BOSCH (2 a 25 rpm) e um motor rápido BODINE ELECTRIC COMPANY (1800 rpm), acoplados magneticamente de forma alternada a uma caixa diferencial com engrenagens, que permite o deslocamento do forno no sentido positivo com velocidades na faixa de 6 a 30 mm/h. A fim de otimizar o processo de purificação, foram refinados lingotes de KCl a diversas velocidades. Os resultados obtidos são discutidos no capítulo 4.

O forno resistivo utilizado, também construído no IPEN, alcança a temperatura máxima de 1000 °C. O controle de temperatura é realizado por meio de um controlador Protelco de 1°C de precisão. A figura 3.2, mostra o gradiente de temperatura do forno, destacando o tamanho da zona ($l_{\text{FORNO}} \cong 4$ cm), onde a temperatura é superior à temperatura de fusão do KCl ($T_f = 768^\circ\text{C}$). Deve-se ressaltar entretanto, que durante o processo de refino por zona, quando encontram-se no interior do forno o tubo de quartzo/pyrex com atmosfera dinâmica, a barquinha e o sal de KCl, devido a perdas de calor inerentes ao processo, l_{FORNO} não representa a largura real da zona de fusão.

Para obter a zona de fusão real, posicionamos a barquinha no interior do forno na região central e então, aumentamos a temperatura do forno até a fusão do material. Uma vez feito isso, interrompemos o processo, deslocando o forno rapidamente, o que permite a visualização do tamanho da zona real de fusão. O valor obtido foi de 1.5 cm de comprimento.

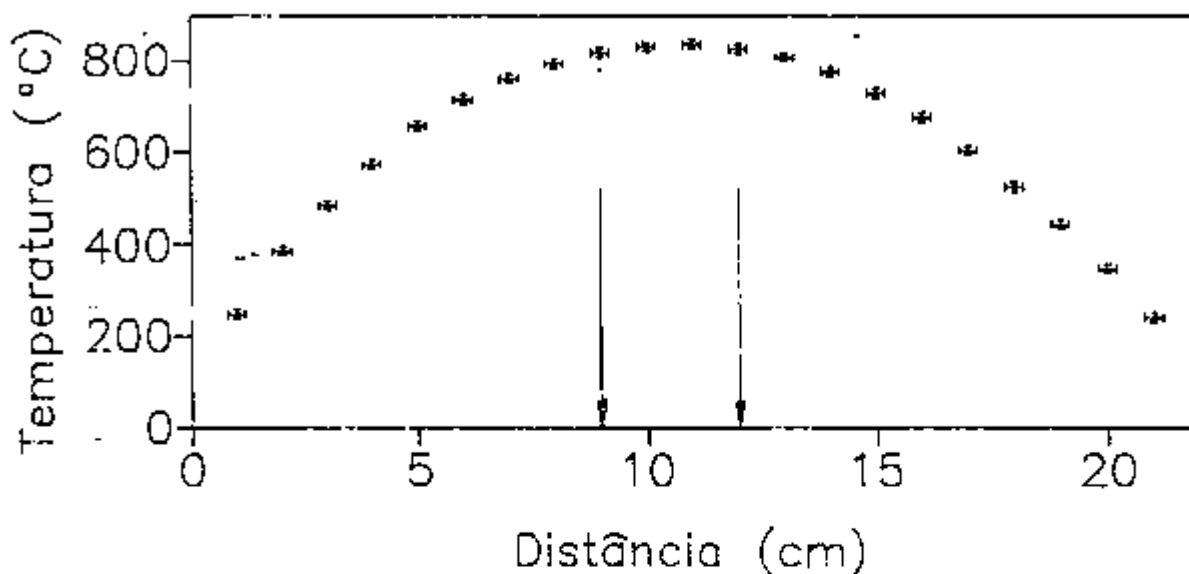


Figura 3.2. Gradiente de temperatura do forno de refino.

3.1.2. Tratamento Químico e Térmico.

Para evitar a contaminação prévia do material, é aconselhável a realização de um tratamento químico, seguido de um tratamento térmico, tanto da câmara de refino (tubo de quartzo/ pyrex) como da barquinha a ser utilizada. Para a câmara de refino, foi adotado o seguinte procedimento:

1. Limpeza prévia com água e sabão;
2. Tratamento químico com uma mistura a 1:1 de HCl e água destilada;
3. Limpeza do tubo com água destilada e acetona P.A..

O tratamento térmico, por sua vez, consistiu no aquecimento do tubo de quartzo a uma temperatura de 1000 °C sob

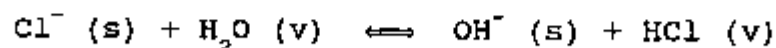
fluxo de Argônio e Ácido Clorídrico Gasoso.

Para o tratamento da barquinha foi adotado um procedimento semelhante: a mesma era lavada com água e sabão e em seguida fervida por uma hora numa mistura a 1:1 de Ácido Clorídrico e água destilada. Para eliminação de resíduos de ácido a mesma era então lavada com água destilada e posteriormente acetona P.A.. O tratamento térmico era realizado em conjunto com o tratamento do tubo de quartzo.

3.1.3. Atmosfera de Refino.

As experiências de refino por zona foram realizadas sob uma atmosfera dinâmica de HCl (grau eletrônico) e Argônio ultra-puro. A presença de uma atmosfera de HCl evita a contaminação dos lingotes com impurezas associadas à água. Estas impurezas podem comprometer a qualidade do material utilizado no crescimento, pois alteram as propriedades ópticas do KCl. Além disto, a presença de impurezas desta natureza resulta, em geral, na aderência do material à barquinha.

A reação de hidrólise no KCl em fusão pode ser descrita por:

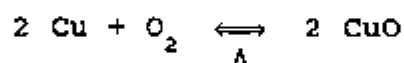


A presença de uma atmosfera reativa de ácido clorídrico, resulta no deslocamento da reação para a esquerda diminuindo, portanto, a probabilidade de ocorrência de hidrólise.

Para redução do teor de água e oxigênio no Argônio utilizado, acoplou-se ao sistema uma armadilha de *molecular sieve* e uma armadilha de Cobre aquecida a 250°C. Esta última é, antes de cada experiência, submetida ao seguinte tratamento: aquecimento à temperatura de 300°C durante 2 horas sob um fluxo contínuo da mistura: H₂ 15% + Ar 85%. Com este procedimento a água é eliminada da armadilha. A reação que descreve este processo é a seguinte:



De modo inverso, ao ~~ser~~ inserida no sistema sob fluxo de Argônio, a mesma absorverá o Oxigênio do gás de acordo com a seguinte reação:



É possível observar pela oxidação do próprio Cobre, o nível de pureza em que o gás se encontra.

O controle do fluxo de gás durante o processo, foi realizado através de um borbulhador de pyrex contendo óleo mineral. O fluxo utilizado, foi de 60 a 100 bolhas/min. A figura 3.3, representa a câmara de refino, as armadilhas e conexões do sistema de gases.

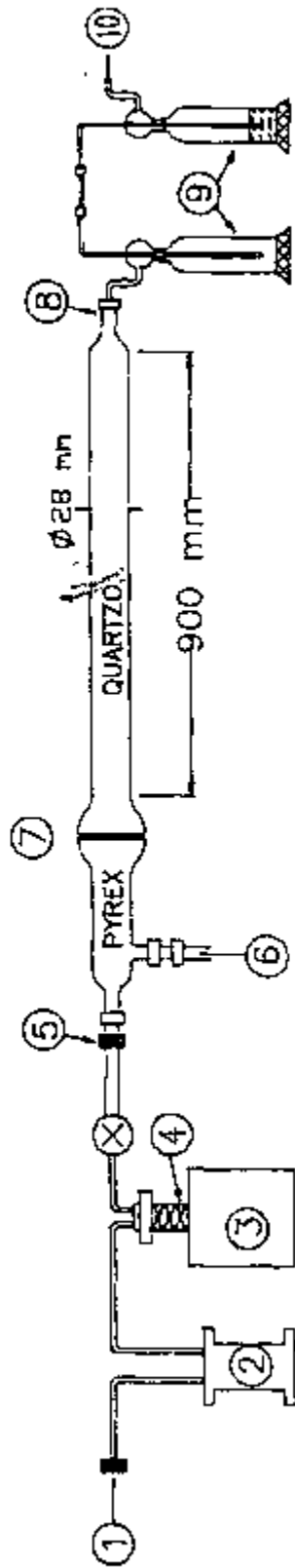


Figura 3.3. Câmara de refino e sistema de gases: 1- entrada do gás (Argônio). 2- armadilha com molecular sieve. 3- forno resistivo. 4- armadilha de cobre. 5- conexão de teflon. 6- entrada do gás HCl. 7- presilha para a junta. 8- conexão de teflon. 9- borbulhadores. 10- saída dos gases.

3.2. CRESCIMENTO DOS CRISTAIS PELO MÉTODO BRIDGMAN ESTÁTICO

3.2.1. A construção do forno Bridgman Estático.

Construímos um forno para o crescimento de cristais pela técnica Bridgman Estático, com o objetivo de permitir a produção de cristais de KCl:Tl, e também torná-lo versátil para o crescimento de outros haletos alcalinos, que tenham seu ponto de fusão abaixo de 1000 °C. No intuito de se obter uma curva de temperatura ideal ao crescimento, foram realizados diversos estudos da térmica do forno. É importante considerar a dinâmica de resfriamento, uma vez que, neste método não ocorre movimentação do cadinho com o composto que está em crescimento.

A carcaça do forno foi construída nas oficinas do próprio IPEN. As suas dimensões não foram uma preocupação presente na sua construção, considerando que, os cristais crescidos destinavam-se a estudos espectroscópicos, onde são necessárias pequenas amostras de aproximadamente 10x10 mm com espessura variando de 1 a 2 mm.

