

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

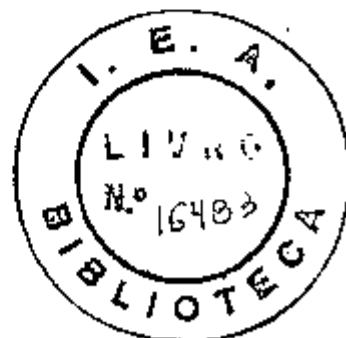
SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reversibilidade de Processos $U \rightarrow F$ em Cristais KCl: H^- Irradiados com Raio X ou UV

ANA HELENA A. BRESSIANI

Dissertação apresentada ao Instituto de Energia Atômica como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre" — Área Tecnologia Nuclear.

Orientador: DR. SPERO PENHA MORATO



SÃO PAULO
1979

Ao José Carlos

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Agradeço

- ao Dr. Spero Penha Morato pela orientação na realização deste trabalho;
- ao Reginaldo Mucillo pela colaboração;
- ao Instituto de Energia Atômica, na pessoa de seu Superintendente, Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, pelas facilidades experimentais concedidas;
- a FAPESP (processo 75/029) e CNEN (PT 22.01.81.21) pelo apoio financeiro;
- a Maria Yvone pela ajuda na confecção dos desenhos;
- a Izilda e ao Otani pelo apoio e amizade constantes;
- ao José Carlos pelo apoio, compreensão e incentivo.

Ana Helena

RESUMO

Cristais de KCl puros, coloridos aditivamente e hidrogenados foram submetidos a radiações X e UV para estudo e correlação dos processos de formação e conversão de defeitos. Em cristais hidrogenados expostos a radiações X e UV ocorrem os seguintes mecanismos: conversão de centros U em centros F, com a criação de moléculas de H_2 , além da formação intrínseca de centros F e de centros de buraco. Em cristais irradiados prolongadamente deu-se a formação de agregados de centros F, que reagem com as moléculas de hidrogênio existentes, formando pares de centros U. Os dois centros U que constituem este par possuem transições eletrônicas independentes, ocasionando aumento na altura da banda U (conversão $F \rightarrow U$). As radiações X e UV provocam níveis distintos de saturação de defeitos; porque a luz UV excita os centros F, agregando-os, o que causa simultaneamente uma inversão no processo $U \rightarrow F$, diminuindo a sua eficiência. Cristais hidrogenados contendo concentração alta de centros F sofreram irradiação com luz UV e obteve-se que os centros F agregam-se, havendo a posterior formação de pares de centros U. Cristais contendo centros F e U foram iluminados com "luz F", ocorrendo a conversão $F \rightarrow U$ com maior eficiência do que com luz UV. Com este processo, a concentração de centros U atinge cerca de 90% da concentração inicial. Cristais com centros F, U, agregados de centros F e moléculas de hidrogênio

nio protegidos da luz sofrem uma reação termicamente estimulada aniquilando centros agregados com moléculas de hidrogênio , num processo mais lento do que quando o cristal foi submetido a "luz F".

REVERSIBILITY OF $U \rightarrow F$ PROCESSES IN
X OR UV IRRADIATED $KCl:H^-$ SYSTEMS

ABSTRACT

Potassium Chloride crystals, pure, additively colored or hydrogenated have been exposed to X and UV radiations for correlation studies of formation processes of defects. In hydrogenated samples, these irradiations are responsible for a direct $U \rightarrow F$ centers conversion with the simultaneous creation of H_2 molecules besides the intrinsic formation of F/hole centers. After prolonged irradiation, F aggregate centers react with H_2 molecules forming U center pairs. As the two U centers have independent electronic transitions they add up, increasing the maximum height of the U band after $F \rightarrow U$ reversed reaction. The saturation levels of defects produced by these two types of radiation are different because UV light also excites F' centers while producing them. This effect is responsible by the F center aggregation and the inversion $F \rightarrow U$ decreasing the $U \rightarrow F$ efficiency. Crystals with F and U centers

under F light also show F+U inversion but with higher efficiency than when under UV light. This F+U process gives back 90% of the initial U center concentration. This same F+U process was observed but at smaller rate of formation if samples containing U, F and F aggregates are left in the dark for prolonged periods of time. The same reactions take place namely, H₂ molecules annihilation F aggregates.

ÍNDICE

| | | |
|--------------|---|----|
| Capítulo I | INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 1 |
| Capítulo II | CONSIDERAÇÕES GERAIS | |
| 2.1 | Defeitos provocados por radiação | 7 |
| 2.2 | Mecanismos de formação de centros F | 9 |
| 2.2.1 | Mecanismo de Toyozawa | 12 |
| 2.3 | Agregados de centros F | 14 |
| 2.4 | Centros devido a Hidrogênio | 18 |
| 2.5 | Conversão $U + F$ | 21 |
| 2.6 | Conversão $F + U$ | 22 |
| 2.7 | Pares de centros U | 24 |
| Capítulo III | MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 26 |
| 3.1 | Crescimento de cristais de KCl | 26 |
| 3.2 | Processo de crescimento | 29 |
| 3.3 | Preparo de amostras | 32 |
| 3.4 | Sistemas de irradiação | 33 |
| 3.4.1 | Irradiação com raios X | 33 |
| 3.4.2 | Ultravioleta | 34 |
| 3.4.3 | Visível | 34 |
| 3.5 | Medidas de absorção óptica | 34 |
| 3.6 | Medidas de concentração de centros de cor | 36 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Capítulo IV | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 38 |
| 4.1 | Dano de irradiação em KCl ultra puro | 38 |
| 4.2 | Dano de irradiação em KCl colorido <u>a</u> ditivamente | 42 |
| 4.3 | Dano de irradiação em KCl:H ⁻ | 45 |
| 4.3.1 | Cristais de KCl:H ⁻ expostos à radiação X | 45 |
| 4.3.2 | Cristais de KCl:H ⁻ irradiados com luz UV | 63 |
| 4.3.3 | Diferenças entre UV e R-X | 74 |
| 4.3.4 | Efeitos de irradiação X e UV prolongadas | 80 |
| 4.4 | Irradiações com luz UV em cristais de KCl:H ⁻ previamente irradiados com raios X | 85 |
| 4.5 | Processo F ⁺ U causado por luz visível | 92 |
| Capítulo V | CONCLUSÕES | 99 |
| | APÊNDICE A | 104 |
| | APÊNDICE B | 106 |
| | APÊNDICE C | 108 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 110 |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os mecanismos de formação de defeitos em cristais, devido à radiação, têm sido exaustivamente estudados para sua aplicação, principalmente, em dosimetria. A Física de Centros de Cor tem fornecido muitos resultados importantes; nesta área, geralmente, trabalha-se com materiais simples (por exemplo haletos alcalinos) para poder-se tirar um grande número de informações básicas, que são posteriormente extrapoladas para materiais mais complexos.

Não existem cristais perfeitos, isto é, sempre ocorrem imperfeições, sobre as quais a atual tecnologia fornece muitas informações. Pode-se dividir as imperfeições dos cristais em dois tipos: defeitos puntiformes e defeitos "extensos". Esta divisão é feita de acordo com a desordem causada

na rede. A primeira classe de defeitos refere-se a erros no arranjo atômico ou a átomos de impurezas, cuja influência está restrita a uns poucos parâmetros de rede. A segunda classe estende-se a defeitos grosseiros, tais como falhas, planos extras de átomos, deslocamentos ou precipitados¹. Defeitos são resultados de átomos de impurezas, impurezas combinadas com defeitos de irradiação e defeitos produzidos por irradiação na rede.

Sólidos cristalinos perfeitos são geralmente descritos em termos de bandas de estados de energia permitidos, que se estendem através do cristal. Isolantes, semicondutores e metais diferem, de acordo com esta teoria, apenas na ocupação relativa de elétrons e de estados não preenchidos que existem nos níveis mais altos da banda de valência.

Imperfeições diversas, como as causadas pela presença de átomos de impurezas, introduzem níveis de energia localizados e, se estes se encontram entre as bandas permitidas, podem influenciar muitas propriedades de estado sólido, tais como, condutividade elétrica ou térmica, transparência, luminescência, absorção ótica, etc.

Transições eletrônicas produzem absorções óticas na energia de ressonância, entretanto, em um sólido, isto não aparece como uma linha de absorção, devido ao acoplamento com o espectro dos fonons. Conseqüentemente, a linha de absorção é alargada e, se o cristal possuir um grande "gap" de energia e a região do visível estiver entre as bandas de valência e condução, ele pode mudar de cor, o que ocorre em cristais iso

lantes. Portanto, o termo Centros de Cor descreve essencialmente defeitos em isolantes.

Existem diversas técnicas para o estudo de defeitos, por exemplo, pode-se usar "electron spin resonance" (ESR) ou "electron nuclear double resonance" (ENDOR), onde as interações com o campo cristalino ou com spins dão informações detalhadas sobre os modelos de configurações das impurezas. Pode-se estudar defeitos também por espectrofotometria de absorção e de emissão ópticas. Estas várias técnicas se complementam dando modelos precisos para os defeitos.

Muitos trabalhos sobre centros de cor estão concentrados em defeitos intrínsecos de estruturas simples, como a dos haletos alcalino. As razões são: é possível obter-se monocristais de dimensões razoáveis, a faixa de energias proibidas é larga e os efeitos de dissociação, quando da exposição à radiação X, podem ser observados pelas várias técnicas mencionadas.

O material escolhido para ser estudado neste trabalho é o cloreto de potássio (KCl) por possuir estrutura cristalina simples, e porque os defeitos produzidos na faixa de energias proibidas são facilmente detectáveis por absorção óptica. O KCl possui energia de "gap" de $(8,69 \pm 0,07) \text{ eV}^{(2)}$, sendo transparente na região espectral do infra-vermelho ao ultravioleta, onde são feitas as medidas de absorção óptica.

A estrutura cristalina do KCl é cúbica, tipo NaCl (fig. I-1). A rede de Bravais é cúbica de face centrada, sendo que a base consiste de um átomo de potássio e um de cloro.

O lado do cubo, a , mede $6,29 \text{ \AA}$ ⁽³⁾. Cada átomo possui como vizinhos mais próximos seis átomos de carga oposta. Outras informações sobre o KCl são apresentadas a seguir (tabela I-1)

Tabela I-1 Características gerais do KCl

| Características do KCl ⁽⁴⁾ | |
|---------------------------------------|-------------------|
| raio iônico do K^+ | 1,33 \AA |
| raio iônico do Cl^- | 1,81 \AA |
| raio iônico do H^- | 1,54 \AA |
| índice de refração em 884 nm | 1,481 |
| em 589 nm | 1,490 |
| em 185 nm | 1,827 |
| temperatura de fusão | 776 $^{\circ}C$ |

Este trabalho visa não apenas o estudo de KCl puro mas também colorido aditivamente e hidrogenado. Sendo que o principal objetivo é a verificação dos processos que ocorrem em cristais hidrogenados expostos à radiação e suas possíveis aplicações em dosimetria. Estes cristais possuem íons hidretos em posições substitucionais da rede (centros U), apresentando apenas a banda U, que é facilmente identificável por absorção óptica eletrônica na região do ultravioleta ou por

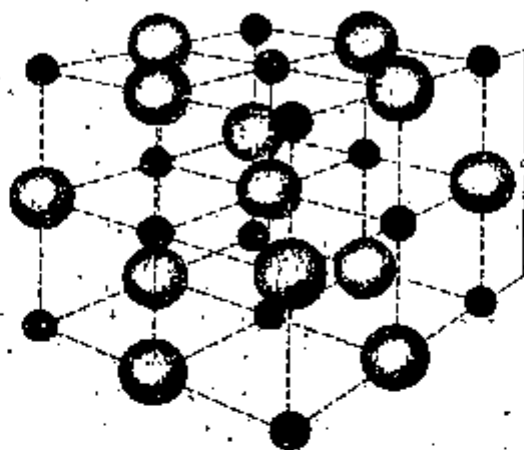


Fig. I-1. Estrutura cristalina do cloreto de potássio. A base possui um íon K^+ em 000 e um Cl^- em $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

transições vibracionais no infravermelho.

A impureza adicional de hidrogênio possui a importante propriedade de aumentar a sensibilidade, do cristal, com respeito a formação de centros F, mediante exposição à radiação X ou UV. Isto ocorre pois a radiação (X ou UV) provoca a conversão de centros U em centros F; e se forem medidas as concentrações iniciais e finais de centros U e F pode-se correlacionar as mudanças nas concentrações dos centros com a dose de radiação incidente no cristal.

O que se pretende com este trabalho é principalmen-

te a verificação dos mecanismos que ocorrem em KCl:H^- quando sofre irradiação com diversas energias, para uma possível aplicação como material dosimétrico para raios X ou luz UV. Os estudos em KCl puro ou colorido são feitos para melhor compreensão dos processos de formação de defeitos em KCl:H^- .

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 DEFEITOS PROVOCADOS POR RADIAÇÃO

Quando cristais são sujeitos à radiação várias mudanças podem ocorrer nos íons da rede e nas impurezas existentes, dando origem a defeitos. Existem três processos distintos para a formação de defeitos em cristais: processo eletrônico, colisões elásticas e radiólise. (5)

No processo eletrônico, um estado eletrônico é alterado ou uma carga é deslocada devido a absorção de energia radiante. Neste processo não são produzidos defeitos atômicos ou iônicos (serão vistos a seguir). As colisões elásticas são interações onde átomos ou íons são deslocados devido a transferência de momento e energia de partículas incidentes. Radiô

lise é o processo no qual defeitos (atômicos ou iônicos) são formados através de uma série de reações iniciadas por uma excitação eletrônica.

Os produtos finais desses processos podem ser divididos em três categorias:

- a - defeitos eletrônicos: envolvem mudanças nos estados eletrônicos de valência;
- b - defeitos iônicos; resultam de deslocamento de íons da rede;
- c - imperfeições grosseiras: como deslocamentos, são defeitos considerados macroscópicos.

Defeitos eletrônicos são produzidos por impurezas existentes no cristal cujo estado de valência é alterado por aprisionamento de elétrons ou buracos criados por radiação na rede, ou por imperfeições do cristal que, por captura de elétrons ou buracos, podem mudar sua natureza. Mesmo uma rede perfeita pode aprisionar cargas livres, como por exemplo, o buraco auto-aprisionado, formado por radiação. Este centro consiste de dois íons halogênicos vizinhos, na direção $\langle 110 \rangle$, com um buraco aprisionado (uma ausência de elétron), e possui a forma de um íon halogênio molecular $|X_2^-|$.

Defeitos iônicos são: vacâncias, agregados de vacâncias e interstícios. Vacância é a ausência de um átomo ou íon na posição regular da rede. A vacância aniônica recebe o nome de centro α e, caso contenha um elétron, é então denominada de centro F. Em alguns casos é possível produzir grupos de vacâncias ("voids") com radiação prolongada, tratamento tér-

mico ou "bleaching" óptico. Agregados de centros F também podem ser formados, e consistem de dois, três ou quatro centros F adjacentes, centros M, R e N, respectivamente.

Os principais centros estudados neste trabalho serão vistos em detalhes nos próximos itens.

2.2 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE 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. Centros F em haletos alcalinos podem ser criados por coloração aditiva ou por diferentes tipos de radiação como raios X^(6, 7), feixe pulsado^(8, 9), raios gama⁽¹⁰⁾ ou por absorção de dois fótons^(11, 12).

Os estudos mais recentes sobre a formação de centros F foram feitos a baixa temperatura, empregando-se feixes pulsados como veremos adiante. Em tais temperaturas os defeitos criados não possuem mobilidade para se rearranjarem rapidamente. Pode-se portanto, medir todas as bandas formadas mesmo que sejam bandas metaestáveis.

Faraday e Compton⁽⁶⁾, em 1965, fizeram estudos a baixa temperatura e propuseram que o efeito básico da radiação X é o de deslocar um átomo de halogênio para uma posição intersticial da rede, criando uma vacância aniônica. Essa vacância captura um elétron formando o centro F. Para Mitchell e outros⁽⁷⁾ a formação de centros F possui dois processos distin-

tos. O primeiro consiste em que vacâncias já existentes no cristal aprisionam elétrons liberados por raios X. No segundo processo, novas vacâncias são geradas para depois aprisionar elétrons, formando centros F.

Hersh⁽¹³⁾, em 1966, propôs que o mecanismo de formação de defeitos em cristais de haletos alcalinos por irradiação X ou UV tem inicialmente a formação de moléculas de X_2^{*-} (onde X representa um elemento do grupo dos halogênios). Após a molécula formada haverem vários processos dependentes da temperatura que poderiam ocorrer, entre eles; luminescência, relaxação por fonons, ionização e dissociação. Foram feitos estudos de emissão luminescente intrínseca e da velocidade de coloração, como função da temperatura. Constatou-se que com o acréscimo da temperatura de irradiação, a luminescência do cristal diminui, e a velocidade de coloração aumenta (no KI, por exemplo, a luminescência desaparece a 110K). A luminescência intrínseca é causada pela recombinação do elétron com o buraco auto-aprisionado pelo centro V_K , e começa a decrescer na temperatura em que a formação de centros F aumenta (o exciton preso a uma posição da rede converte sua energia em energia cinética do íon halogênio formando então, os centros de cor, na medida que interage com impurezas ou vacâncias). Segundo este modelo a luminescência intrínseca e a formação de centros de cor são processos competitivos.

Hirai, Ueta e outros^(8,9) estudaram, no período de 1968 a 1971, o processo de formação de centros F e H em KCl, a baixa temperatura, utilizando feixe pulsado de elétrons de

um acelerador linear. No início, os estudos de transmissão óptica foram feitos apenas na banda F, após a amostra ter sido irradiada a temperatura de 80 K, por pulsos de elétrons. Depois os estudos se estenderam para toda a região espectral entre 330 e 800 nm e as medidas de transmissão óptica foram feitas no intervalo de tempo de 20 ns e 100 μ s após o pulso. Segundo estes autores, a criação de centros F pode ocorrer por dois processos: rápido (com constante de tempo $\tau = 80 \pm 15$ ns) e lento (com $\tau = 600$ ns). Há a formação de centros $X_2^{--*} (V_k^{-*})$ que são excitons auto-aprisionados em dois íons halogênios (um deles no estado excitado). Estes íons estão próximos e alinhados em uma das seis direções $\langle 110 \rangle$. Esta situação também pode ser produzida por aprisionamento de um elétron, no estado excitado, pelo centro $V_k | X_2^{--*} |$. A molécula X_2^{--*} no estado excitado pode retornar ao estado fundamental por emissão de luminescência intrínseca ou por um processo não radioativo, com conseqüente formação de centros F e H.

No processo rápido há a formação de centros F e H, mas logo após há o decaimento destes devido a aniquilação por "tunelamento" de centros próximos. Os centros F e H distantes permanecem estáveis. No processo lento, o elétron é capturado por uma vacância aniônica no primeiro estado excitado do centro F. Este processo não é facilmente observado em cristais não previamente irradiados; a componente lenta da formação de centros F é notada em amostras que sofreram dano de irradiação, onde a vacância de íons negativos é originária da ionização de centros F produzidos por bombardeamento prévio

de elétrons, seguido por iluminação com luz da banda F.

2.2.1 Mecanismo de Toyozawa

Toyozawa, em 1974⁽¹⁴⁾, explicou o processo de formação de centros F e H por irradiação a baixa temperatura da seguinte maneira: a radiação produz 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 . Os elétrons são inicialmente capturados em níveis mais altos de energia e decaem após um curto tempo através de fonons, atingindo o nível excitado de mais baixa energia $|2p_z|$.

O centro V_k possui a configuração de um íon molecular X_2^- , onde os dois íons halogênicos estão mais próximos do que na posição regular. O efeito é o de um par de semi-vacâncias diametralmente opostas, no mesmo eixo que contém o centro V_k , cada uma delas com uma carga efetiva de $+|e|/2$. O estado $2p_z$ é o nível excitado de menor energia por estar na direção $|110|$ do íon molecular X_2^- , usando a região atrativa do potencial das duas semi-vacâncias. A transição do estado $2p_z$ para o estado $1s$ pode ocorrer de duas maneiras: radioativa e não radioativa (Fig. II-1).

No processo radioativo o elétron $2p_z$ do centro V_k decai para o estado $1s$ por emissão de fótons. Após o que, o sistema (centro V_k e um elétron $1s$) decai por emissão luminescente, e a rede recompõem-se, não havendo formação de de-

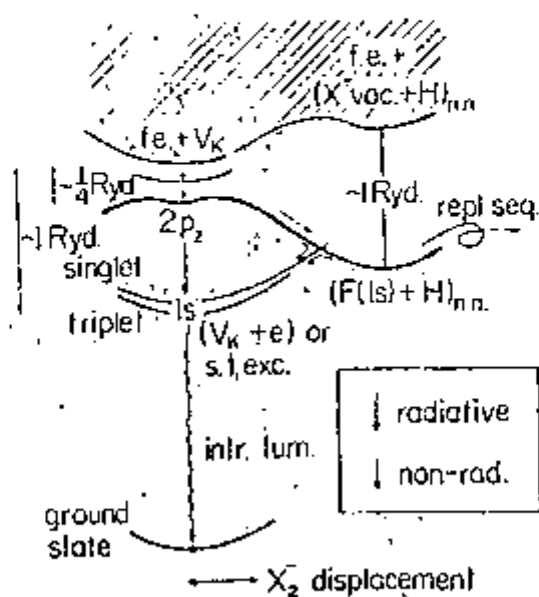


Fig. II.1 - Diagrama esquemático do mecanismo de formação de centros F e H, proposto por Toyozawa

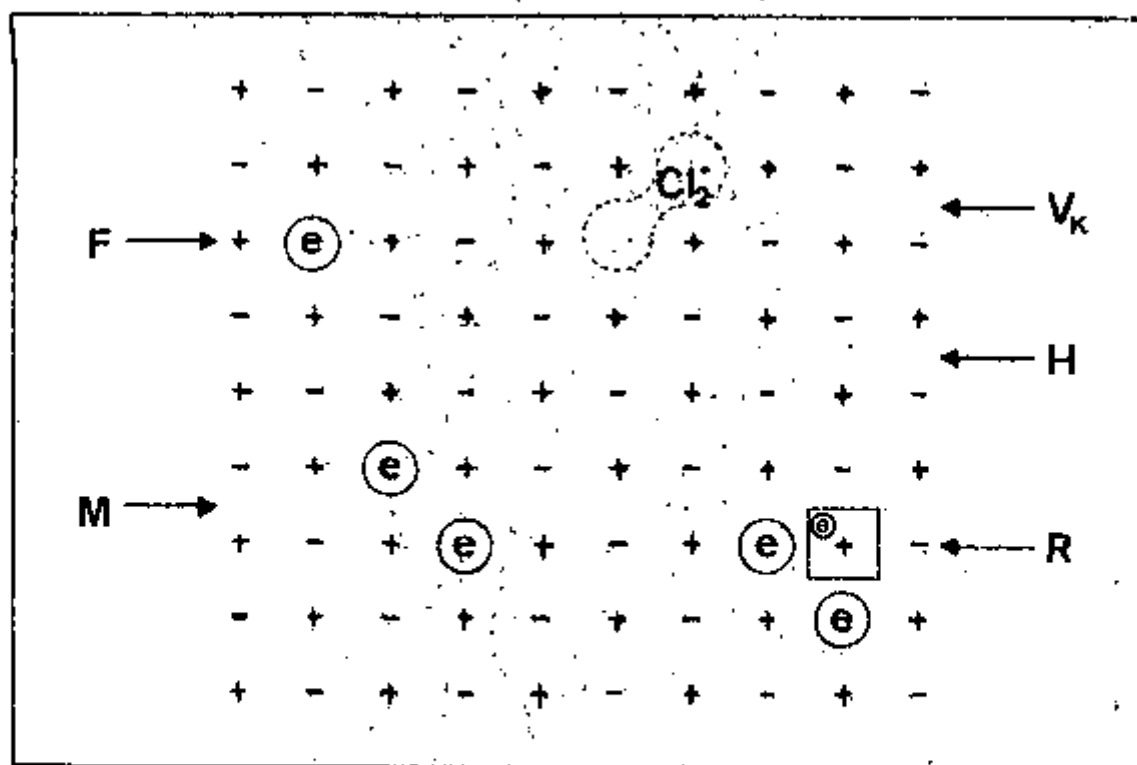


Fig. II.2 - Configuração dos centros F, M, R, V_K e H no plano (100), onde + representa o íon halogênio K^+ e - representa o íon alcalino Cl^- .

feitos. No processo não radioativo o elétron $2p_z$ relaxa e desloca o íon molecular para uma das semi-vacâncias, ficando no lado oposto, inteiramente localizado em uma vacância. A relaxação do elétron $2p_z$ para $1s$ pode fornecer energia cinética suficiente para a molécula X_2^- mover-se na direção $\langle 110 \rangle$ fixando-se em posição afastada do centro F, na forma de centro H. Há também a possibilidade da molécula X_2^- não receber energia cinética suficiente para sua locomoção, havendo a relaxação do sistema $[F(1s), H]$ para uma situação onde o elétron ocupa o estado $1s$ do centro V_k .

2.3 AGREGADOS DE CENTROS F

Uma série de bandas, além da banda F, surgem quando cristais coloridos aditivamente são expostos à luz de comprimento de onda absorvida pelo centro F ($\lambda = 556 \text{ nm}$), a temperatura ambiente. Essas bandas também aparecem quando cristais puros são irradiados prolongadamente com raios X ou raios γ . 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. Atualmente sabe-se que 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 (Fig. II-2)

Iluminando-se na banda F 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, direção $\langle 111 \rangle$. O centro N é constituído por quatro centros F⁽¹⁵⁾. As bandas R e N não aparecem sem as outras (F e M) estarem presentes, por isso é difícil obter informações daqueles centros individualmente. Vários trabalhos foram realizados para determinar composição, anisotropia e processo de formação do centro M.

Okura⁽¹⁶⁾, em 1957, irradiou cristais de KCl coloridos aditivamente com luz da linha -D de uma lâmpada de sódio ($\lambda = 5890 \text{ \AA}$) surgindo a banda M. Após um tratamento térmico no cristal contendo centros F e M (500 °C - 1 minuto) o cristal voltou à concentração inicial de centros F. Ele concluiu que o número de elétrons do centro M é igual ao decréscimo de centros F.

Van Doorn⁽¹⁷⁾, 1960, estudou cristais de KCl coloridos aditivamente com concentrações diferentes de centros F. Os cristais, após a coloração, sofreram resfriamento rápido ("quenching") da temperatura de 697 °C até a ambiente, e as constantes de absorção foram determinadas à temperatura de 77K. Foi encontrado que a concentração de centros M varia quadraticamente com a concentração de centros F. Concluiu-se, a partir daí, que o modelo correto para o centro M é o de ele ser constituído por um par de centros F e que a reação de formação é: $2F \rightleftharpoons M$, e a constante de proporcionalidade é

$$K = |M| / |F|^2$$

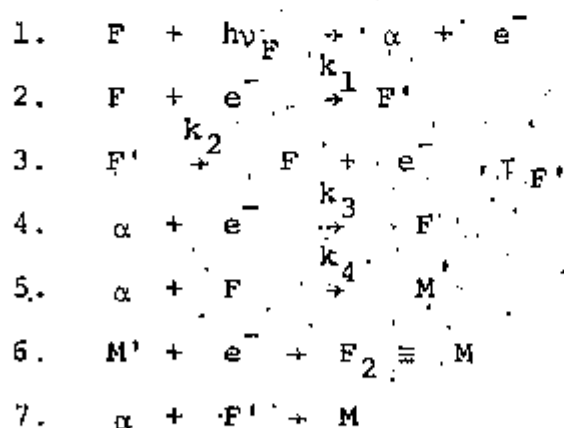
De acordo com a experiência de Tomiki⁽¹⁵⁾ o centro M decompõem-se em - 130 °C. Assim o centro M das experiên-

cias de Van Doorn⁽¹⁷⁾ não está em equilíbrio com centros F na temperatura de coloração, mas é formado durante o "quenching" que a amostra sofreu.

