UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Estudo do Processo de Geração de Buracos
em Sistemas Inomogêneos de Centros de
Cor em Halogenetos Alcalinos para Aplica-
ção à Memória Ótica.**

Liliane Ventura Schiabel

**Dissertação apresentada ao
Intituto de Física e Química
de São Carlos para obtenção
do Título de Mestre em Física
Aplicada.**

Orientador: Prof.Dr. Máximo Siu Li

São Carlos, 19 de Dezembro de 1990.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

257

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LILIANE VENTURA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13/12/90

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. MAXIMO SIU LI

Prof. Dr. VANDERLEI SALVADOR BAGNATO

Prof. Dr. NILSON DIAS VIEIRA JUNIOR

"...

*As coisas tangíveis
tornam-se insensíveis
à palma da mão.*

*Mas as coisas findas,
muito mais do que lindas,
essas ficarão."*

C.D.A.

*Ao Homero, meu marido,
aos meus pais e irmãs,
com todo o meu amor.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li, meu agradecimento especial pela orientação, por proporcionar um excelente clima de trabalho, e pela enorme amizade e apoio neste tempo em que trabalhamos juntos;

Aos técnicos, Gilberto Victorino, Paulo Celso Chiari, Antonio Carlos Romão e Silvio Tonissi Júnior, pela amizade e ajuda diária, sem as quais seria extremamente difícil a realização deste trabalho;

Ao Elderson Cassio Dominicuci pelo crescimento das amostras e amizade;

Ao pessoal da Oficina Mecânica, pela confecção de peças para o sistema de coloração e ao pessoal da Oficina Eletrônica pela confecção do controlador de temperatura;

À Isabel de Cássia de Vitro Sertori por todo o trabalho de secretaria e amizade;

Aos técnicos da Criogenia, José Celso Yukiô e Aldimar Tadeu Jesuino Constante, pelo fornecimento de Hélio líquido sempre que necessário;

Ao Samuel Alvarez pelos desenhos;

À Lígia de Oliveira e aos demais orientados do prof. Máximo pela constante troca de informações e amizade;

Aos integrantes do Grupo de Ótica pelo convívio e pela boa interação;

Ao Homero Schiabel, cujo carinho, compreensão e apoio foram enormes, e pelas correções gramaticais deste trabalho;

À minha família por ter me apoiado e incentivado com amor e compreensão mais uma vez;

Finalmente, à Iria Müller Guerrini e Ana May Brasil, minhas professoras de 2º grau, meu eterno agradecimento por terem me incentivado nos estudos de Física.

Esta dissertação teve o apoio financeiro
da Capes e da Fapesp.

Prefacio

A explosão da utilização de computadores e microcomputadores nas últimas décadas viabilizou a realização de trabalhos e projetos com alta eficiência. Cada vez mais dependemos do uso de computadores em geral, porém deparamo-nos com um fator limitante que é a capacidade de armazenamento de informações, ou seja, a memória do computador (atualmente da ordem de gigabyte/cm²). Assim sendo, pesquisadores investigam novas técnicas e novos materiais para obter um dispositivo de armazenamento de informações de acesso direto com a relação custo/eficácia favorável.

Uma das soluções para esse problema vem sendo proposta através da memória ótica em cristais, que tem a capacidade de armazenamento da ordem de terabyte e que consiste da geração fotoquímica de buracos numa banda de absorção inomogênea desses cristais (vidros dopados apropriadamente, cristais de halogenetos alcalinos com centros de cor, etc). Decodificando-se os buracos como sendo "1" e os não buracos como "0", este sistema de código binário permite obter a memória ótica. A fig.I-1.1b do texto ilustra este fato [1].

É evidente que há um abismo entre a geração e a implantação comercial da memória ótica (em termos de Brasil, ainda encontramos a nível acadêmico). Existem fatores limitantes significativos para esta viabilização. A memória ótica ainda encontra-se mergulhada a uma temperatura de 4K para alguns materiais (por geração fotoquímica) e também o problema fundamental "escrever", "ler" e "apagar" não está por completo solucionado [2], muito embora para alguns poucos materiais, que não utilizam a geração fotoquímica de buracos como memória ótica, já está sendo comercializada.

Com o avanço notadamente rápido deste ramo da ciência (em aproximadamente uma década varios materiais foram estudados para a geração da memória ótica e os problemas de ler, escrever e apagar encontram-se em bom nível de desenvolvimento), a implantação deste tipo de memória será viável e "computadores óticos" estarão sendo utilizados dentro de poucas décadas.

RESUMO

Através de uma pesquisa sistemática de linhas de zero-fônon de defeitos em Halogenetos Alcalinos, para aplicações de geração de buracos em bandas de absorção inomogêneas, estudamos o Centro R, particularmente a banda R_2 , gerada pela coloração aditiva de Halogenetos Alcalinos. Esta banda pôde ser eficientemente apagada a baixa temperatura (20K) até com uma luz fraca de um espectrofotômetro, para duas amostras: KCl:NaCl:KOH e KCl:KOH, com linhas de zero-fônon a 741.7nm e 742.0nm, respectivamente. Para a primeira, o efeito pôde ser observado mais intensamente, sugerindo a influência positiva do Sódio neste tipo de experimento.

