INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**AS INTERAÇÕES ENTRE CENTROS F E ÁTOMOS DE
HIDROGÊNIO INTERSTICIAL EM CRISTAIS IÔNICOS.**

VICENTE ROBERTO DUMKE

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos
USP para obtenção do título de
"Doutor em Física".

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS

1974

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

AS INTERAÇÕES ENTRE CENTROS F E ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO
INTERSTICIAL EM CRISTAIS IÔNICOS.

VICENTE ROBERTO DUMKE

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos
U.S.P. para obtenção do título de
"Doutor em Física".

OK

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS

1974

Í N D I C E

Agradecimentos.	I
Resumo.	II
Abstract.	III

CAPÍTULO - 1 : - INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades.	1
1.2 - Irradiação em KCl com impureza de hidrogênio	3
1.3 - Hidrogênio Substitucional H_S^-	4
1.4 - Hidrogênio Intersticial H_i^-	5
1.5 - Hidrogênio Atômico Intersticial H_i^0	7
1.6 - Hidrogênio Molecular H_2	8
1.7 - Reações Fotoquímicas em KCl - U.	8
1.8 - Pares de Hidrogênio $H_S^- H_S^-$	11

CAPÍTULO - 2 : - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Amostras	13
2.2 - Coloração e Hidrogenação	13
2.3 - Coloração e Hidrogenação Simultânea.	13
2.4 - Medidas e Controle da Temperatura.	14
2.5 - Irradiações com luz ultra violeta e visível.	15
2.6 - Irradiações com Raios X.	15
2.7 - Espectrofotometria	16

CAPÍTULO - 3 : - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 - Formação do Centro FU_2	19
3.2 - Destruição Ótica	20
3.3 - Formação e Destruição Térmica.	20
3.4 - Efeito Isotópico	22
3.5 - Irradiação com luz u.v. Monocromática.	22
3.6 - Destruição Ótica da Banda F^*	26
3.7 - Destruição Térmica da Banda F^*	30
3.8 - Efeito Isotópico	31
3.9 - Irradiação com Raios X em Cristais de KCl - $H_S^- H_S^-$. .	31

3.10 - Irradiações de Cristais de $KCl - H_S^- H_S^-$ com u.v. . . .	32
3.11 - Tratamento Térmico.	34
3.12 - Leitura no Infravermelho.	34
CAPÍTULO - 4 : - DISCUSSÕES E RESULTADOS	
4.1 - Centro FU_2	37
4.2 - Tentativas para a Orientação dos Centros FU_2	38
4.3 - Centros FU_2 em $RbCl$ e KBr	39
4.4 - Irradiação com Luz Ultravioleta Monocromática	40
4.4.1 - Destruição Ótica dos Centros F^*	41
4.4.2 - Destruição Térmica dos Centros F^*	43
4.4.3 - Banda F^* em KCl com Deuterio.	43
4.4.4 - Sumário	44
CAPÍTULO - 5 : - UM MODELO TEÓRICO SIMPLES	45
CAPÍTULO - 6 : - IRRADIAÇÃO DE CRISTAIS CONTENDO PARES DE CENTROS U. .	57
6.1 - Formação dos Centros F_2 Após a Irradiação dos Pares .	58
6.2 - Diferença entre os Centros F_2 Obtidos por Irradiação com u.v. e Raios X.	59
Resumo e Contribuições desta tese.	64
Sugestão para Trabalhos	67
Bibliografia.	69

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza, pela acolhida aos laboratórios do I.F.Q.S.C. e pela orientação e apoio na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Guilherme Leal Ferreira, pelas discussões e sugerções apresentadas.

À Universidade Federal de São Carlos, pelo apoio recebido, permitindo a dedicação necessária ao trabalho desta tese.

Ao Sr. Domingos Aiello pelos serviços técnicos.

Ao Sr. José Menegasso e Edson Fernandes, pelos trabalhos de oficina.

Ao Sr. Walter Iezzi, pelos trabalhos de datilografia.

Ao Sr. Paulo R. S. Beatrice, pela confecção dos desenhos.

A todos os colegas do Instituto de Física e Química de São Carlos e Universidade Federal de São Carlos, que contribuíram para a elaboração desta tese.

Este trabalho foi executado graças à colaboração das seguintes entidades: CAPES , CNPq. , FAPESP e BNDE.

II

RESUMO

O dano produzido por radiação em monocristais de KCl contendo centros U, (ions de H^- ou D^- substitucionais) mostrou ser dependente tanto da temperatura como da pureza espectral da radiação u.v. utilizada. A interação entre centros F e U_2 (átomos de H^0 ou D^0 intersticiais), produtos da irradiação, dá origem a novas transições óticas na região do espectro visível, em concordância com as previsões de um modelo proposto. Foi estudado o efeito isotópico sobre os defeitos produzidos pela radiação e sobre a largura das bandas de absorção.

Experiências sobre irradiação por u.v. e por raios X em KCl com pares $H^- H^-$ alinhados são também discutidas.

III

ABSTRACT

The radiation damage of KCl single crystals containing U centers (substitutional H^- or D^- ions) is found to be dependent on the temperature and on the spectral purity of the u.v. radiation used. The interaction between F centers and U centers, (interstitial H^0 or D^0 atoms), products of the radiation damage, gives rise to new optical transitions in the visible part of the spectra according to the predictions of a proposed model. The isotope effect on the radiation damage by u.v. and by X - rays on KCl with $H^- H^-$ aligned pairs are also discussed.

1. INTRODUÇÃO

1 - 1) Generalidades.

O estudo dos fenômenos relacionados com a ação das radiações so bre sólidos tem conduzido a um grande volume de informações, mas poucos são os princípios bem estabelecidos que puderam ser extraídos. A razão de tal complexidade pode entretanto ser compreendida levando-se em conta as di versas classes de sólidos, a natureza e as energias das radiações. Além dis so, grande parte dos trabalhos foi motivada pelo ímpeto gerado com o apare cimento de programas nucleares e portanto ligados aos materiais de reatores e seu específico campo de radiação.

Mais recentemente a busca de novos materiais com propriedades bem definidas e o desenvolvimento de novas técnicas tais como implantação de ions, tem levado a uma linha de pesquisa onde o material tem suas proprieda des alteradas pela radiação de forma deliberada. Enquanto no primeiro caso buscava-se determinar o grau de avaria produzida por condições adversas, no segundo a radiação torna-se ferramenta para obter alterações de proprieda des previamente determinadas.

A causa principal do desenvolvimento deste campo entretanto é o fato de que o dano por radiação é um recurso para o estudo dos materiais, pois é uma maneira conveniente de produzir defeitos de maneira controlada. Esta é uma motivação básica para entender como os defeitos são produzidos, seus modelos, e assim acompanhar o avanço no campo dos defeitos em estado sólido.

É conveniente abordar o problema dos efeitos da radiação em sól idos de duas maneiras.

1a.) *Considerando as interações diretas das radiações com os constituintes do sólido, núcleo e elétrons.* Tais processos podem ser denominados primários e as partículas para os quais a energia é transferida são denominadas partículas primárias. Em geral, cinco tipos de radiação podem produzir átomos ou ions deslocados por colisões elásticas; 1) raios gama, 2) eletrons ($E \geq \text{MeV}$), 3) neutrons rápidos, 4) neutrons térmicos, 5) átomos ou ions.

2a.) *Investigando os efeitos das partículas primárias sobre os outros constituintes do cristal.* Se é grande a energia transferida à partícula primária, ela move-se através da rede encontrando outros eletrons ou núcleos produzindo partículas secundárias, terciárias e assim por diante. Esse tipo de processo recebe a denominação comum de secundário.

Se for baixa a energia para produção de um determinado defeito, então os processos secundários tornam-se principais responsáveis pela alteração das propriedades do material. Nessas condições, o conhecimento dos chamados "processos de baixa energia" é sempre importante, pois se constituem num dos estágios dinâmicos do dano por radiação.

Em se tratando de metais, a energia limiar de deslocamento (E_d), de um átomo de sua posição normal é de aproximadamente $25 \text{ eV}^{\{2\} \{3\} \{4\}}$. Pequenas transferências de energia movem os elétrons que são praticamente livres, mas esse tipo de processo é de pouca influência em metais em virtude da presença de elétrons livres que compensam rapidamente a ausência de carga.

Para os isolantes, em particular nos cristais iônicos, a energia mínima para produzir o deslocamento de um átomo ou ion é da ordem de alguns eV, isto é, a distância entre as bandas de valência e de condução^{\{5\}}.

Esses materiais permitem a aplicação de técnicas como a espectroscopia ótica, ressonância magnética e medidas eletro-óticas, possibilitando a identificação de muitos defeitos e suas interações com impurezas.

Neste trabalho será estudado o caso em que a energia para formação do defeito é ainda mais baixa graças à adição de impureza, e em consequência as excitações por processos secundários são preponderantes. Para as irradiações com baixa energia o papel da impureza pode ser analisado em confronto com o mecanismo de formação de defeitos por processo excitônico.

1 - 2) Irradiação em KCl com impureza de hidrogênio.

Um aspecto característico dos efeitos de radiações em cristais iônicos resulta do fato de que somente com energias de ionização podem ser criados defeitos na rede cristalina. Não há necessidade de radiação com energia suficiente para produzir colisões como é o caso dos metais, onde a radiação ionizante tem pouca influência. A adição de hidrogênio em halogenetos alcalinos traz como consequência uma maior sensibilidade do cristal para a formação de centros F por exposição à luz ultravioleta ou raios X. Além disso a possibilidade de acompanhar o hidrogênio nas várias formas que se apresenta na rede cristalina, antes ou depois da irradiação, faz com que os processos de dano sejam melhor compreendidos. Embora isso se faça através de técnicas que não podem ser aplicadas simultaneamente numa mesma experiência, os resultados finais permitem um confronto adequado.

De acordo com Delbecq, Smaller e Yuster^{6} o hidrogênio atômico é encontrado em halogenetos alcalinos em três diferentes maneiras, dando origem a bandas de absorção na região ultravioleta e designadas do seguindo

te modo:

- a) Banda U produzida por ions substitucionais H_S^- (centros U)
- b) Banda U_1 produzida por ions intersticiais H_I^- (centros U_1)
- c) Banda U_2 produzida por hidrogênio atômico intersticial H_I^0
(centro U_2).