O forno é constituído na sua parte externa de um cilindro de aço inox, feito de uma chapa de 2 mm de espessura. O cilindro tem 215 mm de diâmetro por 220 mm de comprimento⁽²⁰⁾. Na parte inferior, possui uma chapa fechada de aço inox, e outra chapa aberta na parte superior, com um diâmetro interno de 34 mm. A figura 3.4 permite uma visão mais detalhada dos elementos que compõem este sistema, onde:

- 1- ampola de quartzo;
- 2- revestimento de lâ de rocha;
- 3- resistência;
- 4- termopar de cromel-alumel;
- 5- tubo de alumina;
- 6- placas de aço inóx;
- 7- suporte de alumina.

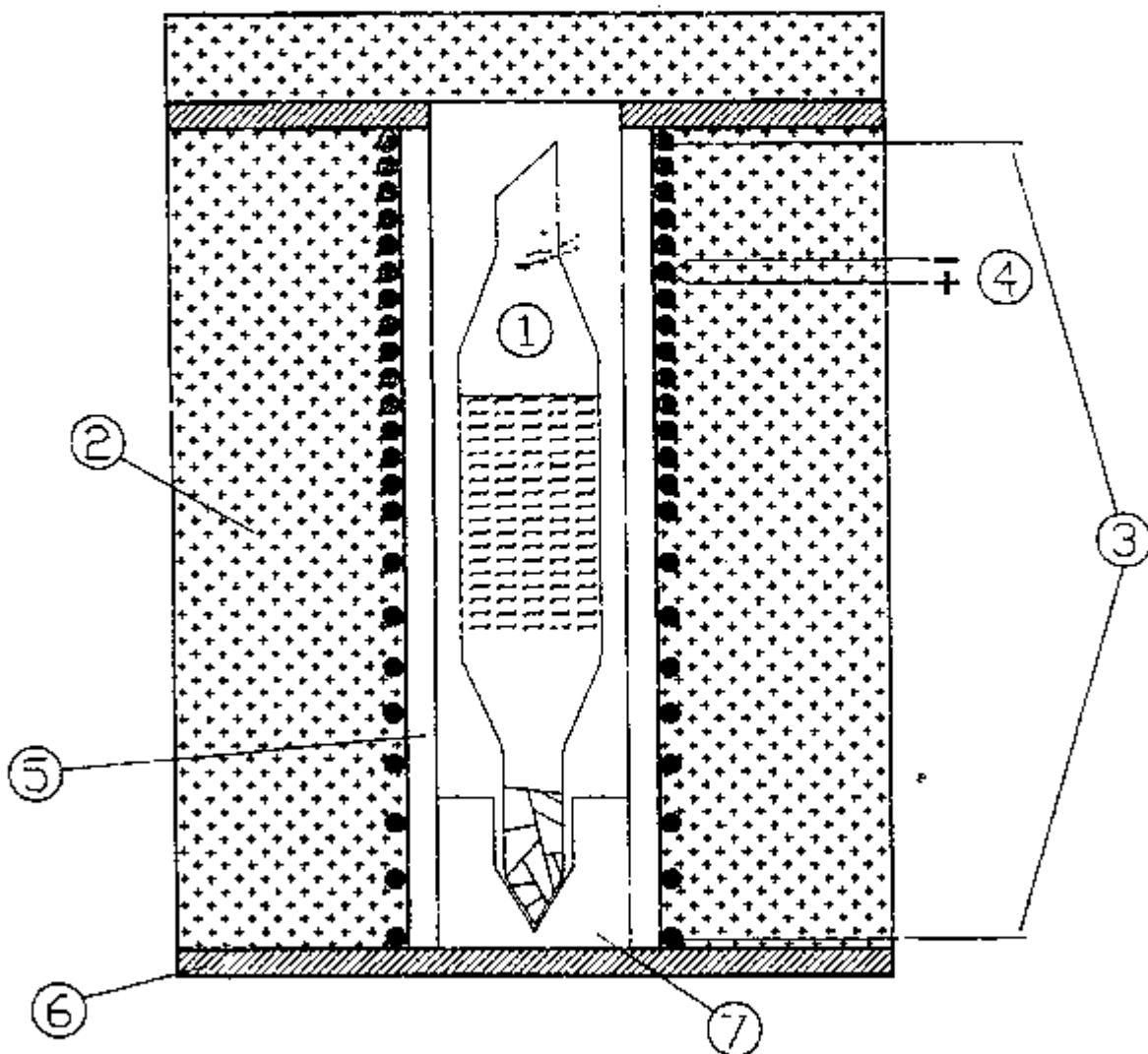


Figura 3.4. Desenho em corte do sistema Bridgman Estático.

Utilizamos 4,5 m de fio KANTHAL A (Fe/Cr/Al), de 1 mm de diâmetro como elemento resistivo. Este pode alcançar a temperatura máxima de 1300 °C⁽²¹⁾ sem alterar seu estado. Deve-se lembrar, contudo, que não podemos trabalhar em temperaturas próximas à temperatura de fusão do fio, por que isso diminuiria a vida do forno. Para isolamento do fio utilizamos miçangas de alumina. Efetuamos o enrolamento do fio num tubo de alumina com as seguintes dimensões: 25 mm de diâmetro por 215 mm de comprimento. A parte superior foi enrolada com um espaçamento menor que a parte inferior, a fim de manter a região superior do forno a uma temperatura mais elevada.

Antes do crescimento dos cristais de KCl:Tl, efetuamos medidas para obter o gradiente de temperatura na região de crescimento do forno. Para isso, utilizamos um termopar de cromel-alumel. O gradiente obtido na região de cristalização é de aproximadamente 30 °C/cm. A figura 3.5, mostra a relação entre a distribuição de temperatura obtida e o posicionamento exato da ampola no interior do forno de crescimento. Também, obtivemos curvas em diversas temperaturas durante o processo de resfriamento. Essas medidas foram efetuadas sem interromper o processo, verificando desta maneira, o deslocamento da curva ao longo do cadinho. Na figura 3.6, são mostradas as curvas obtidas a uma velocidade de resfriamento de 5 °C/h.

Para controle da temperatura do forno construído, utilizamos um controlador de temperatura modelo 901-2070 da VARIAN, com um termopar de cromel-alumel. A tensão máxima de

entrada no forno é de 60 V e a corrente máxima de 5.5 A.

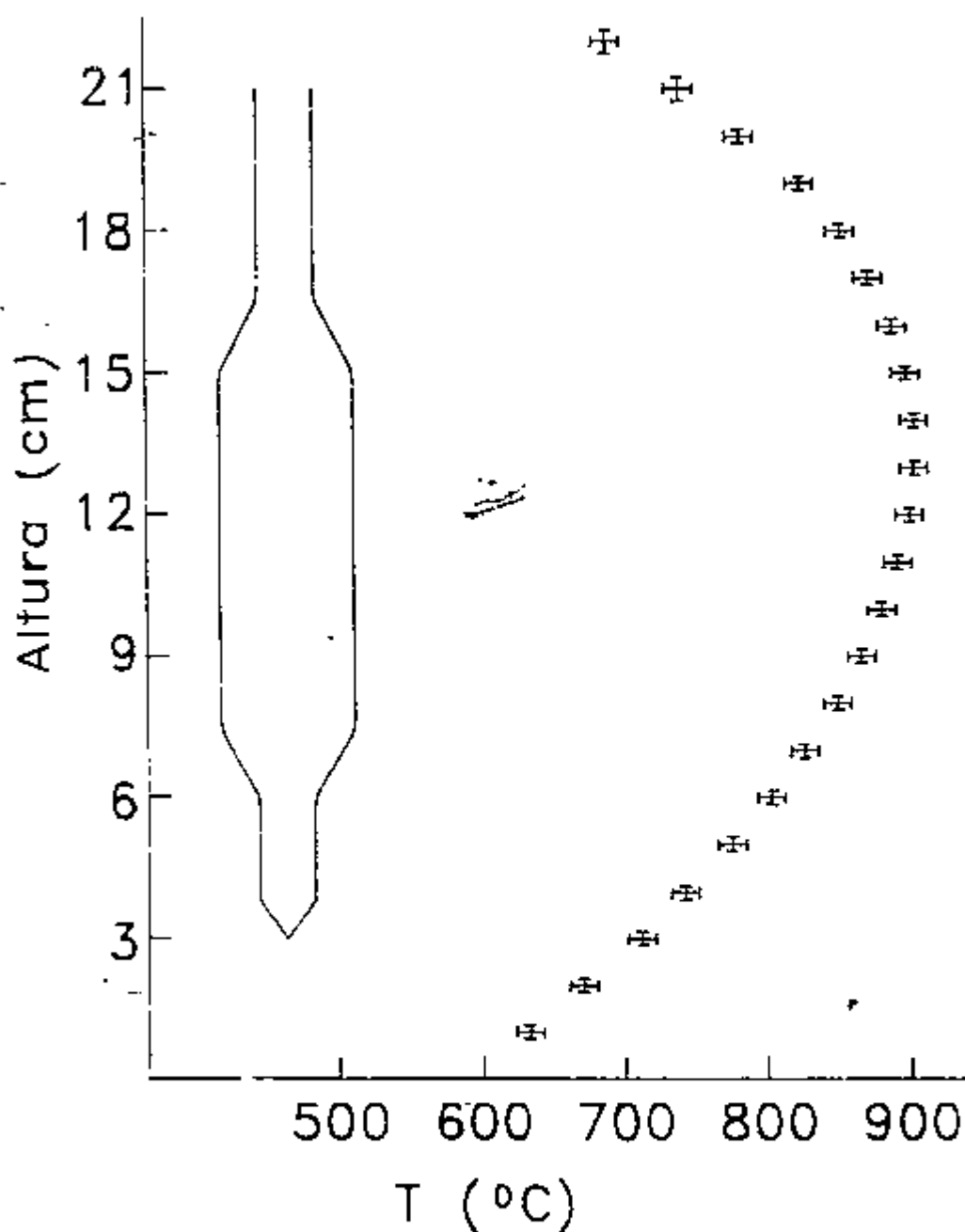


Figura 3.5. Gradiente de temperatura do forno Bridgman Estático e posicionamento do cadinho neste gradiente.