A recobertura térmica dos buracos gerados permitiram a reversibilidade parcial do processo.

Discutimos também a fenomenologia do processo através de várias alternativas para sua compreensão, e propomos caminhos para a identificação do processo.

Concluimos que a banda R_2 dos centros das amostras citadas são candidatas à geração de buracos otimizada para a obtenção de memória ótica com alta densidade de armazenamento.

Ainda, ressaltamos a importante influência das impurezas introduzidas nos Halogenetos Alcalinos para se criarem boas condições (estabilidades térmica e ótica) para a geração de buracos, evidenciando, portanto, que não somente o parâmetro de rede da matriz combinado com o grau de aglomerados de centros são suficientes para indicar a matriz adequada para este tipo de experimento.

ABSTRACT

In a systematic search for zero-phonon lines arising from defects in Alkali Halides for hole burning applications in inhomogeneous absorption bands, we have studied the R-Center, particularly the R_2 -Bands, formed by additive coloration of Alkali Halides. This band could be efficiently bleached at low temperature (20K) using a weak spectrometer light irradiation in two samples: KCl:NaCl:KOH and KCl:KOH with zero-phonon lines at 741.7nm and 742.0nm respectively. For the first one, the effect could be observed with much more intensity, suggesting the Sodium positive influence for this kind of experiment.

The thermal recovery of the holes burned allowed parcial reversibility of the process.

We also discuss the process phenomenology using several alternatives for its comprehension and we propose some ways for the process identification.

We conclude that R_2 band for the mentioned samples are good candidates for hole burnings in a optimized way to obtain high density storage optical memory.

We also point out the important influence of the impurities introduction in the Alkali Halide hosts in the sense of developing good conditions (optical and thermal stabilities) for the hole burning experiment, showing clearly that not just the lattice parameter joined with the degree of aggregate centers, are enough to reveal the ideal host for this kind of experiment.

INDICE

Prefácio	i
Resumo	iii
Abstract	iv
I - Considerações Gerais	1
1. Memória Ótica	1
2. Configurações de Sistemas para Memória Ótica por GBF	3
3. Nossa Proposta	4
II - Introdução Histórica	6
III - Centros de Cor em Halogenetos Alcalinos	8
1. Halogenetos Alcalinos	8
2. Imperfeições nos Cristais	11
Defeitos Frenkel	11
Defeitos Schottky	12
3. Centros de Cor	15
Centro F	15
Deslocamento Stokes	21
Linha de Zero-Fônon (LZF)	21
Outros Tipos de Centro de Cor	24
Influências da Dopagem em H.A. na Criação de Centros de Cor	26
Cálculo das Concentrações de Centros	28
IV - Coloração de Halogenetos Alcalinos	30
1. Coloração por Radiação Ionizante	30
Resultados Experimentais da Coloração por Radiação Ionizante	32

2. Coloração por Injeção de Elétrons	35
Nosso Dispositivo	37
3. Coloração Aditiva	41
Procedimento para Coloração	47
Resultados das Colorações Aditivas	49
 V - Conversão e Destruição de Centros	61
1. Bandas de Absorção e Emissão	61
2. Bandas Homogêneas	63
3. Bandas Inomogêneas	69
 VI - O Centro F_3	71
1. Simetria e Transições	71
2. Bandas de Absorção e LZF Características nas Matrizes de KCl e NaCl	73
 VII - Linhas de Zero-Fônon (Bandas R_2)	75
Resultados Experimentais	
1. NaCl (LZF)	75
2. Conversão de Centros em NaCl	75
3. A Matriz KCl (LZF)	79
 VIII - Geração de Buracos	82
1. Resultados Obtidos	82
2. Recobertura do Buraco	85
 IX - Discussões e Conclusões	89
 X - Sugestões para Trabalhos Posteriores	98
 XI - Referências Bibliográficas	101
 APÊNDICE I - Princípio de Frank-Condon	A-1

APÊNDICE II - Modelo Alternativo da Transição Dipolar	
Elétrica do Centro F	A-2
APÊNDICE III - Linha de Zero-Fônon	A-6
APÊNDICE IV - Técnicas Experimentais	A-10
1. Polimento de Amostras	A-10
2. Medidas com um criostato de imersão	
a temperatura de Hélio líquido	A-11

I Considerações Gerais

I-1 Memória Ótica

O rápido desenvolvimento de lasers no visível e no infra-vermelho próximo do espectro eletromagnético tem entusiasmado as pesquisas em esquemas de armazenamento ótico. Se tais esquemas fossem levados ao limite de difração da luz visível e do infra-vermelho próximo, haveria a possibilidade de se armazenar 10^8 bits/cm² numa configuração bi-dimensional e por volta de 10^{12} bits/cm² numa holográfica [1]. Porém, os métodos holográficos são muito complexos em sua implementação técnica e uma dimensão opcional e adicional é o domínio de frequência.