1 - 3) Hidrogênio Substitucional H_S^-

Altas concentrações de hidrogênio substitucional, (centros U), podem ser obtidas pelo aquecimento, ($\approx 450^\circ\text{C}$), de um cristal colorido aditivamente em uma atmosfera de hidrogênio sob pressão (≈ 20 atm). Através das medidas de Hilsh e Pohl^{7} sabe-se que os ions de H^- entram na rede substitucionalmente pois foi observada uma redução linear de constante da rede com o aumento da quantidade de hidrogênio. A banda de absorção correspondente, associada com esse centro, resulta da excitação de um dos elétrons do ion H^- . Para o $KCl - H^-$ a excitação pode ser considerada como a transferência do elétron do H^- para um dos seis ions de K^+ mais próximos^{8}. Esse processo necessita menos energia do que a criação de um exciton em um cristal perfeito porque a afinidade eletrônica do H^- é menor que a do Cl^- . A posição da banda para o KCl a 77°K é em $212\text{ m}\mu$, para o KBr em $225\text{ m}\mu$ e para o $RbCl$ em $226\text{ m}\mu$, seguindo uma relação de Ivey da forma $\lambda = 615\text{ d}^{1,10}$.

Para cristais de KCl contendo deutério, a meia largura da banda U_H é de 4 a 8% maior do que a banda U_D . Além disso, a banda U_H ocorre a energias da ordem de $0,02\text{eV}$ menores do que a U_D , deslocando a posição a 77°K de $212\text{ m}\mu$ para $210\text{ m}\mu$ aproximadamente^{9}.

Em virtude da pequena massa do hidrogênio em relação aos ions da rede, ocorre o aparecimento de uma vibração altamente localizada, (502 cm^{-1} no KCl) muito acima da frequência dos fonons da rede (200 cm^{-1}) para o cristal não perturbado pela impureza.

O efeito isotópico no infravermelho mostra uma relação de frequências próximas de $\sqrt{2}$ para H^- e D^- . Desvios deste valor são devidos em parte a efeitos de anharmonicidade e também pelo fato de que o modo local não é estritamente localizado no defeito. Os modos localizados dos ions da rede ao redor do defeito dão origem às bandas laterais de fonons^{10}.

1 - 4) Hidrogênio Intersticial H_i^-

Ions de hidrogênio intersticiais, centros U_1 , podem ser produzidos juntamente com vacâncias anionicas (centros α), por excitação ótica dos ions substitucionais H_s^- a baixas temperaturas.

Sua presença num cristal de KCl dá origem a uma banda de absorção no ultravioleta que se inicia em $320\text{ m}\mu$ ($3,9\text{eV}$) e se eleva até as energias do centro U , formando uma banda em forma de ombro (figura 1). Esta banda desaparece gradualmente num intervalo de temperaturas entre 120° a 220°K com uma taxa máxima de decaimento ocorrendo na vizinhança de 160°K . Como os centros U , os centros U_1 se caracterizam por uma absorção ótica no infravermelho. Em virtude das reduções das distâncias interatômicas na posição intersticial, as constantes de força para a vibração do hidrogênio aumentam. Assim temos para o H_i^- absorções em torno de uma frequência de 850 cm^{-1} contra 502 cm^{-1} para o H_s^- . Existem diferentes tipos de tais centros por causa das diferentes configurações do ion H_i^- na vizinhança da vacância aniônica

FIG. 1 - Espectro de absorção do $\text{KCl} - \text{H}_5^-$, seguido de irradiação com u.v. a T.N.L. e tratamento térmico a 110°K por uma hora. a) antes da irradiação u.v. apenas a absorção U foi detetada. b) após a irradiação u.v. U diminui e U_2 , U_1 , F e F_2 aparecem. c) após tratamento térmico a 110°K , U_2 e F e F_2 diminuem e a absorção FU_2 em $630 \text{ m}\mu$ aumenta. c') amplificação (5x) de curva C na região da banda FU_2 .

(centro α). A existência desses diferentes tipos é estabelecida pelo fato de certos grupos de linhas terem uma temperatura característica de decaimento^{11}. Na medida em que aumenta a temperatura os H_i^- recombina-se com as vacâncias, e três etapas de recombinação podem ser identificadas.

1 - 5) Hidrogênio Atômico Intersticial H_i^0

Átomos neutros de hidrogênio intersticial são formados quando o cristal é irradiado, à temperatura de N_2 líquido, com luz ultravioleta ou raios X. A presença de H_i^0 dá origem a uma banda no KCl em 236 m μ , (figura 1). Para os brometos e iodetos a banda U_2 se apresenta com três componentes que segundo Fischer^{12} decorre de um efeito combinado de interação spin-órbita e distorção dinâmica da rede. Gee et al^{13} encontraram marcante dependência entre efeito magneto-ótico e temperatura, nas bandas de absorção do U_2 o que indica forte interação spin-órbita nos estados excitados das transições. Nos cristais de KCl, a máxima taxa de decaimento da banda U_2 ocorre a 108°K^{{6}{14}}. As experiências óticas nos cristais com deutério são idênticas às descritas acima para os hidrogenados, exceto que a máxima taxa de decaimento da banda U_2 ocorre a 113°K. Acredita-se que esta diferença seja maior que o erro experimental na medida da temperatura o que indica que o D_i^0 tem um menor coeficiente de difusão do que o H_i^0 em virtude de sua maior massa.

Medidas de ressonância paramagnética realizadas por vários autores^{{6}{14}} mostraram dois grupos de linhas separadas por um intervalo de aproximadamente 500 Gauss. O sinal de ressonância apresentou a mesma temperatura de decaimento da banda U_2 isto é 108°K no KCl. Resultados semelhantes

foram encontrados para o D_i^0 , o espectro de ressonância consistindo de um triplete com 156 Gauss de separação, e a temperatura de decaimento a 113°K.

1 - 6) Hidrogênio Molecular H_2

Os átomos de hidrogênio (H_i^0) migram através do cristal e combinam-se formando moléculas (H_2), reação esta que pode ser observada pelo desaparecimento do sinal de ressonância paramagnética. O processo de migração das moléculas de H_2 através do cristal não é ainda bem compreendido. Toda via o estudo do decaimento térmico dos centros F agregados feito por Hirai^{16} em KCl, mostrou que as moléculas de hidrogênio não reagem com os centros F, mas sim com os centros F_2 através de uma reação bimolecular convertendo os centros F_2 em pares de centros U. Esta reação é importante para este trabalho e será abordada posteriormente com maiores detalhes.

1 - 7) Reações Fotoquímicas em KCl - U

Além de resumir as propriedades que estabelecem a natureza dos centros devidos ao hidrogênio, torna-se conveniente apresentar os possíveis mecanismos de reação que ocorrem em cristais de KCl - U submetidos a radiações de baixa energia. Em particular a conversão de centros U em F à temperatura abaixo de 90°K. O mecanismo de conversão foi explicado por Mott e Gurney^{17} com base nos seguintes fatos:

1) Nas medidas de fotocondutividade, a fotoestimulação na banda U não acarreta o aparecimento de corrente. Entretanto o bombardeio do cristal com luz U leva ao aparecimento da banda F e diminuição dos centros U.

ii) A diferença entre as eficiências quânticas medidas para hidrogênio e deutério levam a concluir que ocorrem movimentos de átomos além do de elétrons.

A mais direta explicação para o processo, e que continua de acordo com as medidas efetuadas neste trabalho, parece ser a seguinte.

A absorção de um foton com energia $h\nu_U$, conduz o elétron ao seu estado excitado, permanecendo nas vizinhanças dos ions metálicos vizinhos. O átomo de hidrogênio H^O , permanece substitucional. Se a temperatura é suficiente para causar a difusão do hidrogênio antes do elétron retornar ao seu estado original, o elétron voltará para a vacância produzindo um centro F e o H^O localizar-se-á numa posição intersticial. Esta reação

explica porque sob aplicação de campo elétrico não se observa fotocondutividade.

Por outro lado, é possível que após a excitação o transiente térmico produzido, seja suficiente para ejetar o ion de H_s^- para uma posição intersticial, deixando a vacância aniônica (centro α),

A banda dos centros U_1 pode ser destruída óticamente através do bombardeio com luz ultravioleta com energia $h\nu_{U_1}$. Em consequência aumenta a banda F e a banda U_2 o que se pode explicar através das reações indicadas.

e

Com a elevação da temperatura acima de 90° K , reações de recombinação passam a ocorrer. Para o H_i^0 a literatura cita as duas seguintes.

e

E para o H_i^- ,

Para a primeira reação nenhuma citação aparece relacionada com interações entre o átomo de hidrogênio e o centro F. No entanto, Mimura e Uemura^{18} em seu trabalho sobre o centro U_2 , (pág. 1021), afirmam:

"Através de todas as discussões contidas nesse artigo, concluímos que o centro U_2 é um dos melhores traçadores que mostram as características físicas das várias interações envolvidas no problema dos centros de cor".

O estabelecimento de processos deste tipo se constitui num dos objetivos alcançados neste trabalho.

1 - 8) Pares de Hidrogênio , $H_S^- H_S^-$

Nos efeitos produzidos por radiação de baixa energia, as direções principais do cristal tem papel importante no movimento iônico. Vários autores salientaram este fato e encontraram diferenças significativas para a dependência direcional das energias de deslocamento^{{19}{20}}. Para ions estranhos e mais leves que os da rede original tais efeitos podem ser ainda mais significativos. A possibilidade de se obter pares de centros U, ($H_S^- H_S^-$) com relativa facilidade, e inclusive orientá-los ao longo de uma direção principal do cristal, permite estudar vários aspectos deste comportamento.

Pares de centros U, ($H_S^- H_S^-$) , alinhando ao longo da direção [110] podem ser obtidos através da reação entre H_2 e centros F_2 descrita anteriormente. Através da orientação dos centros F_2 com luz polarizada, antes da reação, os pares de hidrogênio podem ser criados e alinhados numa direção particular [110]^{21}. Em linhas gerais o processo consta das seguintes etapas.

a) Irradia-se com raios X à temperatura ambiente, um cristal com centros U. Obtem-se centros F e o hidrogênio molecular intersticial.

b) Por irradiação com luz na banda F , centros F podem ser agregados em pares formando F_2 .

Isso deve ser feito à uma temperatura em torno de $-10^{\circ}C$ com o objetivo de evitar a imediata reação com as moléculas de H_2 .

c) Pela excitação com luz 495 mμ polarizada (a $77^{\circ} K$), os centros F_2 podem ser alinhados^{{22}{23}} .

- d) As moléculas H_2 intersticiais que são móveis à temperatura ambiente não se recombinam com um centro F isolado. Podem entre tanto reagir com o F_2 alinhado como em c), segundo a reação.

produzindo então, pares de hidrogênio na direção $[110]$.