Okamoto⁽¹⁸⁾, 1961, estudou a anisotropia do centro F e agregados através de luz polarizada. Foi então determinado que o centro M possui o eixo principal ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, e foram encontrados os comprimentos de onda dos máximos das várias bandas M existentes (para o KCl):

$$\begin{array}{ll} M_1 = 801 \text{ nm} & M_2 = 546 \text{ nm} \\ M_3 = 490 \text{ nm} & M_4 = 634 \text{ nm} \end{array}$$

Estudos sobre a formação de centros M foram realizados por Delbecq⁽¹⁹⁾, em 1963. Segundo o autor os centros que reagem para formar os centros M provavelmente são os centros F, α e F', e podem ocorrer as seguintes reações no cristal:



$\tau_{F'}$ é a vida média de um centro F', que não é estável a temperatura ambiente.

Delbecq verificou experimentalmente que as reações que ocorrem no cristal são: 1, 5 e 6, isto é, o centro F é ionizado produzindo uma vacância aniônica e um elétron de

condução. A vacância agrega-se a algum centro F formando o par $F - \alpha \equiv M^+$. E o centro M^+ captura um elétron, criando assim o centro M.

Estudos sobre a formação de centros M^+ , F' e M em KCl dopado com Tl^+ foram feitos por Hirai e Matsuyama⁽²⁰⁾ em 1969. Estes verificaram que o centro F' desaparece completamente a temperatura de 220 K e o centro M^+ é estável a temperaturas mais altas. Segundo estes autores os dois processos:

1. $F' + \alpha \rightarrow M$
2. $F + \alpha \rightarrow M^+, M^+ + e^- \rightarrow M$

são responsáveis pela formação de centros M. Mas, do ponto de vista de estabilidade térmica dos centros, pode ser dito que o centro M^+ é o maior responsável. Segundo Luty e Aergertter⁽²¹⁾ em KCl puro o centro M^+ é estável apenas até a temperatura de 220 K desaparecendo juntamente com o centro F' .

O mecanismo de formação do centro M foi proposto mais recentemente por Pan e Luty⁽²²⁾. As etapas na formação do centro M são as seguintes:

- a - irradiando-se o cristal contendo centros F com luz de comprimento de onda da banda F há ionização do centro F e, o elétron é capturado por outro centro F, formando o centro F' .
- b - a vacância aniônica pode migrar e ser aprisionada em ou-

tros defeitos (no caso, um centro F).

c - o centro F', não sendo estável a temperatura ambiente, reemite o segundo elétron que retorna à vacância, agora presa a outro centro, formando o centro M.

Estudos sobre os estados eletrônicos do centro M são feitos baseando-se no fato de que este centro é constituído eletronicamente de duas cargas positivas (vacâncias aniônicas) e dois elétrons, sendo análogo a uma molécula de hidrogênio. Assim, os estados eletrônicos do centro M podem, em primeira aproximação, ser determinados da mesma maneira que os da molécula de hidrogênio. O centro M possui simetria D_{2h} , que é menor que a simetria $D_{2\infty}$ das moléculas de H_2 , devido a sua posição na rede⁽²³⁾.

A componente M_1 será a única das absorções da banda M que será estudada neste trabalho; e por simplicidade, será chamada de banda M.

2.4 CENTROS DEVIDO A HIDROGÊNIO

Os centros causados por hidrogênio foram primeiramente identificados por Delbecq⁽²⁴⁾, em 1956, através de medidas de ressonância paramagnética e absorção óptica em cristais de KCl:KH.

Cristais de KCl puros após sofrerem processo de coloração aditiva seguida de difusão de hidrogênio passam a ter íons H^- em posições substitucionais da rede (centros U). Estes cristais foram irradiados na temperatura de nitrogênio

líquido e a seguir foram obtidos espectros de ressonância de spin e de absorção óptica.

Após tempos curtos de irradiação houve a formação de banda U_1 , e não foi observada a presença de elétrons desemparelhados, a partir do que assumiu-se que a banda U_1 é devida a íons hidretos intersticiais. Para tempos maiores de irradiação houve o aparecimento da banda F e de uma nova banda, a qual foi chamada U_2 ; foram detectados, por ressonância de spin, átomos de hidrogênio no cristal. Aumentando-se a temperatura da amostra irradiaada tem-se que a banda de absorção óptica U_2 , e a ressonância paramagnética dos átomos de hidrogênio desaparecem à mesma temperatura. Conclui-se, a partir daí, que a banda U_2 é causada pela presença de átomos de hidrogênio.

Quando cristal contendo centros U_2 e F é iluminado na banda F há um aumento na banda U_1 . Este fato foi explicado como sendo devido aos elétrons excitados do centro F que são capturados por átomos intersticiais para formar os centros U_1 . Deduziu, Delbecq⁽²⁴⁾, que os átomos de hidrogênio (centros U_2) estão localizados nos interstícios da rede. A posição do átomo de hidrogênio no centro U_2 foi confirmada por Spaeth⁽²⁵⁾ que determinou as constantes hiperfinas por ENDOR. Aumentando-se a temperatura da amostra os átomos de hidrogênio adquirem mobilidade e unem-se formando moléculas de hidrogênio ou centros U, quando átomos de hidrogênio são aprisionados por centros F⁽²⁴⁾ (moléculas de hidrogênio e centros U não possuem ressonância paramagnética).

Os centros devido a hidrogênio estão atualmente bem identificados (Fig. II.3) e de acordo com Brown⁽²⁶⁾ são :

- U - íon de hidrogênio substitucional
- U_1 - íon de hidrogênio intersticial
- U_2 - átomo de hidrogênio intersticial
- U_3 - átomo de hidrogênio substitucional, produzido apenas por raios X a baixas temperaturas.

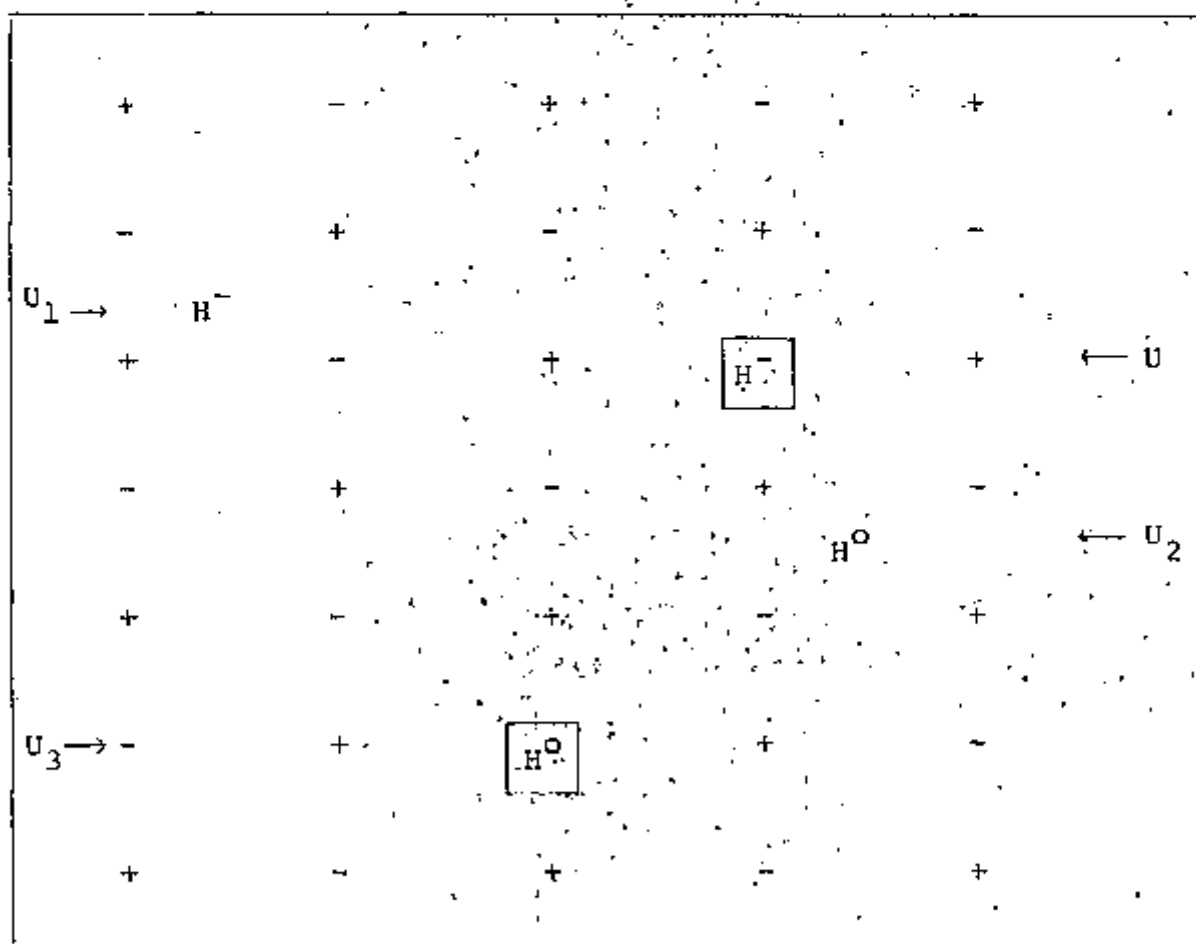
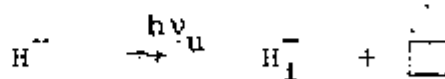


Fig. II.3 Esquema dos centros de hidrogênio

2.5 CONVERSÃO U + F

Delbecq⁽²⁴⁾ estudou o mecanismo de conversão de centros U em centros F, através de ressonância paramagnética e absorção óptica. Cristais de KCl contendo centros U foram iluminados com luz ultravioleta (a 80 K) havendo o aparecimento da banda U₁. Após tempos maiores de iluminação apareceram também as bandas F e U₂. Irradiando-se na banda U₁ aumentaram as bandas F e U₂, e com iluminações prolongadas, houve a conversão U₁ para U. A partir destas experiências foram propostos os seguintes mecanismos:

- 1 - iluminação na banda U₁ provoca o deslocamento do íon H⁻ para uma posição intersticial, causando a destruição de centros U e formação de centros α e U₁; este mecanismo pode ser representado por:



- 2 - a absorção de luz pelo centro U₁ provoca a formação de um elétron de condução e um átomo de hidrogênio intersticial; o elétron é arrancado em um estado excitado podendo "tunelar" para uma vacância de íon negativo, formando o centro F.
- 3 - a conversão de centros U₁ para centros U ocorre porque na difusão de íons H⁻ pode haver captura destes por vacâncias. Este processo é o inverso ao que ocorre no início da irradiação.

Dumke e Souza⁽²⁷⁾ fizeram estudos em $KCl:H^-$ por intermédio de absorção óptica eletrônica e vibracional (infravermelho). Cristais de KCl contendo centros U foram irradiados com luz, monocromática ou não, a baixas temperaturas. Os produtos primários da irradiação no centro U são: centros F , tendo como vizinhos átomos H_1^+ , e vacâncias aniônicas com íons H_1^- próximos. Com tratamento térmico ou luz não monocromática os produtos básicos podem se transformar em centros isolados: F , U_1 , U_2 e α , ou também em agregados: centros FU_2 (centro F tendo um centro U_2 a uma distância mínima) e moléculas de hidrogênio. A 160 K a banda FU_2 (630 nm a 10K) é totalmente destruída.

O processo $U \rightarrow F$ em temperatura ambiente foi observado por Hirai e Ueta^(28,29). Segundo os autores, o processo ocorre da seguinte forma: a absorção de luz da banda U pelo cristal provoca a criação de um estado excitado, que, sendo instável tem como resultado o escape do átomo de hidrogênio de sua posição (vacância aniônica) no estado metaestável, deixando no local um centro F . Os átomos de hidrogênio migram através do cristal e combinam-se formando moléculas de H_2 .

2.6 CONVERSÃO $F \rightarrow U$

Em experiências realizadas por Hirai e Ueta^(28,29), verificou-se que iluminando-se um cristal contendo centros F e U com luz de comprimento de onda da banda F , esta sofre um "bleaching" parcial e surge a banda M . Com iluminações pro-

longadas a banda F continua decrescendo, e a banda M após atingir um máximo decai, enquanto aparecem as bandas R_1 e R_2 . Essas bandas (F, M e R) estão na região do visível e desaparecem completamente após um longo período de iluminação com luz da banda F. A banda U aumenta durante todo o processo, assim aparentemente há um retorno dos centros F e agregados para a banda U.

Deixando um cristal contendo centros F, M e U no escuro, a temperatura ambiente, as bandas F e M sofrem "bleaching" térmico enquanto que a banda U sofre um incremento, em função do tempo. Foi considerado que as moléculas de hidrogênio existentes no cristal poderiam reagir com centros F ou U convertendo-os em centros U. Como a banda F é estável em cristais contendo somente centros F e U, supõe-se que as moléculas de H_2 (surgidas da conversão $U \rightarrow F$) não reajam com centros F. Estas moléculas de hidrogênio interagiriam em princípio, apenas com os centros M existentes no cristal. Isto é verificado através do "bleaching" sofrido pela banda M, a temperatura ambiente, que ocorre apenas na presença de moléculas de H_2 . Foi verificado⁽²⁹⁾ que o decaimento da banda M é diretamente proporcional a concentração de moléculas de hidrogênio.

O "bleaching" aparente que a banda F sofre quando cristal contendo centros F, M e U é deixado no escuro, a temperatura ambiente, é causado por uma das absorções do centro M (banda $M_2 - \lambda = 546 \text{ nm}$), que fica sobreposta à banda F, e que decai no escuro. Hirai⁽²⁹⁾ propôs que as moléculas de hidrogênio reagem apenas com centros complexos, como centros

M e R.

O estudo da reação entre moléculas de hidrogênio e centros M foi feito por diversos autores^(30,31), e, segundo eles há a formação de pares de centros U ($H^{\cdot-}H^{\cdot-}$), como será visto no item seguinte.

2.7 PARES DE CENTROS U

Vários trabalhos^(30,31,32) foram realizados visando a formação de pares de centros U e a sequência experimental adotada foi:

Cristais de KCl contendo centros U foram irradiados com raios X ou luz ultravioleta, em temperatura ambiente, convertendo centros $U^{\cdot-}$ em centros F e formando moléculas de H_2 . As amostras foram posteriormente iluminadas com luz da banda F, para a formação de centros M, os quais foram alinhados com luz polarizada, a baixa temperatura. Mantendo o cristal com centros F, U e M e moléculas de H_2 , no escuro e a temperatura ambiente, as moléculas de hidrogênio reagem termicamente com os centros M havendo a criação de pares de centros U. O mecanismo proposto para a formação de pares de centros U pode ser explicado em cinco fases; como é mostrado na Fig. II.4.

Nos trabalhos^(30,31,32) foi detectada a existência de pares de centros U através de medidas no infravermelho, onde foram estudados os modos locais de vibração desses pares.

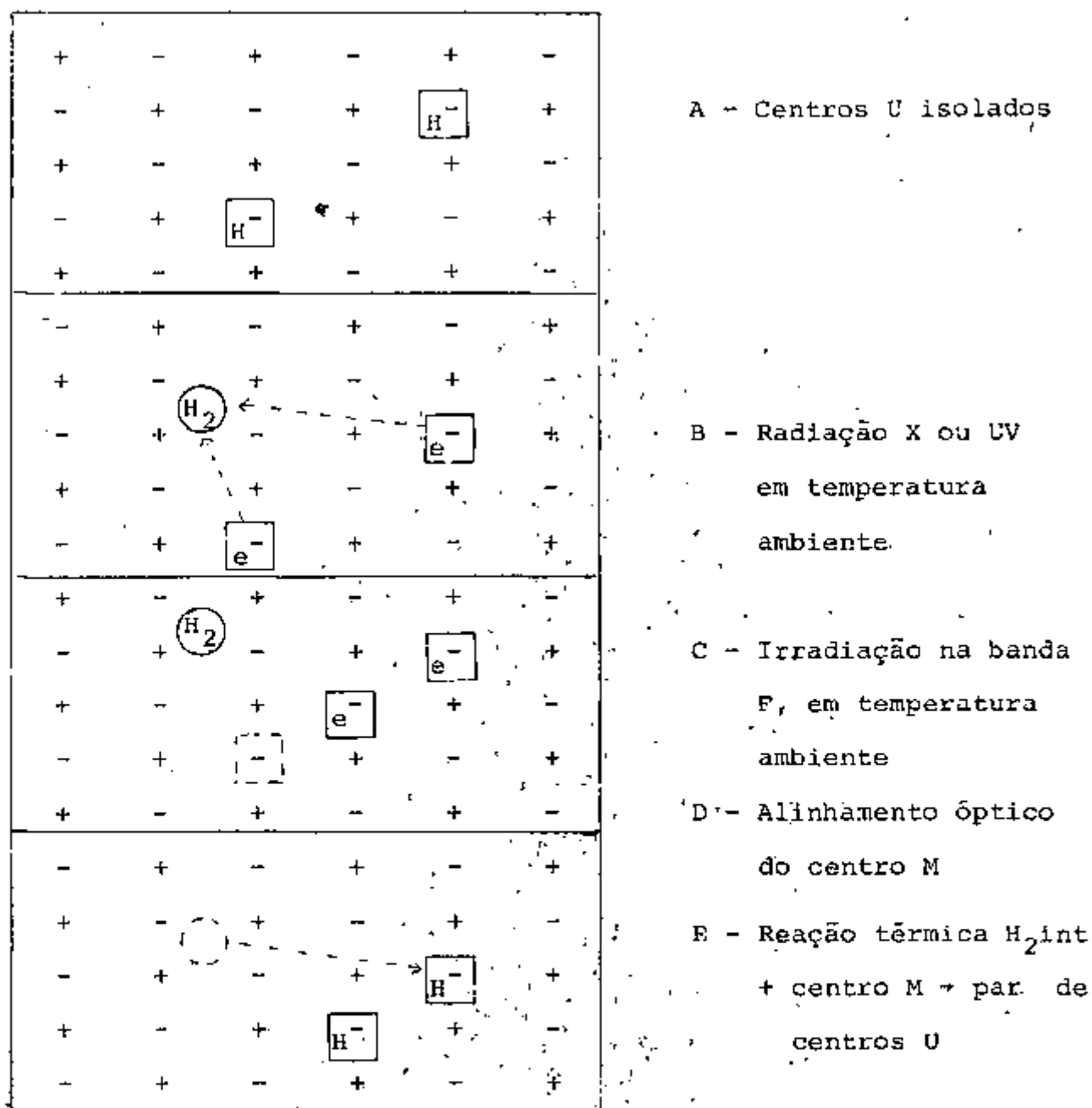


Fig. II.4 Mecanismo de formação de pares de centros U

CAPÍTULO III

MATERIAS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente trabalho monocristais de KCl foram cre
scidos a partir da fusão, e tratados em nosso laboratório para
a obtenção de centros F e U. Os cristais (puros, coloridos a
ditivamente ou hidrogenados) foram clivados e irradiados, se-
gundo procedimentos descritos a seguir.

3.1 CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE KCl

Monocristais foram crescidos a partir da fusão, pe
lo método de Czochralski⁽³³⁾; o material utilizado foi KCl,
cuja procedência é Merck-PA. Esquemáticamente o procedimento
para o crescimento dos cristais é: o material após sofrer tra
tamento térmico (-200°C) a vácuo por um dia, é fundido e uma

CAPÍTULO III

MATERIAS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente trabalho monocristais de KCl foram cre
scidos a partir da fusão, e tratados em nosso laboratório para
a obtenção de centros F e U. Os cristais (puros, coloridos a
ditivamente ou hidrogenados) foram clivados e irradiados, se-
gundo procedimentos descritos a seguir.

3.1 CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE KCl

Monocristais foram crescidos a partir da fusão, pe
lo método de Czochralski⁽³³⁾; o material utilizado foi KCl,
cuja procedência é Merck-PA. Esquemáticamente o procedimento
para o crescimento dos cristais é: o material após sofrer tra
tamento térmico (-200°C) a vácuo por um dia, é fundido e uma

semente, resfriada apropriadamente, é então inscrita no líquido. A partir desta semente há a formação do monocristal, que é extraído vagarosamente da fase líquida.

O arranjo utilizado para o crescimento (Fig. III-1) é constituído por:

- a - forno resistivo alimentado por um variac
- b - câmara para o crescimento
- c - sistema de alto vácuo
- d - sistema para pressão controlada
- e - suporte para a semente
- f - sistema para puxar o cristal
- g - cadinho
- h - termopar de Pt x Pt + 10% Rh acoplado a um milivoltímetro

A câmara de crescimento é feita de aço inoxidável e possui duas janelas ópticas, uma para iluminação, a outra para observação visual. A câmara atinge a pressão de 10^{-5} torr quando o sistema de alto vácuo está operando, e pode atingir algumas atmosferas com o sistema de pressão controlada.

O sistema de alto vácuo consiste basicamente de uma bomba mecânica, uma bomba difusora acoplada a uma "trap" de N_2 líquido e medidores de vácuo. Para efetuar-se vácuo primário, antes de colocar a bomba difusora em funcionamento, há uma linha direta tipo "by pass".

O cadinho utilizado é de porcelana e é colocado sobre um suporte de grafite. Este suporte serve para que o cadinho fique na região de mínimo gradiente térmico dentro da câmara, assim tem-se aproximadamente as mesmas condições du -

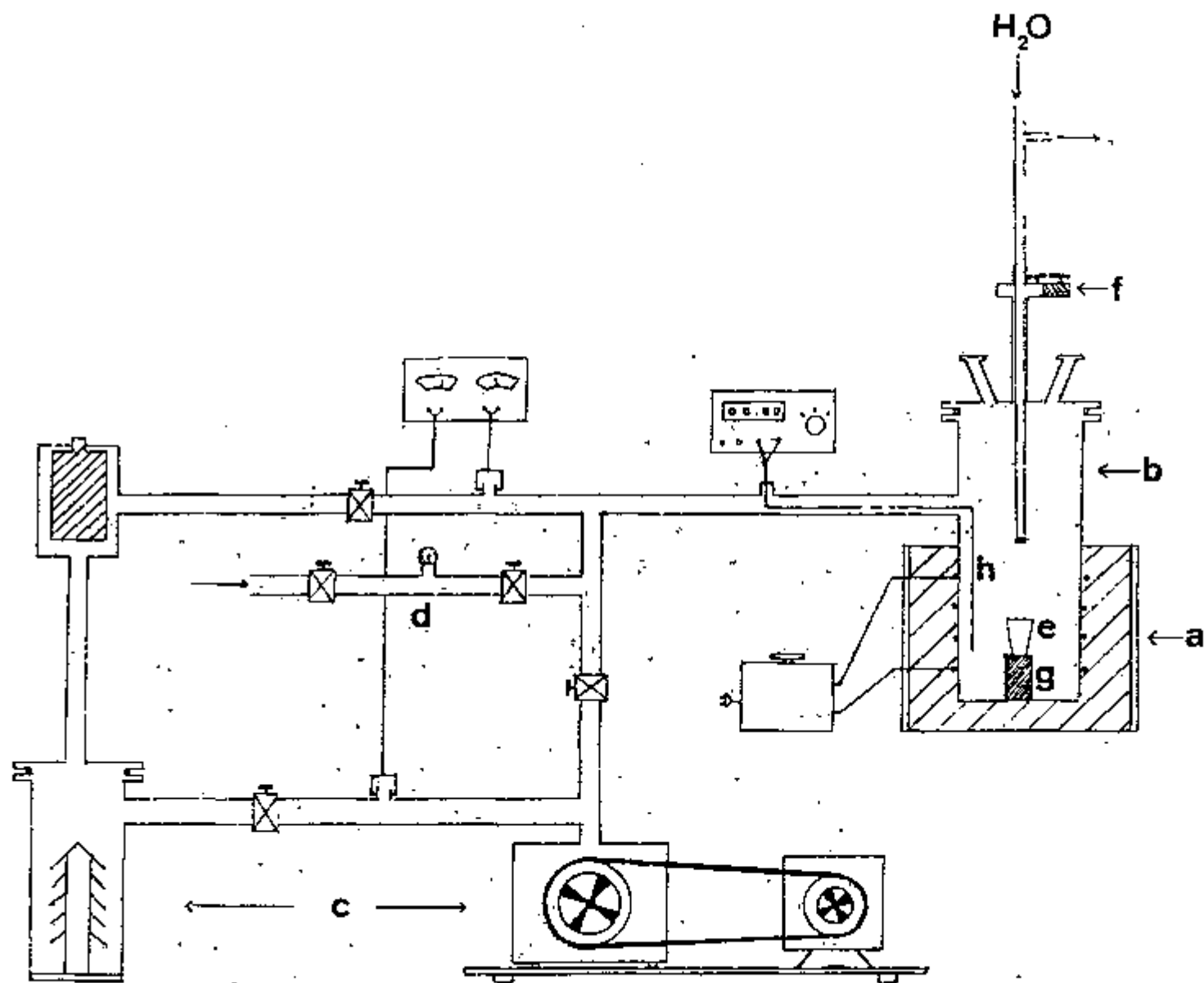


Fig. III.1 - Esquema do equipamento para crescimento de cristais, descrito no texto

rante o crescimento, evitando-se choques de temperatura no cristal, para não causar tensões ou deslocamentos.

O suporte da semente consiste de um cilindro de aço inoxidável, em uma das extremidades a semente é presa por intermédio de um parafuso e na outra existe a entrada e saída de água para refrigeração.

O sistema para puxar o cristal é constituído por um motor e várias combinações de engrenagens, o que possibilita a obtenção de cinco velocidades diferentes, variando entre 0,25 e mm/min. Este arranjo é acoplado ao suporte da semente.

O controle da temperatura é feito manualmente por intermédio de um variac. A leitura é feita através de termopar de Pt x Pt + 10% Rh, situado próximo ao cadinho, e acoplado a um multímetro digital, permitindo a leitura de pequenas variações de temperatura ($\pm 1^{\circ}\text{C}$).

3.2 PROCESSO DE CRESCIMENTO

Inicialmente o material a ser crescido é submetido a um tratamento térmico ($\sim 200^{\circ}\text{C}$), por um dia, em alto vácuo. Este tratamento destina-se a retirar a água adsorvida nos grânulos do sal e as impurezas com alta pressão de vapor. A temperatura é então aumentada gradualmente até atingir -500°C , fecha-se o sistema de alto vácuo e insere-se nitrogênio gasoso até atingir a pressão de aproximadamente 500 torr. Durante o crescimento a pressão de nitrogênio é mantida constante (500 torr) para não ocorrer evaporação do material, já que

o KCl possui pressão de vapor da ordem de 10^{-3} torr na temperatura de fusão. A temperatura continua sendo aumentada até passar -50°C da temperatura de fusão, todo o material é fundido, e a temperatura é mantida em cerca de 20°C acima do ponto de fusão, para não ocorrer nucleações na superfície do líquido.

A semente monocristalina, sem tensões ou bolhas, é introduzida no líquido de modo que uma pequena camada de contacto seja fundida, mas como há a retirada de calor pela refrigeração da semente, começa o crescimento do cristal a partir desta. Assim, a temperatura do líquido deve permanecer apenas ligeiramente acima da temperatura de fusão, caso contrário a refrigeração não retiraria o calor suficiente para a formação do cristal, havendo sempre fusão da semente.

Quando começa a formação do cristal (a partir da semente) inicia-se o processo de puxamento. No início a velocidade de puxamento é mais elevada do que durante o restante do processo, para haver a formação do "pescoço", que possui menor diâmetro do que o cristal e serve de suporte estrutural para este. Após a formação do "pescoço" aumenta-se o diâmetro para o valor desejado, o que é obtido abaixando-se a temperatura do líquido e/ou a velocidade de puxamento. Após o crescimento, o cristal é resfriado lentamente para não sofrer choques térmicos.