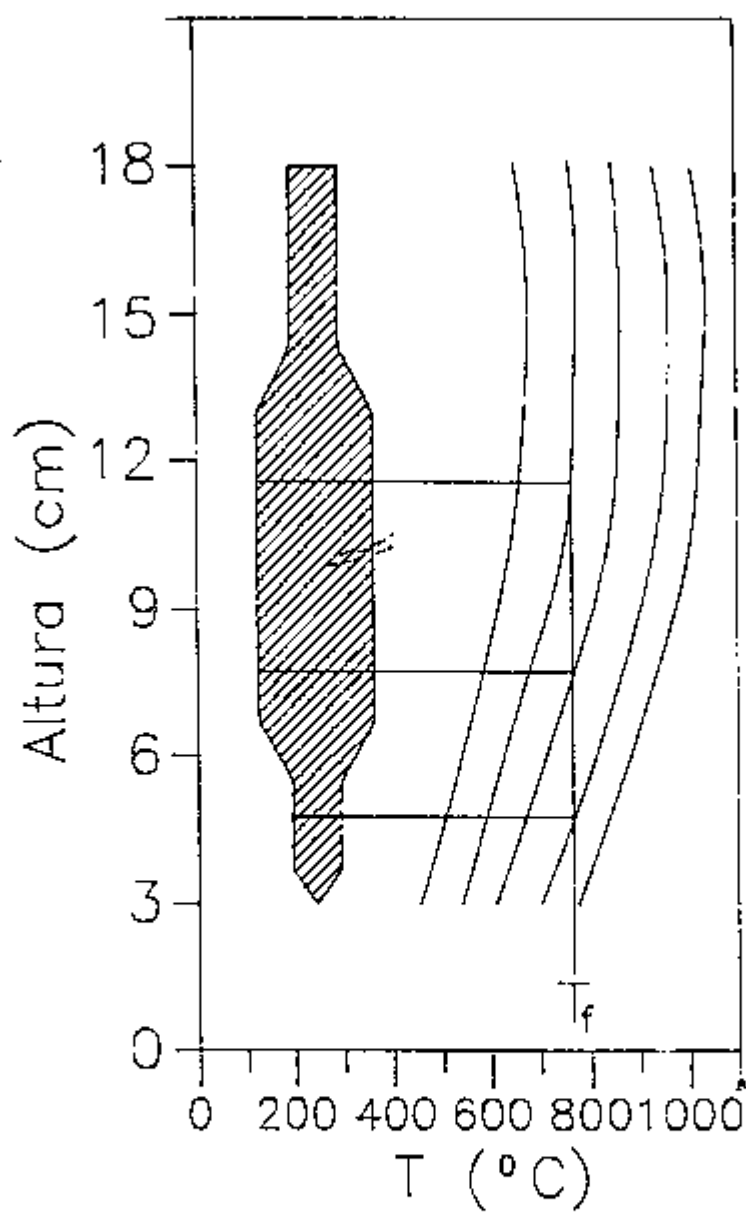


Figura 3.6. Curvas de resfriamento do forno Bridgman Estático. T_f é a temperatura de fusão do KCl.

3.2.2.Preparação da ampola para o crescimento dos cristais.

A escolha do cadinho utilizado no crescimento deve obedecer a dois importantes fatores: ter ponto de fusão superior ao do KCl e ser quimicamente inerte ao líquido em fusão. Optamos para a realização de nossas experiências pelo uso de ampolas de quartzo confeccionadas sob medida para nosso sistema de crescimento.

A técnica Bridgman Estático não utiliza semente orientada, tornando o formato da ampola de crescimento, um fator muito importante para o início do processo de nucleação. A figura 3.7, mostra uma fotografia da ampola utilizada nos crescimentos do KCl:Tl. As mesmas foram confeccionadas com uma parte capilar de 30 mm de comprimento, terminando num pequeno cone. O tubo capilar (I) é de 5 mm de diâmetro. A parte superior da ampola, é formada por duas regiões: (II) confeccionada a partir de um tubo de 22,9 mm de diâmetro por 80 mm de comprimento, e (III) confeccionada a partir de um tubo de 8,4 mm de diâmetro por 90 mm de comprimento. A região (III) permite o acoplamento da mesma a um sistema de vácuo (10^{-2} Torr).

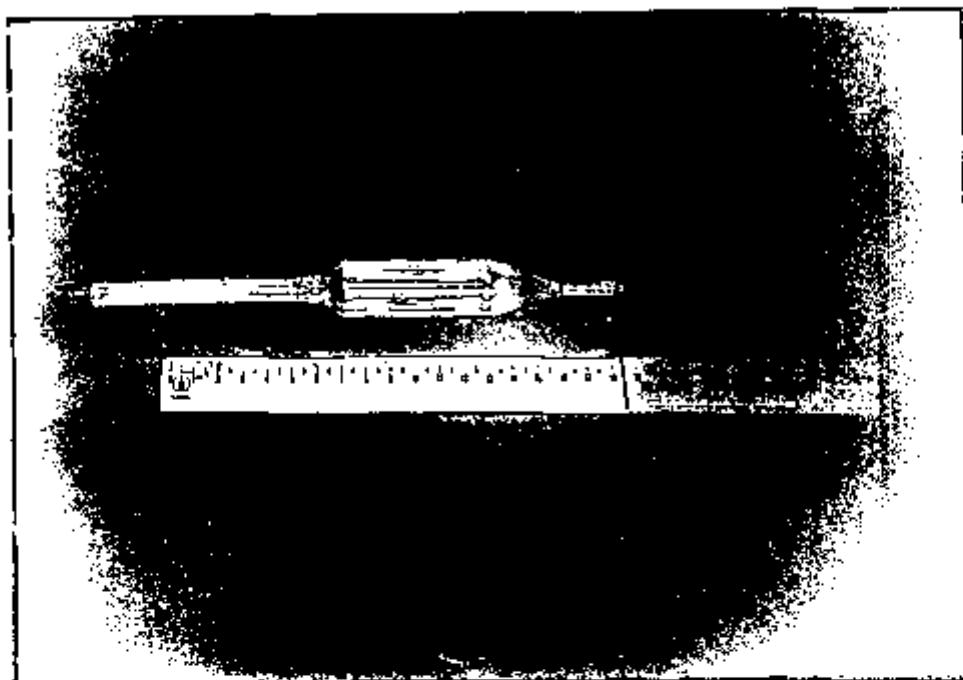


Figura 3.7. Fotografia da ampola utilizada no crescimento através da técnica Bridgman Estático.

Para a limpeza da ampola de quartzo, realizamos um tratamento químico análogo ao descrito no item 3.1.2. para as barquinhas de grafite. O tratamento térmico da ampola foi realizado sob pré-vácuo (10^{-2} torr). A ampola era aquecida a uma temperatura de 500°C , durante uma hora. Este procedimento mostrou-se necessário para minimizar o problema da aderência do cristal nas paredes da ampola, pois diminui consideravelmente a unidade residual.

3.3. CARATERIZAÇÃO DOS CRISTAIS

3.3.1. Absorção Óptica.

Espectros de absorção óptica foram obtidos, à temperatura ambiente em um espectrofotômetro de duplo feixe da PERKIN-ELMER modelo 180, sendo observada a região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Utilizamos também um espectrofotômetro de duplo feixe modelo CARY-17D da VARIAN. A região espectral de abrangência deste aparelho vai de 190 nm (ultravioleta) a 2.500 nm (infravermelho). Os espectros de absorção óptica são obtidos através da comparação entre dois feixes, um que atravessa a amostra, da qual se deseja o espectro e o outro que atravessa um material que no caso foi o ar. Como resultado da medida, ou seja, da comparação entre os dois feixes, o que se obtém é a densidade óptica de absorção pelo material, em função do comprimento de onda da radiação.

A grandeza física importante a ser obtida destas medidas é a constante de absorção. O espectro obtido 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 dado por:

$$I = I_0 e^{-kd}$$

I_0 = intensidade da luz incidente

I = intensidade da luz transmitida

k = constante de absorção

d = espessura da amostra

A densidade óptica, por sua vez, é definida como:

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I}$$

de forma que a constante de absorção k pode ser escrita por:

$$k = \frac{2,303}{d} D.O.$$

A constante de absorção óptica normaliza, 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 cm^{-1} .

3.3.2. Lapidação e Polimento das amostras.

Para caracterização espectroscópica dos cristais crescidos foram preparadas amostras de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. As amostras foram inicialmente lapidadas manualmente utilizando Óxido de Alumínio de granulação 600 μm sobre um disco de ferro fundido, utilizando etileno glicol como lubrificante. Devido à alta higroscopicidade do KCl:Tl as amostras foram polidas com fluxo contínuo de Nitrogênio super seco. Logo em seguida, passou-se à lapidação com o Óxido de Alumínio de granulação 800 μm . O movimento do cristal sobre o disco de ferro na lapidação deve ser em forma de oito, para que o desgaste da superfície seja homogêneo, obtendo assim, uma superfície plana. Ao final da lapidação as amostras serão lâminas com espessuras de 1 a 3 mm.

Devemos ter, portanto, cuidado especial para sua manipulação, a fim de evitar trincá-las.

O polimento foi realizado utilizando-se um disco de cera e alumina (Al_2O_3) de 0,3 μm de granulação, sendo utilizado como lubrificante o etileno glicol. Para finalizar, as amostras foram polidas sobre tecido de camurça fina com alumina de granulação 0,1 μm , usando álcool etílico absoluto (P.A. 99,5 %) como lubrificante. Após esse rigoroso tratamento de lapidação e polimento, obtivemos amostras de até 0,5 mm de espessura completamente transparentes e com uma superfície plana isenta de riscos ou buracos, que funcionam como centros espalhadores de radiação.

3.3.3. Espectrografia Semiquantitativa.

Este método visa, de uma forma geral, definir a faixa de concentração de um elemento em particular ou de impurezas. As análises foram realizadas pelo Departamento de Processos Especiais do IPEN.