Quanto ao espectro no ultra-violeta, a formação de pares de hi drogênio não traz variações significativas. Entretanto o espectro de vibrações localizadas apresenta diversas bandas novas. Os modos de vibrações bn gitudinais e transversais desses pares, estão sendo objeto de cuidadosos estudos em vários halogenetos alcalinos {24}{25}{26} .

2. PARTE EXPERIMENTAL

2 - 1) Amostras.

Os cristais de KCl e KBr foram crescidos em nossos laboratórios (Método de Kyropoulos), usando-se sais P.A. da Merck em atmosfera de ar gonio. As amostras de $RbCl$ procediam dos laboratório de crescimento de cristais da Universidade de Utah. Algumas das experiências foram realizadas com cristais Harshaw e os resultados obtidos foram semelhantes.

2 - 2) Coloração e Hidrogenação.

A coloração aditiva dos cristais foi feita em tubo de aço inoxidável em presença de gás inerte e de barras do metal alcalino à uma temperatura de $650^{\circ}C$ durante 6 horas. O método é fundamentalmente o mesmo elaborado por Van Doorn ^{27} e se encontra descrito com detalhes no trabalho de Gongora ^{25}. O cristal assim colorido era levado ao tubo para hidrogenação, processo este que consiste no aquecimento do cristal a $450^{\circ}C$, sob pressão de 20 atm de hidrogênio durante aproximadamente 12 horas, ver ref. {25}.

2 - 3) Coloração com Hidrogenação Simultânea.

A fim de conseguir maiores concentrações e também a formação de pares de hidrogênio $H_S^- H_S^-$, procedeu-se à aplicação dos dois processos simultaneamente. Dessa maneira se consegue obter junto à superfície uma concentração elevada de pares por chance estatística em consequência da alta

concentração de centros U , (H_s^-). Segundo Mirlin e Reshina^{28} a probabilidade de aparecimento de uma estrutura com impurezas na segunda esfera de correlação é dada por

$$W = 8 C(1 - C)^7$$

onde C é a concentração em mol% .

Os cristais submetidos a esse tratamento se apresentavam com a superfície alterada, mas após um polimento cuidadoso a obtenção de medidas óticas tornou-se possível. Todavia, a maior parte das experiências foi feita com pares alinhados, obtidos pela reação descrita na sec. 1 - 8.

2 - 4) Medidas e Controle da Temperatura.

Para as medidas a baixa temperatura foi usado um criostato comercial Janis Mod. DT com suporte de cobre para a amostra.

Em pontos bem próximos da amostra, o suporte do cristal tinha um termopar de cobre-constantan para medidas de temperatura entre a ambiente e a de nitrogênio líquido (T.N.L.). Para o intervalo entre T.N.L. e hélio líquido (T.He.L.), foi utilizado um termistor de carbono Allen-Bradley de 100Ω.

Para a obtenção de temperaturas controladas entre T.N.L. e ambiente, foi utilizado o seguinte recurso. O suporte do cristal e o criostato foram ligados com parafusos de teflon e entre eles foi inserida uma lâmina de mica. Dessa maneira foi obtida uma menor condutibilidade térmica entre a ponta fria e o suporte do cristal. O aquecimento foi feito através de

uma resistência de $10k\Omega$ adaptada ao suporte e com a alimentação ligada a um controlador de temperatura. Temperaturas pouco acima de N_2 líquido foram mantidas dentro de um intervalo de $10^\circ K$.

2 - 5) Irradiações com luz ultravioleta e visível.

Na maior parte das experiências foi utilizada uma lâmpada de mercúrio HPK, (Philips), 125W, sem o envólucro externo que barra os raios ultra-violeta de maior energia.

O espectro de emissão u.v. dessa lâmpada apresenta duas regiões de maior intensidade, em $300\text{ m}\mu$ e em $250\text{ m}\mu$. O pico de $250\text{ m}\mu$ prolonga-se além de $200\text{ m}\mu$ o que permite obter uma boa intensidade de luz para o KCl ($212\text{ m}\mu$).

Para irradiações com luz u.v. monocromática foi utilizada a mesma lâmpada HPK, porém adaptada a um monocromador Bausch & Lomb, de rêde, com 2700 linhas/mm.

As iluminações monocromáticas dentro do espectro visível foram feitas com uma lâmpada de Xe 150 W adaptada ao monocromador (B & L). Para evitar a incidência de raios u.v. provenientes de difrações de ordem superior, utilizou-se uma lâmina de vidro comum em frente à janela do criostato.

2 - 6) Irradiações com raios - X.

As irradiações com raios X, foram feitas usando o tubo de tungstênio a 80 kV e 20 mA, com um filtro de alumínio de 1,2 mm, adaptada à ca

beça giratória construída especialmente para essas irradiações. (figura 2).

O dispositivo permite intercambiar os pares de janelas (de alumínio e de quartzo respectivamente), sem a perda de vácuo e a consequente perturbação das medidas a baixas temperaturas.

2 - 7) Espectrofotometria.

As densidades óticas, dentro do intervalo de 2600 mμ a 185 mμ, foram medidas em um espectrofotômetro Cary 17 com resolução sempre em torno de 2 mμ na região do infravermelho próximo, e a 1 mμ na região do u.v. As dimensões das amostras nessas medidas estavam sempre no entorno de 5 x 0,5 x 5,0 mm.

Para a determinação das concentrações de centros U em KCl foi utilizada a fórmula^{9}.

$$N_U = 1.27 \times 10^{16} \times \frac{(O D)_U}{d}$$

sendo

d - espessura do cristal

(O D)_U - densidade ótica na banda U (212 mμ).

Para os centros F produzidos por irradiação com u.v. foi feita uma estimativa com base numa espessura d* aproximada dos defeitos já que a penetração da radiação e portanto a formação dos centros não é uniforme. A obtenção da ordem de grandeza da concentração foi com auxílio da fórmula

$$N_F = 1.09 \times 10^{16} \frac{(O D)_F}{d^*}$$

FIG. 2 - Detalhe do Criostato.

Nas leituras com luz polarizada foram utilizadas lâminas Polaroid HR-2 para o infravermelho e HN-22 para o intervalo visível. O balanço dos feixes do espectrofotômetro era feito colocando uma das lâminas em posição fixa, perpendicular ao feixe de referência, e a outra, giratória, perpendicular ao feixe da amostra. A fim de evitar erros de posição dos polaroides, foi obedecido o seguinte roteiro para as medidas de OD v.s comprimento de onda (λ).

i) Leitura de OD v.s λ tendo no feixe de amostra somente o polaroide na orientação adequada.

ii) Nova leitura com o cristal colocado no feixe sem tocar o polaroide

iii) Após girar o polaroide para a segunda orientação, procedia-se a nova leitura.

iv) Retirava-se o cristal do feixe e efetuava-se uma leitura para o polaroide na nova posição.

As diferenças entre as leituras com e sem amostra nas duas direções fornecia as densidades óticas resultantes para o cristal sob luz polarizada.

Para as medidas no infravermelho no intervalo de 1000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} foi utilizado o espectrofotômetro Perkin Elmer 180 com resolução sempre inferior a 1 cm^{-1} . Nessas leituras as janelas de CsI foram adaptadas ao criostato e as dimensões das amostras eram em torno de $13 \times 10 \times 3$ mm.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3 - 1) Formação do Centro FU_2

A apresentação dos resultados das medidas será feita em três etapas conforme o dano por radiação tenha sido produzido.

1a.) Pelo espectro completo de lâmpada de mercúrio.

2a.) Por luz ultravioleta monocromática.

3a.) Por luz ultravioleta ou raios X em cristais com pares de centros U , $(H_s^- H_s^-)$.

A irradiação de cristais de $KCl - U$ (concentrações de aprox. $10^{18}/cm^3$) feita a TNL pela luz da lâmpada de mercúrio, sem filtros, produz as seguintes alterações no espectro de absorção do cristal, (figura 1).

Parte da banda U é destruída, embora o pico completo não seja observável, isto pode ser constatado pela nova densidade ótica na posição de meia largura.

Crescem as bandas U_1 , U_2 , α , K e F . Aparece também uma pequena absorção produzida por centros F_2 . Posteriormente, pelo tratamento térmico a $110^\circ K$, no escuro, durante uma hora, uma nova absorção ótica cresce em $630 m\mu$ enquanto decrescem as bandas F e U_2 . Esta banda forma-se mesmo após a irradiação a TNL, mas tem um significativo aumento em consequência do tratamento térmico a $110^\circ K$. Quando se tem por objetivo conseguir maiores absorções óticas em $630 m\mu$ procede-se à irradiação simultaneamente com a elevação da temperatura e utilizam-se amostras com elevadas concentrações de hidrogênio. Este novo centro cuja absorção ótica está em $630 m\mu$

no KCl será denominado a partir daqui, de centro FU_2 . A máxima concentração até agora obtida para esse centro é estimada em torno de $10^{16}/\text{cm}^3$ se a força do oscilador é considerada a mesma do centro F.

3 - 2) Destruição Ótica do Centro FU_2 .

Iluminando o cristal a TNL, com luz de 630 mμ durante 1 hora observa-se a destruição dos centros FU_2 e o aumento da observação ótica das bandas F e U_2 .

A diferença entre os espectros antes e depois da iluminação está representada na figura 3. Estão assinaladas também as contribuições das principais absorções óticas.

Durante estas experiências foram tomadas as seguintes precauções. No sentido de evitar a incidência de luz ultravioleta usou-se um filtro de vidro comum. Para impedir a elevação de temperatura do cristal durante a iluminação, a janela da blindagem térmica do criostato teve suas dimensões reduzidas às da amostra.

3 - 3) Formação e Destruição Térmica.

A maior taxa de formação de centros FU_2 por irradiação com ultravioleta ocorre à temperatura de 110°K . Quando a temperatura é elevada lentamente, observa-se que a banda FU_2 desaparece em 160°K . A banda U_1 decai sensivelmente e ocorre um crescimento das bandas F e U.

FIG. 3 - Diferença experimental do espectro após destruição ótica com luz de 635 mμ, por uma hora a T.N.L. a) diferença experimental; b) contribuições dos centros F e K; c) contribuição do centro FU₂; d) pequena absorção sob a região F.

3 - 4) Efeito Isotópico.