Existem trabalhos recentes que mostram a viabilidade do uso de defeitos em cristais que apresentam características adequadas para serem usados para memória ótica [2]. Um dos meios estudados são os halogenetos alcalinos (H.A.) com centros de cor, em particular, aglomerados de centros F [4,5].

Os cristais de H.A. têm várias vantagens como materiais hospedeiros para memórias óticas de geração de buracos espectrais. Estes materiais são óticamente isotrópicos, são transparentes num extenso intervalo do espectro eletromagnético e podem ser polidos para formarem superfícies óticas muito boas.

A memória ótica, que utiliza o domínio da frequência e que se pretende estudar, aproveita o fenômeno de conversão fotoquímica do centro responsável pela transição ótica. Considerando-se uma concentração de centros que apresenta uma banda de absorção inomogênea, podem-se criar seletivamente buracos na banda através da conversão fotoquímica dos centros (escrever), podendo novamente voltar à situação anterior (apagar) por ativação fotoquímica ou térmica.

O principal requisito adicional para uma memória

ótica por geração de buracos fotoquimicamente (G.B.F.) e a sintonia do laser. Ao invés de simplesmente obter um padrão espacial x-y de pontos que representam os "bits" óticos (fig.I-1.1a), adiciona-se uma segunda esteira de armazenamento de informação direcionando-se "bits" para um dos pontos num esquema de frequências múltiplas (fig.I-1.1b). Este fenômeno está sendo pesquisado com muito interesse devido à possibilidade de armazenamento no cristal de alta densidade de informação se comparado com as memórias semicondutoras conhecidas, isto é, um terabyte de dados, o que corresponderia a dois milhões de disquetes em um disquete.

Os centros responsáveis pela atividade de memória ótica são os aglomerados de centros F que produzem alargamento inhomogêneo de linhas de zero-fônon (LZF) com larguras típicas de 1 a 10cm^{-1} .

I-2 Configurações de Sistemas para Memória Ótica por GBF

Segundo Bjorklund [6], para se obter uma densidade de armazenamento por área de 10^{11} bits/cm² em memórias de GBF, é necessário focalizar o feixe do laser em dimensões da ordem de $1\mu\text{m}$ (para se ter uma idéia, um foco de $30\mu\text{m}$ de um feixe de luz requer um foco de lente de aproximadamente 10cm). A profundidade de foco associada a tal ponto focal é da ordem de apenas algumas micra e portanto é necessário estar apto a produzir espécies ativas óticamente consistentes com a profundidade de foco.

Para se oferecer um ganho de potencial de 10^3 na densidade de armazenamento, o fenômeno da GBF permite a utilização da frequência ótica como uma dimensão adicional para a organização da memória. Esta dimensão adicional torna possível o acesso direto (e aleatório) à informação numa vasta base de dados.

O conceito básico é utilizar um laser centralizado que é repetidamente varrido no domínio de frequência por toda a linha inomogênea a cada $30\mu\text{s}$. A escrita da informação contida em uma localização de armazenamento espacial é adquirida modulando-se a variação efetiva da GBF por uma voltagem de porta externa variável no tempo enquanto a frequência do laser é varrida. Esta porta pode ser obtida, por exemplo, por correr rapidamente uma luz de porta em frente do meio a ser gravado ou por usar um campo externo para controlar o poço quântico do próprio processo de geração de buraco. Para a leitura, o laser é modulado por FM a ω_m menor ou igual a largura do buraco, e a intensidade do sinal da espectroscopia de FM é monitorada como uma função do tempo. Sob essas condições, as formas de linha dos buracos são efetivamente diferenciadas e a variação lenta da forma da linha inomogênea é suprida. São empregadas eletrônicas de forma de pulsos para reproduzir as formas dos dados dos pulsos originais.

Cada 1cm^2 do meio gravado (veja fig.I-2.1) contém 10^6 de locais espaciais de armazenamento e portanto $10^3 \times 10^6$ ou 10^9 "bits"/cm² de informação. Cada, ramo então, contém informação

de 6.4×10^{10} "bits"/cm² e o sistema todo contém 6.4×10^{12} "bits" (sistema de 10x10 cm). Os dados são organizados em páginas de 6.4×10^4 "bits", cada um consiste de um domínio temporal de "bits" de 10^3 espalhados pelos 64 canais de dados paralelos. O tempo de reação ou de leitura é de 30 μ s. Uma vez que os espelhos movimentados por galvanômetros possuem um tempo de posicionamento da ordem de 3ms, somente 1% do tempo é gasto para a leitura ou escrita de dados em cada ramo. Os 99% do tempo remanescente é efetivamente desperdiçado, enquanto os espelhos movimentam-se para outras posições. Isto permite a divisão temporal dos componentes centralizados entre os 100 ramos para assegurar que os dados estão sendo escritos ou lidos em um dos ramos todo o tempo. Assim, a variação média de dados é da ordem de 2×10^9 "bits"/s. O apagamento dos dados é a parte mais fácil de se realizar numa base de ramos utilizando-se da iluminação com luz ultra-violeta.