Foram crescidos monocristais com 8 cm de altura, 3 cm de diâmetro e 70 g de peso, como o apresentado na Fig. III-2.

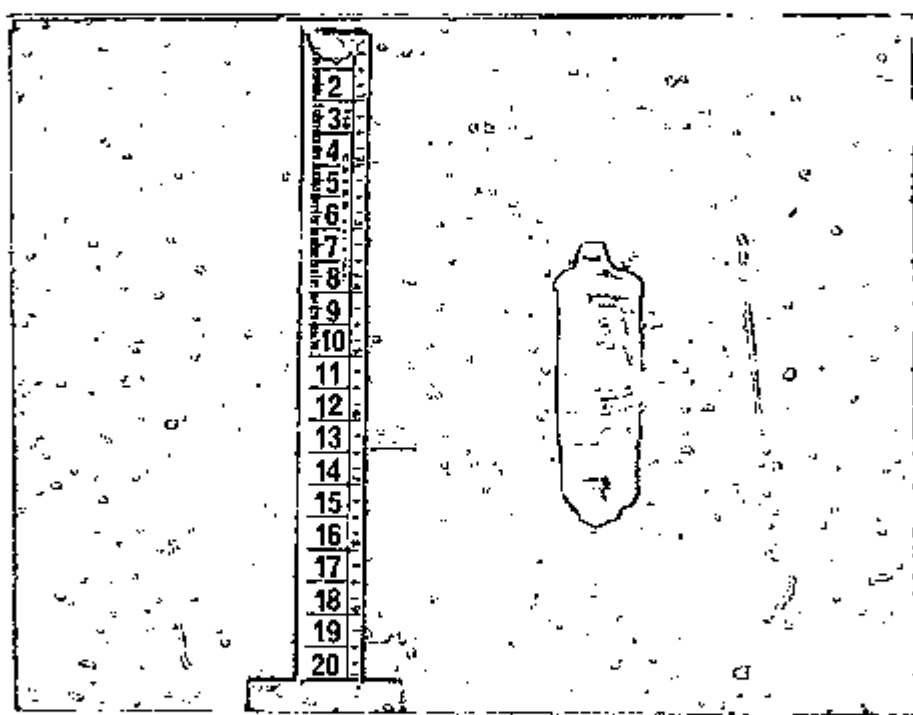


Fig. II.3 - Monocristal de KCl crescido pelo método de Czochralski

3.3 PREPARO DE AMOSTRAS

Amostras de KCl ultra puro foram obtidas do Laboratório de Crescimento de Cristais da Universidade de Utah, para serem usadas como referência. Cristais, crescidos pelo método descrito acima, foram coloridos aditivamente e hidrogenados em nosso laboratório, segundo método descrito por Morato⁽³⁴⁾. Coloração aditiva é um processo onde se perturba o equilíbrio estequiométrico do cristal através de uma reação química com vapor de metal. Esta reação provoca a criação superficial de vacâncias aniônicas que a seguir difundem-se no cristal capturando um elétron e formando centros F. Amostras coloridas são hidrogenadas por difusão controlada de hidrogênio no cristal, a 650 °C e sob 20 atmosferas de H₂. As moléculas de H₂ difundem-se no cristal e reagem com centros F produzindo íons substitucionais de hidrogênio (centro U).

As amostras de KCl foram clivadas com as seguintes dimensões aproximadas:

- a - KCl puro - quadrados de lado de 1 cm e espessura entre 1 e 2 mm.
- b - KCl colorido aditivamente - quadrados com 1 cm de lado e espessura entre 0,2 e 0,7 mm. As amostras possuem concentração de centros F da ordem de 10^{17} centros/cm³ após sofrerem tratamento térmico, descrito no capítulo IV.
- c - KCl hidrogenado - 0,8 cm x 0,5 cm e espessura entre 0,1 e 0,2 mm. A concentração inicial de centros U é da ordem de 10^{18} centros/cm³.

3.4 SISTEMAS DE IRRADIAÇÃO

Os monocristais crescidos e tratados foram expostos as radiações X, UV e visível, cada uma destas possui características energéticas diferentes, que são apresentadas a seguir.

3.4.1 Irradiação com raios X

Irradiações com raios X foram efetuadas com um gerador de raios X, cat. nº 4053 A 3 da Rigaku, sua tensão pode ser variada de 20 a 60 kV e sua corrente de 2 a 50 mA. O tubo possui alvo de tungstênio (W) e janela de berílio (Be).

As irradiações foram feitas, a temperatura ambiente, nas condições:

a - 20 kV e 30 mA

b - 50 kV e 30 mA

utilizando-se ou não filtro de alumínio (0,75 mm de espessura). Este filtro tem a finalidade de barrar os raios X de menor energia, os quais produzem coloração apenas na superfície, deixando a amostra não homogênea.

A distância da amostra à janela de berílio foi mantida constante por intermédio de um suporte de madeira apoiado em uma referência fixa à câmara de raios X. Nesse suporte foram irradiadas as amostras colocadas no próprio porta-amostra onde foram feitas as leituras de absorção óptica, e envoltas em papel preto, para que não houvesse incidência de luz. As distân

cias à janela de Be utilizadas forma 9 ou 24 cm.

3.4.2 Ultravioleta

Irradiações com luz UV foram feitas utilizando-se uma lâmpada UV de hidrogênio H 30 DS e um filtro de interferência da Acton Research Corp. com comprimento de onda do máximo da banda de 214 nm, transmissão máxima de 47% e largura da banda na meia altura de 58 nm. Estes componentes foram montados em um banco óptico apropriado. As amostras, a uma distância de 9 cm da lâmpada UV, foram irradiadas no mesmo porta-amostra onde foram feitas as leituras de absorção óptica.

3.4.3 Visível

As iluminações com luz visível foram efetuadas usando-se um arranjo composto de: lâmpada de mercúrio tipo Osram SP - 200, monocromador da Bausch & Lomb cat. 33-86-07, com 1200 ranhuras/mm e fonte de alimentação. As amostras foram irradiadas a uma distância de 11 cm da fenda do sistema B-L, no próprio porta-amostra.

3.5 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Os cristais foram estudados através de medidas de absorção óptica. As medidas foram feitas em um espectrofotô-

metro registrador DMR 21 da Carl Zeiss com duplo feixe e com monocromador M4Q III.

Os espectros de absorção possuem o intervalo de 2500 a 185 nm e são obtidos comparando dois feixes de luz, um através o material de referência (no caso o ar) e o outro o cristal estudado. Utiliza-se uma lâmpada incandescente de tungstênio na faixa de 2500 a 325 nm e uma lâmpada de hidrogênio de 360 a 185 nm. A detecção fotoelétrica é feita por uma célula fotocondutora de PbS no intervalo de 2500 a 625 nm e por uma fotomultiplicadora de 625 a 185 nm. A fenda utilizada nas leituras foi a mais estreita, MP 2-1, cuja abertura é 2 mm.

Os espectros de absorção óptica fornecem a densidade óptica (DO) em função do comprimento de onda percorrido. Densidade óptica é definida como:

$$DO = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

onde I/I_0 = transmitância

I_0 = intensidade de luz que atravessa a referência

I = intensidade de luz transmitida pela amostra

A intensidade de luz que atravessa o cristal obedece a lei exponencial

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

com d = espessura da amostra (em cm)

K = coeficiente de absorção.

Pode-se portanto, obter uma relação entre o coeficiente de absorção e a densidade óptica:

$$K = \frac{2.303 D_0}{d}$$

O coeficiente de absorção possui dimensão de cm^{-1} e tem o significado físico de energia absorvida pelo cristal, já corrigido o efeito de espessura da amostra.

3.6 MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO DE CENTROS DE COR

As concentrações dos centros de cor estudados foram determinadas através da fórmula de Smakula⁽¹⁵⁾:

$$N \cdot f = \text{cte} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K_{\text{MAX}} W$$

onde N = concentração de defeitos em cm^3

f = intensidade de oscilador

n = índice de refração do cristal no máximo da banda

W = largura da banda na metade de seu máximo.

Substituindo os valores conhecidos na equação de Smakula, obtém-se as fórmulas simplificadas para determinação de concentração de centros F, M e U para o KCl, à temperatura ambiente:

$$N_F = 1.09 \times 10^{16} \frac{DO}{d(\text{cm})} \quad \text{centros F}^{(35)}$$

$$N_M = 2.53 \times 10^{15} \frac{DO}{d(\text{cm})} \quad \text{centros M}^{(23)}$$

$$N_U = 1.27 \times 10^{16} \frac{DO}{d(\text{cm})} \quad \text{centros U}^{(35)}$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Embora o objetivo principal deste trabalho seja o estudo de cristais de $KCl:H^+$, para melhor compreender os processos que ocorrem neste cristal foram estudados inicialmente cristais de KCl ultra puro e coloridos aditivamente. Estes estudos, apesar de já realizados por diversos autores, visam neste trabalho o estabelecimento de referências ou padrões de comparação para uma análise dos efeitos observados.

4.1 DANO DE IRRADIAÇÃO EM KCl ULTRA PURO

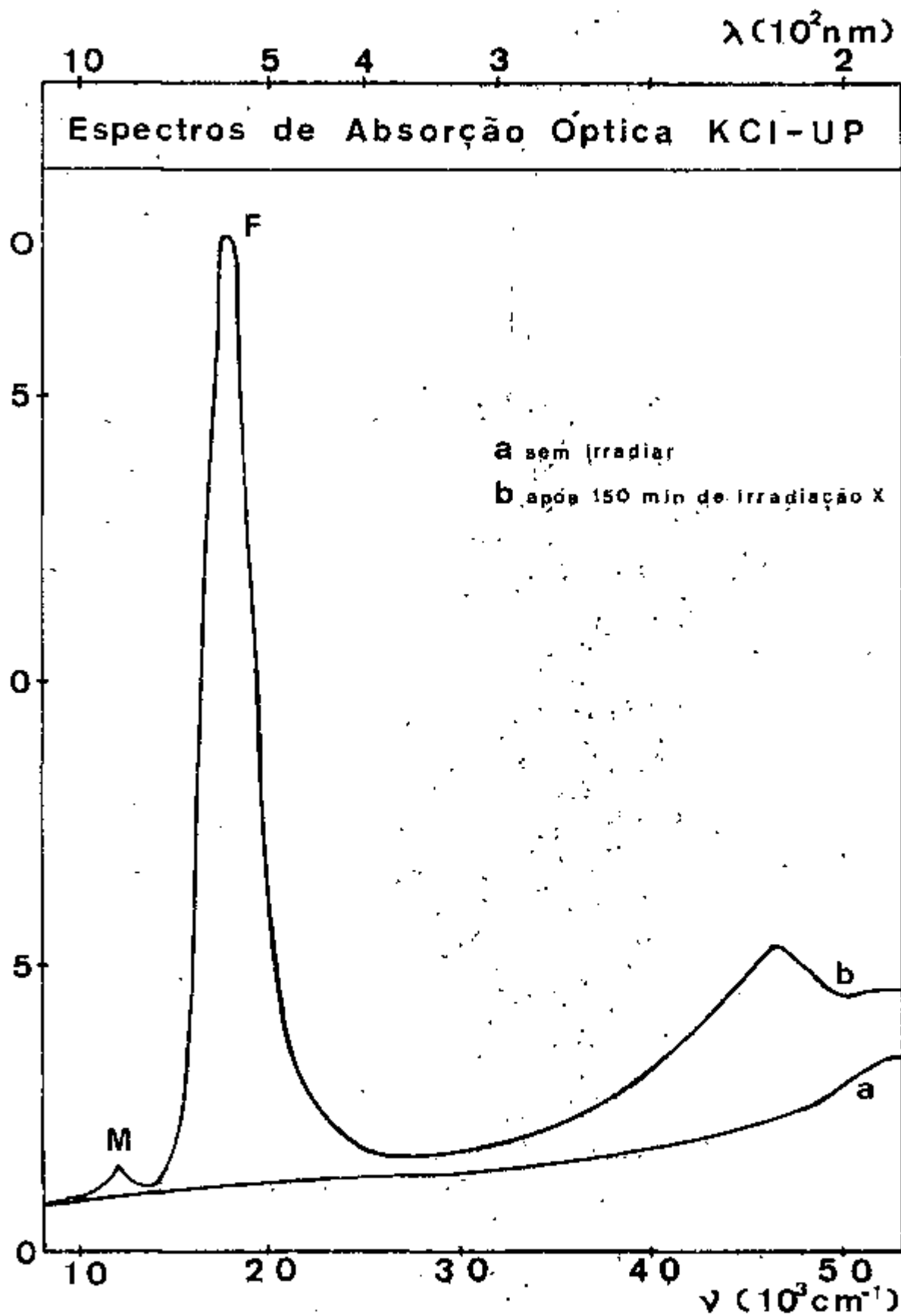
Cristais de KCl ultra puro (UP) crescidos na

Universidade de Utah e utilizados, neste trabalho, como referência, foram irradiados com raios-x e luz ultravioleta para obtenção de curvas de coloração e posterior comparação com cristais dopados.

Cristais de KCl, envoltos em papel preto, foram irradiados com raios-X nas condições de operação: 50 kV, 30 mA, a uma distância de 9 cm da janela de berílio do tubo de raios-x. As amostras irradiadas apresentaram a formação de duas bandas, a primeira em ~ 560 nm, que é devida aos centros F. A segunda na região do ultravioleta ($\lambda \approx 215$ nm) é causada pela absorção de centros de buraco⁽¹⁵⁾, figura IV.1. Esta última banda (bandas V), bastante larga e difusa, não foi estudada por não ser de interesse no presente trabalho.

No item 2.2 foi visto que a radiação X na rede cria excitons que se aniquilam na própria rede, formando centros F e centros de buraco. Como consequência disto tem-se o crescimento da concentração de centros F em função do tempo de irradiação, que pode ser observado na figura IV.2.A. Após a concentração de centros F atingir $\sim 5 \times 10^{16}$ F/cm³ surge a banda de absorção devida a centros M; o crescimento da banda M com o tempo é apresentado na figura IV.2.B.

Em cristais ultra-puros irradiados com luz ultravioleta observa-se também a formação de centros F e centros de buraco, causada provavelmente por excitons criados pela luz UV, que não sendo monocromática pode provocar excitação na banda de excitons. A velocidade de formação de defeitos é muito menor (cerca de cem vezes) do que quando são usados raios X nas



40.

Fig. IV.1 - Espectros de absorção em cristais de KCl:-UP
 a - sem irradiar, b - após 150 min de radiação X
 com formação de centros F, M e agregados de centros de buraco

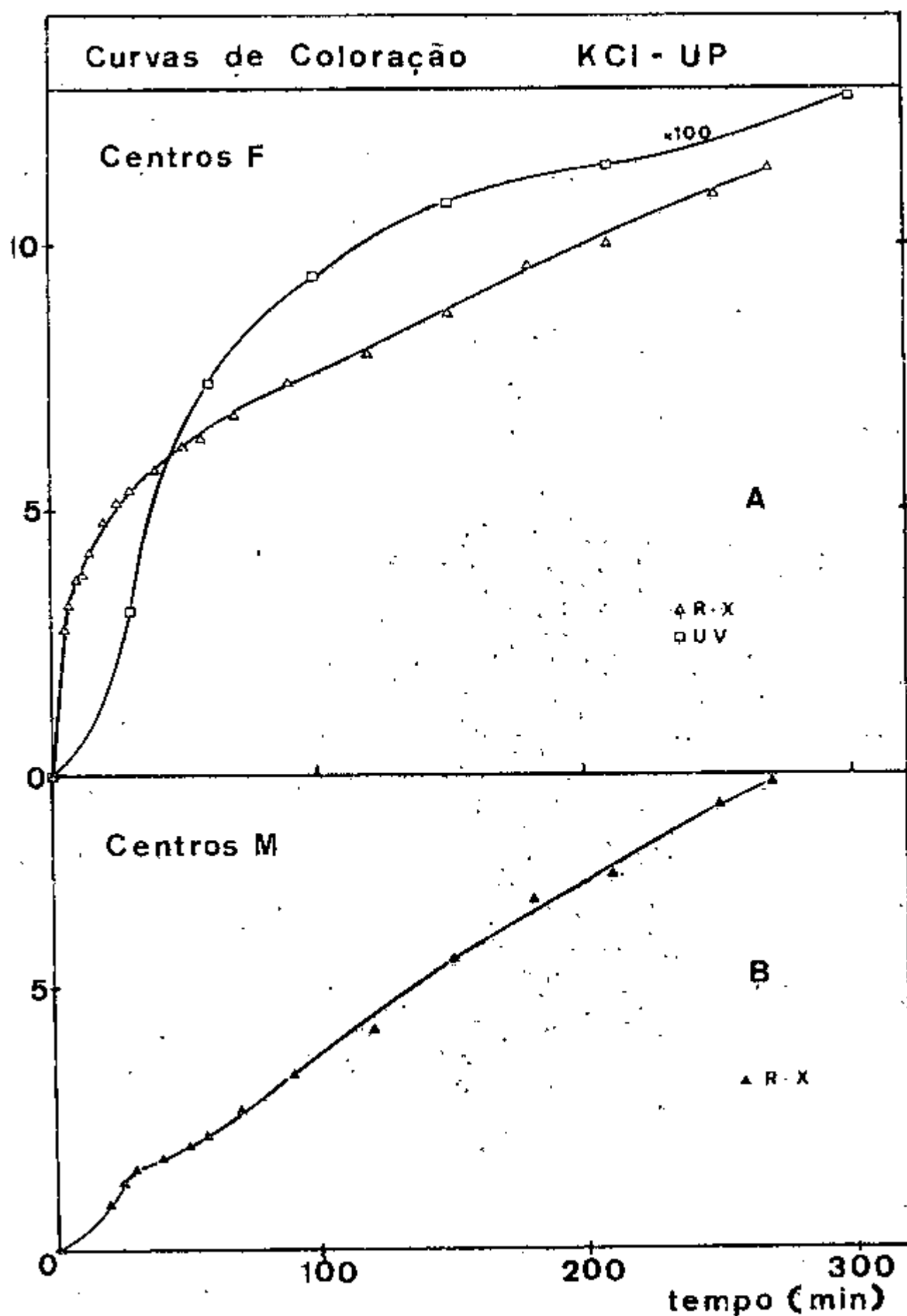


Fig. IV.2 - A - Concentração de centros F com o tempo de irradiação X e UV. B - Concentração de centros M com

condições já especificadas (Fig. IV.2.A).

4.2 DANOS DE RADIAÇÃO EM KCl COLORIDO ADITIVAMENTE

Cristais de KCl coloridos aditivamente foram irradiados com raios-x, e luz ultravioleta e visível, para que fosse determinado o comportamento das bandas F e M, diante desses diferentes tipos de radiação. Os cristais antes de serem irradiados sofreram tratamento térmico (500°C - 1 min) seguido de resfriamento rápido ("quenching") até a temperatura ambiente. Os resfriamentos das amostras foram feitos utilizando-se blocos de cobre, o que causa um "quenching" mais rápido. O tratamento térmico não é totalmente eficaz, pois nota-se uma pequena quantidade remanescente de centros M.

Os tratamentos térmicos foram feitos em sala escura sob apenas uma fraca lâmpada vermelha acesa. Como a lâmpada vermelha emite somente luz de comprimento de onda maior do que o absorvido pelo centro F, este não é excitado, e consequentemente não causa o aparecimento de centros de agregados.

Para uma melhor comparação entre os efeitos produzidos por diferentes radiações em amostras coloridas aditivamente, o valor inicial da concentração de centros F foi normalizado para dez.

As amostras de KCl coloridas aditivamente e irradiadas com raios-x, nas condições: 50 kV, 30 mA e 9 cm de distância entre as amostras e a janela de berílio do tubo de raios-x tiveram a concentração de centros F aumentada, como

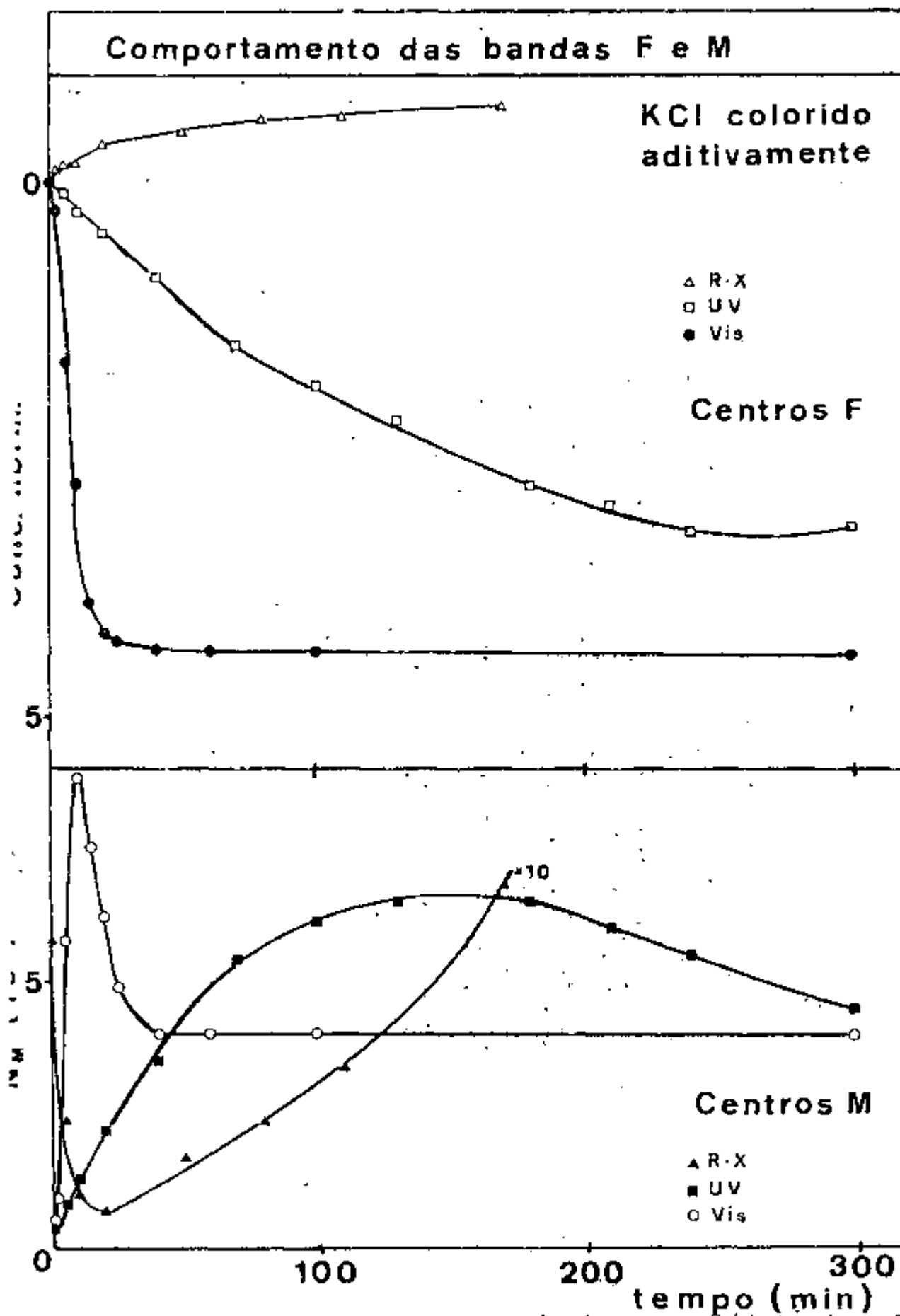


Fig. IV.3 - A e B - Comportamento das bandas F e M, respectivamente, em KCl - colorido aditivamente, com o tempo de irradiação (X, UV e Vis).

pode ser visto na figura IV.3.A. Isto ocorre, como no caso de cristais puros, pois a radiação cria pares elétron-buraco na rede e alguns destes pares aniquilam-se na própria rede gerando centros F e agregados de centros de buraco. No caso de se utilizar amostra já contendo pequena concentração de centros M, a radiação X provoca, para tempos curtos, a destruição destes centros, mas, devido a alta concentração de centros F produzidos, os centros M começam a ser novamente criados (figura IV.3.B).

Cristais iluminados com luz ultravioleta, nas condições especificadas no Item 3.4.2, apresentam decaimento da banda F (figura IV.3.a) e aumento da banda M (figura IV.3.B). Embora a luz UV aparentemente não seja absorvida pelo cristal (região transparente), ela provoca a ionização de centros F, através de estados de energia mais alta e de baixa intensidade de oscilador. O elétron livre pode ser capturado por outro centro F, formando centro F' e a vacância migra sendo aprisionada também em um centro F (centro M^+). O segundo elétron do centro F' é reemitido termicamente e retorna à vacância (agora presa a um centro F) formando o centro M (item 3.3). Para tempos mais longos de irradiação o centro M fica aproximadamente estável e depois começa a decair, pois há formação de agregados maiores. Inicialmente aparecem os centros R (R_1 e R_2) e depois os centros N (N_1 e N_2).

As amostras contendo centros F, quando iluminadas com luz de comprimento de onda da banda F apresentam processo de formação de centros M e destruição de centros F, simi -

lar ao ocorrido com cristais irradiados com luz ultravioleta. Neste caso, a eficiência do processo é muito maior do que com luz ultravioleta, uma vez que agora o comprimento de onda da luz incidente é o mesmo que o comprimento de onda absorvido pelos centros F. Os agregados maiores de centros F podem ser observados a partir de 10 minutos de iluminação e, para tempos maiores do que 40 minutos, cada centro permanece com concentração aproximadamente constante.

4.3 DANOS DE RADIAÇÃO EM KCl:H^-

Cristais de KCl após sofrerem os processos de coloração aditiva e hidrogenação apresentam somente a banda U, que fica na região do ultravioleta ($\lambda = 214 \text{ nm}$). Esta banda é devida a absorção dos centros U, que são íons hidretos em posições substitucionais, como explicado no capítulo II.

Para o estudo do processo de conversão de centros U em centros F, cristais de KCl:H^- foram expostos a radiações X e UV, à temperatura ambiente. Seus espectros de absorção óptica foram obtidos e analisados, como será visto a seguir.

4.3.1 Cristais de KCl:H^- expostos à radiação X

Cristais de KCl:H^- com diferentes concentrações iniciais de centros U foram expostos à radiação em diversas condições de operação do gerador de raios-x. Em todos os casos obteve-se qualitativamente o mesmo mecanismo: iniciando —

se, o processo de radiação há simultaneamente o aparecimento da banda F e o decréscimo da banda U. Este processo foi tentativamente explicado como sendo igual ao mecanismo de conversão $U \rightarrow F$ por absorção de dois fótons⁽¹¹⁾. Assim, tem-se que, devido a radiação X na rede há a formação de pares elétron-buraco; e estes pares possuiriam duas possibilidades para serem aniquilados em centros U, havendo a formação de centros F e de átomos de hidrogênio intersticiais.

A primeira possibilidade seria a de o elétron ser aprisionado pelo centro U e depois o buraco ser capturado pelo centro "U⁻". Haveria o deslocamento do átomo de hidrogênio e o elétron ficaria na vacância. A segunda possibilidade seria o buraco sendo diretamente aniquilado no centro U. Como o átomo de hidrogênio, a temperatura ambiente, não é estável em posições substitucionais, haveria o seu deslocamento para uma posição intersticial, e moléculas de H₂ seriam formadas. A vacância criada captura o elétron formando um centro F. Nos dois casos a energia liberada pela aniquilação do par elétron-buraco serviria para converter centros U em centros F. Se for feita uma comparação entre a conversão de centros U em centros F e a formação de centros F em cristais puros irradiados com raios-x, tem-se que o processo mais provável é o segundo.