Nas medidas efetuadas em $KCl - U_H$ a $10^{\circ} K$ a meia-largura da banda FU_2 é 1,6 vezes maior do que a do centro F . Em cristais deuterados, $KCl - U_D$, essa relação torna-se 1,4. Estes valores foram obtidos do lado de maior comprimento de onda das bandas mostradas na figura 4. O máximo do pico de absorção sofre um deslocamento para $627\text{ m}\mu$ nos cristais deuterados.

As posições e meias-larguras dos picos a $77^{\circ}K$ e a $10^{\circ}K$ para os centros acima descritos estão resumidos na tabela 1 para o KCl . Estão também incluídos alguns resultados para $RbCl$ e KBr . (figuras 5 e 6).

T A B E L A 1

CRISTAL	F			F*		FU_2		F^*_2
	λ_{max} ($m\mu$)	HW eV		λ_{max} ($m\mu$)	HW eV	λ_{max} ($m\mu$)	HW eV	λ_{max} ($m\mu$)
KCl	540	0,20	H	545	0,24	630_a	$0,28_a$	830
			D	556	0,28	627_a	$0,25_a$	
RbCl	608	0,17	H	613	0,19	685_a	$0,15_a$	920
KBr	604	0,19	H	607	0,24	$\approx 640_a$	-	915
			D	608	0,29	$\approx 690_a$	$\approx 0,30_a$	

a) $T = 10^{\circ}K$

3 - 5) Irradiação com Luz Ultravioleta Monocromática.

Se o dano por radiação é produzido com luz ultravioleta monocrou

FIG. 4 - Absorção dos centros FU_2 medidas a $10^{\circ}K$ para cristais hidrogenados e deuterados.

FIG. 5 - Forma dos centros FU₂ em RbCl - U_H . a) Espectro de absorção após irradiação com luz u.v. durante 10 min a L.T.N. , seguida de aquecimento a 120°K; b) Situação das absorções das bandas U₁ e U₂ antes do aquecimento; c) Ampliação, (10x), da curva a na região da absorção FU₂ .

FIG. 6 - Formação de centros FU_2 em $KBr - U_0$. a) Irradiação 10 min c/ luz u.v. a $110^\circ K$ (leitura a $110^\circ K$); b) Leitura a THeL; c) Após 3 horas de iluminação com luz de $700 m\mu$ a THeL; d) Após 1 h a $110^\circ K$ (leitura a T.N.B.); e) Após 15 min a $70^\circ C$ (leitura a T.N.B.).

mática, obtida com o arranjo experimental descrito na sec. (2-5) os resultados são bem diferentes. As experiências foram realizadas a TNL, e a luz U foi obtida com uma largura espectral de 10 mμ. Os dados colhidos nessas experiências para o KCl podem ser resumidos da seguinte maneira.

Após a irradiação uma banda F perturbada foi obtida com um máximo de absorção em 545 mμ e com uma meia largura de 0,24 eV para cristais hidrogenados (figura 7). Centros U_1 e U_2 são também formados, mas a concentração relativa do U_2 para U_1 é menor do que a obtida por irradiação ultravioleta com o espectro completo da lâmpada de mercúrio. Decresce a banda U, produzida pelos ions de hidrogênio substitucional. Nesse trabalho, a banda F perturbada será designada por F^* .

3 - 6) Destruição Ótica da Banda F^* .

A banda F^* sofre destruição ótica quando é iluminada com luz do seu espectro de absorção (≈ 580 mμ) ou por um segundo processo, com luz ultravioleta no intervalo entre 280 e 250 mμ.

A figura 8 mostra esse segundo processo para um cristal que foi primeiramente irradiado com luz U (220 mμ) à temperatura de nitrogênio bombeado T.N.B. Posteriormente, o bombardeio com luz em 265 mμ, durante 1 h e 30 min, mostrou o desaparecimento da banda F^* simultaneamente com o decaimento das absorções óticas produzidas pelos hidrogênios intersticiais.

A luz de 585 mμ destrói óticamente a banda F^* como indicam as figuras 7 e 9. Foi utilizada a própria luz do espectrofotômetro Cary 17 o que indica a sensibilidade desse tipo de centro F perturbado. As diferenças das curvas mostradas na figura 7 para o início e fim da destruição

FIG. 7 - Formação e destruição ótica da banda F*. a) Situação inicial; b) Após irradiação c/ luz 212 mμ a T.N.L. (3 horas); c) Após iluminação com luz 575 mμ, $\Delta\lambda = 3$ mμ (T.N.L.); d) Mais 3 min 575 mμ; e) Mais 18 min (575 mμ); f) Após mais 2 horas 575 mμ.

FIG. 8 - Destruição ótica da banda F^* por luz u.v. a) Situação inicial T.N.B. ; b) Após 2 horas de irradiação com luz em 220 mμ (T.N.B.); c) Após 1 h 30 min com luz 265 mμ (T.N.B.); d) diferença $\underline{b-c}$.

FIG. 9 - Destruição ótica da banda F^* . a) Após a irradiação com luz U ; b) Após destruição ótica por luz do espectrofotômetro Cary 17 ; ($\Delta\lambda \approx 3 \text{ m}\mu$) , durante 4 min c) e d) 8 e 140 minutos de destruição ótica nas mesmas condições anteriores.

ótica mostram que inicialmente as absorções correspondentes às maiores perturbações são destruídas. As variações nas densidades óticas mostradas no gráfico contido na figura 9 mostram a simultaneidade entre a destruição ótica da banda F^* e as absorções na região dos intersticiais (U_2). Nos dois casos o resultado é uma quase total destruição da banda F perturbada, e a regeneração da banda U. Também ocorre uma pequena redução na região da banda U_1 .

3 - 7) Destruição Térmica da Banda F^* .

A banda F^* pode ser destruída pelo tratamento térmico a 120°K . Em consequência, uma banda F pura é formada juntamente com a absorção produzida por centros FU_2 . Ocorre também o decaimento das absorções devidas aos hidrogênios intersticiais e a banda U é regenerada parcialmente.

Foram levadas a efeito medidas em cristais com menor concentração de centros U ($10^{17}/\text{cm}^3$) para atender a dois objetivos:

1º) Eliminar a possibilidade de ser a banda F^* causada por uma ação coletiva das vibrações dos ions H_i^- sobre os centros F ou seja os ions H_i^- em grandes concentrações se constituírem em uma sub-estrutura, irregular, mais leve, inserida na rede do cristal puro.

2º) Verificar a independência das propriedades da destruição ótica da banda F^* com a concentração de centros U, o que permitiu dar uma nova interpretação ao mecanismo proposto previamente por Delbecq, Smaller e Yuster^{29}. Ver sec. 4-4-1.

Em RbCl e KBr os resultados obtidos foram semelhantes (ver tabela 1).

3 - 8) Efeito Isotópico.

Para confirmar o fato de que a perturbação produzida sobre o centro F é devida ao hidrogênio, efetuaram-se também medidas com cristais deuterados.

Nos cristais de KCl hidrogenados a banda F* apresenta o máximo de absorção em 545 mμ e meia-largura de 0,24 eV, enquanto que os deuterados apresentam o pico F* deslocado para 555 mμ, e a meia largura da banda aumenta para 0,28 eV (tabela 1). Também a temperatura de destruição térmica se modifica, aumentando de aproximadamente 10°K.

3 - 9) Irradiação com Raios X em Cristais de KCl -H_S⁻ H_S⁻.

Com o objetivo de conseguir maiores concentrações de centros FU₂ foram utilizados cristais de KCl coloridos e hidrogenados *simultaneamente* e irradiados com raios X à T.N.L. Para as amostras extraídas das partes internas dos cristais, as concentrações de centros FU₂ foram sempre maiores que as obtidas quando a hidrogenação era posterior à coloração. Entretanto, nas amostras tiradas da superfície ou suas proximidades, ou seja, nas regiões com concentrações muito mais elevadas, as medidas de absorção ótica mostraram alterações.

Uma banda de absorção foi observada em 830 mμ e com uma meia-largura da ordem de duas vezes a do centro F₂.

A superfície dos cristais coloridos e hidrogenados simultaneamente apresenta grande quantidade de pares H_S⁻ H_S⁻, formados por chance estatística.

Para verificar a correlação entre a banda de 830 mμ e os pares de hidrogênio, varias irradiações foram feitas em cristais com pares alinhados obtidos pela reação descrita na sec. (1-8). Após várias etapas de reação dos centros F₂ com as moléculas H₂ para obtenção dos pares alinhados, [110], restou uma absorção F₂ remanescente.

Depois da irradiação com raios X desta amostra a TNL, o espectro de absorção apresentou-se como mostra a figura (10). A leitura com os polaróides HR-2 para verificar o dicroísmo da banda em 830 mμ (F₂^{*}), mostrou que ela tem a mesma polarização do modo longitudinal de vibração do par de hidrogênio H_S⁻ H_S⁻. A absorção F₂ indicada em linha pontilhada na figura (10) é parte da remanescente que existia antes da irradiação com raios X.

A banda FU₂ também é observada nesses cristais mas as leituras com polaróides HN-22 mostraram que não apresenta dicroísmo.

3 - 10} Irradiações de Cristais de KCl - H_S⁻ H_S⁻ com u.v.

O mesmo tipo de investigação foi feito usando luz ultravioleta monocromática e temperatura de nitrogênio bombeado. Os pares de hidrogênio foram obtidos pela reação

As relações entre as densidades óticas nas duas direções eram ao redor de 10, isto é

$$[OD_{F_2}]_{[110]} \approx 10 \times [OD_{F_2}]_{[1\bar{1}0]}$$

FIG. 10 - Espectro de absorção de um cristal de KCl contendo pares alinhados e irradiado com raios X. Leituras com luz não polarizada (linha contínua), e nas direções $[110]$ e $[1\bar{1}0]$. Ver sec. 3-9).

Para obter uma concentração ($\approx 10^{18}/\text{cm}^3$) de pares de hidrogênio orientados, varios ciclos de reação foram feitos numa mesma amostra. A formação de centros F agregados, (R_1 e R_2), foi evitada pois estes também reagem com as moléculas de H_2 . Depois das reações nenhuma absorção em 800 μ foi observada. (linha tracejada da figura 11).

Após a irradiação com luz u.v. monocromática (220 μ) a TNB, durante 3 horas, o espectro de absorção acusou o aparecimento tanto da banda F_2^* em 830 μ como a não perturbada F_2 em 800 μ .

Medidas óticas feitas com luz polarizada mostraram o dicroísmo de ambas as absorções conforme indica a figura. Foram formados centros FU_2 mesmo a essa temperatura mas nenhum dicroísmo pode ser observado.

3 - 11) Tratamento Térmico.