Desta forma pode-se ter uma idéia geral de como são obtidos os processos de escrita, leitura e apagamento numa memória ótica.

I-3 Nossa Proposta

Nosso propósito, através do presente trabalho, é o desenvolvimento primário de condições para o estudo de centros de cor prováveis para memória ótica.

Em termos gerais, o trabalho proposto, consiste em:

1. Preparação das amostras - gerar centros de cor convenientes;
2. Escolha de amostras e centros mais viáveis - após gerar os centros de cor nos H.A., optar pelas amostras com características apropriadas (em relação ao parâmetro de rede, por exemplo) e com alta densidade de aglomerados de centros F;
3. Obtenção de bandas inomogêneas;

- 4. Irradiação ótica seletiva das bandas inomogêneas - GBF;
 - 5. Estudos sobre a GBF realizada - estabilidades térmica e ótica.
- O assunto a seguir traz uma introdução histórica dos centros de cor.

II - Introdução Histórica

A existência de espécies coloridas de minerais que normalmente não apresentam cor é conhecida há mais de um século e despertou a curiosidade de Físicos, Químicos e mineralogistas.

No começo do século XIX, alguns estudos esporádicos foram feitos sobre a extinção das colorações, da termoluminescência que às vezes a acompanha e da reprodução destas colorações (através de luz U.V., radiações corpusculares de alta energia, campos elétricos, etc.).

Na primeira metade deste século, Przibram [7] e seus colaboradores em Viena realizaram uma série de pesquisas sobre a coloração e luminescência dos sólidos (minerais naturais principalmente). Quase que ao mesmo tempo, Pohl [8], em Gottingen, interessou-se sobre a condução de eletricidade em sólidos isolantes, e através disto chegou ao estudo da coloração em halogenetos alcalinos.

É a Pohl que se deve o termo "centro de cor", o qual é aplicado a configurações eletrônicas especiais num sólido que geram uma absorção ótica numa região espectral geralmente transparente.

Com o passar do tempo, vários modelos para os centros de cor foram propostos e vários experimentos foram realizados para confirmarem e estabelecerem a validade destes modelos, mas todos falhavam.

Com o reconhecimento da importância das imperfeições de um cristal nas suas propriedades físicas, parecia evidente que estas imperfeições estavam envolvidas no processo de coloração. Em 1937, de Boer [9] propôs um modelo para um dos centros de cor, denominado Centro F (do alemão "Farbem" que significa cores), que consiste essencialmente de um elétron

aprisionado em uma vacância de um íon negativo. Este modelo sobreviveu a todas as investigações teóricas e experimentais e foi fortemente estabelecido, sendo que é utilizado ainda em dias atuais.

Mais tarde foram propostos mais modelos para outros tipos de centros e principalmente Seitz [10] propôs modelos que envolviam "buracos positivos" aprisionados em vacâncias de íons positivos (centros V).

Com os modelos dos centros estabelecidos foi possível computar os estados de energia dos centros e, portanto, prever algumas propriedades, tais como: a largura e a posição, das bandas, a força do oscilador da banda de absorção, bandas devidas ao centro e suas dependências em relação à composição do sólido e à temperatura. Estudos teóricos deste tipo têm sido feitos extensivamente. Na década de 60, as medidas precisas de formas de bandas de absorção e a descoberta de processos de transferência de energia entre centros receberam grande impulso, o que só é possível com o conhecimento dos níveis de energia dos centros.

Os cristais de H.A. são os mais estudados devido a sua estrutura não muito complexa comparada com as dos cristais inorgânicos (quartzo e óxido de alumínio, por exemplo) e com sólidos orgânicos.

Como a estrutura local de alguns centros e seus níveis de energia são amplamente conhecidos e várias bandas de absorção de centros de cor de halogenetos alcalinos já estão tabeladas, podem-se identificar facilmente os tipos de centros nos cristais através de suas bandas de absorção. Além disso, as bandas já conhecidas podem ajudar na identificação de outros centros desconhecidos, observando seus comportamentos quando os cristais são submetidos a diferentes testes.

A seguir serão descritos mais detalhada e especificamente os tipos de centros de cor e suas formações em H.A..

III - Centros de Cor em Halogenetos Alcalinos

III-1 Halogenetos Alcalinos

Os H.A. são compostos tipicamente iônicos e suas propriedades são geralmente bem conhecidas [11]. Possuem simetria cúbica e uma estrutura de face centrada (Halogenetos de Li, Na, K e Rb, e CsF) e de corpo centrado (Halogenetos de Césio com exceção do citado). A fig.III-1.1 ilustra um H.A. típico. Os H.A. são sólidos isolantes elétricos muito bons ("gap" de energia de aproximadamente 10eV) a temperatura ambiente (tornam-se bons condutores a altas temperaturas) e são transparentes desde o ultra-violeta (U.V.) distante até o infra-vermelho (I.V.) distante no espectro eletromagnético (fig.III-1.2; [11]), o que os torna úteis para o estudo de defeitos pontuais na rede, cujas transições eletrônicas são facilmente observadas como bandas de absorção ou emissão no "gap" de energia.