Para o estudo quantitativo da conversão de centros U em centros F as concentrações iniciais de centros U foram normalizadas, assim tem-se melhor comparação entre as diferentes condições de radiação X. Na figura IV.4 mostra-se a vari

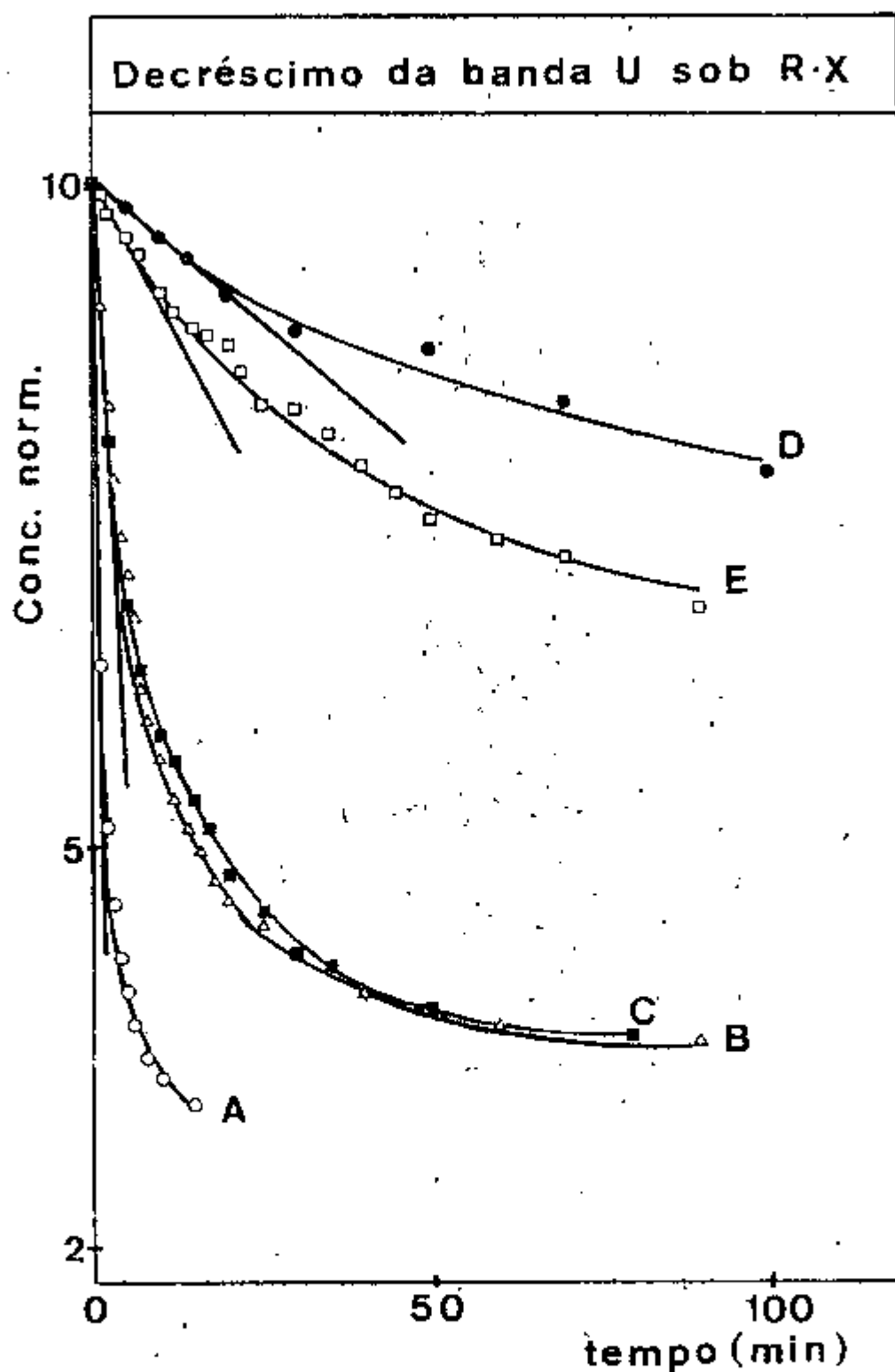


Fig. IV.4 - Decréscimo da banda U em cristais de KCl:H^- expostos a radiação X, em diferentes condições de operação do gerador de raios X, conforme o texto.

ação da concentração de centros U por tempo de irradiação, nas seguintes condições de operação do gerador de raios-x:

- A - 50 kV, 30 mA, sem filtro de alumínio, $d = 9$ cm
- B - 50 kV, 30 mA, com filtro de alumínio, $d = 9$ cm
- C - 20 kV, 30 mA, sem filtro de alumínio, $d = 9$ cm
- D - 20 kV, 30 mA, com filtro de alumínio, $d = 9$ cm
- E - 50 kV, 30 mA, com filtro de alumínio, $d = 24$ cm,

onde d é a distância da amostra irradiada à janela do tubo de raios-x.

Na tabela IV.1 são apresentadas as velocidades de decréscimo da banda U, nas condições dadas acima.

TABELA IV.1

| Velocidade de destruição de centros U com diferentes irradiações - X | |
|---|------------------------------|
| Condição | $(dnu/dt) (\text{min}^{-1})$ |
| A | 3 |
| B | 0,9 |
| C | 0,9 |
| D | 0,042 |
| E | 0,092 |

Observando-se as curvas A e B, e, C e D nota-se a diferença causada pela presença de um filtro de alumínio (0,75 mm de espessura). Este filtro serve para barrar os chamados "raios-X moles", isto é, de baixa energia e conseqüente baixa penetração, que causam defeitos apenas na camada superficial. A diferença na velocidade de coloração da curva A para a curva B, devida a presença de um filtro, é muito menor do que a diferença entre as curvas C e D, causada pelo mesmo filtro. Isto é explicado pelo fato do alumínio barrar apenas os raios X menos energéticos e porque os espectros de energias de raios X são bastante largos. Assim, quando o gerador está nas condições de 50 kV (curvas A e B) o filtro de alumínio interfere apenas na extremidade de mais baixas energias do espectro. E quando está em 20 kV (curvas C e D) o alumínio possui maior interferência em grande parte do espectro.

Comparando-se as curvas A (50 kV) e C (20 kV) onde se tem a mesma intensidade de feixe (corrente de 30 mA), sem o uso de filtros, verifica-se que quando é usada maior energia obtém-se maior eficiência na destruição de centros U. Isto ocorre pois raios X mais energéticos causam maior número de pares elétron-buraco, conseqüentemente com maior probabilidade de serem aniquilados em centros U, provocando maior eficiência na destruição destes. As curvas B e D não podem ser analisadas facilmente pois o filtro causa diferentes interferências nos espectros, alterando as intensidades do feixe de raios X, dependendo da energia deste. Neste caso, tem-se um efeito combinado de mudança de intensidade e de energia.

As curvas B e E foram obtidas com o gerador de raios X operando nas mesmas condições, alterando-se apenas a distância entre a janela de berílio e a amostra, modificando, portanto, a intensidade de radiação que atinge a amostra. Dizendo-se que a fonte de raios X é aproximadamente uma fonte puntiforme, tem-se que a intensidade do feixe varia inversamente com o quadrado da distância, portanto:

$$I \propto 1/d^2$$

$$\frac{I_B}{I_E} = \frac{(1/9^2)}{(1/24^2)} = \left(\frac{24}{9}\right)^2 = 7.1$$

e como todos os outros parâmetros são iguais, o início da curva B deve variar cerca de 7 vezes mais rapidamente do que a curva E. Isto é verificado comparando-se a destruição de centros U no início das curvas B e E, onde obtém-se um fator de 7.7, ou seja, a destruição de centros U no caso B é aproximadamente 7 vezes mais eficiente do que no caso E. O desvio de 10% é causado provavelmente, pelo fato da fonte não ser puntiforme. A eficiência muda com o tempo pois as condições são alteradas, isto é, a curva B possui menor concentração de centros U do que a curva E em um mesmo tempo de irradiação.

Algumas características do decaimento de centros U já foram vistas, é necessário agora fazer-se um estudo sobre a formação de centros F, para que os dois mecanismos sejam correlacionados, isto é, para se verificar qual o processo de conversão $U \rightarrow F$. Para tanto as curvas de decaimento da banda U

e de formação da banda F, em função do tempo de irradiação X, foram colocadas em papéis monologarítmico (figuras IV.5 e 6) e dilogarítmico (figuras IV.7 e 8) numa tentativa de se encontrar o melhor ajuste (apêndices A e B). Os valores obtidos nos ajustes são apresentados nas tabelas IV.2 e 3, para monologarítmico e dilogarítmico, respectivamente, sendo que as curvas ajustaram-se melhor por potências. Os ajustes poderiam ser melhorados dividindo-se as curvas em intervalos menores, pois a curva é função da concentração de centros U em cada ponto, isto é, $\Delta U = f(U, t)$.

Os valores obtidos de concentração de centros F e U foram normalizados por um décimo do valor inicial da concentração de centros U, assim as diferenças nas curvas são causadas apenas pelas diferentes condições de irradiação. Nestes gráficos pode-se observar que, para tempos curtos, o acréscimo na concentração de centros F é mais rápido do que a diminuição da concentração de centros U.

Analisando-se os espectros de absorção óptica obtidos antes e após irradiar com raios-X amostras de $KCl:H^-$ (figura IV.9), pode-se notar: o "bleaching" da banda U, a formação da banda F e também um pequeno deslocamento, para cima, na linha base na região do ultravioleta. Este deslocamento deve ser originário da absorção de centros de buraco, os quais possuem uma banda larga, cujo máximo está localizado em aproximadamente 215 nm, não podendo ser totalmente resolvida espectralmente devido a presença da banda U. O deslocamento na região UV é pequeno quando comparado com o da figura IV.1 pois

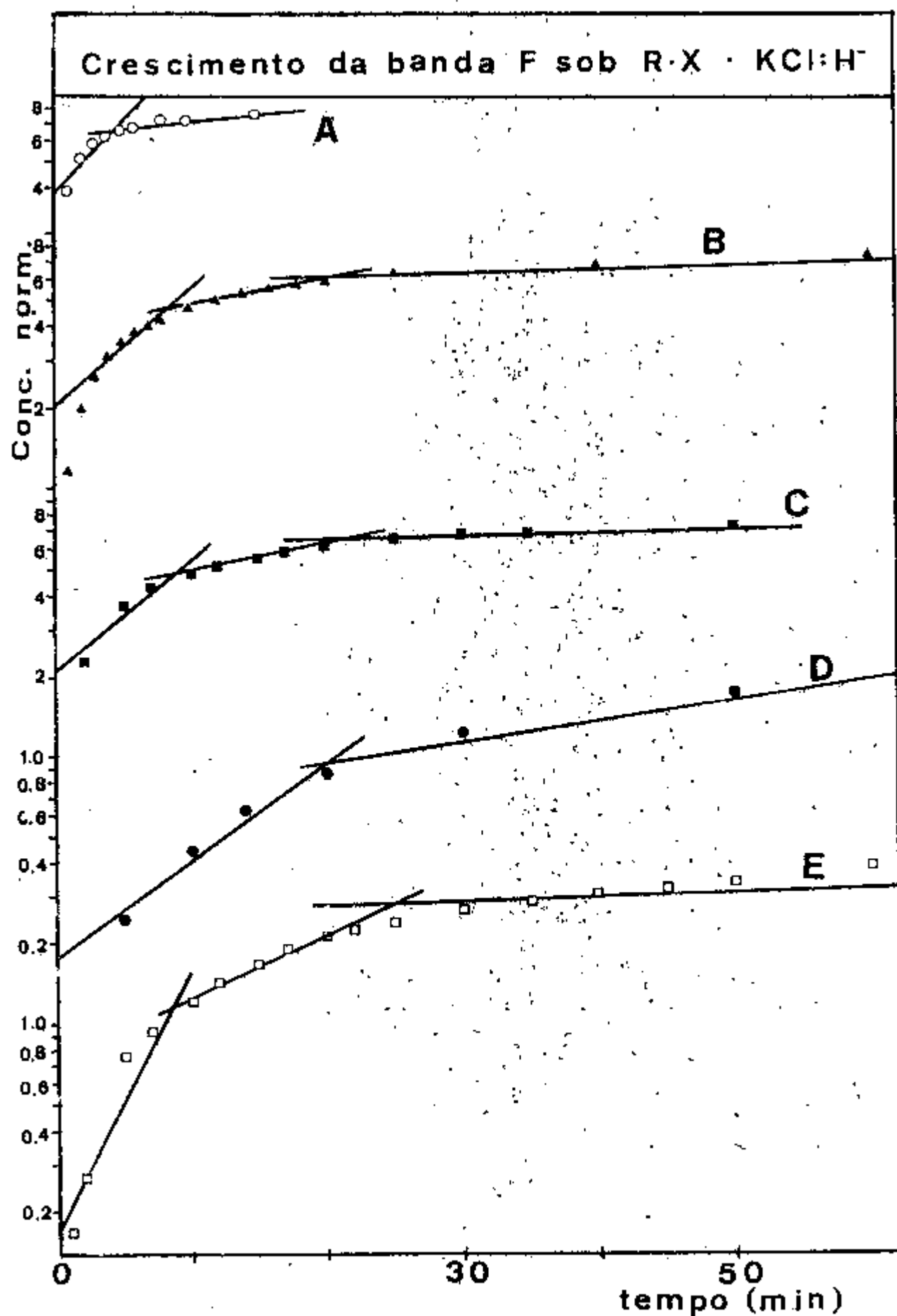


Fig. IV.5 - Ajuste do crescimento de centros F em função do tempo, por exponenciais, para diferentes condições de irradiação

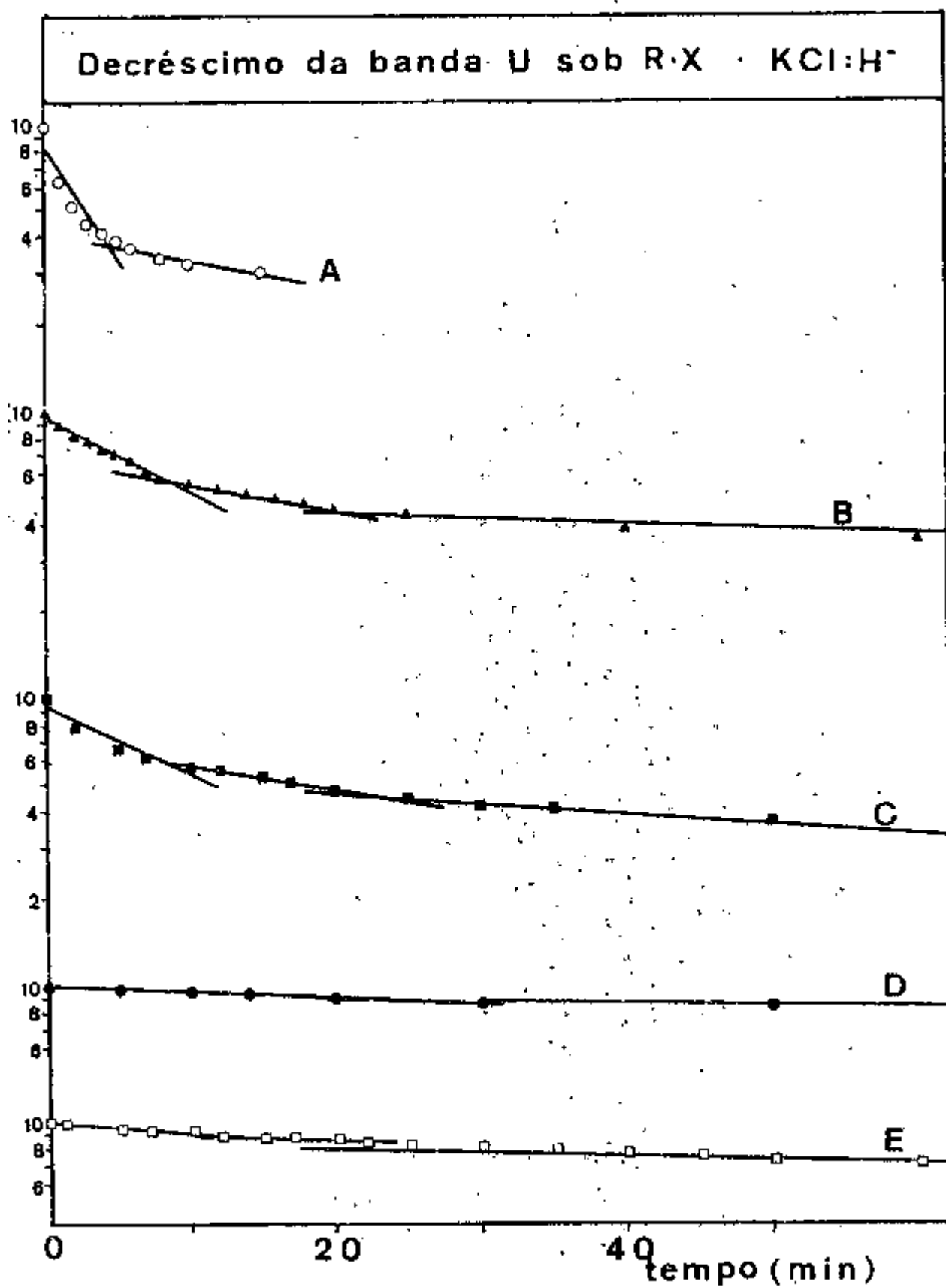


Fig. IV.6 - Ajuste por exponenciais do decréscimo de centros U em função do tempo de irradiação.

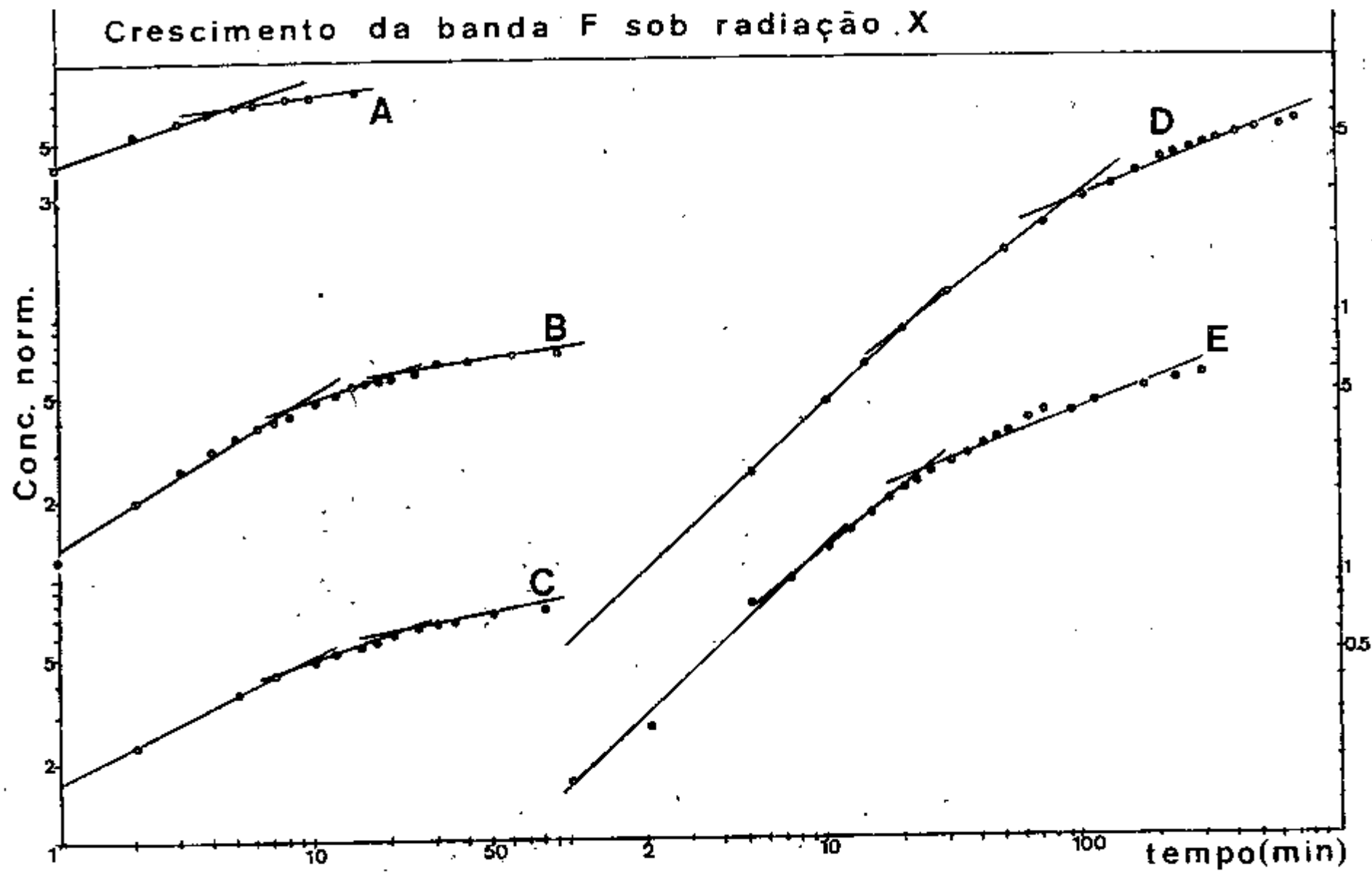


Fig. IV.7 - Ajuste por potências, do crescimento da banda F em função do tempo de irradiação X

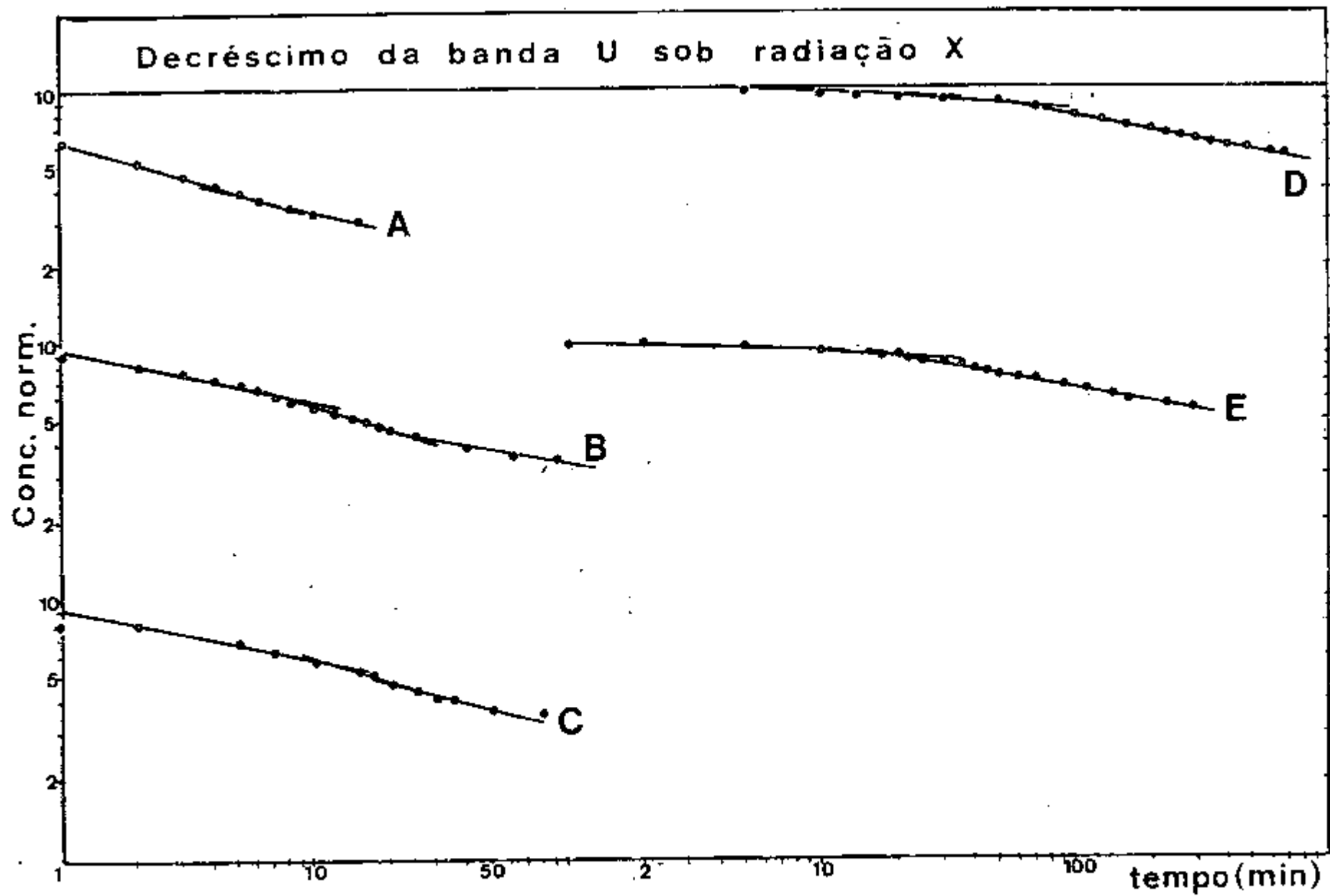


Fig. IV.8 - Ajuste do decréscimo da banda U, em função do tempo de irradiação X, por potência

TABELA IV.2
AJUSTES DAS CURVAS DAS FIGURAS IV.5 e IV.6

| CURVA | T(min) | CENTROS U | CENTROS F |
|-------|---------|--|--|
| A | 0 → 5 | a = 8,31 b = -0,17 r ² = 0,87 | a = 3,8 b = 0,13 r ² = 0,88 |
| | 5 → 15 | a = 4,22 b = -0,02 r ² = 0,89 | a = 6,3 b = 0,01 r ² = 0,94 |
| B | 0 → 10 | a = 9,48 b = -0,06 r ² = 0,97 | a = 2,03 b = 0,10 r ² = 0,89 |
| | 10 → 20 | a = 6,91 b = -0,02 r ² = 0,99 | a = 3,89 b = 0,02 r ² = 0,96 |
| C | 20 → 90 | a = 4,77 b = -3,6x10 ⁻³ r ² = 0,85 | a = 5,82 b = 2,8 x10 ⁻³ r ² = 0,82 |
| | 0 → 10 | a = 9,32 b = -0,05 r ² = 0,93 | a = 2,11 b = 0,09 r ² = 0,90 |
| C | 10 → 20 | a = 7,20 b = -0,02 r ² = 0,99 | a = 3,93 b = 0,02 r ² = 0,99 |
| | 20 → 50 | a = 5,5 b = -7,6x10 ⁻³ r ² = 0,95 | a = 5,7 b = 5,2 x10 ⁻³ r ² = 0,90 |

TABELA IV.2

AJUSTES DAS CURVAS DAS FIGURAS IV.5 e IV.6

| CURVA | T(min) | CENTROS U | CENTROS F |
|-------|----------|----------------------------|--------------------------|
| D | 0 → 20 | $a = 10,0$ | $a = 0,18$ |
| | | $b = -4,3 \times 10^{-3}$ | $b = 0,08$ |
| | | $r^2 = 1,00$ | $r^2 = 0,96$ |
| D | 20 → 70 | $a = 9,45$ | $a = 0,66$ |
| | | $b = -1,7 \times 10^{-3}$ | $b = 0,02$ |
| | | $r^2 = 0,96$ | $r^2 = 0,96$ |
| D | 70 → 680 | $a = 7,97$ | $a = 2,77$ |
| | | $b = -6,5 \times 10^{-3}$ | $b = 1,3 \times 10^{-3}$ |
| | | $r^2 = 0,86$ | $r^2 = 0,77$ |
| E | 0 → 10 | $a = 9,97$ | $a = 0,17$ |
| | | $b = -8,1 \times 10^{-3}$ | $b = 0,22$ |
| | | $r^2 = 0,99$ | $r^2 = 0,90$ |
| E | 10 → 20 | $a = 9,5$ | $a = 0,74$ |
| | | $b = -4,2 \times 10^{-3}$ | $b = 0,05$ |
| | | $r^2 = 0,94$ | $r^2 = 0,99$ |
| E | 20 → 90 | $a = 8,43$ | $a = 2,65$ |
| | | $b = -1,79 \times 10^{-3}$ | $b = 3,5 \times 10^{-3}$ |
| | | $r^2 = 0,89$ | $r^2 = 0,75$ |