Na espectrografia semiquantitativa, pode-se analisar qualquer amostra que esteja ou que possa ser levada à forma de pó fino. Após mistura da amostra com soluções padrões espectroquímicas, uma porção dessa mistura é pesada e colocada em um eletrodo de grafita, sendo excitada em um arco de corrente contínua. Após registro do espectro em placas fotográficas, faz-se uma interpolação visual da densidade (enegrecimento) de uma

linha analítica, correspondente a um elemento presente na amostra, com a comparação das densidades dessa mesma linha em espectros referentes a padrões de composição conhecida. A precisão e a exatidão neste tipo de análise, variam com o elemento e com o seu teor na amostra. Em análise semiquantitativa deve-se considerar a região onde o teor se situa com relação à faixa da determinação.

3.3.4. Difração de raios-X: Método de Laue.

Para determinar a orientação correta das amostras obtidas e verificar a existência de tensões ou imperfeições nos planos cristalinos, fez-se uso o diagrama de Laue, obtido através da difração de Raios X. Foram obtidos difratogramas por reflexão, através de exposição por 4 horas à radiação $K\alpha$ do Molibdênio. As condições de operação do Difratômetro foram: 30 KV e 18 mA.

Para o estudo de monocristais pelo Método de Laue, incide-se uma radiação policromática sobre o cristal, em um ângulo fixo. Como os espaçamentos entre os planos da rede dos cristais são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X, a radiação incidente é difratada, formando uma figura de difração composta de pontos que correspondem aos índices dos planos cristalinos. Só ocorrerá a reflexão, isto é, interferência construtiva se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ , condição esta conhecida como lei de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

d = distância interplanar

θ = ângulo de incidência dos feixes

n = número inteiro

λ = comprimento de onda.

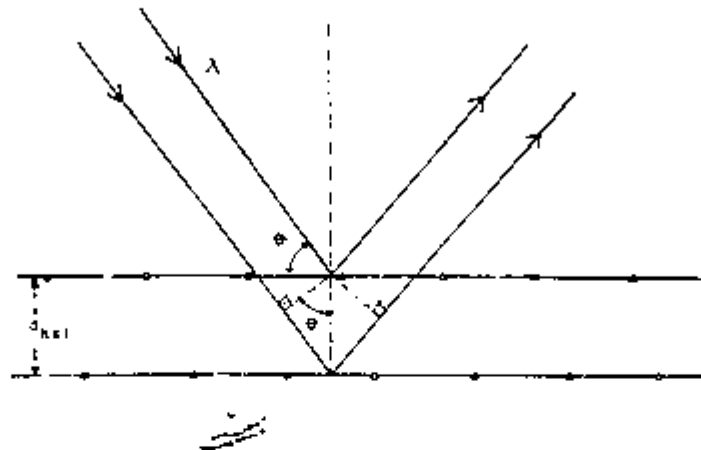


Figura 3.8. Difração de raios - X em um cristal.

Através da figura de difração, pode-se verificar se o cristal apresenta imperfeições, que acarretariam uma indefinição dos pontos obtidos do diagrama, como consequência das variações sofridas entre os espaçamentos dos planos cristalinos, que por sua vez alterariam a condição do ângulo de Bragg para a difração.

A orientação do cristal foi efetuada com auxílio de um goniômetro, sobre o qual o cristal foi colocado e rotacionado até que a figura de Laue estivesse centralizada no filme.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. PURIFICAÇÃO DO KCl

A eficiência do processo de purificação, através da técnica de Refino por Zona descrita no capítulo II, depende de vários fatores experimentais que incluem desde a escolha correta da barquinha até a determinação do número de passagens ideal para o grau de purificação desejado⁽²²⁾. Discutiremos a seguir a influência de alguns destes fatores a partir de nossos resultados experimentais.

Em processos de preparação de materiais, em geral, a escolha da barquinha é extremamente importante, pois uma contaminação decorrente da reação da mesma com o líquido em fusão, deterioraria a pureza do composto em estudo. Os materiais mais apropriados (quimicamente inertes) para o processamento de cloretos de haletos alcalinos são: grafite, quartzo, pyrex e platina. Entretanto, de acordo com a literatura, o refino de haletos alcalinos em barquinhas desses materiais em atmosfera

inerte, resulta em forte aderência do material cristalizado nas paredes da barquinha. Segundo Gründig⁽²³⁾, esse problema pode ser superado realizando-se o refino de haletos alcalinos sob uma atmosfera ácida, como HBr, HCl, HI ou HF, de acordo com o material a ser refinado.

Neste trabalho, o refino de KCl foi feito sob atmosfera mista de HCl e Argônio, sendo utilizada uma barquinha de grafite. Conforme esperado, não tivemos problemas de aderência do cristal, entretanto, com a utilização do grafite notamos que os lingotes, em geral, apresentavam pequenas incrustações deste material na sua superfície. Este efeito é decorrente da qualidade do grafite utilizado. Embora, essas incrustações fossem de fácil remoção do lingote cristalizado, resultando assim, uma barra completamente transparente, após algumas experiências, passamos a utilizar uma barquinha de carbono vitrificado, o que ocasionou a diminuição das impurezas de grafite na superfície do lingote. As barquinhas utilizadas tinham as seguintes dimensões: 15 cm de comprimento e 2 cm de largura, resultando em barras de aproximadamente 13 cm de comprimento por 1.5 cm de largura. A figura 4.1 mostra uma fotografia da barquinha utilizada em nossas experiências.

A forma da barquinha é outro fator que pode alterar a eficiência do processo de purificação. Existem barquinhas de secção transversal semicircular, retangular e trapezoidal⁽²⁴⁾. Conforme pode ser observado na figura 4.1, optamos por uma barquinha de secção transversal semicircular, pois acreditamos que esta forma facilita a expansão do cristal durante sua

solidificação, minimizando tensões. Além disso, elimina qualquer possibilidade de formação de novas nucleações.

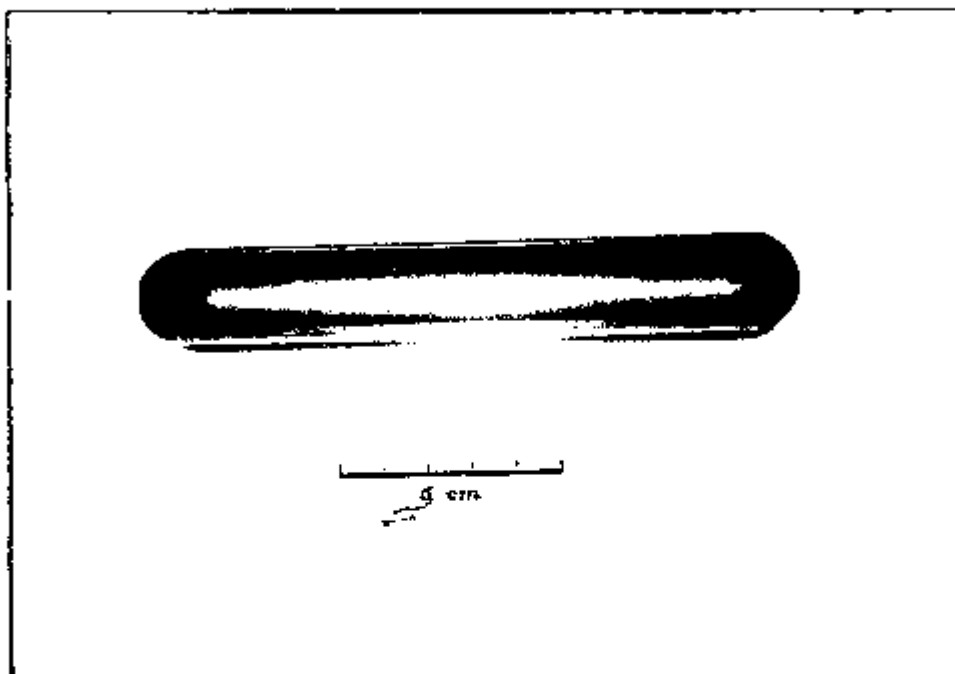


Figura 4.1. Barquinha utilizada no sistema de Refino por Zona.

Para determinação das condições ideais de refino por zona do KCl, foram realizadas inicialmente 5 experiências onde procurou-se observar a velocidade da zona de fusão, o fluxo de gás (HCl+Ar) e o número de passagens. As condições do forno - gradiente de temperatura - foram iguais para todos os refinamentos, mantendo-se desta maneira a largura da zona constante. As condições experimentais analisadas, são mostradas na tabela 4.1.

Para a realização dos refinamentos, utilizamos Cloreto de Potássio da MERCK grau P.A. Antes da utilização do sal, ele era colocado no interior de uma estufa e mantido durante vários dias à

temperatura de 250 °C. A quantidade média de KCl por refino, foi em torno de 25 gramas.

BARRA DE KCl REF.	VELOCIDADE DE REF. (mm/h)	Nº. PASS.	TEMPO TOTAL (h)	FLUXO DE GASES (b./min)	QUALIDADE DA BARRA
01	30	04	20	60	BOLHAS+SUPERF. COM IMPUREZAS
02	25	04	24	70	BOLHAS+SUPERF. COM IMPUREZAS
03	15	03	30	85	BOLHAS + TRANSPARENTE
04	10	04	60	100	BOA
05	05	03	90	100	BOA

Tabela 4.1. Condições das experiências.

Observamos destas experiências, que velocidades altas (15 a 30 mm/h), resultam na presença de bolhas no interior da barra. Para velocidades menores (5 a 10 mm/h) estes defeitos desaparecem por completo. Uma menor velocidade de avanço da interface permite uma melhor homogeneização do gás dissolvido no líquido, o que explica o fato da concentração de bolhas crescer com a velocidade de crescimento.

A utilização de um fluxo abaixo de 80 bolhas por minuto, resulta no aparecimento na superfície da barra, de uma camada esbranquiçada de impurezas. Este problema decorre provavelmente do refluxo de material na forma de vapor, pois o mesmo é evitado através do aumento do fluxo de gás.

Considerando-se estes resultados, adotamos como ideais, as condições utilizadas para o refino por zona da barra 4 apresentadas na tabela 4.1. As condições utilizadas para a experiência número 5 não mostraram alterações significativas em relação as condições da experiência 4. Observa-se na figura 4.2, uma barra de KCl completamente transparente, refinada segundo as condições número 4. O acúmulo de impurezas em sua extremidade é devido ao processo de refino por zona.