Fig.III-1.2: Espectro de absorção de um H.A. no U.V. e no I.V..

As absorções no U.V. são devidas a transições puramente eletrônicas e no I.V. estão associadas às vibrações dos ions que compõem o sólido.

A estrutura de banda de um H.A. da fig.III-1.3 pode referenciar melhor o que acontece nestes tipos de amostras.

A banda de valência surge dos elétrons de valência de um ion halogênio. Isso corresponde à remoção de um elétron do ion halogênio. A absorção de luz no U.V. distante (alta energia) libera um elétron da banda de valência para a banda de condução; como o elétron e o buraco estão livres para moverem-se independentemente, é possível obter a fotocondutividade. Já no U.V. mais próximo, não há energia suficiente para colocar o elétron na banda de condução, ou seja, esta energia não consegue separar o elétron do buraco, de forma que eles ficam ligados pela força de Coulomb. Esta entidade neutra formada é um estado excitado do cristal que pode ser considerado como uma partícula livre para mover-se no cristal que transporta energia, mas não carga elétrica (não é possível se obter a fotocondutividade). Esta partícula que é construída de um elétron ligado a um buraco positivo é denominada éxciton e os estados de energia a eles correspondentes são denominados estados de éxcitons.

O que ocorre neste processo é que o elétron de valência excitado por absorção de luz do ion halogênio χ^{-*} ($=\chi^{-} \rightarrow \chi^{-*}$) pode transferir sua energia para outro ion halogênio χ^{-} .

Fig.III-1.3: Estrutura de banda de um H.A. mostrando os níveis de energia e algumas absorções de éxcitons, impurezas e centros de cor.

próximo, de forma que a energia pode migrar pelo cristal. Desta forma pode-se compreender o surgimento dos estados excitados, ou seja, surge de um processo em que a absorção da luz transfere um elétron do íon halogênio para o íon alcalino, tornando ambos eletricamente neutros. O buraco no íon negativo e o elétron no íon positivo ficam interligados pela força de Coulomb e o par pode migrar pela rede pelo movimento do elétron e do buraco para íons positivos e negativos respectivamente.

No caso em que a energia da luz absorvida é alta, o elétron é introduzido na banda de condução do cristal e fica livre para mover-se independente do buraco.

Este processo citado é o comportamento das impurezas e dos centros de cor introduzidos no cristal, os quais surgem na sua banda proibida.

III-2 Imperfeições nos cristais

Uma vez que a formação dos centros de cor é devida a imperfeições no cristal, antes de estudá-los é prudente conhecer os dois tipos de imperfeições existentes nos H.A..

Um modelo de um cristal perfeito é dado pela fig.III-2.1.

Foi citado anteriormente que cristais apresentam condutividade eletrolítica a altas temperaturas. Isto é verdade se levarmos em conta que os cristais reais apresentam imperfeições, tais como vacâncias e íons intersticiais. Frenkel [12] foi quem chamou a atenção de que este tipo de condutividade é devido à mobilidade de imperfeições que possuem carga nos cristais reais.

Há dois tipos de defeitos nos cristais: Defeito Frenkel e Defeito Schottky [13].

Defeito Frenkel

O defeito Frenkel consiste no deslocamento de um íon (positivo ou negativo) para uma posição intersticial e na conseqüente formação de uma vacância (de íon positivo ou negativo, respectivamente) associada a este íon, como mostra a fig.III-2.2a.

Defeito Schottky

Locais com vacâncias na rede podem ser produzidos de outra forma sem que haja o deslocamento de íons para posições interlocais. Este fato está ilustrado na fig.III-2.2b, onde cátions e ânions são removidos do interior dos cristais e adicionados à superfície para formar uma nova camada do cristal. Para que este processo ocorra apreciavelmente, números iguais de cátions e ânions devem ser colocados na superfície para garantir a neutralidade elétrica do cristal e portanto, concentrações iguais de vacâncias de ânions e cátions são produzidas no interior do cristal.

Este mecanismo de produção de vacâncias foi proposto por Wagner e Schottky [14]. A imperfeição dual que consiste de uma vacância aniônica e uma catiônica é denominada Defeito Schottky.

Os Defeitos Schottky e Frenkel surgem nos cristais por motivos termodinâmicos. Para que um cristal esteja em equilíbrio termodinâmico numa dada temperatura, sua energia livre deve ser mínima. Embora a energia deva ser despendida de forma a gerar um defeito contra as forças coesivas do cristal, o aumento na entropia resulta na diminuição da energia livre para uma dada

concentração de defeitos a uma dada temperatura.