TABELA IV.3

AJUSTES DAS CURVAS DAS FIGURAS IV.7 e IV.8

| CURVA | T(min) | CENTROS U | CENTROS F |
|-------|---------|-----------------------|-----------------------|
| A | 0 → 5 | a = 6,36 | a = 4,00 |
| | | b = -0,30 | b = 0,33 |
| | | r ² = 1,00 | r ² = 0,99 |
| A | 5 → 10 | a = 5,89 | a = 5,42 |
| | | b = -0,26 | b = 0,13 |
| | | r ² = 0,99 | r ² = 0,97 |
| A | 0 → 10 | a = 9,51 | a = 1,30 |
| | | b = -0,21 | b = 0,59 |
| | | r ² = 0,95 | r ² = 0,98 |
| B | 10 → 20 | a = 11,31 | a = 2,30 |
| | | b = -0,30 | b = 0,32 |
| | | r ² = 1,00 | r ² = 0,99 |
| B | 20 → 90 | a = 7,80 | a = 3,95 |
| | | b = -0,18 | b = 0,14 |
| | | r ² = 0,96 | r ² = 0,94 |
| C | 0 → 10 | a = 9,23 | a = 1,69 |
| | | b = -0,19 | b = 0,47 |
| | | r ² = 1,00 | r ² = 0,99 |
| C | 10 → 20 | a = 11,29 | a = 2,30 |
| | | b = -0,28 | b = 0,33 |
| | | r ² = 0,97 | r ² = 1,00 |
| C | 20 → 50 | a = 10,29 | a = 3,62 |
| | | b = -0,26 | b = 0,18 |
| | | r ² = 0,99 | r ² = 0,97 |

TABELA IV.3

AJUSTES DAS CURVAS DAS FIGURAS IV.7 e IV.8

| CURVA | T (min) | CENTROS U | CENTROS F |
|-------|----------|-----------------------|-----------------------|
| D | 0 → 20 | a = 10,54 | a = 0,06 |
| | | b = -0,04 | b = 0,90 |
| | | r ² = 0,94 | r ² = 1,00 |
| D | 20 → 70 | a = 11,23 | a = 0,09 |
| | | b = -0,07 | b = 0,75 |
| | | r ² = 0,92 | r ² = 1,00 |
| D | 70 → 680 | a = 18,81 | a = 0,47 |
| | | b = -0,19 | b = 0,38 |
| | | r ² = 0,99 | r ² = 0,97 |
| D | 0 → 10 | a = 9,93 | a = 0,16 |
| | | b = -0,03 | b = 0,91 |
| | | r ² = 0,94 | r ² = 0,99 |
| E | 10 → 20 | a = 10,55 | a = 0,20 |
| | | b = -0,06 | b = 0,79 |
| | | r ² = 0,98 | r ² = 1,00 |
| E | 20 → 90 | a = 15,18 | a = 0,76 |
| | | b = -0,18 | b = 0,37 |
| | | r ² = 0,99 | r ² = 0,97 |

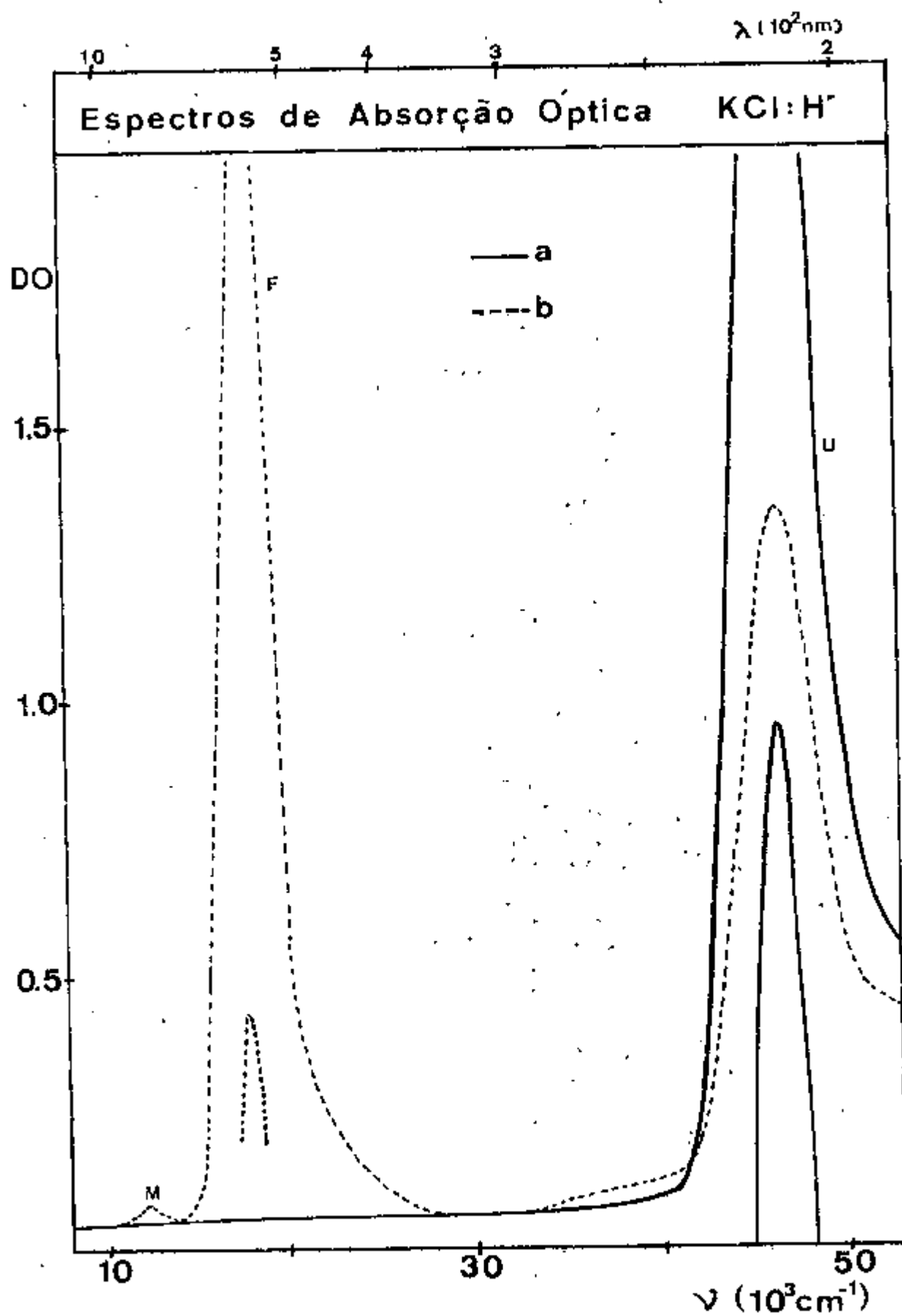


Fig. IV.9 - Espectros de absorção em KCl:H⁻

a - sem irradiar, b - após 30 min de radiação X.

o efeito da espessura da amostra não foi descontado (as medi-
das estão em densidade óptica) e as amostras de $KCl:H^+$ são
cerca de dez vezes mais finas do que as de KCl puro.

Medindo-se a meia largura da banda U verifica-se um
aumento desta com o tempo de irradiação, o que confirma a exis-
tência da banda de buracos sobreposta à banda U.

A presença de centros de buraco indica que a cria-
ção de centros F, neste caso, possui duas fontes: a - destrui-
ção de centros U e b - formação de centros de buraco. Esta
segunda fonte é causada pela aniquilação de pares elétron-bu-
raco na rede, gerando centros F e seus respectivos anti-cen-
tros, como foi explicado no ítem 4.1.

Como os centros F possuem dois processos distintos
de formação (o primeiro devido apenas à rede foi estudado no
ítem 4.1, com cristais ultra-puros de KCl) pode-se portanto
descontar o efeito na rede, para a análise do segundo proces-
so, provocado pela destruição de centros U.

Para o estudo da conversão de centros U em centros
F foram calculadas as concentrações de centros U e F em fun-
ção do tempo de irradiação, não existindo mais o efeito da es-
pessura da amostra ou correção para a intensidade de oscila-
dor. A seguir foram descontadas as concentrações de centros
F obtidas na irradiação de KCl puro (figura IV.2). Na figu-
ra IV.10 são mostradas, em função do tempo: a diminuição na
concentração de centros U, a formação de centros F devido a
destruição de centros U, e a formação de centros F causada pe

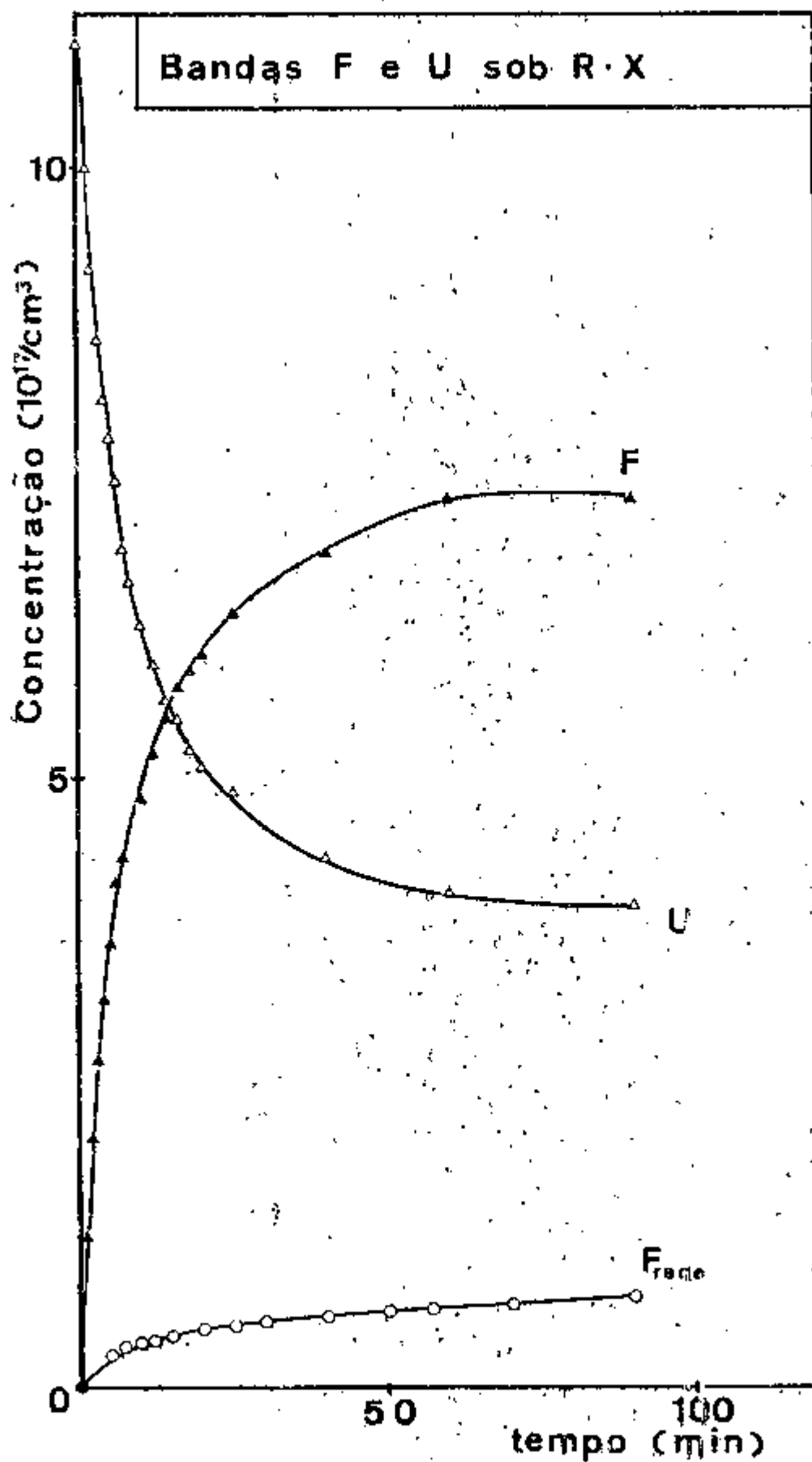


Fig. IV.10 - Diminuição de centros U, formação de centros F devido a destruição de centros U e formação de centros F causada pela radiação na rede, em KCl:H^- irradiado com raios X.

la radiação X na rede.

Foi registrado o aumento na concentração de centros F gerados por destruição de centros U, em função da diminuição na concentração de centros U, para quatro experiências, onde foram utilizadas amostras com diferentes concentrações iniciais de centros U e mesmas condições de operação do gerador de raios X, encontrando-se uma reta, figura IV.11. O fato de ter-se obtido uma reta significa que um número fixo de centros U é necessário para a formação de um centro F.

Fazendo-se o ajuste da melhor reta, pelo método dos mínimos quadrados (Apêndice C) foram encontrados os seguintes valores: $a_0 = -0,02$, $a_1 = 1,01$, $S_{y \cdot x} = 0,14$, $S_0 = 0,03$, $S_1 = 8,2 \times 10^{-3}$, onde o coeficiente angular $a_1 = 1,01$ corresponde ao ângulo $45,29^\circ$. Assim, a reta encontrada possui inclinação aproximada de 45° , o que é a condição suficiente para que o processo de conversão $U \rightarrow F$ seja 1:1, isto é, cada centro U destruído é convertido em um centro F quando um cristal de $KCl:H^-$ é exposto à radiação X.

4.3.2 Cristais de $KCl:H^-$ irradiados com luz ultravioleta

No ítem anterior foram vistas experiências realizadas com radiação X, onde a destruição de centros U é provocada de forma indireta. Neste, a radiação utilizada é luz ultravioleta, de comprimento de onda da luz da banda U, com intenção de causar "bleaching" de centros U de forma direta, como será visto a seguir.

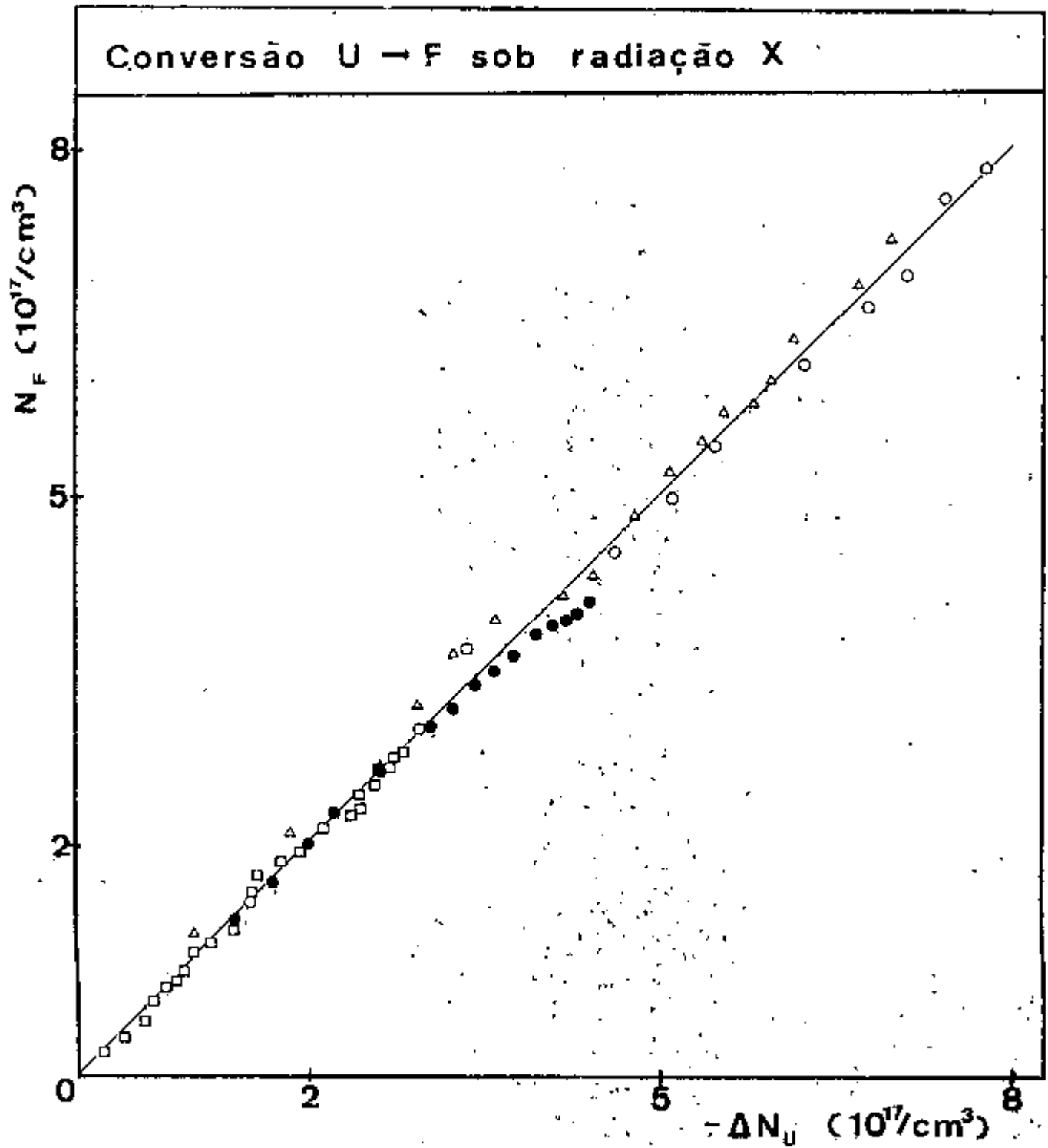


Fig. IV.11 - Concentração de centros F formada devido a centros U em função da concentração de centros U destruída, com radiação X em KCl:H^- .

Cristais de KCl:H^- com distintas concentrações iniciais de centros U foram expostos à luz ultravioleta, utilizando-se uma lâmpada UV e filtro de interferência de comprimento de onda do máximo da banda em 214 nm. O resultado destas iluminações foi o decréscimo da banda U e o aparecimento e aumento gradativo da banda F, como pode ser visto na figura IV.12. As concentrações de centros F e U foram normalizadas por um décimo do valor inicial de centros U de cada amostra. As divergências nas curvas A e B são causadas pela diferenças nas concentrações iniciais de centros U e nas espessuras das amostras. As velocidades iniciais de destruição de centros U são apresentadas na tabela IV.4

TABELA IV.4

| Velocidades de destruição de centros U devido à radiação UV | |
|--|-----------------------------------|
| Curva | (dn_U/dt) (min^{-1}) |
| A | 0,13 |
| B | 0,16 |

O mecanismo aceito para a conversão $U \rightarrow F$, quando cristais de KCl:H^- são iluminados com luz de comprimento de onda da banda U ($\lambda = 214 \text{ nm}$) é o que segue⁽²⁹⁾: o cristal absorve a luz ultravioleta provocando a excitação direta do

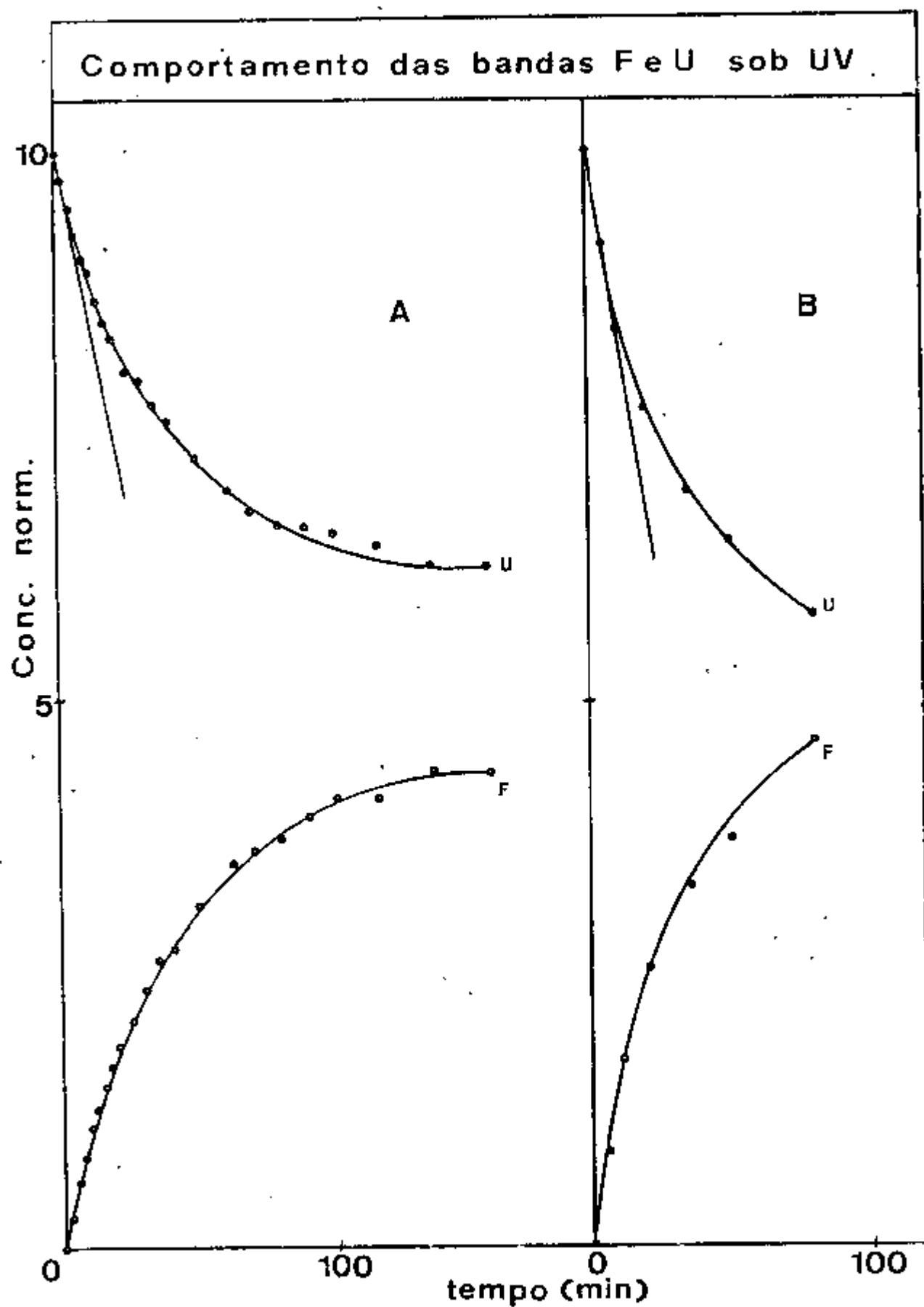


Fig. IV.12 - A e B. Duas experiências com cristais de $\text{KCl}:\text{H}^-$ irradiados com luz UV nas mesmas condições.

centro U. Este estado excitado não sendo estável permite o escape do átomo de hidrogênio para uma posição intersticial, deixando o elétron na vacância aniônica (centro F). Os átomos de hidrogênio migram através do cristal formando moléculas de H_2 , as quais não possuem absorção óptica eletrônica (29).

Os processos de conversão de centros U em centros F quando amostras são irradiadas com UV, ou R-X são diferentes. A luz ultravioleta por possuir a energia ressonante do centro U provoca a excitação desse centro e, como consequência tem-se o deslocamento do átomo de hidrogênio e a formação de centro F. Radiação X possui energias muito maiores que a luz ultravioleta e o seu efeito é na rede, com a criação de excitons, que são aniquilados em centros U, o que também provoca, num segundo estágio, a criação de centros F e átomos de hidrogênio intersticiais.

As curvas de decréscimo da banda U e crescimento da banda F foram ajustadas por exponenciais (figura IV.13) e por potências (figura IV.14), os parâmetros encontrados são apresentados nas tabelas IV.5 e 6. O melhor ajuste é o de potências. Assim como foi visto no caso de raios X as curvas poderiam ser melhor ajustadas dividindo-se em pequenos intervalos de tempo.

Na figura IV.12 nota-se que o aumento da concentração de centros F é mais rápido do que a diminuição de centros U. Isto leva a crer que cristais de $KCl:H^-$ irradiados com luz UV, assim como no caso de raios-X, possuem duas fontes de produção de centros F.

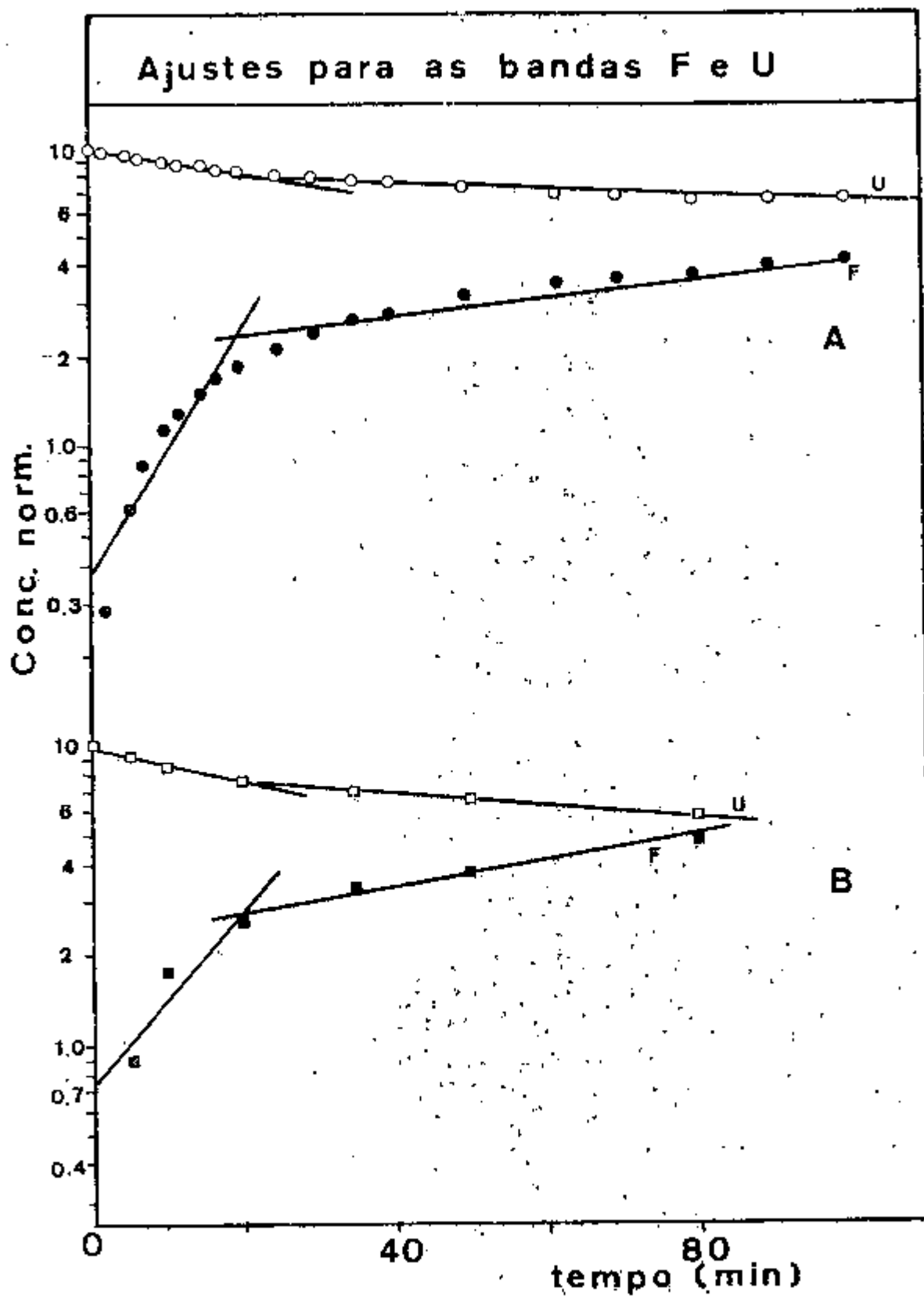


Fig. IV.13 - Ajuste por exponenciais do crescimento de centros F e decréscimo de centros U, em função do tempo.