Considerando que o KCl é um material higroscópico, a parte purificada dos lingotes refinados era triturada e armazenada numa estufa até sua utilização no crescimento de monocristais.

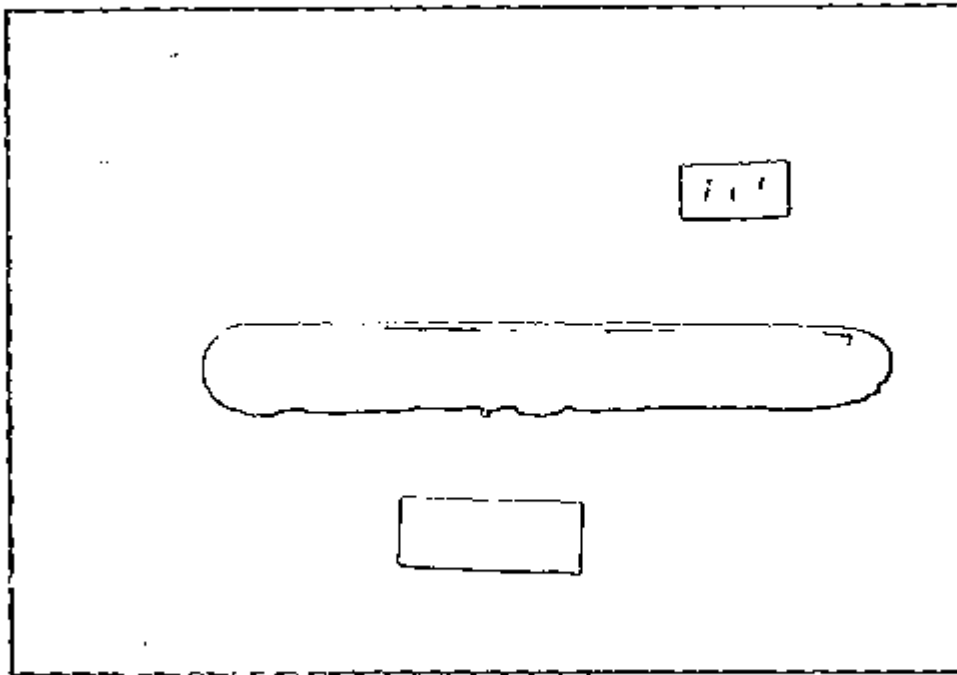


Figura 4.2. Barra de KCl refinada sob a condição nº 4.

4.2. ANÁLISE DO GRAU DE PUREZA DO KCl REFINADO

As barras, obtidas nas condições citadas no item anterior, foram inicialmente analisadas por espectroscopia óptica. Segundo a literatura, nos cristais de KCl, o íon OH^- apresenta uma banda no ultravioleta em 204 nm e o íon O_2^- uma banda larga em 248 nm. Lébl⁽²⁵⁾ utilizando a fórmula de Smakula, obteve para cloretos (KCl, NaCl), o valor de 10^{15} por cm^3 , como concentração mínima de íons contendo oxigênio para que se observe absorção. Ou seja, abaixo desse valor as bandas não se apresentarão no espectro. Com base nesta afirmação, realizamos uma avaliação preliminar da pureza de nossas amostras. Conforme mostra a figura 4.3, na

amostra de KCl refinado de 10 mm de espessura não foram observadas bandas na região do visível ou do ultravioleta, o que nos permite concluir que a concentração destas impurezas é $\leq 10^{15}$ íons por cm^3 .

Na faixa espectral do infravermelho, o íon OH^- apresenta uma banda em 3720 cm^{-1} . A figura 4.4, mostra o espectro de absorção no infravermelho, obtido à temperatura ambiente, de uma amostra de uma barra, clivada a 30 mm do início da mesma e com espessura de 10 mm. A banda característica do OH^- não foi detectada.

Observa-se, entretanto, duas bandas centradas em 2910 e 2840 cm^{-1} com largura de 8 cm^{-1} . Acreditamos que estas absorções são devidas a agregados do tipo CHO^- . Estes defeitos já foram observados também em cristais de $\text{LiF}^{(26)}$, $\text{YLiF}_4^{(27)}$ e $\text{BaLiF}_3^{(28)}$.

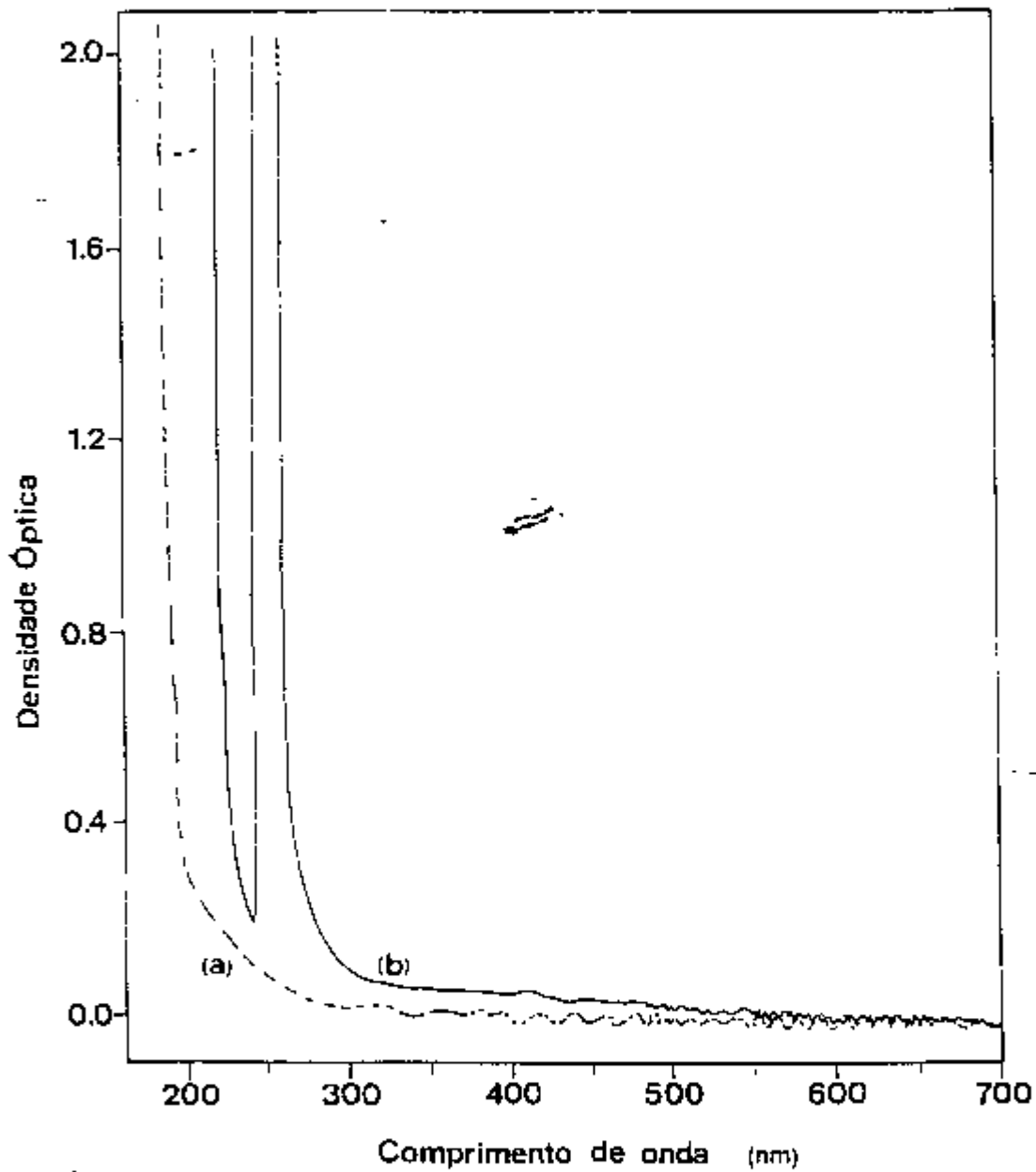


Figura 4.3. Espectros de absorção óptica no UV à temperatura ambiente: (a) KCl puro refinado. (b) KCl:Tl crescido por Bridgman Estático.

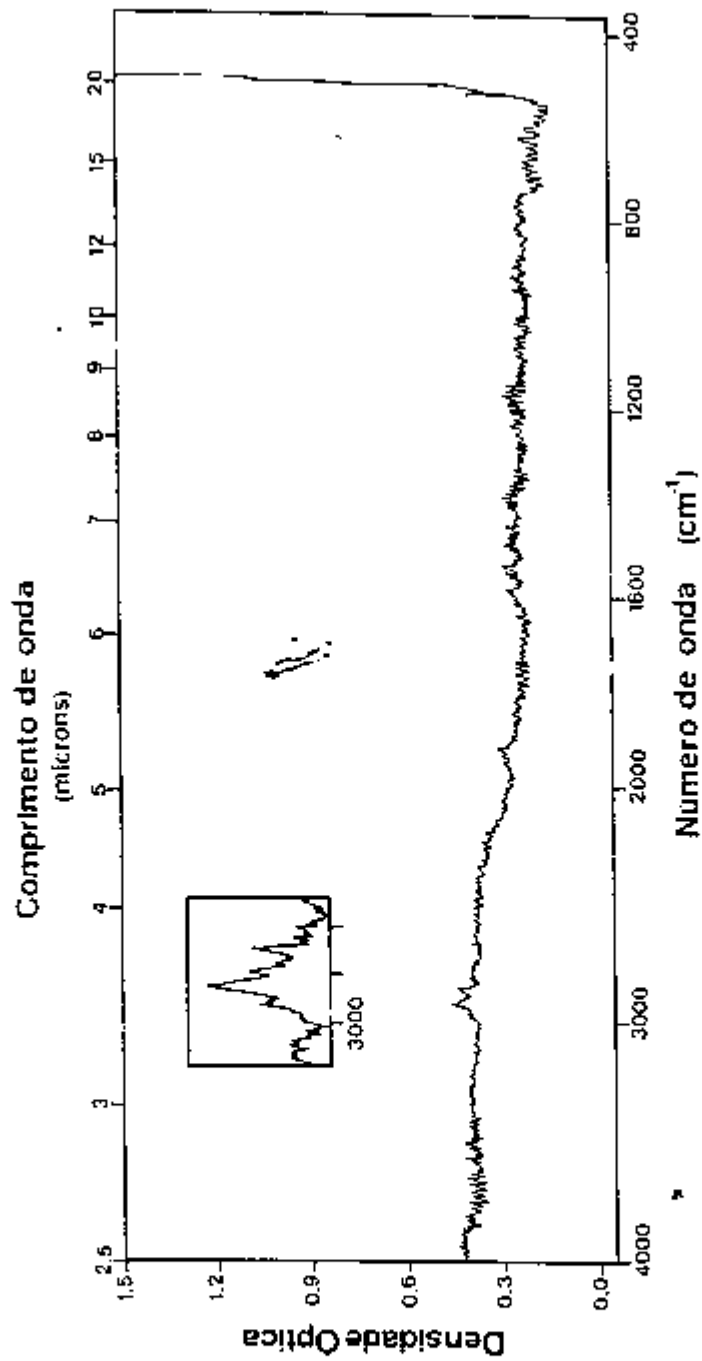


Figura 4.4. Espectro de absorção óptica no IV à temperatura ambiente, de uma amostra de KCl com 10 mm de espessura.