Apesar da concentração de defeitos poder ser calculada exatamente pela mecânica estatística, a "Lei da Ação das massas" [15] é útil para os nossos propósitos.

A produção dos defeitos Frenkel é basicamente a seguinte:

Num volume unitário do cristal, seja:

- n_i = nº de íons em interstícios, em equilíbrio.
- n_v = nº de vacâncias em equilíbrio.
- N = nº de pontos na rede de um cristal ideal.
- N_i = nº total de posições intersticiais possíveis.

A lei da ação das massas nos dá:

$$\frac{n_i \cdot n_v}{(N - n_v) (N_i - n_i)} = K(T) \tag{3.1}$$

onde $K(T)$ é uma constante de equilíbrio dependente da temperatura.

Se a concentração de defeitos for pequena, $n_i \ll N_i$ ou N e $n_v \ll N$. Como o mecanismo Frenkel requer $n_i = n_v$, a equação (3.1) se reduz a:

$$n_i^2 = N N_i K(T) \tag{3.2}$$

Se W_i é a energia necessária para formar um defeito Frenkel, $K(T)$ é dada por:

$$K(T) = \exp. (-W_i/kT) \quad (3.3)$$

Das relações (3.1) e (3.2) obtém-se:

$$n_i = (N N_i)^{1/2} \exp.(W_i/2kT) \quad (3.4)$$

Se levarmos em conta a mudança de volume no cristal devida à formação dos defeitos, bem como as ressonâncias locais, tem-se:

$$n_i = (A N N_i)^{1/2} \exp.(-W_i/2kT) \quad (3.5)$$

onde A é uma constante.

Analogamente para Schottky, sendo

$$K(T) = \frac{n_v^+ n_v^-}{(N - n_v^+)(N - n_v^-)} \quad (3.6)$$

W_s a energia livre mínima para formar o defeito e $n_v^+ = n_v^- = n_v \ll N$, tem-se:

$$n_v = B N \exp. (-W_s/2kT) \quad (3.7)$$

onde B é uma constante.

Cálculos de W_s e W_i por Mott e Littleton [16], fornecem $W_i = 2.9\text{eV}$ para Na^+ em NaCl e $W_s = 1.9\text{--}2.0\text{ eV}$ para NaCl, KCl e KBr; portanto os resultados teóricos indicam que os defeitos que predominam nos H.A. são os defeitos Schottky.

III-3 Centros de Cor

Centro F

Assim como o átomo de Hidrogênio é o modelo mais simples na área de espectroscopia atômica, o Centro F é o modelo mais simples entre os centros de cor.

Como já comentado, o centro F nada mais é do que um elétron aprisionado em uma vacância aniônica. Quimicamente é uma entidade estranha, que pode ser descrita como sendo um elétron de valência sem núcleo. Há uma absorção característica para o centro F a qual geralmente está localizada na região do visível do espectro eletromagnético que dá origem ao surgimento de uma cor nos cristais, como, por exemplo, azul no KCl e vermelho no NaCl e NaF de acordo com as bandas de absorção observadas [17, 18].

A fig.III-3.1 ilustra de modo compacto o centro F e suas propriedades.

No centro F, um único elétron está sujeito a um potencial efetivo de carga positiva de uma vacância aniônica (fig.III-3.1a), assim formando estados eletrônicos localizados na banda proibida, com características do átomo de Hidrogênio (estados 1s, 2p,...). Porém, aqui, como não é o caso de átomos num gás que possuem níveis de transição 1s e 2p e sim de um elétron sujeito a uma rede, os estados 1s e 2p são bandas com níveis vibrônicos de transição.

Uma outra característica do centro é que na região da vacância de dimensão a_0 , o elétron fica sujeito a um poço de potencial quadrado nas três dimensões, porém, fora da região da vacância, fica sujeito a um potencial semelhante ao do átomo de Hidrogênio, $-e^2/r$ (fig.III-3.1b). A absorção entre o estado fundamental 1s e o primeiro estado excitado 2p corresponde à banda de absorção do centro F (fig.III-3.1c). No entanto, a analogia com o átomo de Hidrogênio acaba aqui. A nova distribuição da carga

eletrônica não está em equilíbrio eletrostático com os campos locais do cristal. Então, os íons primeiros vizinhos positivos movem-se para fora para compensar a diminuição da carga. Este processo é denominado relaxação e, quando concluído, atinge o estado excitado relaxado (EER). Deste estado particular o elétron decai, acompanhado de emissão de luz (típica luminescência do centro F), para o estado fundamental não relaxado e, eventualmente, após novo processo de relaxação, atinge o estado fundamental (EF), completando o ciclo ótico.