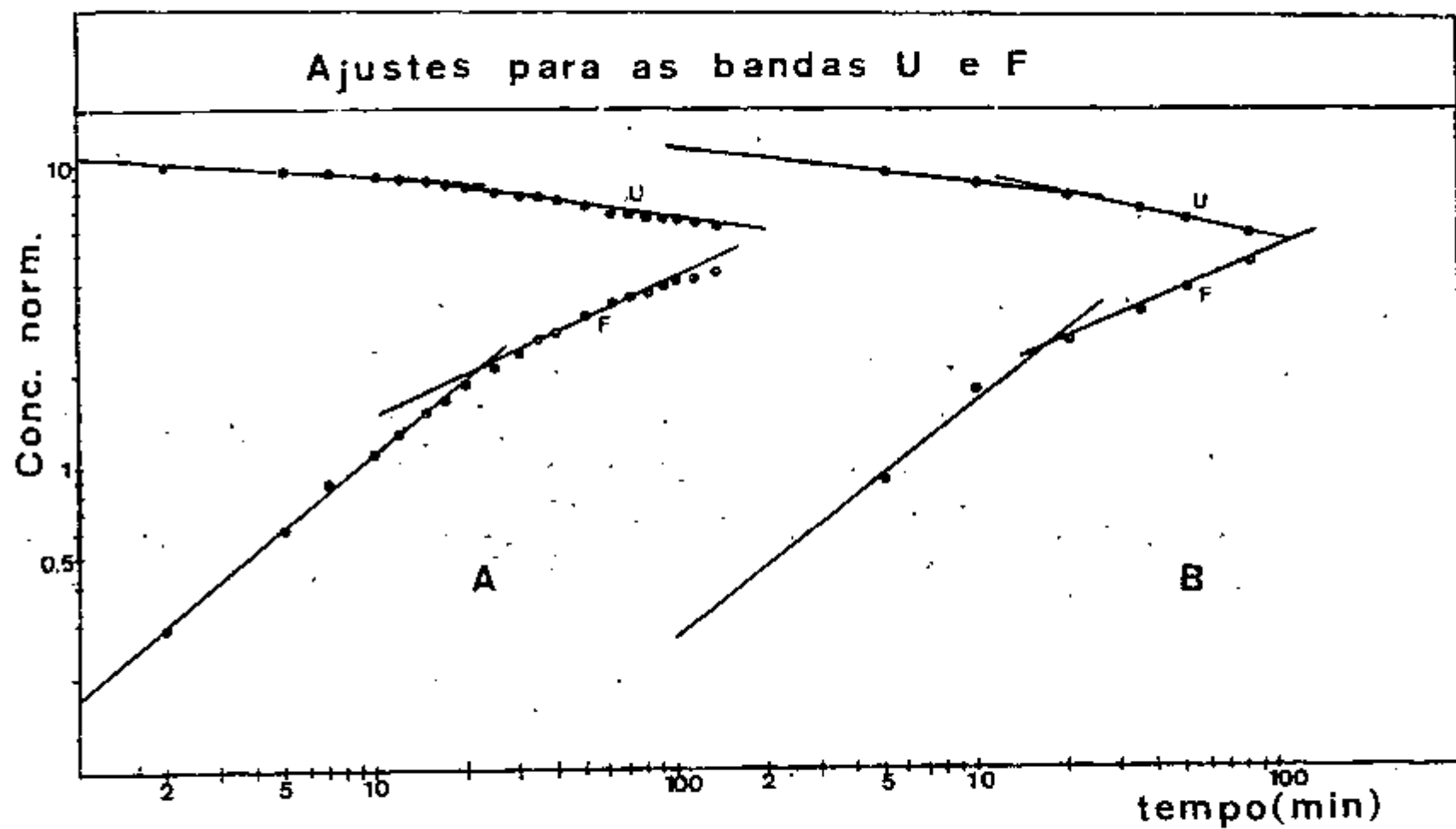


Fig. IV.14.- Ajuste por potências, do crescimento de centros F e decréscimo de centros U em função do tempo.

TABELA IV.5

Coeficientes encontrados para a figura IV.13

| Curva | $\Delta t(\text{min})$ | Centros U | Centros F |
|-------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| A | 0 → 20 | $a = 9,95$ | $a = 0,36$ |
| | | $b = -9,2 \times 10^{-3}$ | $b = 0,09$ |
| | | $r^2 = 1,0$ | $r^2 = 0,87$ |
| A | 20 → 135 | $a = 8,39$ | $a = 1,99$ |
| | | $b = -2,5 \times 10^{-3}$ | $b = -7,0 \times 10^{-3}$ |
| | | $r^2 = 0,91$ | $r^2 = 0,84$ |
| B | 0 → 20 | $a = 9,82$ | $a = 0,77$ |
| | | $b = -0,01$ | $b = 0,07$ |
| | | $r^2 = 0,97$ | $r^2 = 0,89$ |
| B | 20 → 80 | $a = 8,26$ | $a = 2,26$ |
| | | $b = -4,6 \times 10^{-3}$ | $b = 9,4 \times 10^{-3}$ |
| | | $r^2 = 0,98$ | $r^2 = 0,95$ |

TABELA IV.6

Coeficientes para os ajustes da figura IV.14

| Curva | Δt (min) | Centros U | Centros. F |
|-------|------------------|--|--|
| A | 0 → 20 | $a = 10,48$ $b = -0,07$ $r^2 = 0,92$ | $a = 0,17$ $b = 0,81$ $r^2 = 1,00$ |
| | 20 → 135 | $a = 13,37$ $b = -0,16$ $r^2 = 0,99$ | $a = 0,51$ $b = 0,45$ $r^2 = 0,97$ |
| B | 0 → 20 | $a = 11,21$ $b = -0,13$ $r^2 = 1,00$ | $a = 0,27$ $b = 0,76$ $r^2 = 0,98$ |
| | 20 → 80 | $a = 14,18$ $b = -0,20$ $r^2 = 0,99$ | $a = 0,73$ $b = 0,42$ $r^2 = 1,00$ |

Os espectros de absorção óptica obtidos antes e após irradiação com luz ultravioleta em cristais de KCl:H^- são apresentados na Fig. IV.15. Pode ser observado o decréscimo da banda U, o aparecimento da banda F e um deslocamento da linha base para cima, na região do ultravioleta. Este deslocamento, assim como no caso de radiação X; é causado pela banda de centros de buraco, a qual possui seu máximo sob a banda U. A presença desta banda sobreposta à banda U é confirmada pelo aumento da meia-largura da banda U, com tempo de irradiação UV.

Este efeito de formação de centros de buracos não pode ser atribuído à radiação UV na rede pois, quando cristais puros foram irradiados com luz UV a formação de centros F foi muito pequena. A banda F só pode ser observada na escala mais sensível do aparelho (0,0 → 0,1 em densidade óptica), atingindo a concentração da ordem de 10^{15} centros por cm^3 , em cerca de 120 min de irradiação (figura IV.2.A). Houve também a criação de centros de buraco mas, a banda devida a estes centros não foi detectada, por ser bastante larga e difusa. Assim, o efeito da luz UV na rede é muito pequeno, não podendo ser responsável pelo deslocamento da linha base em cristais de KCl:H^- .

Quanto à formação de centros de buraco, pode estar ocorrendo que com o deslocamento de átomos de hidrogênio para posições intersticiais, estes colidiriam com íons de cloro, o que poderia provocar o deslocamento destes para posições não regulares da rede, deixando elétrons nas vacâncias assim for-

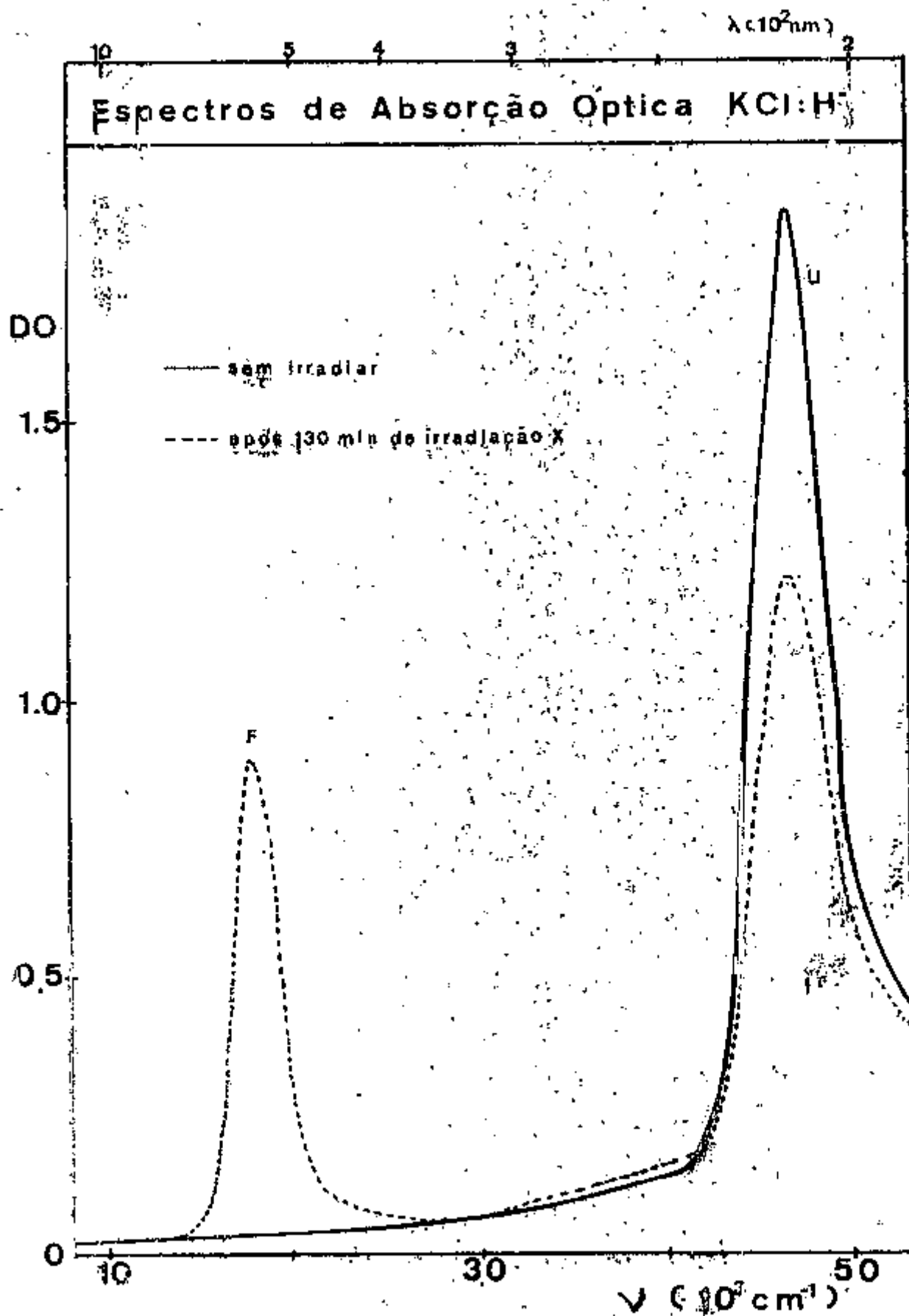


Fig. IV,15 - Espectros de absorção em KCl:H⁺

a - sem irradiar, b - após 130 min de irradiação

madras. Este modelo é, entretanto, puramente especulativo, pois não foram feitas outras medidas para comprová-lo.

Foi feito um gráfico da concentração de centros U em função da concentração de centros F, como mostra a figura IV.16, para verificação do mecanismo de conversão de centros U em F. Obteve-se uma reta, que foi traçada por ajustes (Apêndice C), e os parâmetros encontrados foram: $a_0 = 9 \times 10^{-3}$, $b = 1,14$, $S_y \cdot x = 0,07$, $S_0 = 0,03$ e $S_1 = 0,01$, onde o coeficiente angular da reta (b) corresponde a um ângulo de inclinação de $48,7^\circ$.

O coeficiente $b = 1,14$ indica que para cada 100 centros F produzidos por destruição de centros U (admitindo-se que a conversão U → F, com luz UV, seja 1:1) haveria a formação de 14 centros F criados pelo aparecimento de centros de buraco.

4.3.3 Diferenças entre UV e R-X

Sabe-se que os efeitos gerados por radiações X ou UV em cristais de $KCl:H^-$ são distintos, visto que a luz ultravioleta possui a energia que pode ser ressonante com a transição do centro U, provocando sua excitação direta, enquanto que os raios X produzem excitons que são aniquilados no centro U. Esta diferença pode ser observada comparando-se as velocidades de destruição de centros U (dn_U/dt) apresentadas nas tabelas IV.1 (R-X) e IV.4 (UV).

A eficiência da luz ultravioleta na diminuição da

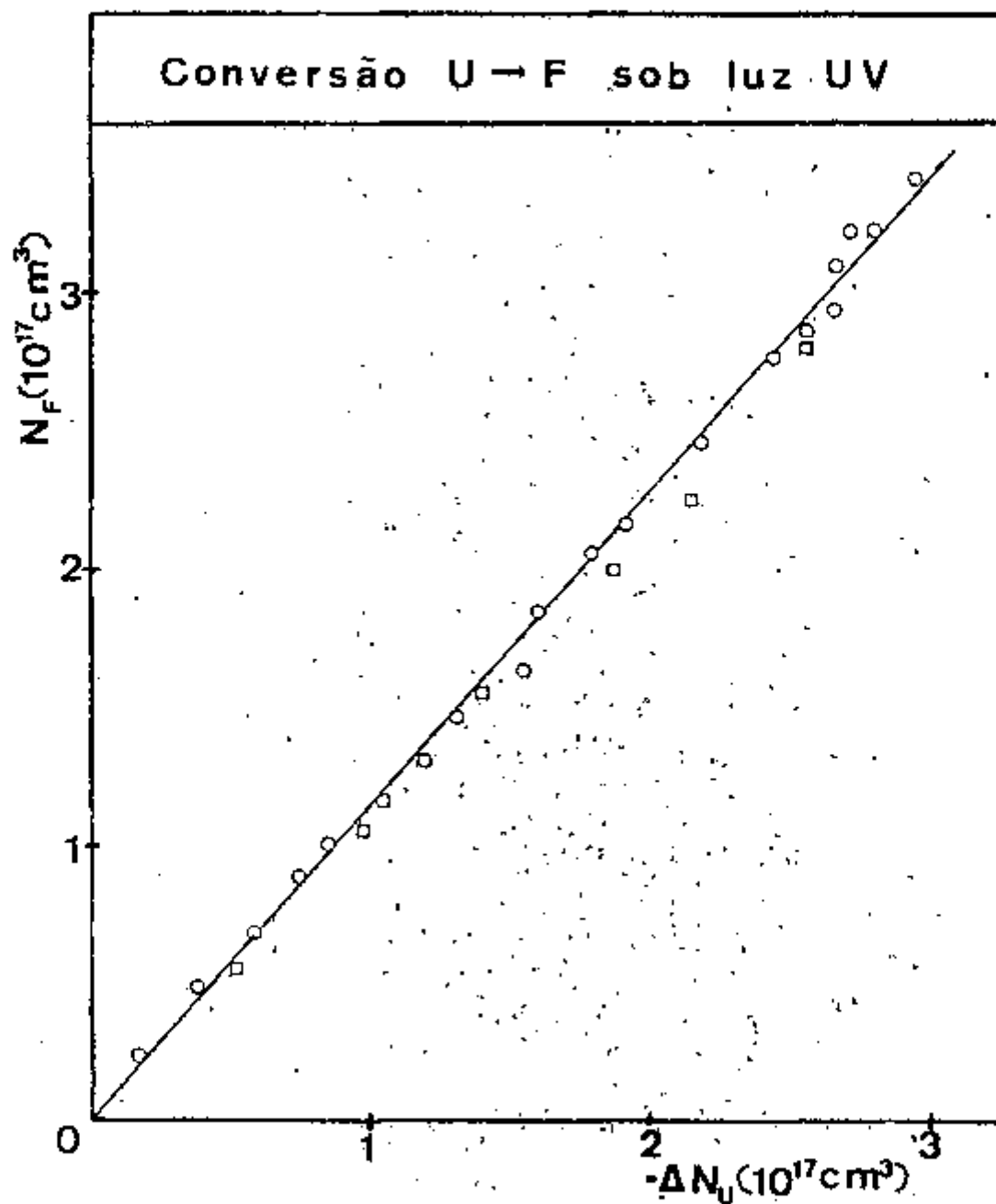


Fig. IV.16 - Concentração de centros F formada em função da concentração de centros U destruída, em KCl:H^- sob radiação UV.

concentração de centros U está entre os valores obtidos nas curvas B e D da Fig. IV.4, onde as amostras foram irradiadas com R-X (a comparação é feita apenas entre experiências realizadas com amostras à mesma distância de 9 cm da fonte de radiação). A luz ultravioleta possui energia pouco menor do que 6 eV e estaria provocando uma situação equivalente ao gerador de R-X operando com um valor de voltagem entre 20 e 50 kV, corrente de 30 mA e utilizando-se filtro de alumínio. Assim duas energias bem diversas estariam causando efeitos similares.

Na figura IV.17 são apresentadas as curvas de decréscimo da banda U e crescimento da banda F em função do tempo de irradiação com luz UV (curva U_1 e F_1) e R-X (U_2 e F_2 , e, U_3 e F_3). As curvas U_2 e U_3 , onde são apresentados decréscimos na concentração de centros U são as mesmas que registradas como B e D na figura IV.4, e possuem, respectivamente, condições de operação de 50 e 20 kV.

A situação em que a luz ultravioleta produz efeito similar ao do R-X restringe-se a tempos curtos de irradiação. Pois, o nível de saturação de defeitos provocados por UV é diferente do produzido por R-X. Na figura IV.17 pode-se notar que após cerca de 100 minutos com iluminação UV, o cristal de $KCl:H^{++}$ (curvas F_1 e U_1) tende a uma estabilidade, na qual a concentração de centros U é maior do que a de centros F. No caso 2 (F_2 e U_2) a amostra irradiada com R-X (50 kV) também tende à estabilidade após 100 minutos, mas nota-se uma inversão, pois a concentração de centros F é bem maior do

Bandas U e F sob radiação X e UV

77.

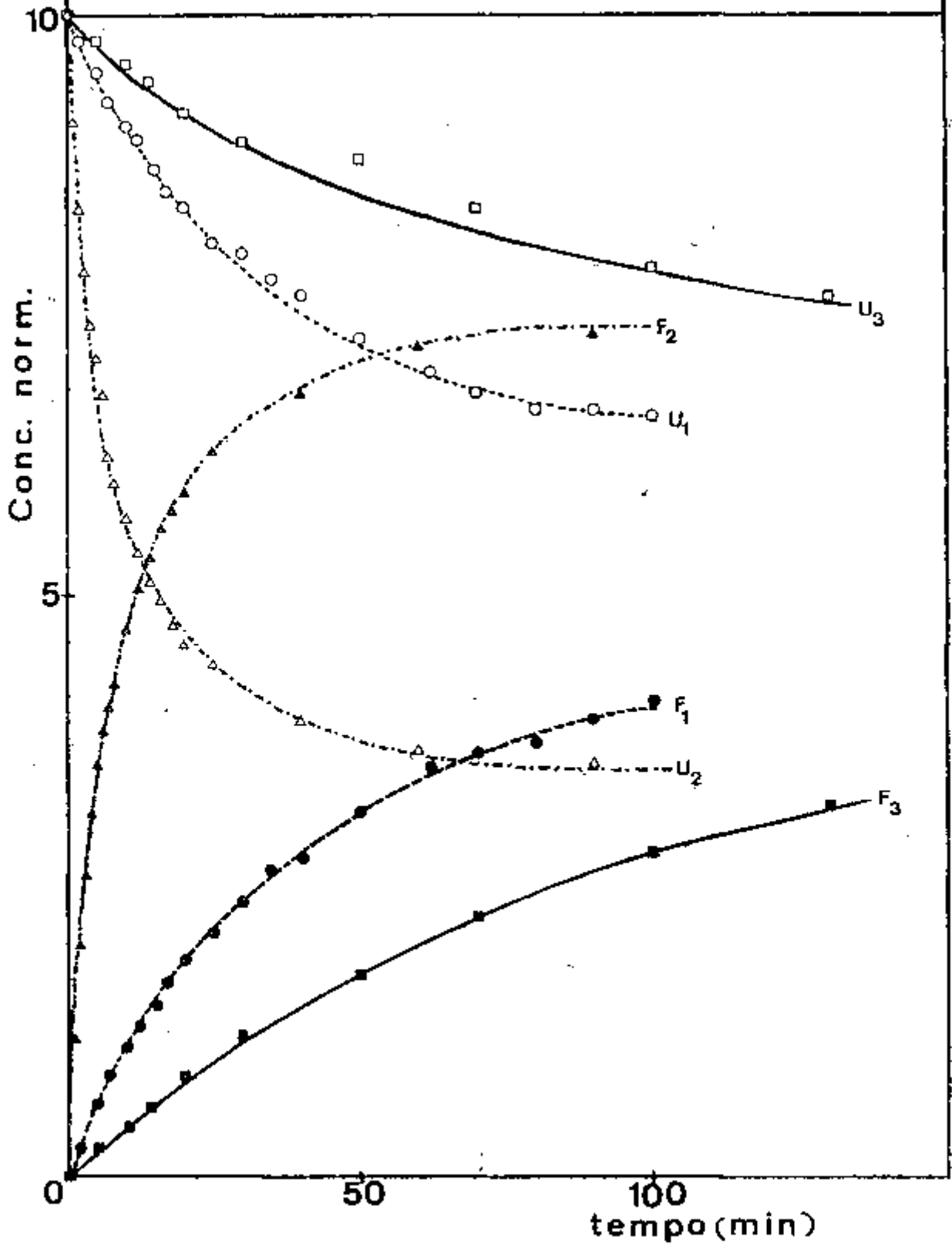


Fig. IV.17 - F₁ e U₁ - comportamento das bandas F e U em função do tempo de irradiação UV.

F₂ e U₂ - F₃ e U₃ - comportamento das bandas F e U com o tempo de irradiação X, com 50 KV e 20 KV

que a de centros U. As curvas U_3 e F_3 apresentam velocidades de destruição de centros U e formação de centros F bem baixas, no entanto, não atinge o nível de saturação rapidamente. Os centros F e U possuirão mesma concentração após 650 minutos de irradiação, onde a saturação ainda não foi atingida.

Tem-se portanto, que a luz ultravioleta pode, em alguns casos, possuir eficiência maior do que os raios-X, mas provoca menor conversão de centros U em centros F para tempos mais longos.

Para melhor analisar os efeitos de radiação X e UV, uma amostra de $KCl:H^-$ foi irradiada com luz ultravioleta, até atingir o nível de saturação de destruição de centros U e formação de centros F (figura IV.12.A), após o que foi irradiada com raios-x (figura IV.18). As concentrações de centros U e F, na figura IV.18, foram normalizadas pelo fator de um décimo da concentração de centros U antes das iluminações com luz ultravioleta.

O efeito que a radiação X provocou na amostra previamente iluminada com UV é praticamente o mesmo produzido em cristais que só apresentam a banda U. Isto é, houve diminuição da banda U e aumento da banda F, causando a inversão de concentração. Os centros F adquirem maior concentração do que os centros U, o que não ocorre com luz ultravioleta. Assim, os raios X são capazes de produzir uma conversão $U \rightarrow F$ maior do que a luz ultravioleta.

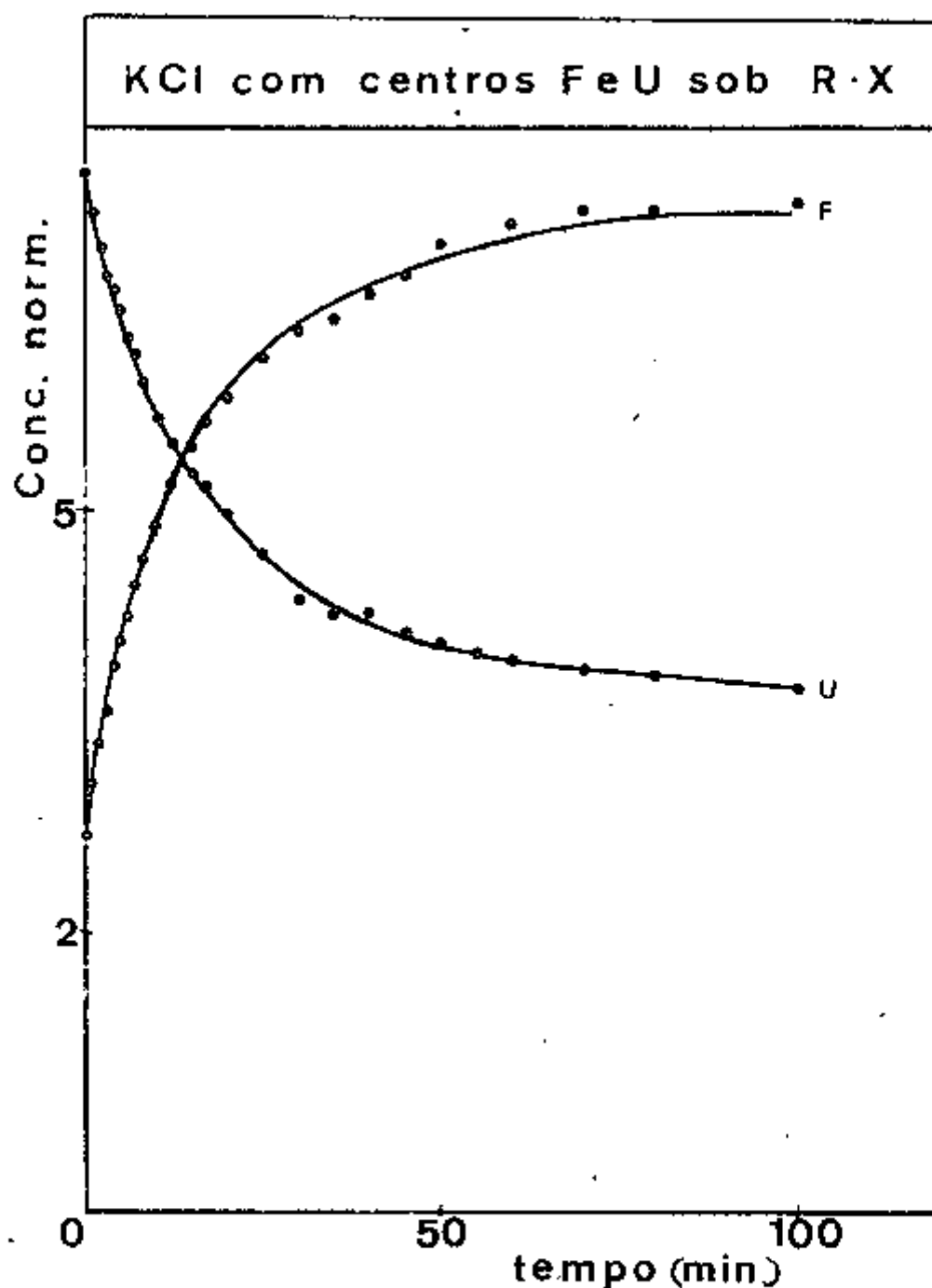


Fig. IV.18 - Comportamento de amostra de KCl:H^- irradiada com raios X e pré-iluminada com UV. As concentrações de centros F e U foram normalizadas pelo valor de um décimo da concentração de centros U antes da amostra ser irradiada com luz UV.

4.3.4 Efeitos de irradiação X e UV prolongadas

Nos três itens anteriores foi exposto o que acontece com amostras de $\text{KCl}:\text{Li}^-$ irradiadas com UV e/ou R-X até atingirem o chamado "nível de saturação". Era de se esperar que irradiações mais prolongadas não provocassem outros efeitos, isto é, as concentrações de centros U e F permanecessem constantes, mas não é exatamente o que sucede.