Ambas as bandas de absorção F_2 e F_2^* decaem pelo tratamento térmico a 110°K. A banda F_2^+ também gerada durante a irradiação não decai em consequência desse tratamento. Esse comportamento já foi observado anteriormente por Luty^{30}.

3 - 12) Leituras no Infravermelho.

Leituras de alta resolução feitas no infravermelho, em frequências próximas de vibração localizada do H_2^+ , a 10°K, foram efetuadas com o objetivo de verificar a possibilidade de que centros FU sejam formados durante a irradiação dos pares ou após o decaimento térmico da banda F_2^* . Nenhuma evidência de tais centros foi encontrada. Resultados preliminares em

FIG. 11 - Espectro de absorção de um cristal de KCl contendo pares. a) Situação inicial à T.N.B.; b) Após 3 horas com luz u.v. de $220 m\mu$ (T.N.B.). c) Contorno da banda F_2^* ; d) Leitura com luz polarizada na direção $[110]$ e) Idem, na direção $[1\bar{1}0]$.

KBr e RbCl mostraram os dados que estão na tabela 1 e que indicam um comportamento semelhante também para esses cristais.

4. DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

4 - 1) Centro FU_2 .

Para explicar a origem da banda de absorção em 630 $m\mu$ no KCl , propõe-se que ela é produzida por um novo defeito, resultante da interação entre o centro F e o átomo de hidrogênio intersticial. Esta proposição é baseada nos seguintes pontos:

1º) As experiências de destruição ótica indicam claramente que os componentes desses centros são F e U_2 .

2º) A temperatura ideal de formação desses centros (110°K) coincide com aquela em que os átomos H_i^O tornam-se móveis através do cristal.

3º) O intersticial com maior probabilidade para interagir formando um defeito composto com o centro F é o H_i^O em virtude da tendência à repulsão entre as cargas dos centros F e H_i^- . Ver cap. 5.

Pelo fato da meia-largura de banda, e seu ponto máximo não sofrerem alterações por tratamento térmico ou por destruição ótica seletiva, pode-se concluir que a absorção em 630 $m\mu$ é devida a uma única configuração entre os centros componentes.

Como a mais forte interação entre os centros F e U_2 detectada é a da absorção em 630 $m\mu$, ela deve corresponder à menor distância entre os referidos centros antes de uma recombinação definitiva, formando novamente os centros U, ou seja à distância mínima antes que se dê a reação.

O fato de que a banda obtida em cristais deuterados tem meia-lar gura menor que os hidrogenados, figura (4), mostra que a interação com os fonons localizados da rede é menor para o defeito com maior massa, o que é de se esperar. Entretanto, disso não se pode concluir nada quanto ao mode lo de defeito, mas somente confirmar a participação do hidrogênio na forma ção do referido centro.

É compreensível que esta absorção não tenha sido reportada em trabalhos realizados anteriormente por outros autores. A maioria foi realizada utilizando cristais com concentrações de hidrogênio não muito eleva das, de modo a permitir a observação das variações na banda U.

O processo de formação dos centros FU_2 é competitivo com duas outras reações que envolvem átomos de hidrogênio intersticial. A primeira delas é a que produz moléculas H_2 , isto é

E a segunda é a que leva a recombinação já citada, restaurando os centros $U, (H_s^-)$. Portanto, para se obter uma densidade ótica de centros FU_2 , a con centração de hidrogênio no cristal é decisiva, isto é são necessárias gran des quantidades de centros F e U_2 após a irradiação.

4 - 2) Tentativas para a Orientação dos Centros FU_2

Procurando obter dados que permitissem melhor definir um mode lo para o centro FU_2 , ou pelo menos estabelecer a simetria do defeito, foram realizadas duas classes de experiências. Em primeiro lugar, a destruição

ótica com luz polarizada. Em segundo, medidas de dicroísmo induzido por pressão ao longo de uma direção principal do cristal.

Foi relatado anteriormente que o bombardeio com luz não polarizada em $630 \text{ m}\mu$, destrói os centros FU_2 no KCl e forma centros F e U_2 . Essa mesma destruição ótica foi feita com luz polarizada, com vetor de polarização orientado ao longo de direções principais do cristal. Todavia, quando se repetiram novas medidas de densidade ótica, usando luz polarizada, nenhuma diferença foi observada, que acusasse algum dicroísmo na amostra. A diminuição de absorção se processa como se a luz empregada para a destruição ótica não fosse polarizada.

Nas medidas óticas de cristais sob pressão também nenhum dicroísmo foi assinalado. Experiências foram feitas em cristais onde as pressões foram aplicadas, (até o limite de clivagem) nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, ou seja, da ordem de 150 kg/cm^2 . Inclusive, a formação dos centros FU_2 foi realizada durante a aplicação da pressão e nenhuma orientação pode ser constatada.

Tais resultados, apesar de negativos, são importantes e servem de base para obter as primeiras indicações sobre um modelo para o referido centro. Mais adiante serão feitos maiores comentários quando da apreciação de um modelo teórico simples.

4 - 3] Centro FU_2 em RbCl e KBr .

Para o RbCl , a obtenção do centro FU_2 segue o mesmo processo e os resultados são muito semelhantes. Isso pode ser verificado com auxílio da figura 5. A linha tracejada mostra a situação das absorções no ultra

violeta após a irradiação a TNL e antes da elevação da temperatura a 120°K , isto é, a banda U_2 em $245\text{ m}\mu$ e a U em $228\text{ m}\mu$. O tratamento térmico, acarreta o desaparecimento da U_2 , restauração da U , tal como no KCl e crescimento do centro FU_2 em $670\text{ m}\mu$, (linha contínua).

Os cristais de KBr entretanto não apresentam o mesmo comportamento em relação à impureza de hidrogênio. A formação do centro FU_2 é observada, mas a posição do pico, bem como a meia largura não podem ser determinadas com segurança. A destruição ótica produz também centros U_2 , tal como nos outros halogenetos alcalinos (figura 6).

Outras absorções se apresentam superpostas à banda F , o que torna bem mais complexo o problema do centro FU_2 no KBr. Para melhor compreensão do que ocorre nestes cristais, torna-se necessário um estudo mais detalhado das diversas temperaturas de mobilidade dos hidrogênios intersticiais, o que inclui a aplicação de outras técnicas.

Fischer^{12} mostrou que o centro U_2 nos brometos apresenta uma estrutura constituída de três componentes, em 240 , 255 e $270\text{ m}\mu$, resultantes de um efeito combinado de interação spin-órbita e distorção dinâmica da rede. Esse efeito pode ser também o responsável pelo comportamento anômalo do FU_2 no KBr.

4 - 4) Irradiação com Luz Ultravioleta Monocromática.

O dano por radiação monocromática produzido em cristais de $\text{KCl}-U_H$ dá origem a centros com absorção ótica na região da banda F , além de bandas U_1 e U_2 .

Os resultados descritos anteriormente indicam que essa nova absor

ção, denominada F^* na secção 3-5, é causada por centros F perturbados pelos átomos de H_0 intersticiais em diversas configurações, ou seja, átomos que são removidos dos centros U e localizam-se nas vizinhanças dos centros F. As configurações são similares às descritas por B. Fritz^{11} para os centros U_1 (H_i^-) ao redor dos centros α , também obtidos por irradiação em cristais contendo impureza de hidrogênio.

Esta absorção F^* não foi observada no trabalho pioneiro de Delbecq et al^{6} em decorrência do uso do espectro completo da lâmpada de Hg, pois estes centros F perturbados sofrem destruição ótica por luz ultravioleta ($\lambda \approx 270 \text{ m}\mu$) e por luz visível ($\lambda \approx 580 \text{ m}\mu$).

A explicação proposta para os centros F perturbados leva em conta o fato da meia-largura desses ser maior que a dos centros F normais. A nova absorção deve ser composta de transições óticas produzidas por diversas configurações de centros F e U_2 .

4 - 4 - 1) Destruição Ótica dos Centros F^* .

A figura 7 mostra vários estágios para a destruição ótica com luz de $585 \text{ m}\mu$ onde se pode observar que as maiores perturbações, correspondentes aos intersticiais mais próximos, decaem rapidamente (5 minutos para a diferença 1, entre b e c). No estágio final, 2 horas de iluminação são necessárias para produzir aproximadamente a mesma diferença de densidades óticas para os centros F menos perturbados (diferença 2, e-f).

Com base nessas propriedades, pode-se concluir que por excitação ótica, os eletrons dos centros F^* são capturados pelos átomos H_i^0 . Desse modo ions H_i^- e vacâncias são produzidos e por recombinação formam nova

mente os centros U.

A sequência de reações é a seguinte:

O fato do ion de hidrogênio negativo ficar no campo elétrico da vacância contribui para um aumento na taxa de recombinação. Assim, o papel do centro U_1 na destruição dos centros F perturbados é apenas o de produto intermediário de vida curta, ao invés de funcionar como elemento estável.

Como a função de onda do elétron do centro F excitado se estende até muitos parâmetros de rede, esse processo deve ocorrer pelo menos para os átomos de H_O mais próximos. Em consequência, escapam à destruição ótica somente os centros F perturbados pelos H_O em configurações mais afastadas, e que apresentam uma absorção ótica quase igual à do centro F puro.

Esses resultados excluem, pelo menos como processo mais importante, o descrito por Delbecq e Yuster^{29} segundo o qual a absorção de luz U_1 levaria o elétron do H_i^- a um estado excitado a partir do qual poderia tunelar para a vacância formando um centro F e deixando um centro U_2 (H_i^O). Com a restrição de que tais centros estáveis, F e U_2 , resultariam somente nos casos em que o centro U_1 e a vacância estivessem separados por mais que uma distância mínima, impedindo uma recombinação.

4 - 4 - 2) Destruição Térmica dos Centros F^* .

A observação de que por tratamento térmico os centros F^* desaparecem formando centros FU_2 e F não perturbado, mostra que durante a irradiação a primeira esfera de correlação dos defeitos não é populada. Os átomos de hidrogênio devem receber energia suficiente para mover-se até posições bem distantes.

4 - 4 - 3) Banda F^* em KCl com Deutério.