O processo completo excitação/desexcitação pode ser ilustrado muito mais efetiva e realisticamente através do diagrama de coordenadas de configuração. Os dois estados eletrônicos 1s e 2p estão graficados na fig.III-3.1d em função da coordenada de modo normal Q, a qual é uma medida do deslocamento iônico do modo dominante na rede. Na aproximação do oscilador harmônico, os dois estados podem ser descritos por parábolas com os dois mínimos deslocados um em relação ao outro por causa dos diferentes equilíbrios da rede próximos aos defeitos. O deslocamento é também uma medida do acoplamento elétron-rede que é um parâmetro importante para o ciclo ótico.

A baixas temperaturas, o elétron do centro F ocupa o fundo da parábola 1s, o EF. A função da probabilidade no estado 1s tem a forma Gaussiana e a excitação ótica produzirá uma transição para o estado 2p em coordenadas nucleares fixas, ou seja, vertical no diagrama de configuração de coordenadas, "Princípio de Frank-Condon" (sendo a transição puramente eletrônica, o tempo da transição é extremamente curto, de forma que não há tempo suficiente para que haja um deslocamento "Stokes" entre os estados 1s e 2p - veja também Apêndice I). Assim, isso leva a uma situação em que a distribuição do "novo" elétron (tipo p) não está mais em equilíbrio com a rede. Como consequência, os íons oscilarão com grandes amplitudes, adquirindo novas posições de equilíbrio. Esta energia vibracional dissipar-se-á via anarmonicidade rapidamente ($\cong 10^{-12}$ s) e o sistema elétron-fônon atingirá uma nova

configuração de equilíbrio, o EER. Após seu tempo de vida neste estado relativamente longo, $1\mu s$, o elétron retornará analogamente num processo de emissão vertical ao estado fundamental, com uma consequente relaxação da rede, completando o ciclo ótico.

Nota-se que o diagrama da fig.III-3.1d mostra que ambos os processos de relaxação dissipam energia para a rede, ao contrário do que está implicado esquemática e incorretamente para a primeira relaxação nas figs.III-3.1c e b, assim desenhada para a simplicidade do esquema. O forte acoplamento com a rede é responsável pelos fatos de que as transições de absorção e emissão são bandas largas e suas energias apresentam um deslocamento Stokes significativo. Ainda, mais do que um estado vibracional está envolvido na transição vertical e este número aumenta com a temperatura, seguindo a lei de Boltzmann. Com o decréscimo da temperatura a banda torna-se mais estreita e a posição de seu pico desloca-se para comprimentos de onda mais curtos. A temperaturas mais altas, a largura da banda W varia com $T^{1/2}$ (T = temperatura absoluta do cristal), mas a temperaturas mais baixas, a largura aproxima-se de um valor limite de alguns décimos de elétron-volt. Este comportamento é descrito pela expressão [17]:

$$W = W_0 [\coth (h\nu/2kT)]^{1/2} \quad (3.8)$$

onde,

W_0 = meia largura da banda extrapolada quando $T \rightarrow 0$.

h = constante de Plank.

k = constante de Boltzmann.

ν = frequência vibracional do modo da rede acoplada com o elétron.

À medida que a temperatura aumenta, o pico da banda diminui e desloca-se para energias mais baixas. O porquê deste deslocamento ficará evidente posteriormente.

Dos modelos teóricos para os centros F, todos têm uma característica em comum na região da vacância, a energia

assemelha-se àquela do poço finito tri-dimensional.

No estado fundamental, a densidade de elétrons está tão fortemente localizada junto à vacância que o centro F pode ser tratado como um elétron numa caixa de potencial, um problema bem conhecido pela Mecânica Quântica. Assim, a separação entre os estados 1s e 2p na absorção é dada por [19]:

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8 m a^2} \quad (9.9)$$

onde a é a distância da origem à barreira de potencial.

Este modelo funciona surpreendentemente bem para alguns propósitos. Experimentalmente, se a é tomada como a separação do vizinho mais próximo (ou seja, a distância cátion-ânion), a energia E_F da banda F pode ser correlacionada com a para a maioria dos H.A., exceto os halogenetos de Césio, por:

$$E_F = 17.7 a^{-1.84} \quad (9.10)$$

ou

$$\lambda_{Fmax} = 703 a^{1.84}$$

onde λ e a são dados em Angstroms e E_F em elétron-volts. Esta relação é denominada "Relação de Ivey-Mollwo".

Para as bandas R_1 , R_2 e M, tem-se [20]:

$$\begin{aligned} \lambda_{R_1 max} &= 816 a^{1.84} \\ \lambda_{R_2 max} &= 884 a^{1.84} \\ \lambda_{Mmax} &= 1400 a^{1.56} \end{aligned} \quad (9.10a)$$

Para os Halogenetos de Césio e RbCl, a relação de Ivey para a banda F de H.A. com estrutura de corpo centrado tem o expoente 2.5 e é da forma [20]:

$$\lambda_{Fmax} = 251 a^{2.5} \quad (9.10b)$$

A fig.III-3.2 ilustra a correlação de E_F e λ para vários H.A..