Na figura IV.19 são mostradas algumas curvas de coloração para irradiações longas. As curvas U_1 e F_1 apresentam mudanças nas concentrações de centros U e F, respectivamente, em função do tempo de exposição à radiação-X (as condições de operação do gerador de raios-X foram: $V = 50$ kV, $I = 30$ mA, $d = 9$ cm, foi utilizado filtro de alumínio). A amostra representada pelas curvas U_2 e F_2 , foi iluminada com ultravioleta.

Pode-se notar na figura IV.19 que a concentração de centros U, dos cristais irradiados, diminui até atingir, em um tempo τ , um nível mínimo, após o que há um crescimento lento em função do tempo. A concentração de centros F aumenta até esse mesmo tempo τ , e depois começa a decrescer. Sabe-se que até o tempo τ os mecanismos que estão ocorrendo são: conversão $U \rightarrow F$ e, criação de centros F e de centros de buracos. Após este tempo outros processos podem estar ocorrendo, para que haja essa mudança de comportamento na formação de defeitos.

Na figura IV.20 está a curva de coloração de uma a-

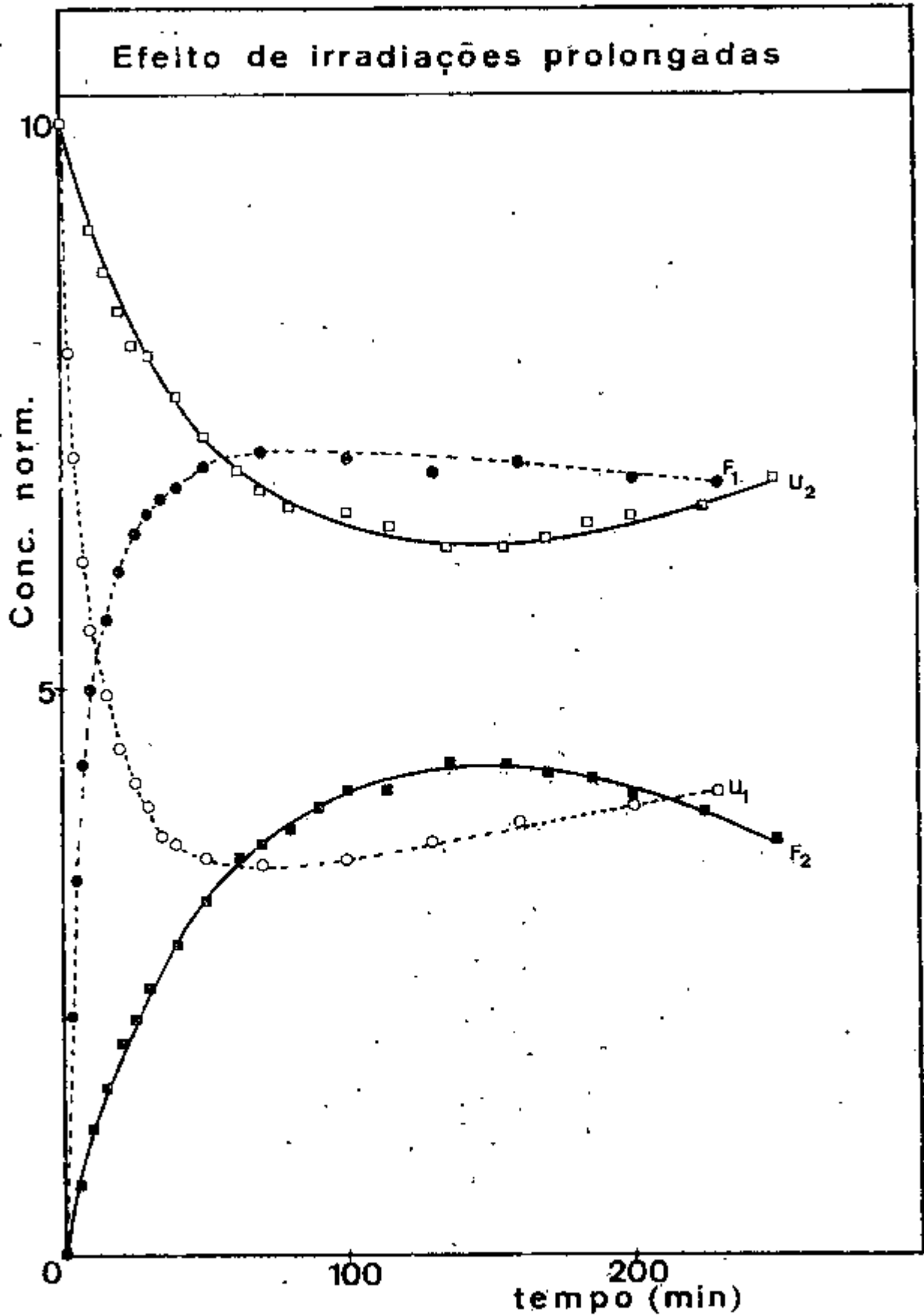


Fig. IV.19 - Comportamento de cristais de KCl:H^- irradiados prolongadamente com UV (F_2 e U_2) e com raios X (F_1 e U_1).

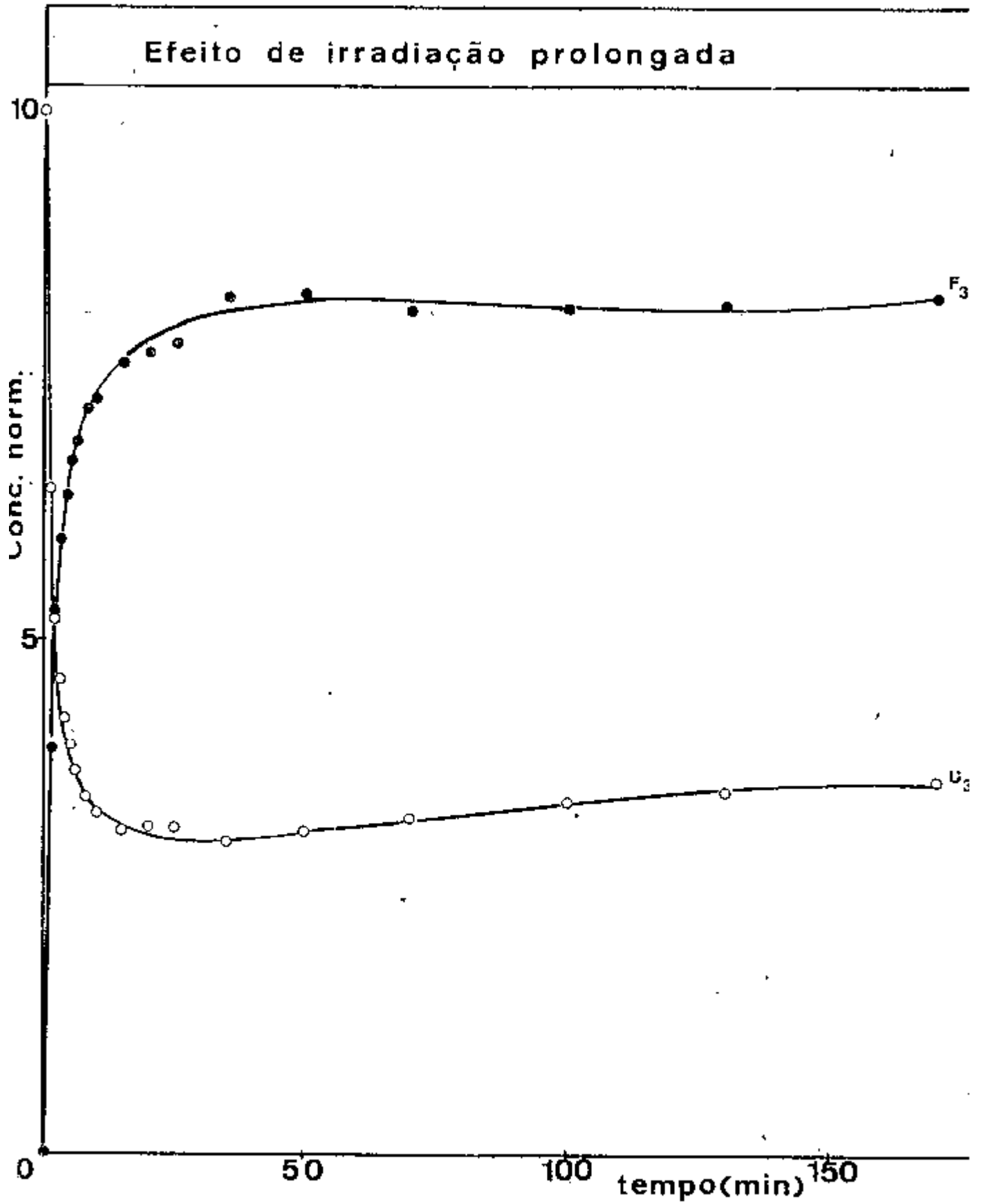


Fig. IV.20 - Comportamento de amostra de $KCl:H^-$ exposta a radiação X prolongada (50 KV, sem filtro).

mostra de KCl:H^- exposta à radiação X nas seguintes condições de operação do gerador de raios-X : 50 kV, 30 mA, $d = 9$ cm, sem o uso de filtro de alumínio. O fato de não ser utilizado filtro permite que raios X de baixa energia, e portanto, baixa penetração, provoquem defeitos em uma camada superficial da amostra. A concentração obtida é a média das concentrações existentes.

Pode-se notar que a curva U_3 , representando as mudanças na concentração de centros U, não sofre alterações consideráveis comparando-se com a figura IV.19, a menos do tempo τ , que é menor. A curva F_3 onde o comportamento da banda F é mostrado, sofreu mudanças, há sempre aumento na concentração de centros F. Após o tempo τ o número de centros F aumenta lentamente, o que indica a existência de processos competitivos, um deles estaria destruindo centros F e outro formando. O primeiro processo seria o mesmo que ocorre nos cristais apresentados na figura IV.19, o segundo seria devido à radiação na rede. A qual provoca excitons que são aniquilados na própria rede, formando centros F e seus anti-centros (centros de buraco). Este processo de formação de defeitos mostra-se mais sensível na curva F_3 da figura IV.20 do que na figura IV.19, provavelmente porque as condições de irradiação foram alteradas. Neste caso não foram usados filtros, tendo-se assim, um feixe de raios-X com maior intensidade e portanto maior eficiência na criação de centros F superficiais.

Foram medidas as meias larguras da banda F e verificou-se que, em função do tempo de irradiação, há um aumento,

sendo que até o tempo τ o aumento é mais rápido. Como foi visto anteriormente, a mudança na meia largura indica que há bandas sobrepostas, no caso, banda U e banda de agregados de buracos. O aumento mais rápido até o tempo τ é explicado pois a banda U está diminuindo, e portanto a contribuição da banda de buracos é maior. Após o tempo τ , a banda U começa a crescer, e a mudança na sua meia largura causada pela formação de centros de buraco é menor.

Quando o cristal é iluminado com UV, a meia largura da banda U também cresce com o tempo de irradiação, até o tempo τ , após o que começa a diminuir bem lentamente. Para tempos menores do que τ , o que ocorre é similar à radiação-X, isto é, a banda U está diminuindo e a banda de centros de buraco está aumentando. Após o tempo τ , a banda U passa a crescer, diminuindo o efeito da formação de centros de buraco. Não é possível concluir se os centros de buraco sofrem "bleaching", se apenas crescem lentamente ou se permanecem constantes.

Em todos os casos (figuras IV.19 e 20) com a permanência da irradiação (X ou UV) após o tempo τ , além das mudanças já observadas, houve também o aparecimento de pequenas concentrações de centro M. E se, ao cessar a irradiação, as amostras contendo centros F, M e U e moléculas de hidrogênio forem deixadas no escuro, em temperatura ambiente, ocorrer as seguintes alterações: pequeno decréscimo na banda F, crescimento da banda U e desaparecimento da banda M, como observado por Hirai e Ueta (28,29).

Para tentar explicar o que ocorre com as amostras, irradiadas após o tempo τ ou deixadas no escuro, foram feitas as experiências apresentadas nos próximos itens.

4.4 IRRADIAÇÕES COM LUZ UV EM CRISTAIS DE $KCl:H^+$ PREVIAMENTE IRRADIADOS COM RAIOS-X

Como foi visto anteriormente, cristais de KCl hidrogenados, após receberem radiação X possuem centros U, F, centros de buraco e moléculas de hidrogênio. Estes cristais foram iluminados com ultravioleta e o efeito desta radiação foi: a destruição parcial da banda F, formação de centros M e aumento na concentração de centros U, como pode ser visto na figura IV.21. Foram feitas várias experiências variando-se as razões iniciais F/U (maior ou próxima de um).

Pode-se comparar estas experiências com as apresentadas no item IV.2, onde são utilizados cristais coloridos aditivamente, pois tem-se nos dois casos cristais possuindo altas concentrações de centros F sendo irradiados com luz UV. Nas amostras possuindo apenas centros F ocorre a ionização destes centros e, a formação de centros M, o que deve estar acontecendo também nos cristais com centros U e F.

Segundo diversos autores^(29,30) o centro F não pode reagir diretamente com moléculas de hidrogênio para formar centros U, portanto os centros F destruídos devem estar formando centros M ou aniquilando-se em centros de buraco. Para estudar esta última proposição foram feitas as medidas de meia

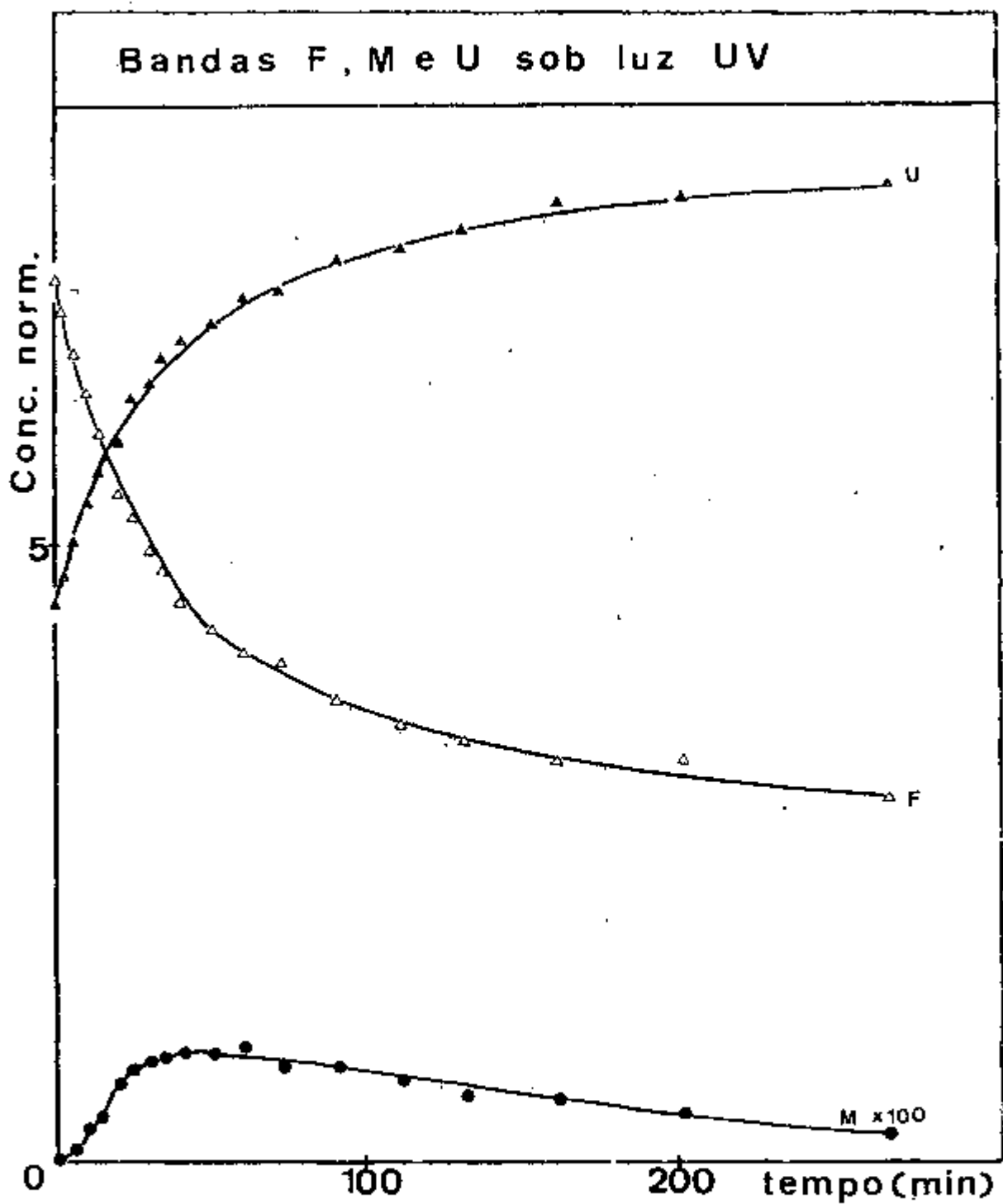


Fig. IV.21 - Comportamento das bandas F, M e U quando cristal de KCl:H^- é iluminado com luz UV, tendo sido pré-irradiado com raios X.

largura da banda U em função do tempo de irradiação UV, uma vez que a banda U está sobreposta à banda de centros de buraco. A meia largura da banda U diminui gradativamente com o tempo, mas como a sua altura aumenta, essa diminuição de meia largura pode ser devida a uma menor influência exercida pelos centros de buraco. O pequeno deslocamento da linha base na região do ultravioleta (devido à absorção dos centros de buracos) também sofre pequeno decréscimo com o tempo de irradiação. Estes dois fatos levam a supor que uma parte da destruição de centros F é devida a recombinação destes com centros de buraco.

Na figura IV.21 pode-se notar o decréscimo da banda F e a formação da banda M, o que confirma que o decaimento da banda F não é causado só pela aniquilação de centros F com centros de buraco, mas também pela formação de aglomerados, principalmente centros M. A banda M aumenta até atingir um máximo, após o que decai, e há a formação de aglomerados maiores de centros F (R e N).

Cristal de KCl possuindo centros F e U, aglomerados de centros F (M, R e N) e moléculas de hidrogênio se deixado no escuro, em temperatura ambiente, tem sua concentração de centros U aumentada, a banda F sofre um decréscimo, e os centros aglomerados desaparecem. O desaparecimento dos centros aglomerados é explicado pela formação de pares de centros $U^{(27,30)}$, isto é, as moléculas de hidrogênio reagem com estes aglomerados, formando centros U vizinhos (item 2.8). A banda F diminui porque uma das absorções do centro M está so-

brepostã a ela, e esta desaparece quando há a formação de pares de centros U.

O aumento da banda U pode ser explicado supondo-se que os dois centros U que formam os pares possuem transições eletrônicas independentes, assim cada centro U não sofre interferência do centro U vizinho. A formação de pares de centros U não deve ocorrer apenas quando o cristal é deixado no escuro, mas sempre que haja aglomerados de centros F e moléculas de hidrogênio para reagirem, o que explica o crescimento da banda U com o tempo de iluminação UV. A meia largura da banda U permanece aproximadamente constante em função do tempo de irradiação UV, onde haveria a influência do decréscimo da banda de buracos. O cristal sendo deixado no escuro, há o desaparecimento das bandas M, R e N e a meia largura da banda U não se altera.

Comparando as experiências realizadas com $KCl:H^-$ iluminado com UV e pré-irradiado com raios-X, com as experiências feitas utilizando-se cristais coloridos aditivamente tem-se que o decréscimo na banda F causado por irradiação UV é maior em cristais contendo centros F e U ($KCl:H^-$ pré-irradiado com R-X) do que em cristais que só possuem a banda F. No entanto, a banda M produzida no primeiro caso ($KCl:H^-$) é menor do que em cristais coloridos aditivamente. Isto ocorre porque os centros M formados reagem imediatamente com as moléculas de H_2 existentes no cristal criando os pares de centros U. Assim, há um grande consumo de centros F para a formação de centros M, e estes são pouco observados por causa da

formação de pares de centros U.

Uma análise fenomenológica sobre os processos que ocorrem, quando um cristal de KCl contendo centros F e U e moléculas de hidrogênio é iluminado com ultravioleta, pode ser colocada da seguinte forma: a banda F decresce devido à aniquilação de centros F com centros de buraco existentes, produzidos pela prévia radiação X, e à formação de centros aglomerados, principalmente centros M. As moléculas de hidrogênio existentes no cristal reagem com os aglomerados de centros F formando pares de centros U, estes são constituídos de dois centros U vizinhos (em alguns casos deve haver também centros F próximos) que absorvem como centros U isolados, o que provoca o aumento da banda U.

Para melhor observar a conversão $F \rightarrow U$, em cristais inicialmente irradiados com raios X e depois iluminados com UV, foi feito o gráfico da figura IV.22, onde são apresentados os resultados de várias experiências. A figura mostra a diminuição na concentração de centros F (já descontada a concentração de centros M) em função do aumento na concentração de centros U. A reta foi ajustada, como explicado no apêndice C e os parâmetros encontrados são: $a_0 = -0,05$, $a_1 = 1,23$, $S_y \cdot x = 0,11$, $S_0 = 0,03$ e $S_1 = 0,02$. O coeficiente angular, a_1 , corresponde ao ângulo de inclinação da reta de $50,9^\circ$. Este ângulo maior do que 45° é justificável, pois os centros F não são totalmente convertidos em centros U. Alguns centros são aniquilados com centros de buraco ou produzem aglomerados maiores do que centros M (R e N). Estes não foram medi-

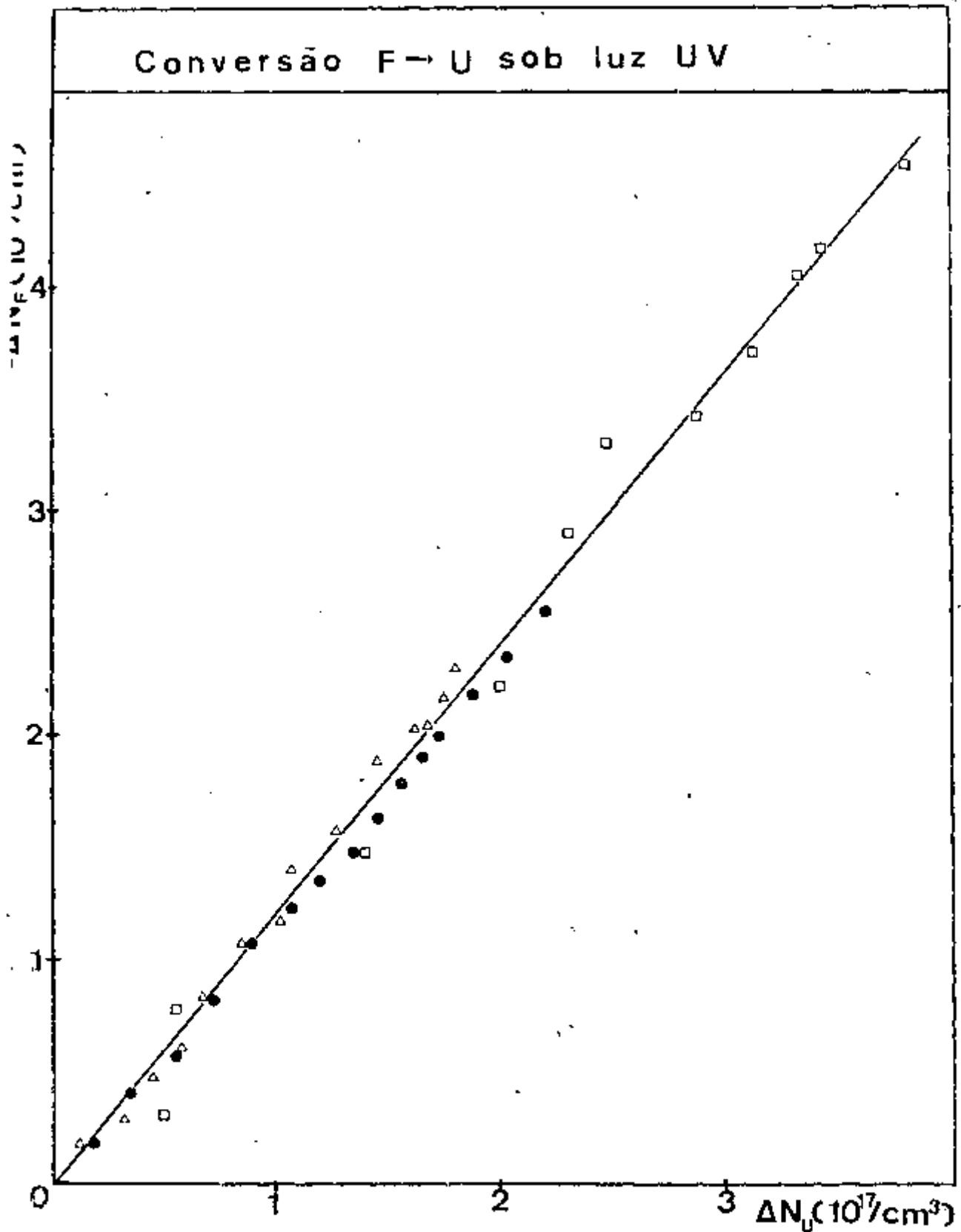


Fig. IV.22 - Mudanças na concentração de centros F em função das mudanças na concentração de centros U, devido a iluminação UV. São apresentadas diversas experiências.

dos pois seus parâmetros não estão totalmente determinados (intensidade de oscilador e meia largura). As medidas de densidade óptica pelas quais são determinadas as concentrações de centros F, neste caso, possuem um erro devido a presença de uma absorção da banda M sobreposta à banda F e que não foi levada em consideração.

O mecanismo de conversão $U \rightarrow F$ seria o mesmo que ocorre quando amostra de $KCl:H^+$ é irradiada longamente com luz ultravioleta (item 4.3.2), onde a concentração de centros F atinge um máximo e depois começa a decrescer. No mesmo tempo (τ) em que ocorre esta inversão, o comportamento da banda J também muda, pois estava diminuindo e começa a crescer logo após este tempo τ nota-se a absorção causada pelos centros M. Assim os centros F, após atingirem um máximo de concentração passam a se aglomerar e as moléculas de hidrogênio, existentes em altas quantidades, reagem com os aglomerados fazendo com que estes não sejam vistos imediatamente. Mas, quando a concentração de moléculas de H_2 começa a diminuir e portanto a reação com os aglomerados fica mais lenta, estes podem ser observados. Os aglomerados não aparecem se a amostra após ser irradiada for deixada no escuro, dando tempo para a reação, com as moléculas de hidrogênio e todos os aglomerados ocorrer.

Como vimos anteriormente, o "nível de saturação" em amostra de $KCl:H^+$ irradiada com ultravioleta é atingido quando cerca de 40% da concentração inicial de centros U é destruída (figura IV.19), a partir do que é iniciada a conversão

$F \rightarrow U$. A radiação X pode, por exemplo, provocar a destruição de centros U até a concentração atingir aproximadamente 30% da concentração inicial (depende das condições de radiação - figura IV.4). Assim, uma amostra irradiada com raios-X pode possuir uma concentração de centros U muito menor do que uma amostra iluminada com ultravioleta. Portanto, incidindo-se luz UV em amostra previamente irradiada com raios-X (se a concentração de centros U for menor do que 60% da inicial) o processo de conversão $F \rightarrow U$ é imediatamente inicializado e ocorre durante todo o período de incidência de luz UV. Isto ocorre porque a concentração de centros F é alta e a luz UV provoca a aglomeração destes centros, desencadeando a formação de pares de centros U, e portanto a conversão $F \rightarrow U$. A concentração de centros U, após longos períodos de iluminação atinge o nível de aproximadamente 80% da concentração inicial (figura IV.21).