Nas experiências realizadas em $KCl - U_D$, as mesmas propriedades foram observadas para os centros F^* , porém a magnitude da perturbação é maior, (de 545 para 555 $m\mu$, figura 9), o que pode ser explicada considerando que os átomos de D_i^O produzidos a partir dos centros U_D por irradiação, vão popular posições mais próximas ao centro F do que os átomos de H_i^O que tem menor massa. Esta suposição encontra apoio também no fato de que a meia-largura observada para o $KCl-U_D$ é maior (0,28 eV) do que a do $KCl - U_H$ (0,24 eV). Também a maior massa do átomo de deutério deve reduzir as suas frequências de vibração relativas às do hidrogênio, permitindo aos D_i^O transferir seu excesso de energia aos fonons da rede do KCl em um menor número de saltos do que as utilizados pelo H_i^O . Assim o átomo D^O se equilibraria termicamente com a rede, realizando um menor número de saltos entre posições intersticiais. Isso deixaria o D^O mais próximo dos centros F que no caso do H^O .

O decaimento da absorção ótica nos comprimentos de onda maiores que os da banda U_2 , simultaneamente com F^* (figuras 7 e 9), é atribuído

à perturbação sobre os centros U_2 devido aos centros F.

4 - 4 - 4 - Sumário.

Pode-se então concluir que os produtos primários do dano por ra diação em cristais com centros U, são centros F e vacâncias de ions negativos, (α), tendo em sua vizinhança intersticiais de hidrogênio H_i^O e H_i^- respectivamente.

Por tratamento térmico ou iluminação esses produtos básicos po dem ser transformados em centros α , F, U, U_1 e U_2 isolados, bem como em agregados como FU_2 e moléculas H_2 .

5. UM MODELO TEÓRICO SIMPLES

Muito embora um melhor conhecimento das propriedades dos centros FU_2 e F^* venha a surgir quando da realização de experiências envolvendo a aplicação de outras técnicas, mesmo assim, com os dados até aqui obtidos, torna-se necessário o estabelecimento de um modelo teórico, mesmo simples, que permita uma apreciação adequada dos resultados.

Dos vários modelos propostos para o centro F , desde o apresentado por De Boer, até os mais recentes, quase todos apresentam uma característica comum. Nas vizinhanças da vacância, a energia potencial se aproxima de um poço quadrado, e o atendimento à lei de Ivey é forte justificativa para esse comportamento. Outras propriedades para o centro F puderam ser interpretadas qualitativamente através desse argumento apesar da fraca implicação acerca do grau de localização do elétron. Dentre elas, a explicação para a ordem de magnitude da largura da banda, e a dependência com a temperatura tanto da meia-largura como da posição do pico.

O fato físico essencial no caso, resulta de que tanto o estado fundamental como o excitado tem funções de onda compactas^{31} considerando que o potencial efetivo na região da vacância é aproximadamente o de um poço quadrado. Wood^{32} investigou em maiores detalhes a justificativa para este modelo.

Considerando então o estágio em que se encontram os dados sobre os centros FU_2 e F^* parece adequado admitir que as perturbações entre dois poços quadrados de potencial podem servir de base para descrever as propriedades dos referidos centros.

De início é conveniente apresentar uma revisão sumária, ressaltando alguns aspectos do problema de uma partícula num poço de potencial finito.

O poço retangular é definido por

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ -V_0 & (0 < x < a) \\ 0 & (a < x) \end{cases}$$

em que a é a largura e V_0 a profundidade do poço.

Para uma energia negativa E , maior do que $-V_0$, as funções de onda não normalizadas são da forma

$$\psi = \begin{cases} e^{Kx} & (x < 0) \\ Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & (0 < x < a) \\ Ce^{-Kx} & (a < x) \end{cases} \quad 5.1$$

onde $\hbar K = \sqrt{-2m E}$ e $\hbar k = \sqrt{2m (E + V_0)}$ sendo m a massa da partícula.

A aplicação das condições de contorno para $x = 0$ e $x = a$, da maneira usual, conduz às quatro condições a que estão sujeitas as constantes A , B e C , e que não podem ser satisfeitas para valores arbitrários de E . Pela eliminação de A , B e C , pode se mostrar que a condição de compatibilidade das equações envolvendo as três constantes é

$$2 \cot ka = \frac{k}{K} - \frac{K}{k} \quad 5.2$$

e que se essa condição é satisfeita, a solução é

$$A = B^* = \frac{1}{2} \left(1 - i \frac{K}{k}\right) \quad \text{e} \quad C = \frac{1}{2} \left(\frac{k}{K} + \frac{K}{k}\right) e^{Ka} \sin ka \quad 5.3$$

A solução da equação transcendente 5.2, que pode ser feita graficamente, é facilitada pela introdução das quantidades.

$$\gamma = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2}} \quad \text{e} \quad \alpha = \frac{ka}{\gamma} = \sqrt{1 + \frac{E}{V_0}}$$

em função das quais a equação 5.2 pode ser expressa como

$$\gamma \alpha = (n - 1) \pi + 2 \cos^{-1} \alpha \quad \text{com} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

A figura 12 mostra a solução gráfica e a relação para três casos, $\gamma = 1$, $\gamma = 4$ e $\gamma = 12$. A abscissa dos pontos de intersecção dos dois gráficos permite o cálculo dos correspondentes estados de energia através da fórmula.

$$E = -V_0 (1 - \alpha^2) \quad 5.4$$

O número de estados para uma dada profundidade do poço é determinado pelo maior inteiro contido em $(\frac{\gamma}{\pi} + 1)$, ou seja na medida em que a profundidade aumenta, um novo nível surge cada vez que γ assume o valor $n\pi$.

O valor de n tem importante significado na função de onda, assim se os valores das equações 5.3 são substituídos nas 5.1, as funções de onda tornam-se:

FIG. 12

$$\psi = \begin{cases} e^{kx} & (x < 0) \\ \frac{1}{\alpha} \sin \left[k \left(x - \frac{a}{2} \right) + \frac{n\pi}{2} \right] & (0 < x < a) \\ (-1)^n + 1 e^{-k(x-a)} & (a < x) \end{cases} \quad 5.5$$

O dimensionamento do poço que representa o potencial do centro F foi feito tomando por base as diferenças de energia entre a banda de condução e os níveis 1s e 2p, isto é, $E_1 = -3,1$ eV para o estado fundamental e $E_2 = -0,8$ eV para o estado excitado ^{31}.

Como

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{1 - \alpha_1^2}{1 - \alpha_2^2}$$

tem valor 3,87 para esses níveis, uma reta ajustada, (figura 12), para duas interseções, (dois níveis), deve satisfazer essa relação. Escolhendo então $\alpha_1 = 0,48$ e $\alpha_2 = 0,89$, a relação se aproxima de 3,87 e γ assume o valor 4,5.

Tanto para $\alpha_1 = 0,48$ como para $\alpha_2 = 0,89$ o valor calculado pela eq. 5.4 será $V_0 = -4$ eV, ficando assim definida a profundidade do poço de potencial para o centro F, designado daqui em diante por V_1 .

Para $\gamma = 4,5$ então a fórmula

$$\gamma = \frac{\sqrt{2mV_0a^2}}{\hbar}$$

fornece o a valor do produto

$$ma^2 = 1,7 \times 10^{-49} \quad (\text{M.K.S.})$$

Admitindo uma massa efetiva $m_e = 0,7 m_0^{\{33\}}$, então temos $a = 5,2 \text{ \AA}$ o que é um valor aceitável para a largura do poço do centro F já que o modelo é unidimensional.

Para a perturbação produzida pelo centro U_2 , o dimensionamento leva em conta somente a existência de um único nível já que a reação:

mostra diretamente a destruição da banda U_1 por um foton de energia $h\nu_{U_1}$ igual a 5,4 eV.

Temos para o segundo poço $\alpha = 0,6$ e $E = -5,4 \text{ eV}$, então a fórmula

$$E = -V_0(1 - \alpha^2)$$

fornece o valor da profundidade $V_0 = V_2 = -8,42 \text{ eV}$.

O produto mb^2 , onde b é a largura do segundo poço, é calculado agora tomando o novo valor de γ , isto é $\gamma = 3$ e assim

$$mb^2 = 3.62 \times 10^{-50} \quad (\text{M.K.S.})$$

e considerando a mesma massa efetiva $m_e = 0,7 m_0$ então temos $b = 2,4 \text{ \AA}$. Este valor é da ordem do diâmetro do interstício e sua aceitação aqui se apoia no ponto de vista de Mimura e Uemura^{\{18\}}, segundo os quais "...o átomo de hidrogênio fica compacto e assim se situa sem perturbação no espaço intersticial quase vazio da rede do KCl ".

O diagrama abaixo representa o dimensionamento anteriormente ex
pôsto para uma distância d entre os centros, de $5,1 \text{ A}^0$.

A função de onda para $x > a$ fica sendo então

$$\psi_{x>a} = (-1)^n + 1 N e^{-K(x - a)}$$

onde N é calculado pela condição

$$N^2 \left[\int_{-\infty}^0 e^{2kx} dx + \frac{1}{\alpha^2} \int_0^a \sin^2 \left[k(x - a/2) + \frac{n\pi}{2} \right] dx + (-1)^{2(n+1)} \int_a^{+\infty} e^{-2K(x-a)} dx \right] = 1$$

dando então

$$N = \left\{ \frac{1}{K} + \frac{a}{2\alpha^2} - \frac{1}{4\alpha^2 k} \left[\sin(ka + n\pi) + \sin(ka - n\pi) \right] \right\}^{-1/2}$$

Para $n = 2$ temos

$$k = 7,7 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ e } K = 3,8 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

portanto $N_2 = 3,9 \times 10^4$ (M.K.S.).

E para $n = 1$

$$k = 4.05 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ e } K = 7,5 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

resultando $N_1 = 2,4 \times 10^4$ (M.K.S.)

O valor das perturbações ΔE nos níveis de energia, calculado pela fórmula

$$\Delta E = \int_{d_1}^{d_2} \psi_{x>a}^* V_2 \psi_{x>a} dx$$

onde d_1 e d_2 são as abscissas das bordas do 2º poço, resulta na expressão

$$\Delta E = - \frac{V_2 N^2}{2K} \left[e^{-2K(x-a)} \right]_{d_1}^{d_2}$$

válida para N_1 e N_2 .

Os resultados para varias distâncias entre o intersticial e o centro F., conforme a figura 13, estão na tabela seguinte.

POSICÃO	Dist. d (Å ⁰)	ΔE (eV)	λ(mμ)
1	5,1	0,52	670
2	7,0	0,12	570
3	8,3	0,05	550
4	9,3	0,03	545
5	11,5	0,00	540

Os valores de ΔE se referem praticamente à perturbação sobre o nível mais alto E_2 , já que sobre o E_1 os valores de ΔE são insignificantes, mesmo para a distância correspondente à posição 1. Estão arrolados na última coluna os comprimentos de onda correspondentes aos valores perturbados.