A tabela 4.2, apresenta os resultados obtidos por análise química (espectrografia de emissão atômica) do material base (KCl-MERCK) e de partes do lingote cristalizado. Não foram encontradas concentrações importantes de impurezas metálicas. Observa-se a redução da Ca e Mg nas amostras.

IMPUREZAS ($\mu\text{g/g}$)	REAGENTE KCl-MERCK	BARRA N°01 3 PASS.	BARRA N°02 4 PASS.
Si	< 50	< 50	< 50
Mg	35	20	20
Pb	< 20	< 20	< 20
Cu	< 5	< 5	< 5
Ba	< 50	< 50	< 50
Ca	60	50	30
Sr	< 45	< 45	< 45
Be	< 10	< 10	< 10

Tabela 4.2. Análise química das impurezas no KCl.

4.3. CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS KCl:Tl

Foram realizadas 18 experiências de crescimento de KCl:Tl utilizando o sistema Bridgman projetado durante este trabalho. A faixa de concentração utilizada foi (dopagem no líquido em fusão) de 1 a 3 mol%, resultando em concentrações reais nas amostras na faixa de 0.2 a 1.5 mol%.

Observamos nas primeiras experiências forte aderência do cristal ao cadinho (ampola de quartzo), que resultava na quebra da ampola com perda total das amostras, pois as mesmas se apresentavam completamente princadas. Este problema foi associado a 2 fatores, recristalização do quartzo e presença de umidade. Segundo Alexandrov et al^[29], quando o quartzo é aquecido por um longo período acima de 1000°C sofre uma devitrificação, o que pode ocasionar a quebra do mesmo, devendo-se então, sempre trabalhar com temperaturas abaixo deste limite. Por outro lado, é conhecido o fato de que ions de impurezas de Oxigênio - principalmente OH⁻ e O₂⁻ - diminuem nos haletos alcalinos a tensão superficial da fusão, ocasionando um umidescimento das paredes da ampola e adesão do material à superfície da mesma. Estes ions são normalmente provenientes de umidade presente no sal ou no próprio quartzo. Para evitar o problema da aderência, passamos a realizar um tratamento químico rigoroso na ampola, e um pré-tratamento a vácuo tanto da ampola (capítulo 3) como do KCl. O tratamento do material consistiu no aquecimento do mesmo, a vácuo, à temperatura de 200°C durante uma hora. A temperatura é limitada a 200°C a fim

de evitar a evaporação do $TlCl$, introduzido na ampola junto com o KCl purificado.

Após o processo de tratamento - químico e térmico - da ampola e do material, a mesma era devidamente selada com um maçarico de Hidrogênio/Oxigênio, após obter-se um vácuo da ordem de 10^{-2} Torr. É importante que o selamento seja efetuado sob vácuo, para que não ocorra um elevado aumento da pressão ao aumentarmos a temperatura no início do crescimento.

Uma vez a ampola selada, realizávamos um aquecimento lento manual de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cada 20 min, que corresponde a uma taxa de $150\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ até atingir a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida, o sistema era mantido nessas condições por uma a duas horas, para homogeneização do líquido em fusão. Após este tratamento, dava-se início ao crescimento, que consistia no resfriamento lento a uma taxa de $-5\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ até ser atingida a temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando o sistema era então desligado.

A figura 4.5, mostra a aparência de cristais clivados de onde retiramos amostras para caracterização.

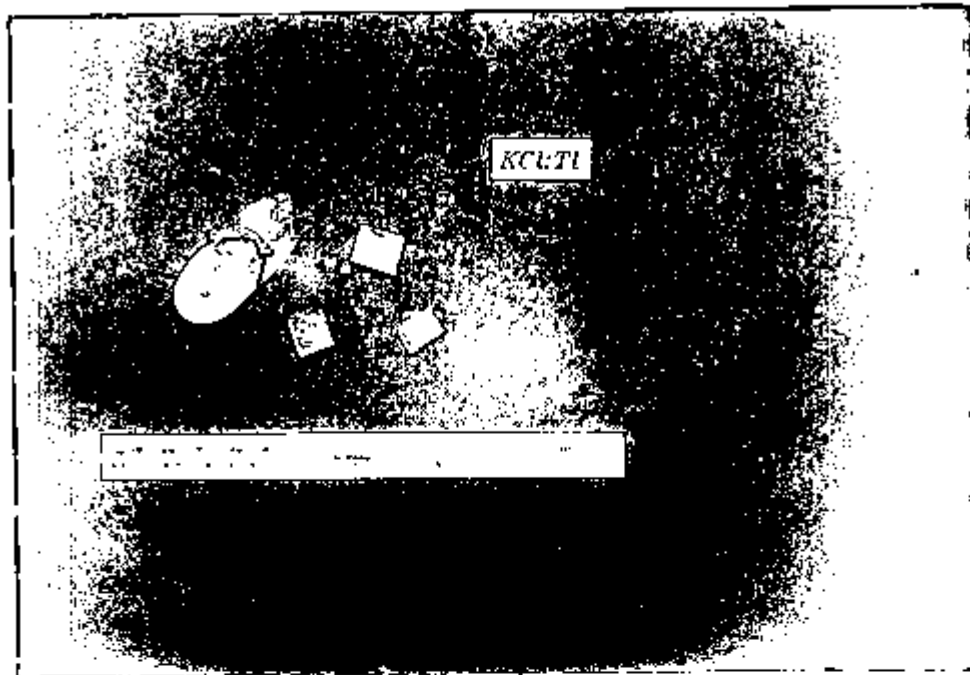


Figura 4.5. Amostras de cristais de KCl:Tl.

4.4. DISTRIBUIÇÃO DO DOPANTE NO KCl:Tl

O estudo da distribuição de Tl nestes cristais foi realizado através da determinação da concentração real desta impureza por meio de análise química (espectrografia semiquantitativa). Os resultados são apresentados na tabela 4.3 e na figura 4.6. observa-se o aumento da concentração na direção de cristalização, conforme esperado para um processo de cristalização normal, e uma dependência da concentração inicial com a distribuição ao longo do cristal.

FRAÇÃO SOLID. f_s (%)	KCl:Tl Nº 01 C_s/C_o	KCl:Tl Nº 03 C_s/C_o	KCl:Tl Nº 05 C_s/C_o	KCl:Tl Nº 08 C_s/C_o	KCl:Tl Nº 09 C_s/C_o
0	0.6	0.66	0.72	0.77	1.03
0.25	0.63	0.78	0.86	1.02	1.2
0.50	0.69	0.84	1.02	1.2	1.35
0.75	0.72	0.9	1.15	1.3	1.4
1.00	1.15	1.1			

Tabela 4.3. Distribuição da concentração real de Tl nos cristais de KCl:Tl.

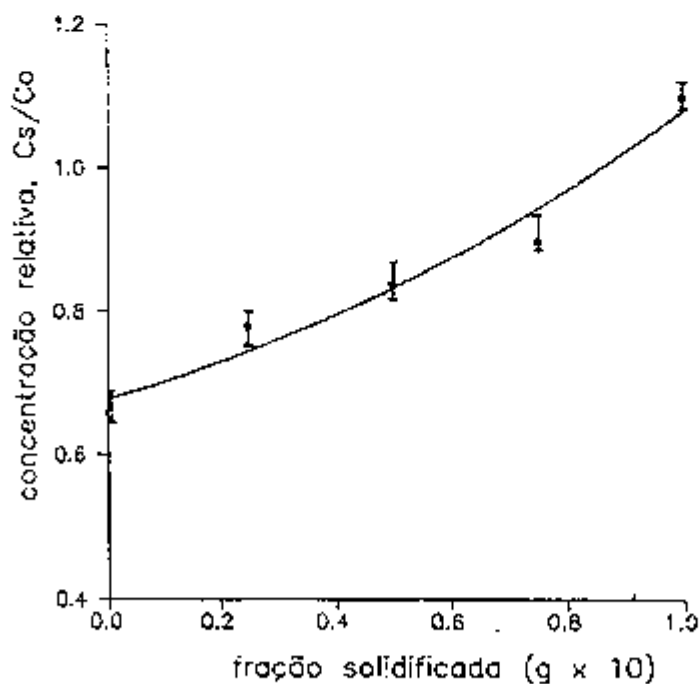


Figura 4.6. Curva da distribuição de Tl ao longo do cristal número 01.

Medidas de absorção no ultravioleta revelaram a presença das bandas características do Tl nas amostras crescidas. Os espectros foram obtidos sempre à temperatura ambiente a partir de amostras devidamente polidas (capítulo 3) com espessuras entre 0.2 e 1 mm, retiradas da parte central dos cristais.