Para tempos longos de iluminação UV, em amostras previamente irradiadas com raios-X ou não, as modificações nas bandas F e U são bem lentas, não atingindo a destruição total de centros F. Para se tentar aumentar a eficiência neste processo, o cristal foi iluminado com luz de comprimento de onda absorvido pela transição principal dos centros F, como será apresentado no próximo item.

4.5 PROCESSO $F \rightarrow U$ CAUSADO POR LUZ VISÍVEL

Ao obter-se espectros de absorção óptica de cris-

tais de $KCl:H^+$ irradiados com raios-X e a seguir com UV e deixados cerca de um dia no escuro, na temperatura ambiente, são observadas apenas duas bandas U e F. Para tentar diminuir a banda F e, pelo processo de conversão $F \rightarrow U$, aumentar a banda U, os cristais (vistos acima) foram iluminados com luz visível, de comprimento de onda da banda F, nas condições especificadas no ítem 3.4.

O comportamento das bandas U, F e M em função do tempo de irradiação com luz visível, pode ser observado na figura IV.23. Como realmente era esperado, a banda F decai, surge a banda M, e a banda U cresce. Em aproximadamente 8 minutos a banda M atinge a sua altura máxima e depois começa a diminuir. Os centros de agregados maiores (R e N) não são mostrados na figura, mas aparecem após cerca de 5 minutos de iluminação, aumentam e depois decrescem para tempos mais longos. Estes comportamentos estão de acordo com as experiências de Hirai e Ueta^(28,29).

O processo que ocorre quando a amostra é iluminada com luz de comprimento de onda da banda F é similar ao que ocorre com luz ultravioleta: os centros F são excitados e se agrupam (Ítem 2.3), principalmente aos pares (centros M), as moléculas de H_2 intersticiais reagem com os agregados formando os pares de centros U (2.6). Observou-se ainda que a meia largura da banda U não é alterada em função do tempo de irradiação, assim os pares de centros U devem possuir absorções independentes, e a banda de buracos não influe muito neste caso.

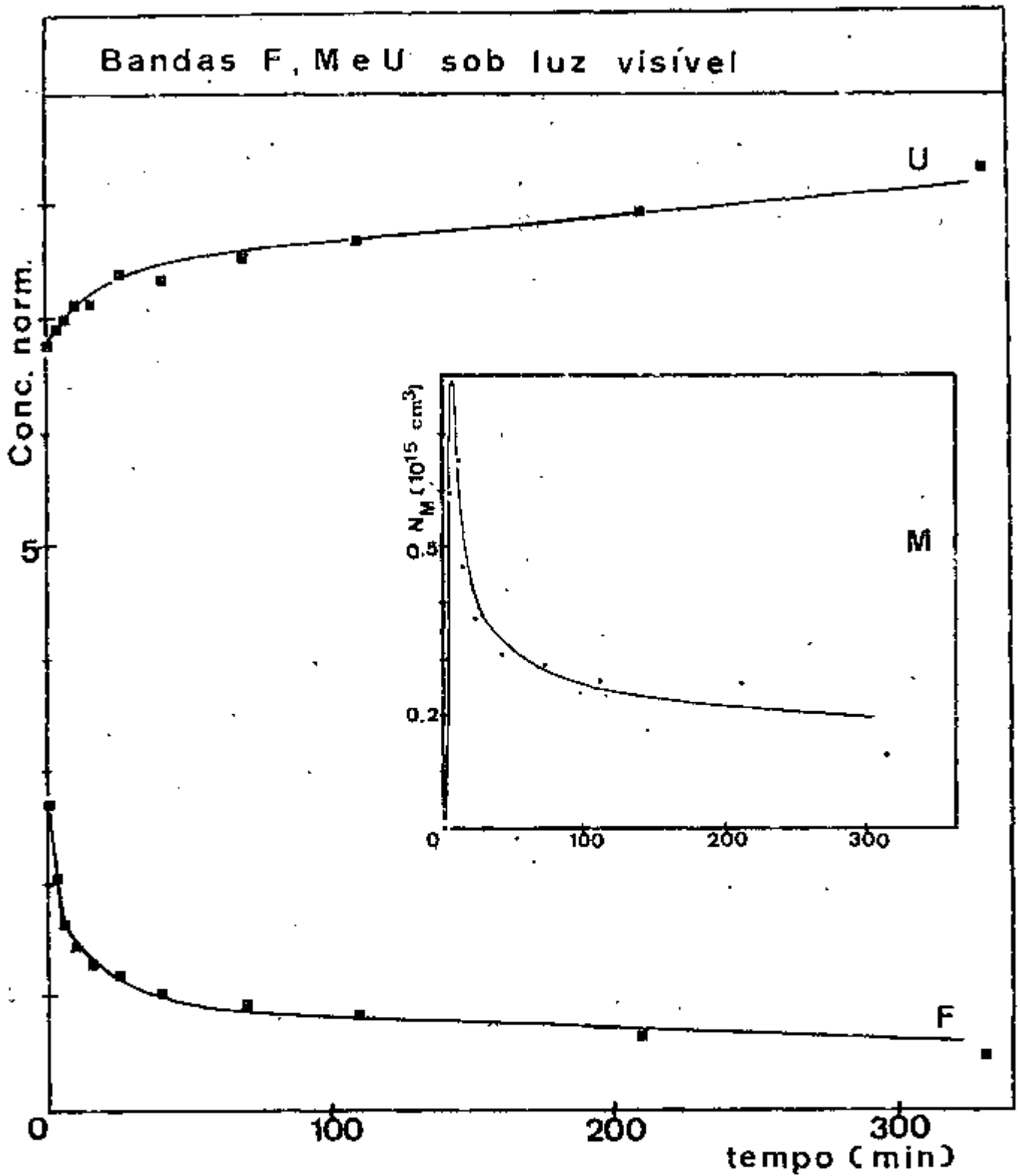


Fig. IV.23 - Comportamento das bandas F, M e U em cristal de KCl:H^- sob iluminação visível e previamente irradiado com raios X e UV.

Foram feitas experiências onde amostras de $KCl:H^-$ foram irradiadas previamente com raios-x ou UV e com luz visível de comprimento de onda da banda F. Os resultados destas experiências estão apresentados na figura IV.24 A e B, onde podem ser vistos os comportamentos das bandas U, F e M para irradiações prévias de R-X e UV, respectivamente. Em todos os casos a banda F sofre decréscimo, aproximando-se de zero e a banda U cresce tendendo ao seu valor inicial.

Na figura IV.24.A são mostradas algumas quebras nas curvas sobre o comportamento das bandas U, F e M, as quais são provocadas por não se fazer irradiações sucessivas. Isto é, as amostras ficaram no escuro por algum tempo. São apresentadas três quebras, a, b e c, onde a amostra foi deixada no escuro por 4 horas, por 50 minutos e por 15,5 horas, respectivamente.

Esta amostra foi deixada no escuro por diversos intervalos de tempo, para se comparar a velocidade de formação de pares de centros U no escuro e quando a amostra está sofrendo irradiação. Nota-se que a velocidade de formação de pares de centros U é muito maior quando há incidência de luz, isto é, existe um processo dinâmico: centros F são destruídos para formar os centros M, e estes reagem com as moléculas de H_2 criando os pares de centros U. O mecanismo que ocorre quando o cristal é deixado no escuro resume-se apenas na reação de moléculas de H_2 com os centros aglomerados já existentes, provocando pequenos aumento na banda U e decréscimo nas bandas M e F.

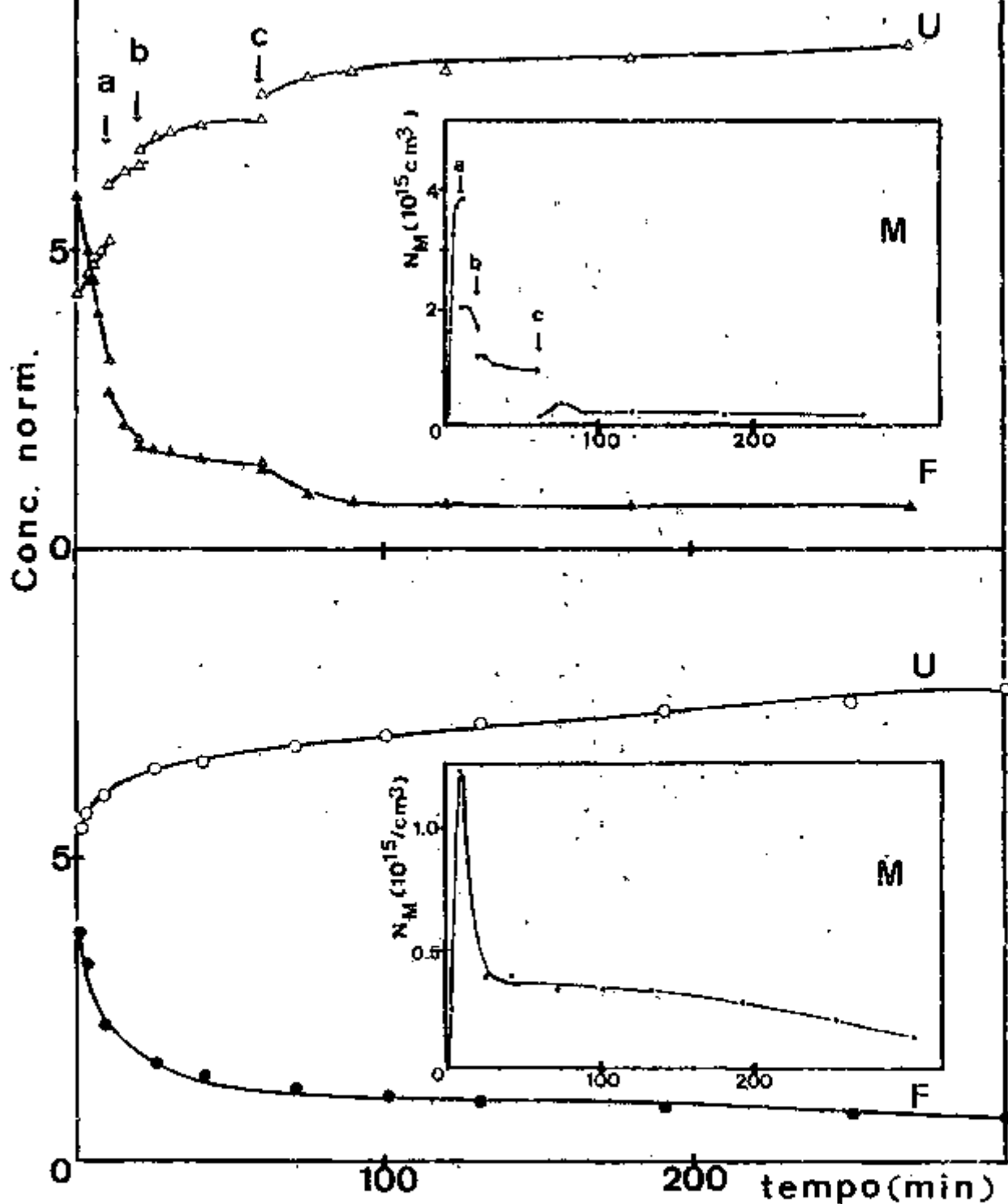


Fig. IV.24 - Comportamento das bandas F, M e U em cristal $KCl:H^-$ sob iluminação visível e previamente irradiado com raios X (A) e UV (B).

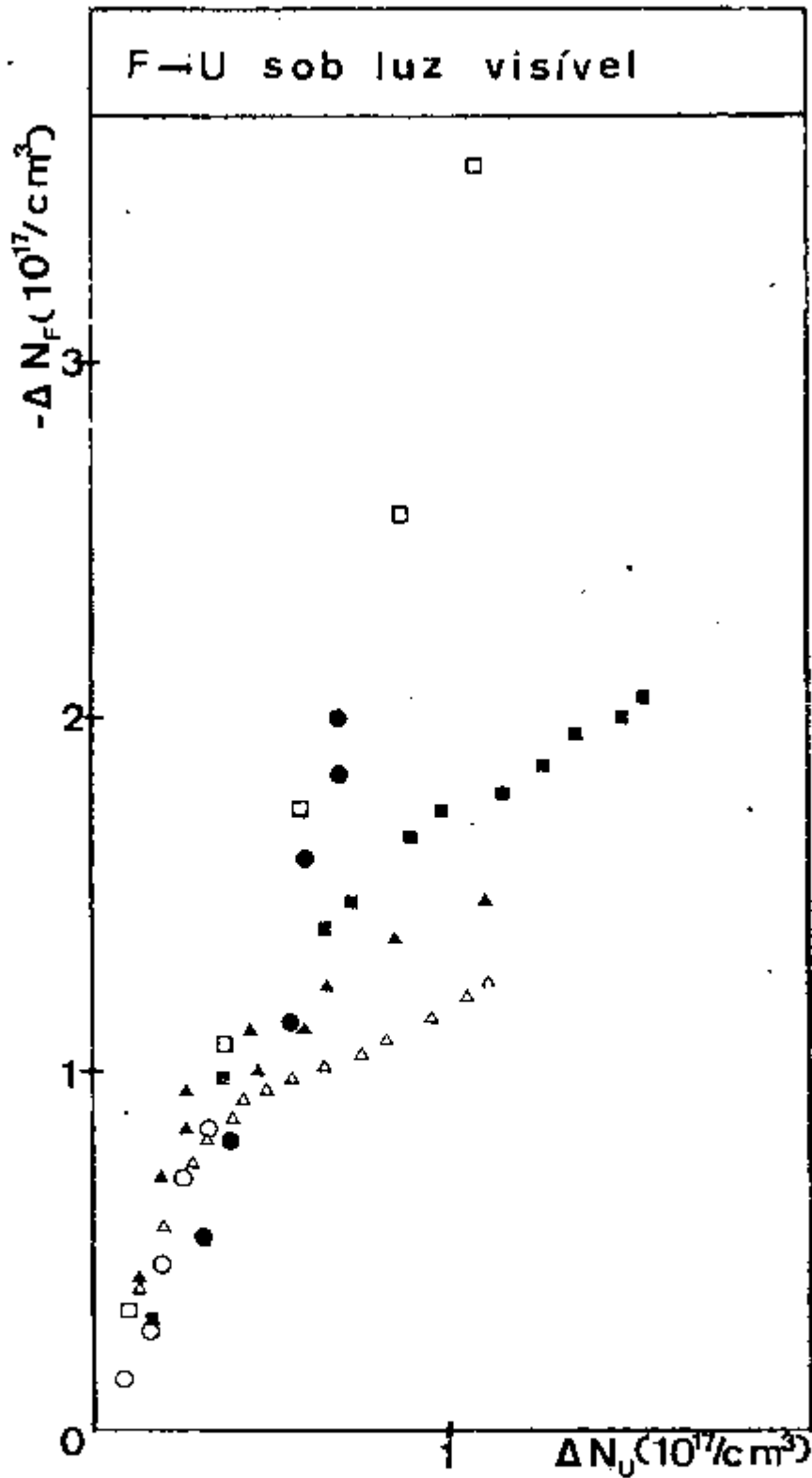


Fig. IV.25 - Concentração de centros F destruídos em função da concentração de centros U criados.

Na figura IV.25 é apresentada a conversão $F + U$, onde cada símbolo representa uma experiência diferente. Pode-se notar que no início a conversão $F \rightarrow U$ possui menor eficiência, isto é, são necessários mais centros F destruídos para formar um centro U . Isto ocorre devido a recombinação centro F - centro de buraco que existe para tempos curtos de iluminação, principalmente em amostras previamente irradiadas com raios-x, onde a radiação na rede tem um efeito maior. Esta experiência está representada por quadradinhos não cheios na figura IV.25. Amostras anteriormente iluminadas com ultravioleta possuem menor efeito de recombinação com centros de buracos, pois estes existem em menor número.

Para se poder medir realmente a conversão $F + U$, além de descontar o efeito da rede, a amostra deveria ficar no escuro após ser irradiada, dando tempo para que a formação de pares de centros U ocorresse.

No próximo capítulo são apresentadas as conclusões referentes aos resultados já discutidos.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir dos estudos realizados através de absorção óptica em amostras de KCl:H^- , irradiadas com raios-X, luz ultravioleta e luz visível. Foram tomados como referência cristais de KCl puros ou coloridos aditivamente.

Cristais de KCl:H^- ao serem irradiados com raios-X apresentam a destruição de centros U e formação de centros F e de moléculas de H_2 . Isto ocorre pois, a radiação X na rede provoca a criação de pares elétron-buraco que se aniquilam no centro U . A energia liberada na aniquilação serve para converter centros U em centros F , havendo a forma-

ção de átomos de hidrogênio intersticiais, que se agrupam formando moléculas de H_2 . Os cristais foram irradiados com diversas energias, utilizando-se ou não filtros para corte de raios X de baixas energias. Verificou-se que raios X mais energéticos possuem maior eficiência na destruição de centros U. Notou-se também que um feixe de alta intensidade e baixa energia pode causar a mesma eficiência, na conversão U → F, que um feixe mais energético, porém menos intenso por efeito de filtragem.

Irradiando-se um cristal de $KCl:H^-$ além da formação de centros F, devido a destruição de centros U, existe o aparecimento de centros F e centros de buraco, causado pela aniquilação de pares elétron-buraco na própria rede. Descontando-se o efeito de criação de centros F na rede, foi encontrado que o processo de conversão U → F é de 1:1.

Irradiações prolongadas fazem com que o cristal atinja o "nível de saturação", em um tempo τ , após o que a banda U que estava diminuindo começa a crescer e a banda F que estava aumentando passa a decrescer. Isto ocorre porque os centros F que existem em grande quantidade passam a se agrupar, formando centros M, e as moléculas de H_2 existentes reagem com estes centros aglomerados criando os pares de centros U. Sendo que os dois centros U que formam o par possuem transições eletrônicas independentes, provocando o aumento da banda U.

Quando cristais hidrogenados são irradiados com luz ultravioleta, de comprimento de onda da banda U, há o proces

so de excitação direta de centros U com a consequente formação de centros F. A luz ultravioleta também causa a criação de centros F e centros de buraco. Foi encontrado um comportamento linear para a concentração de centros F em função da diminuição na concentração de centros U. O coeficiente angular da reta, de 1,14, comprova que a criação de centros F não é só devida a destruição de centros U, mas também a formação de defeitos (centros de buraco) na própria rede.

O "nível de saturação" de defeitos provocados por luz ultravioleta é distinto do produzido por raios-X (menor quantidade de centros U é destruída) consequentemente menor número de centros F é formado. Isto ocorre pois, com uma concentração não muito alta de centros F (3×10^{17} F/cm³) e luz UV inicia a sua agregação, enquanto que raios-X só provocam a criação de centros agregados após os centros F atingirem concentrações maiores.

Quando cristais são pré irradiados com luz ultravioleta até atingir um "nível de saturação UV típico" e posteriormente são irradiados com raios-X, o processo de conversão U → F com raios-X não é alterado. No entanto, se um cristal é pré irradiado com raios-X até o "nível de saturação raios-X típico" e posteriormente sofre iluminação com UV, o processo F → U é imediatamente reafirmado, pois a concentração de centros F é bem alta, e estes passam a se agregar. No gráfico de concentração de centros F e M por concentração destruída de centros U foi encontrada uma reta, com coeficiente angular de 1,23 que equivale a um ângulo de 50,9°

Isto porque os centros F não são totalmente convertidos em centros U, mas são também aniquilados com centros de buraco ou produzem centros aglomerados maiores do que os centros M.

Iluminando-se cristais contendo centros U e F com luz de comprimento de onda da banda F, a conversão F U é mais eficiente do que com luz UV, pois excita-se diretamente os estados de maior intensidade de oscilador. A recombinação de centros F com centros de buraco se processa principalmente se o cristal foi anteriormente irradiado com raios-X, quando há maior formação de centros de buraco. A concentração de centros U após longos períodos de iluminação com "luz F" atinge cerca de 90% da concentração inicial, o que mostra que este processo não é totalmente reversível.

Deixando-se um cristal contendo centros F e U, aglomerados de centros F e moléculas de H_2 no escuro, na temperatura ambiente, ocorre uma reação entre as moléculas de H_2 e os centros aglomerados, havendo a formação de pares de centros U. Quando o cristal está sendo iluminado, a velocidade de formação de pares de centros U é muito maior do que quando o cristal está no escuro. Pois o processo é dinâmico, centros F são destruídos para formar aglomerados e estes reagem com as moléculas de H_2 , criando os pares de centros U. No escuro, na temperatura ambiente, o mecanismo resume-se na reação lenta das moléculas de H_2 com os centros aglomerados já existentes.

A propriedades estudadas neste trabalho permitem dizer que um sistema como $KCl:H^{\sim}$ poderá ser utilizado como

substituto reciclável de filmes fotográficos utilizados em dosimetria de raios-X. Entretanto, após este estudo preliminar deve ser feito um estudo de correlação da dose de raios-X com a formação de centros F e destruição de centros U, para a obtenção de um dosímetro com $KCl:H^+$. Paralelamente, visando a otimização do processo, estudar-se-ia a reversibilidade destes mecanismos sob tratamentos térmicos adequados.

APÊNDICE. A

O ajuste por uma curva exponencial para n pares de pontos experimentais $((x_i, y_i), i = 1, 2, \dots, n)$ com $y_i > 0$, foi feito pelo método dos mínimos quadrados. A função da forma $y = ae^{bx}$ ($a > 0$) é linearizada para $\ln y = \ln a + bx$ e os coeficientes são determinados a partir das seguintes expressões:

$$b = \frac{\sum x_i \ln y_i - \frac{1}{n} (\sum x_i) (\sum \ln y_i)}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2}$$

$$a = \exp \left| \frac{\sum \ln y_i}{n} - b \frac{\sum x_i}{n} \right|$$

e o coeficiente de determinação r^2 fornece a qualidade do ajuste

$$r^2 = \frac{\left| \sum x_i \ln y_i - \frac{1}{n} \sum x_i \sum \ln y_i \right|^2}{\left| \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right| \left| \sum (\ln y_i)^2 - \frac{(\sum \ln y_i)^2}{n} \right|}$$

onde r^2 pode variar de 0 a 1, sendo que o valor 1 significa que a curva foi traçada ajustando-se a 100% dos pontos experimentais.

APÊNDICE B

O ajuste de uma curva de potência tipo $y = ax^b$ ($a > 0$) para uma série de pontos experimentais (x_i, y_i) $i = 1, 2, \dots, n$ onde, $x_i > 0$ e $y_i > 0$, é feito escrevendo-se a equação como:

$$\ln y = b \ln x + \ln a$$

e resolvendo-se o problema pelo método de regressão linear. Os coeficientes são determinados a partir de:

$$b = \frac{\sum (\ln x_i) (\ln y_i) - \frac{(\sum \ln x_i) (\sum \ln y_i)}{n}}{\sum (\ln x_i)^2 - \frac{(\sum \ln x_i)^2}{n}}$$

$$a = \exp \left| \frac{\sum \ln y_i}{n} - b \frac{\sum \ln x_i}{n} \right|$$

A qualidade do ajuste é dada pelo coeficiente de determinação r^2 , que varia entre 0 e 1

$$r^2 = \frac{\left[\sum (\ln x_i) (\ln y_i) - \frac{(\sum \ln x_i) (\sum \ln y_i)}{n} \right]^2}{\left[\sum (\ln x_i)^2 - \frac{(\sum \ln x_i)^2}{n} \right] \left[\sum (\ln y_i)^2 - \frac{(\sum \ln y_i)^2}{n} \right]}$$

APÊNDICE C

O ajuste da melhor reta $y = a_0 + a_1 x$, para n pares de pontos experimentais $\{(x_i, y_i), i = 1, 2, \dots, n\}$ é feito pelo método dos mínimos quadrados e \hat{y} é o valor estimado na reta para um determinado valor de x .

São calculados

1 - $S_{y \cdot x}$, erro estimado de y em x

$$S_{y \cdot x} = \left(\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right)^{1/2}$$

2 - S_0 , erro do coeficiente da regressão, a_0

$$S_0 = S_{y \cdot x} \frac{\sum x_i^2}{n \left\{ \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right\}}$$

3 - s_1 , erro do coeficiente da regressão, a_1

$$s_1 = \frac{s_{y \cdot x}}{\left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]^{1/2}}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P. D. TOWNSEND, Nature 258, 293(1975)
2. D. M. ROESSLER & W. C. WALKER, Phys. Rev. 166, 599(1968)
3. C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, Fifth ed
John Wiley & Sons, Inc., 1976
4. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, Ed. 1972-1973.
5. E. SONDER & W. A. SIBLEY, Point Defects in Solids, vol.
cap. 4, ed. J.H. Crawford, Jr. & C.M. Slifkin, Plenu
Press, 1972
6. B. J. FARADAY & W. D. COMPTON, Phys. Rev. 138, A893(1965)
7. P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND & R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Re
121, 484(1961).
8. M. UETA, Y. KONDO, M. HIRAI & T. YOSHINARI, J. Phys. Soc
Japan. 26, 1000(1969).
9. M. HIRAI, Y. KONDO, T. YOSHINARI & M. UETA, J. Phys. Soc
Japan. 30, 440(1971).
10. K. LENGWEILER, P. L. MATTERN & P. W. LEVY, Phys. Rev.
Letters 26, 1375(1971)
11. L. F. MOLLENAUER, G. C. BJORKLUND & W. J. TOMLINSON, Phy.
Rev. Letter 35, 1662(1975)

12. M. GELLER, D. E. ALTMAN & T. A. De TEMPLE, *Appl. Phys. Letters* 11, 221(1967).
13. H. N. HERSH, *Phys. Rev.* 148, 928(1966).
14. Y. TOYOZAWA, Proceedings of the 1974 International Conference on Color Center in Ionic Crystals, Sendai, Japan Communication * D43.
15. J. H. SCHULMAN & W. D. COMPTON, *Color Centers in Solids* Pergamon Press, 1962.
16. H. OKURA, *J. Phys. Soc. Japan* 12, 1313(1957).
17. C. Z. van DOORN, *Phys. Rev. Letters* 4, 236(1960).
18. F. OKAMOTO, *Phys. Rev.* 124, 1090(1961).
19. C. J. DELBECQ, *Z. Physik* 171, 560(1963).
20. M. HIRAI & T. MATSUYAMA, *J. Phys. Soc. Japan.* 28, 1240 (1970).
21. M. A. AEGERTER & F. LÜTY, *Phys. Stat. Sol(b)* 43, 245 (1971).
22. D. S. PAN & F. LÜTY, *Phys. Rev. B*, 18, 1868(1978).
23. J. ROLFE & S. R. MORRISON, *Phys. Rev. B* 15, 3211(1977)
24. C. J. DELBECQ, B. SMALLER & P. H. YUSTER, *Phys. Rev.* 104, 599(1956).
25. H. SEIDEL & H. C. WOLF, *Physics of Color Centers*, cap. 3. ed. W.B. Fowler, Academic Press, 1968.
26. F. C. BROWN, *The Physics of Solids*, W. A. Benjamin, Inc. 1967.
27. V. R. DUMKE & M. SOUZA, *Phys. Rev. B* 10, 1617(1974).
28. M. UETA & M. HIRAI, *J. Phys. Chem. Solids* 2, 83(1957).

29. M. HIRAI, J. Phys. Soc. Japan 15, 1308(1960).
30. M. SOUZA, A. D. GÓNGORA, M. AERGERTER & F. LÜTY, Phys. Rev. Letters 25, 1426(1970).
31. M. SOUZA & F. LÜTY, Phys. Review B, 8, 5866(1973).
32. R. ROBERT, S. RAGUSA & M. SOUZA, Phys. Rev. B 11, 1382 (1975).
33. R. A. LAUDISE, The Growth of Single Crystals, Prentice Hall, Inc. 1970.
34. S. P. MORATO, comunicação particular.
35. S. P. MORATO, Photodecomposition and Reactions of Hydro: and Hydrogen Defects in Potassium Chloride Crystals - se de Doutorado - University of Utah, 1975.