Para o confronto com os resultados experimentais deve-se ressaltar que nenhum parâmetro ajustável foi particularmente favorecido. O valor adotado para a massa efetiva do qual resultou a fixação das dimensões dos poços, está de acordo com os trabalhos mais recentes sobre o centro F. Outros cálculos, não apresentados aqui, foram realizados tomando m_e igual a $0,5 m_0$ e $1,0 m_0$ e as variações não foram além do que se poderia espe

Diagrama para Posição 1

FIG. 13

rar para valores extremos e serviram para confirmar a conveniência da escolha.

A análise dos valores da tabela permitem concluir que a posição 1 do hidrogênio intersticial é a mais provável para a absorção FU_2 que no KCl foi observada em $630 \text{ m}\mu$. A diferença entre os valores teórico e experimental, ou seja $40 \text{ m}\mu$, cerca de $0,1 \text{ eV}$, pode ser justificada tendo em conta vários fatores entre os quais a simplicidade do modelo adotado e a própria aplicação da teoria de perturbação para aquela distância, (a menor), entre os poços.

O fato de existirem 24 posições intersticiais, (de número 1) ao redor de um único centro F , e que a destruição ótica do centro FU_2 envolve o movimento do hidrogênio, pode justificar o insucesso das experiências para orientação.

De qualquer forma, é pouco provável que a configuração mais próxima seja aquela em que o átomo de hidrogênio se situa no interstício adjacente, isto é, no centro de um tetraedro com um centro F em um de seus vértices e três ions Cl^- nos restantes (figura 14). Nessa situação é mais provável que se processe a reação,

produzindo novamente os centros U .

As demais configurações, correspondentes às posições de 2 a 5 da figura, produzem as perturbações que compõe a banda F^* . Analisando os aspectos e as diferenças obtidas nas varias fases da destruição ótica da ban

da F^* , figuras 7, 8 e 9) conclue-se que a absorção é constituída de vá
rias componentes relativas às diversas configurações e os dados experimenta
is e teóricos concordam satisfatoriamente.

6. IRRADIAÇÃO DE CRISTAIS CONTENDO PARES DE CENTROS U

A irradiação em pares $H_S^- H_S^-$ alinhados na direção $\langle 110 \rangle$ por luz ultravioleta ou por raios X foi feita com dois objetivos.

1º) Obter a formação de um defeito constituído de um centro F e um centro U, (H_S^-) , alinhado na direção $\langle 110 \rangle$.

2º) Estudar a dependência direcional do dano por radiação com relação às direções principais da rede cristalina.

Graças ao conhecimento do processo de obtenção dos pares alinhados, e da possibilidade de medir o espectro das vibrações localizadas, surgiu a idéia de se estudar a interação entre centros F e U em sua mais próxima distância.

Para a obtenção desse efeito, utilizou-se a irradiação de baixa energia, visando remover um átomo de H_0 de um dos pares $H_S^- H_S^-$. Com isso, poder-se-ia constatar a presença do defeito na região visível, isto é, absorção F perturbada ou então a alteração no espectro das vibrações localizadas.

Contudo, tal efeito não foi detetado. Como as experiências indicaram, a radiação remove ambos os átomos de hidrogênio do par de centros U, formando um centro F_2 perturbados pelos H_i^0 intersticiais. Mesmo em cristais aquecidos à temperaturas onde o H_i^0 torna-se móvel, o centro FU não foi observado. Se o centro FU fosse obtido, dever-se-ia encontrar uma linha vibracional em $497,0 \text{ cm}^{-1}$. Tal linha 5,0 cm abaixo da linha vibracional do centro U poderia ser detetada em nossas experiências.

Para estimar a provável posição dessa linha considera-se que a

interação dipolo-dipolo induzido entre os centros F e U deveria diminuir a frequência de vibração longitudinal do ion H^- . Utilizando o mesmo modelo de ref. 19, aplicado para calcular as frequências vibracionais do par $H_s^- H_s^-$, obtem-se a seguinte variação em unidades C.G.S.

$$\nu_{FU}^2 = \nu_U^2 - \frac{2e^2\alpha}{(a\sqrt{2})^6 m}$$

onde α é a polarizabilidade do centro F, a é o parâmetro da rede, e é a carga do elétron, ν_{FU} é a frequência da vibração localizada no centro U, tendo um centro F na posição próxima vizinha [110], e ν_U é a frequência do centro U isolado.

Após a irradiação dos pares alinhados, foram realizadas medidas de dicroísmo sob a banda F. Também nessas experiências nenhuma polarização das absorções foi detetada que indicasse a orientação de algum defeito.

6 - 1) Formação dos Centros F_2 Após a Irradiação dos Pares.

Estudos sobre a produção de centros F em KI^{34} tem indicado que não são formados centros F em quantidade significativa por quaisquer dos mecanismos de ionização múltipla baseados na sugestão original de Varley. A coloração do KI puro, pela irradiação com ultravioleta mostrou que energias em torno de 5 eV são suficientes para a produção de centros F. A forte dependência de taxa de coloração em relação à temperatura no KI, mostrou que o estado eletrônico excitado, através do qual tem lugar a formação de centros F, está em equilíbrio térmico com a rede cristalina.

Um modelo para a produção de centros F por recombinação entre elétrons e buracos, sem emissão de radiação, foi desenvolvido por Pooley^{35} e Hersh^{36}. Segundo esse modelo, a transição do estado excitado ao fundamental transfere uma energia aos dois ions de halogênio, com vetores de momentum ao longo da direção [110]. Nos casos de partilha desigual dessa energia devido a interação com a rede, o ion de maior energia pode sair iniciando uma sequência de substituições na direção [110], formando uma vacância de ion negativo a um ion intersticial. A energia necessária para que se estabeleça uma sequência de substituições é de aproximadamente 5 eV em muitos halogenetos alcalinos, portanto suficientemente pequena para permitir a formação de defeitos por recombinação eletrôn-buraco. Essa energia é maior em materiais onde a relação entre os raios do anion e do cation é bem grande como no LiI, LiBr e NaI. Realmente a formação de centros F nesses materiais é de dificuldade já constatada.

No caso do cristal de KCl com pares de centros U alinhados na direção [110], um mecanismo desse tipo pode ser o responsável pela saída simultânea dos dois átomos de hidrogênio (figura 14). A menor massa frente aos ions do cristal puro, bem como o menor raio iônico do H_s^- favorecem tal possibilidade. Por esse motivo, os centros F_2 perturbados guardam a mesma orientação dos pares de centros U antes de sofrerem a irradiação, e explica o não aparecimento do centro FU que seria produzido pela saída de um dos hidrogênios somente.

6 - 2) Diferença Entre os Centros F_2 Obtidos por Irradiação com u.v. e Raios X.

a

b

c

d

FIG. 14 - Ilustração esquemática dos centros propostos. a) Pares H^-H^- alinhados na mesma direção, perturbado pelos átomos de H_i^0 removidos pela luz U; c) Modelos propostos para os centros F^* e FU_2 ; d) Configuração menos provável para constituir o centro FU_2 .

Como se pode verificar nas figuras 10 e 11, as absorções produzidas em cristais de KCl com pares de hidrogênio, diferem conforme o tipo de radiação utilizada. Quando a irradiação é feita com raios X, formam-se somente os centros perturbados F_2^* , e quando é com ultravioleta, aparecem as absorções devidas ao F_2 e ao F_2^* . Para interpretar essa diferença foram realizadas irradiações com raios X à temperatura de $80^\circ K$ em cristais puros aditivamente coloridos e contendo centros F_2 . Pode-se então constatar uma destruição de parte dos centros F_2 em decorrência da irradiação. O mesmo não ocorre com relação as amostras sob incidência de ultravioleta. Portanto, para uma melhor análise é necessário ressaltar alguns aspectos do problema dos centros F_2 irradiados.

Num estudo detalhado, Schnatterly e Compton^{37} mostraram que os centros F_2 gerados por irradiação à temperatura ambiente não ficam em equilíbrio quando a amostra é esfriada a T.N.L. O cristal foi irradiado a $16^\circ C$, resfriado e depois novamente irradiado com raios X, tendo sido observado um decaimento da absorção ótica (α_{F_2}), dos centros F_2 formados à $16^\circ C$, segundo uma lei exponencial

$$\alpha_{F_2} = [\alpha_{F_2}]_0 e^{-\frac{t}{\sigma}} \quad \text{com } \sigma = 162 \text{ min a T.N.L.}$$

Num esforço para levar a efeito um teste mais sensível eles produziram centros F e F_2 a $16^\circ C$, e orientaram estes últimos por iluminação a $200^\circ K$ com luz polarizada ao longo da direção $[110]$. A absorção medida com luz na direção $[110]$. A absorção medida com luz na direção $[110]$ era duas vezes maior que a $[1\bar{1}0]$. Em seguida, foi feita uma irradiação com raios X. A $200^\circ K$, ambas as componentes decaíram com a mesma constante de tempo que

foi observada para centros F_2 não orientados. Mas a 90°K a irradiação fez com que os centros F_2 sofressem reorientação, mais rápida do que o decaimento, ou seja, a diferença entre as duas orientações diminuiu mais rapidamente do que o decaimento global dos centros F_2 ^{22}

Os autores acima citados não tiraram nenhuma conclusão definitiva, entretanto as sugestões que foram feitas e parecem compatíveis com os dados apresentados, são as seguintes:

a) O mecanismo dominante que estabelece o equilíbrio, muda para temperaturas acima de 100°K .

b) A recombinação de um intersticial com centro F_2 destruindo um dos centros F componentes, não resultaria em mudança na orientação dos centros F_2 . Esse fato sugere que esse mecanismo de recombinação é dominante acima de 100°K .

c) A significativa reorientação dos centros F_2 a 90°K sugere que nessa faixa de temperaturas o mecanismo que predomina é resultante de uma recombinação elétron-buraco.

Ainda que tais conclusões sejam razoavelmente consistentes com os dados, deve-se notar que cálculos de Crawford sugerem que a recombinação elétron-buraco não pode ser efetiva a temperaturas muito baixas, para as quais o centro F' é estável uma vez que o buraco tem uma baixa energia de difusão a temperaturas próximas de 100°K .

No caso da irradiação dos pares com raios X, o espectro de absorção da figura 10, mostra que ocorre uma grande produção de centro V_K e F' juntamente com o F_2^* . Tal não ocorre no aspecto obtido por irradiação com ultravioleta, onde não aparecem significativas quantidades de V_K e F' e as

bandas F_2 e F_2^* estão presentes.