De acordo com modelo teórico elaborado por Seitz⁽³⁰⁾ referente a bandas de absorção de íons Tl^+ em haletos alcalinos e, generalizando mais tarde por Fukuda⁽³¹⁾ para a família de íons de configuração externa fundamental ns^2 , as bandas de absorção situadas na região do visível e do UV próximo (A, B e C) correspondem a transições eletrônicas no íon de impureza.

A figura 4.7 mostra o espectro de absorção de uma amostra de KCl:Tl, de espessura 0,2 mm com concentração real de 0,3 Mol%. O espectro foi obtido na região de 300 a 185 nm e mostra bandas de absorção centradas em aproximadamente 194, 208, 246 e 260 nm. A banda em 260 nm somente aparece em cristais com alta concentração, ou seja, acima de 0,1 Mol%. Podemos identificar no espectro a banda A do Tálcio em 246,52 nm, a banda B em 208,7 nm e a banda C em 194,97 nm. A banda em 260 nm é atribuída a um possível agregado.

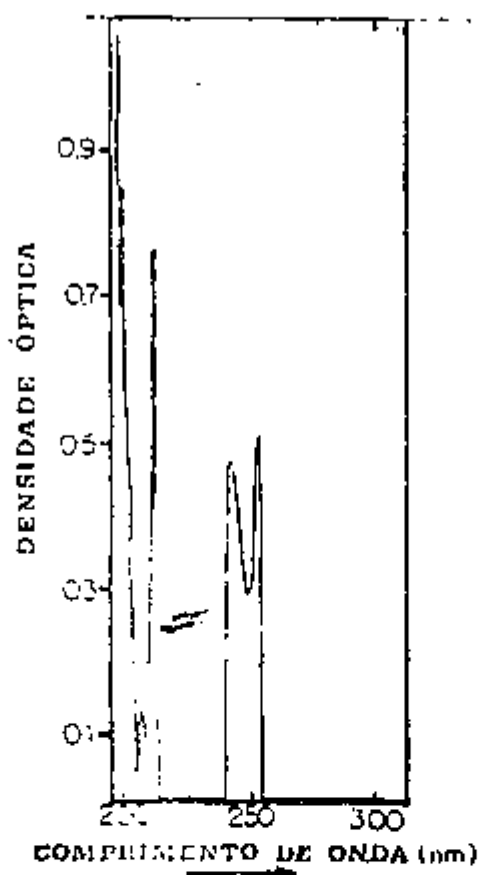


Figura 4.7. Espectro de absorção de uma amostra de KCl:Tl com espessura de 0,2 mm e concentração 0,3 Mol%.

Para aplicação laser, as amostras preparadas para caracterização óptica, são submetidas a um tratamento térmico, com o objetivo de eliminar as tensões e desassociar possíveis dímeros e outros agregados que porventura possam existir na amostra. Esse tratamento térmico consiste em aquecer a amostra a uma temperatura levemente abaixo da temperatura de fusão por um curto período de tempo e em seguida resfriá-la bruscamente. Para as amostras de KCl:Tl foi utilizado um forno resistivo à temperatura de 700 °C (T_f do KCl é de 768 °C), durante 15 min. Utilizamos uma barquinha

de quartzo para a colocação das amostras no interior do forno. Imediatamente após retirar a amostra do forno, a mesma é colocada sobre uma placa de metal. Observou-se, que as perdas do Tl por evaporação, neste processo, não foram significativas. Essa verificação foi feita através da comparação dos espectros de absorção óptica do KCl:Tl antes e após o tratamento térmico.

4.5. CRIAÇÃO DE CENTROS $Tl^{\circ}(1)$

De acordo com a literatura, cristais de KCl contendo $\approx 0,3$ Mol% de TlCl são os mais indicados para formação de centros $Tl^{\circ}(1)$ visando ação laser, pois concentrações mais altas levam à formação de quantidades significativas de pares de íons de Tl e outros agregados, que podem prejudicar a ação laser. Além da concentração, outro fator importante na formação de centros $Tl^{\circ}(1)$ é a temperatura em que se realiza o processo de fotoconversão (excitação óptica da banda F), pois a mobilidade de defeitos na rede depende da temperatura.

Utilizamos, para a irradiação das amostras, o acelerador linear de elétrons (DINAMITRON - MODELO EOD-10210) do IPEN. O feixe de elétrons produzido tem energia de 1,5 MeV, suficiente para uma penetração em toda profundidade da amostra (1 a 2 mm). Utilizamos uma intensidade de elétrons de $100 \mu A / cm^2 min$, sendo que as amostras foram irradiadas a uma temperatura de aproximadamente $-100^{\circ}C$ (173 K) para reduzir a formação de centros mais complexos (F_2 , F_2^* , F_3 , etc.).

Após a irradiação, os cristais são armazenados à temperatura do N₂ líquido, pois os centros de cor formados por irradiação (centros F) são estáveis abaixo de -40°C.

A curva tracejada do espectro da figura 4.8, mostra uma medida de absorção óptica da amostra (figura 4.7), logo após a irradiação com feixe de elétrons. O espectro foi obtido a -196°C (77 K) e observa-se a formação de uma grande quantidade de centros F (536 nm), provocando saturação na medida. A banda correspondente aos centros de Tl⁰(1), centrada em 1040 nm, apresenta densidade óptica de 0,28, mesmo antes da fotoconversão dos centros F.

As amostras ~~irradiadas~~ apresentam concentração de centros F da ordem de 10¹⁸ por cm³. A fotoconversão foi obtida pela irradiação das amostras com luz branca de alta intensidade, sintonizada na banda F através de filtros de absorção (GG 475 e KG 3) por aproximadamente 15 min.

A fotoconversão foi realizada a uma temperatura aproximada de -30 °C. Para isto foi utilizado um criostato confeccionado no IPEN, baseado no modelo inicialmente desenhado por Mollenauer⁽³²⁾. Esta temperatura representa um compromisso entre permitir a mobilidade das vacâncias e inibir a dissociação dos centros de Tl⁰(0) cuja temperatura de estabilidade é 290 K (17°C). Os centros Tl⁰(1) formados são estáveis a temperatura ambiente e, também, à iluminação fraca (escuro), permitindo o manuseio das amostras para realizar um bom polimento adequado à aplicação laser.

A figura 4.8, mostra o espectro de absorção (linha

cheia) obtido após a fotoconversão. Observamos o aumento da banda de $Tl^0(1)$ que passa a ter densidade óptica 0,52 e a diminuição da banda F. A concentração de centros $Tl^0(1)$ para esta amostra é da ordem de $1,77 \times 10^{17}$ centros por cm^3 . Observamos ainda nesse espectro uma banda de absorção centrada em 635 nm, que corresponde a um defeito associado ao Tl, o centro $Tl_2^0(1)$. Este centro possui mais duas bandas de absorção centradas em 800 nm e 1076 nm^(33,34).

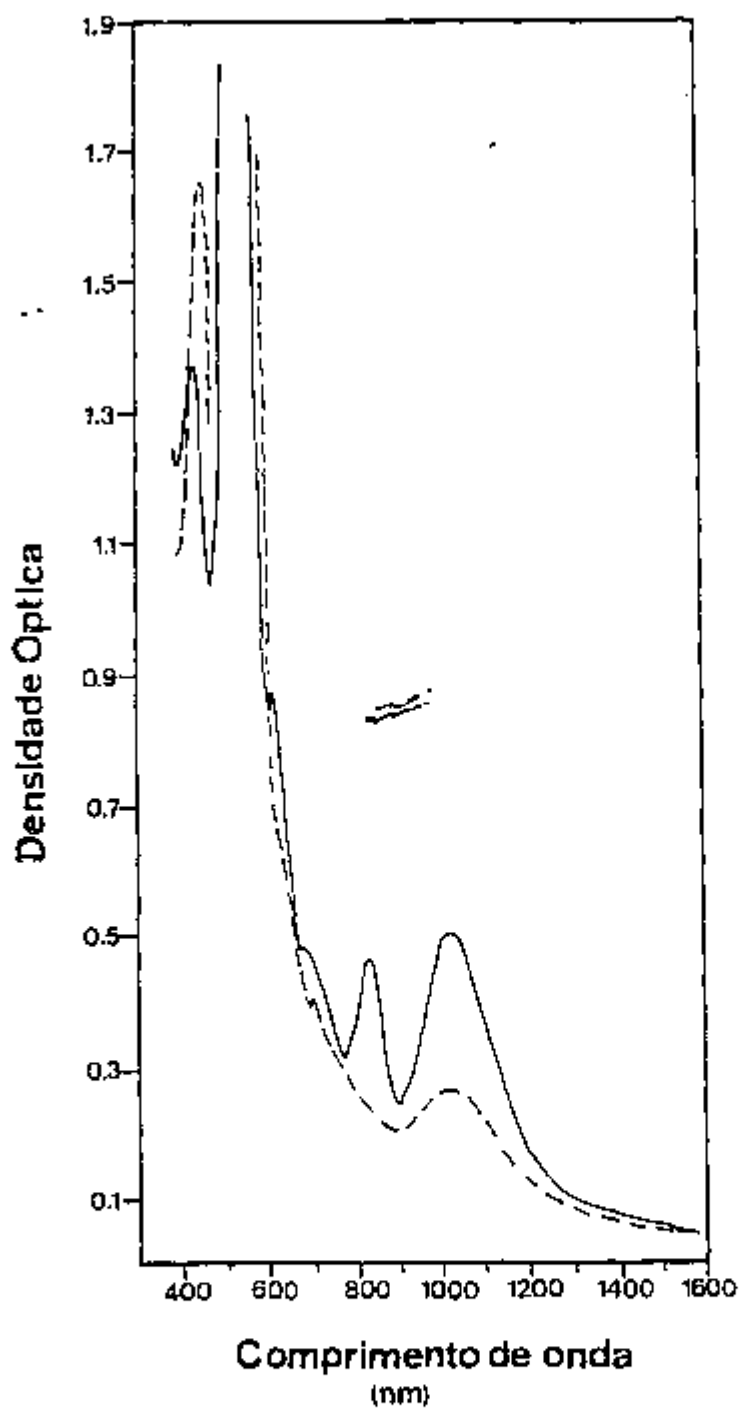


Figura 4.8. Espectro de absorção óptica do KCl:Tl, irradiado com elétrons, à temperatura de 77K: antes da fotoconversão (linha tracejada); após a fotoconversão (linha cheia).

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de monocristais de KCl:Tl, com pureza e ~~qualidade~~ qualidade óptica adequadas para a utilização como meio laser ativo. Para controle da pureza do material utilizado no crescimento dos cristais realizamos inicialmente o estudo da purificação do KCl através da técnica de Refino por Zona. Nesse processo de refino, determinamos as condições ideais para minimizar a concentração de impurezas presentes no sal comercial. O controle de qualidade foi obtido através de análise química e espectroscopia de absorção.

Para o crescimento dos monocristais utilizamos o método Bridgman Estático. Foi construído um forno resistivo, a baixo custo, com gradiente de temperatura ajustado às condições necessárias ao crescimento do KCl. O sistema mostrou-se apropriado à obtenção de amostras de pequenas dimensões (20x20 mm) de boa qualidade óptica. A utilização de ampolas seladas permitiu o controle da concentração do dopante, eliminando o problema da alta pressão de vapor do TlCl, que resulta tanto na perda do material

como na contaminação do sistema de crescimento.

Foram obtidos monocristais com concentração de Tálcio entre 0,2 e 1,5 MOL%. A distribuição do dopante no cristal crescido é dependente da concentração inicial. Observamos ainda, que concentrações acima de 0,5 MOL% levam à formação de agregados de íons Tl^+ . Estes agregados são prejudiciais à ação laser.

Para teste das propriedades laser desta matriz estudamos a criação de centros $Tl^0(1)$ a partir das amostras crescidas. A concentração ideal para a ação laser é da ordem de 10^{17} centros por cm^3 . Obtivemos esta concentração em nossas amostras através da irradiação controlada com elétrons de alta energia seguida do processo de fotoconversão.

Os estudos realizados nestes cristais são importantes, pois o centro de cor $Tl^0(1)$ em KCl possui emissão laser na região de 1,5 μm , de interesse no estudo de propagação de pulsos curtos e ultracurtos, além de atuar na área espectral de detectores e emissores para telecomunicações.

Estes cristais geraram trabalhos em Espectroscopia de Absorção Rotulada^(18,35), Análise de Sintonia do Laser de Centro de Cor⁽³⁶⁾ e Estudos de Efeitos não Lineares^(37,38), realizados por pesquisadores do grupo de Óptica do IPEN.

APÊNDICE

CÁLCULO DA EQUAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO NO PROCESSO DE REFINO POR ZONA.

Equação (13) (página 19):

$$\frac{ds}{dx} + \frac{k}{l} s = C_0$$

Equação diferencial geral (1ª ordem):

$$uy' + p(x)uy = u(x)q(x)$$

Solução geral:

$$y(x) = e^{-\int p(t) dt} \left[\int e^{-\int p(t) dt} q(s) ds + C \right]$$

$$u = s \rightarrow$$

$$y' + p(x)y = q(x)$$

$$(i) p(x) = \frac{k}{l}$$

$$(ii) y(x) = s$$

$$(iii) q(x) = C_0$$

$$s' + \frac{k}{l} s = C_0$$

$$s = e^{-\int \frac{k}{l} dt} \left[\int e^{\int \frac{k}{l} dt} C_0 ds + C \right]$$

$$s = e^{-\frac{k}{\ell} x} \left[C_0 \int e^{\frac{ks}{\ell}} ds + C \right]$$

$$s = e^{-\frac{k}{\ell} x} \left[C_0 e^{\frac{k}{\ell} x} \frac{\ell}{K} + C \right]$$

$$s = C_0 \frac{\ell}{K} + C e^{-\frac{k}{\ell} x}$$

Mas, temos que:

$$s_0 = C_0 \ell \quad [16]$$

$$\therefore C = C_0 \ell \left(1 - \frac{\ell}{K} \right)$$

Portanto:

$$s = C_0 \frac{\ell}{K} + C_0 \ell \left(1 - \frac{\ell}{K} \right) e^{-\frac{k}{\ell} x}$$

$$= \frac{C_0 \ell}{K} \left[1 + (k-1) \exp \left(-\frac{k}{\ell} x \right) \right] \quad [17]$$

Considerando:

$$C_s = \frac{ks}{\ell} \quad [18]$$

Substituindo [17] em [18], temos:

$$C_s = \frac{k}{\ell} \frac{C_0 \ell}{K} \left[1 + (k-1) e^{-\frac{k}{\ell} x} \right]$$

$$\boxed{\frac{C_s}{C_0} = 1 - (1-k) \exp \left(-\frac{k}{\ell} x \right)} \quad [19]$$

REFERENCIAS

- (1) MOLLENAUER, L.F.; OLSON, D.H.; Rev. Sci. Instruments, 46, 677 (1975).
- (2) BELYAEV, L. M.; PERLSHTEIN, V.A.; PANOVA, V.P.; Kristallografiya 2, 437 (1957).
- (3) WAGNER, W.; RIEHL, N.; Zeitschrift für Physik 181, 125 (1964).
- (4) LEGAL, H.; GRANGE, Y.; Journal of Crystal Growth 47, 449 (1979).
- (5) TAMMANN, G.; States of aggregation; New York. van NOSTRAND, D.; 1952 apud Strickland - Constable, R. F.; Kinetics and Mechanics of Crystallization. London Academic, 14 (1968).
- (6) VOLMER, M.; KOSSEL, W.; STRANSKI, I.N.; Die Kinetik der Phasenbildung, Dresden and Leipzig (1939).
- (7) BRIDGMAN, P.W.; Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences 60, 305 (1925).
- (8) PFANN, W.G.; Journal of Metals, 747 (1952).
- (9) GILMAN, J.J.; ed. by, The Art and Science of Growing Crystal, John Wiley & Sons, N. York, N.Y., 278 (1963).
- (10) PFANN, W.G.; ed. by, Zone Melting, John Wiley & Sons, N. York, N.Y. (1958).
- (11) LORD, N.W.; Trans. AIME 197; Journal of Metals, 1531 (1953).

-
- (12) REISS, H.; Trans. AIME 200; Journal of Metals, 1053 (1954).
- (13) GESLAND, J.Y.; "Cristallogénese de Fluorures pour Études Fondamentales et Applications Optiques".Thèse de Doctorat. Université du Maine (1984).
- (14) GELLERMANN, W.; LÜTY, F.; POLLOCK, C.R.; Opt. Com.39, 391 (1981).
- (15) MOLLENAUER, L.F.; VIEIRA, N.D.; SZETO, L.H.; Phys. Rev. B, 27, 5332 (1983).
- (16) SCHULMAN, J.H.; COMPTON, W.D.; ed. by, Colors Center in Solids, The Macmillan Company, New York (1962).
- (17) FOWLER, W.B.; ed.by, in: Physics of Color Centers, Academic Press, New York, London-(1968).
- (18) MARTINS, E.; VIEIRA JR., N.D.; MORATO, S.P.; Solid State Comm., 82, 631 (1992).
- (19) WARREN, R. W.; Review of Scientific Instruments, vol. 36, 6 (1965).
- (20) STASI, L.di; ed. by, Fornos Elétricos. Hemus Editora Limitada (1981).
- (21) The KANTHAL Handbook, Bulten - Kanthal AB (1980).
- (22) GRÜNDIG, H.; WASSERMANN, E.; Zeitschrift für Physik 176, 293 (1963).
- (23) GRÜNDIG, H.; Zeitschrift für Physik 158, 577 (1960).
- (24) PAMPLIN, B.R.; ed. by, Zone Melting and Applied Techniques, in: Crystal Growth, Pergamon Press, 104 (1975).
- (25) LÉBL, M.; TRNKA, J.; Zeitschrift für Physik 186, 128 (1965).

- (26) COURROL, L.C.; "Estudo do processo de estabilização dos centros F_2^+ em cristais de $LiF:OH^-$ irradiados e espectroscopia dos produtos da dissociação do íon OH^- ". Dissertação de Mestrado. IPEN-USP. (1990).
- (27) CAMARGO, M.B.; COURROL, L.C.; GOMES, L.; MORATO, S.P.; "Estudo do Quenching de Luminescência do Er^{3+} e do Ho^{3+} na matriz de $LiYF_4$ ". V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações. IPEN-SP (1992).
- (28) BALDOCHI, S.L.; " Síntese e Crescimento de cristais de $BaLiF_3$ puros e dopados com Pb ". Tese de Doutorado. IPEN-USP. (1993).
- (29) ALEXANDROV, V.R.; ANDREJEV, G.A.; Fiz. tverd. tela 3, 2835 (1959).
- (30) SEITZ, F.; J. Chem. Phys. 6, 150-60 (1960).
- (31) FUKUDA, A.; Science of Light (Japan) 13:64 (1966) apud FOWLER, W.B. Electronic States and Optical Transition of Color Centers. Physics of color centers. FOWLER, W.B.; ed. by, Academic Press (1968).
- (32) MOLLENAUER, L.F.; ed. by, Tunable Lasers, 227. Springer-Verlag, Berlin (1987).
- (33) AHLERS, F.J.; LOHSE, F.; SPAETH, J.M.; MOLLENAUER, L.F.; Phys. Rev. B 28, 1249 (1983).
- (34) AHLERS, F.J.; LOHSE, F.; SPAETH, J.M.; J. Phys. C.: Solid State Phys. 18, 3881 (1985).
- (35) MARTINS, E.; "Medidas de Transições Ópticas em candidatos a meio Laser Ativo: aplicação a Centros de Cor." Dissertação de Mestrado. IFUSP. (1990).

-
- (36) PEIRO, G.P.; "Operação C.W. e sintonia por um par de prismas de um laser de Centro de Cor de $KCl:Tl^{0(1)}$ ". Dissertação de Mestrado. IFUSP. (1993).
- (37) WETTER, N.U.; "Uma análise no domínio espectral do mecanismo de travamento de modos." Tese de Doutorado. IPEN-USP. (1993).
- (38) Luis Santiago de Assis. Tese de Doutorado, a ser apresentada.