Tais observações levam à conclusão que os centros do buraco contribuem para o desaparecimento (durante a irradiação), dos centros F_2 não perturbados. A presença dos intersticiais de hidrogênio H_i^O nas vizinhanças desses centros deve impedir de algum modo a recombinação eletron-buraco, daí resultando uma menor razão de decaimento para os centros F_2^* .

No caso da irradiação com ultravioleta, a ausência de centros de buracos justifica a preservação de ambos os tipos de defeitos.

RESUMO E CONTRIBUIÇÕES DESTA TESE

1º) As interações entre os centros F e U_2 , (átomo de hidrogênio intersticial), ficaram identificadas em $KCl - U_H$ pelas bandas de absorção em 545 $m\mu$ e 630 $m\mu$. A primeira delas, denominada neste trabalho como F^* , produzida por luz u.v. monocromática, (luz U), à temperatura de N_2 líquido mostrou ser constituída de diversas componentes relativas às várias configurações entre os centros F e U_2 .

Esta conclusão se baseia na formação, bem como nas destruições ótica e térmica do defeito.

A segunda, (630 $m\mu$), denominada FU_2 forma-se nos cristais irradiados com u.v. e submetidos a tratamento térmico a 110°K. O fato de que esse tratamento destrói os centros F^* , formando centros FU_2 e F não perturbados, indica que durante a irradiação T.N. L. a primeira esfera de correlação quase não é populada. A destruição ótica produz centros U_2 e F e mostra que essa banda é produzida por uma única configuração entre os centros componentes. Resultados semelhantes foram obtidos em monocristais de $RbCl$ e KBr .

2º) Um modelo teórico, baseado em dois poços de potenciais, mencionados de acordo com as propriedades dos centros componentes, F e U_2 , fornece valores que concordam satisfatoriamente com os dados experimentais. O confronto permite concluir que a posição do hidrogênio, mais provável, para produzir o defeito responsável pela absorção em 630 $m\mu$, é a do segundo interstício mais próximo do centro F. As demais configurações, mais afastadas, produzem as perturbações que compõe a banda F^* .

3º) O efeito isotópico mostrou que no $KCl - U_D$, o pico da banda F^* ocorre em 550 mμ e a meia largura é maior, (0,28eV e 0,24eV para hidrogênio e deutério respectivamente). Tais alterações se explicam tendo em vista que os átomos de D_i^0 produzidos pela irradiação vão popular posições mais próximas ao centro F do que os átomos de H_i^0 que possuem menor massa.

Com relação aos centros FU_2 , os cristais deuterados mostraram uma banda de absorção deslocada de 3 mμ para a maior energia e apresentam uma meia-largura menor. Pode-se concluir então que o defeito consiste numa única configuração e que a maior massa, D, produz menor largura de linha devida a menor amplitude de oscilação do ponto zero.

4º) Foi observada a perturbação sobre a banda U_0 , produzida pelo centro F, e que se apresenta como uma ampla absorção no u.v. estendendo-se de 225 a 290 mμ. Esta absorção que mostra maior sensibilidade ao bombardeio com luz em 260 mμ do que a banda U_1 , sofre destruição ótica simultaneamente com a banda F^* . Desaparece também quando a iluminação é feita sobre a banda F^* , (570 mμ), porisso é atribuída ao mesmo defeito.

5º) Estudo do dano por raios X produzido em cristais de KCl contendo pares de centros U, $(H_s^- H_s^-)$, alinhados, mostrou diversos aspectos do mecanismo de formação dos defeitos.

A obtenção de centros F_2 após a irradiação, conservando em parte a mesma orientação dos pares, segundo a reação.

confirmou a existência de uma dependência direcional do dano por radiação

com relação às direções principais da rede cristalina. O deslocamento de 30 mμ e o aumento da largura da banda F_2 obtida, se atribui às perturbações pelos átomos de hidrogênio intersticial.

6º) A obtenção de centros F_2 por irradiação dos pares de hidrogênio usando luz u.v. monocromática, 212 mμ para o KCl, mostrou os mesmos resultados obtidos por raios X. Além disso, se obtiveram centros F_2 não perturbados, mostrando também parte da orientação inicial. Essa diferença entre os defeitos produzidos por raios X e u.v., foi explicada com base na formação, no primeiro caso, de centros de "buracos" que se recombina imediatamente com os centros F_2 não perturbados, confirmando o mecanismo de Hersh e Pooley.

7º) Nenhuma observação evidenciou a formação de um defeito constituído de um centro F e um centro U, (H_5^-), alinhado na direção [110], que era um dos objetivos deste trabalho. A radiação remove ambos os átomos de hidrogênio do par de centros U, e mesmo em cristais aquecidos à temperatura onde o H_i^0 torna-se móvel, o centro FU não foi observado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS:

1) Como os átomos de hidrogênio H_i^0 , (centros U_2), apresentam spin $1/2$, um estudo dos cristais de $KCl - U_H$ e $KCl - U_D$, através da técnica de E.P.R. pode fornecer outros dados sobre os centros F^* e FU_2 . Como a radiação é de baixa energia, tais defeitos formam-se próximos à superfície da amostra o que deve ser levado em conta na medida da temperatura, (durante e após a irradiação).

2) Verificação de propriedades magneto-ópticas na região ultravioleta nos cristais de halogenetos alcalinos contendo centros F^* e FU_2 . As medidas de Gee et al.^{13} mostraram a existência de rotação de Faraday e dicroísmo circular magnético na banda U_2 , componentes de ambos os centros.

3) Pesquisa sobre centro FU_2 no KBr. Deve ser feito um estudo prévio das várias temperaturas de mobilidade dos centros U_1 e U_2 no KBr complementando o trabalho de B. Fritz^{11}. A obtenção deste efeito nos brometos não segue o mesmo mecanismo que no KCl e várias anomalias puderam ser observadas para esses cristais.

4) A introdução de pequenas quantidades de iodo em KCl dá origem a propriedades semelhantes às obtidas com hidrogênio. A irradiação com luz ultravioleta produz centros F e iodo intersticial, tendo sido constatada a reação dos átomos de I para formar uma molécula intersticial de I_2 ^{36}. Tais indicações estimulam um estudo no sentido de se obter as perturbações correspondentes ao iodo sobre o centro F .

5) Estudo dos mesmos defeitos, em cristais com menor parâmetro

de rede, que podem mostrar uma interao mais forte, tais como NaCl, NaF e $L_i F$.

6) Efeito Stark dos centros F^* e FU_2 .

BIBLIOGRAFIA

- {1} - Crawford. J.H. - Point Defects in Solids - Plenum Press - 1972
- {2} - Van Buerem H.G. - Imperfections in Crystals - North Holland
Publishing Co - 1960
- {3} - Vineyard G.H. - Radiation Effects in Inorganic Solids
Disc. of the Faraday Soc. N° 31 - 1961
- {4} - Smoluchowski R. - Radiation Res. Suppl. 1 - 1959
- {5} - Crawford J. H. - Advances in Physics - (Phil. Mag. Suppl.)
vol. 17, n° 65 - January 1968
- {6} - Delbecq C. J. , Smaller B. and Yuster P.H.- Phys. Rev. 104, 599-1956
- {7} - Hilsh R. and R. W. Pohl - Trans. Faraday Soc. 34 , 883 - 1938
- {8} - Jacobs P.W.M. and Grassano U. - Photochemical Reactions in the
Alkali Halides - NRL - Technical Repot n° 2 - 1963
- {9} - Baldini et al - Phys. Rev. 140 6A 2094 (1965)
- {10} - Mirlin D.M. and Reshina I.I. - Engl. Transl. - Soviet Phys.
Solid State 6 2454 (1964)
- {11} - Fritz B. - J. Phys. Chem. Solids - 23 375 (1962)
- {12} - Fischer F. - Z. Physik - 204 351 (1967)
- {13} - Gee J. V. et al - Proc. Roy Soc. Lond. A 322 , 27 (1971)
- {14} - Lüty. F. , Costa Ribeiro S. , Mascarenhas S. , and Sverzut V.
- Phys. Rev. 168 , 1080 (1968)
- {15} - Spaeth J.M. and Sturm M. - Phys. Stat. Sol 42 739 (1970)
- {16} - Hirai M. - J. Phys. Soc. Japan 15 1308 (1960)
- {17} - Mott N.F. and Gurney R.W. - Electronic Process in Ionic Crystals
Dover. 19
- {18} - Mimura H. e Uemura Y. - J. Phys. Soc. Japan 14 1011 (1959)

- {19} - *Torrens I. M. and Chadderton L.T.* - Phys. Rev. 159 , 671 (1967)
- {20} - *Barlarin M.* - Phys. Status Solidi 2 , 60 (1962)
- {21} - *Souza M. and Lüty F.* - Infrared Absorption of Pairs of Coupled
Local Mode Oscillators - Phys. Rev.
(a ser publicado)
- {22} - *Aegerter M. A. and Lüty F.* - The F_2^+ Center in KCl Crystals
- {23} - *Van Doorn C. Z.* - Phillips Res. Repts Suppl nº 4 (1962)
- {24} - *Souza M. , Gongora A. Aegerter M. A. and Lüty F.* - Phys. Rev.
Letters 25 1426 (1970)
- {25} - *Gongora A.* - Tese - Instituto Politécnico Nacional (1970)
México D.F.
- {26} - *Robert R. e Souza M.* - Phys. Rev. - Trabalho a ser publicado
- {27} - *Van Doorn C. Z.* - Rev. Sci. Instr. 32 755 (1961)
- {28} - *Mirlin D.M. and Reshina I.I.* - Sov. Phys. S.S. vol. 8 nº 1 (1966)
- {29} - *Delbecq C. J. and Yuster P.H.* Phys. Rev. - 104 655 (1966)
- {30} - *Lüty F.* - Comunicação Pessoal
- {31} - *Fowler W.B.* - Physics of Color Centers - Academic Press . (1968)
- {32} - *Wood R.F.* - J. Phys. Chem Solids 26 , 615 - (1965)
- {33} - *Polarons in Ionic Crystals and Polar Semiconductors* - Ed. Josef
T. Devreese - Amsterdam - North Holland P. - (1972)
- {34} - *Hall et al* - Proc. Phys. Soc. 84 719 (1964)
- {35} - *Pooley D.* - Solid State Comm 3 , 241 (1965)
- {36} - *Hersh H.* - Phys. Rev. 148 928 (1966)
- {37} - *Schnatterly S. e Compton D.* - Phys. Rev. 135 A227 (1964)