Assim, agora é de fácil compreensão que, à medida que a temperatura é elevada, a rede se expande de forma que λ ocupa uma posição de equilíbrio maior, dando, portanto, origem a deslocamentos para energias menores. No entanto, a expressão (3.10) não é válida se aplicada ao processo de emissão, uma vez que no E.E.R. o elétron não está mais confinado a uma vacância e, portanto, deve ser tratado como uma carga movendo-se num campo de

potencial Coulombiano com massa efetiva m^* e constante dielétrica efetiva K_o . Assim, a separação entre os dois primeiros estados quânticos é dada por:

$$E_{2p} - E_{1a} = \frac{3e^4 m^*}{8K_o^2 \hbar^2} \quad (3.11)$$

Deslocamento Stokes

Do diagrama de coordenada de configuração (fig.III-3.1d), podem-se obter mais informações como, por exemplo, que as funções de onda dos níveis dos estados fundamental e excitado, quando superpostas, fornecem a probabilidade de transição de um nível de um dos estados para o nível do outro estado, que é dada pela área superposta para os dois níveis.

Pode-se também explicar o fato de que o pico da absorção de um centro está em comprimentos de onda mais curtos (energias maiores) do que o pico da emissão (energias menores) como é observado experimentalmente (fig.III-3.3). Senão, vejamos: relembrando o ciclo ótico (absorção - relaxação - emissão - relaxação), observa-se que a energia de absorção ($E_B - E_A$) é maior do que a energia de emissão ($E_C - E_D$), ficando assim evidente os picos entre absorção e emissão. Tal deslocamento é denominado "Deslocamento Stokes".

Evidencia-se, portanto, que o forte acoplamento elétron-fônon é responsável pela origem das bandas de absorção alargadas homogeneamente e pelo grande deslocamento Stokes. Quanto maior o acoplamento, mais largas são as bandas e maior o deslocamento Stokes (transições para níveis de energia mais altos).

Linha de zero fônon (LZF) [19]

Transições de zero-fônon, nas quais um fóton é absorvido sem transferência de energia para os fônons da rede, aparecem como linhas no espectro eletromagnético, as quais, num cristal ideal, a zero grau absoluto, devem ter uma largura determinada somente pelo tempo de vida do estado eletrônico excitado.

A LZF corresponde à transição 0-0 no diagrama de coordenada de configuração, ou seja, à transição entre os estados

fundamentais das bandas 1s e 2p. Essas linhas aparecem ao lado de uma banda que surge devido a processos de multi-fônon, algumas vezes estruturada, com largura típica da ordem da frequência de Debye ou maior. A princípio, numa transição ótica, existem ambas componentes: largas (multi-fônon) e estreitas (zero-fônon).

Estando os fônons ("quanta" de vibração da rede) diretamente relacionados com a temperatura (quanto mais elevada a temperatura, mais fônons estão envolvidos), a maior probabilidade de ocorrer tal transição é a baixas temperaturas, onde os demais estados vibrônicos estão despopulados, ou com população insignificante (o Apêndice II traz maiores detalhes sobre a LZF). A probabilidade de transição, como já citada, é dada pela superposição das funções de onda dos dois estados (ou mais precisamente através de $|\langle \psi | \vec{r} | \psi \rangle|^2$ na aproximação de dipolo elétrico; vide Apêndice III). Portanto, através do diagrama de coordenada de configuração, fica evidente que as bandas dos estados 1s e 2p devem estar bem próximas com os seus respectivos fundos localizados em Q_{1s} e Q_{2p} de forma que $\Delta Q = Q_{2p} - Q_{1s} \cong 0$.

A LZF originar-se-á exatamente entre as bandas de absorção e emissão relativas ao centro a que estão associadas.

As LZF, na realidade, são bandas estreitas ($1-10\text{cm}^{-1}$) inomogêneas[†] (por causa das diferentes estruturas locais a que os centros de um mesmo tipo estão sujeitos). Essa inomogeneidade fornece a possibilidade de serem gerados buracos no perfil da banda, cuja importância será destacada posteriormente.

As LZF são geralmente encontradas nos aglomerados de centros F (fig.III-3.3) que podem ser eletricamente neutros, F_n , ionizados positivamente, F_n^+ , ou negativamente, F_n^- (onde $n = 2, 3, 4, \dots$). Isso se deve ao fato de que os aglomerados, sendo dos tipos moleculares, são menos influenciados pela rede, enquanto que

[†] veja o item "Bandas Inomogêneas", capítulo V.

os tipos atômicos (centros F) são fortemente influenciados pela rede (acoplamento elétron-fônon forte), de forma que não apresentam LZF nem mesmo a baixas temperaturas.

Concluindo, o centro F é bastante complexo. No entanto, possui uma estrutura simples e é um dos centros mais conhecidos. Assim, é usado como modelo para a compreensão de outros centros mais complexos.

Outros Tipos de Centros de Cor

A união de um simples centro F a outros defeitos pontuais gera um complexo de defeitos que se denomina "aglomerados de centros F" [17].

Os principais tipos de centros são:

Aglomerados F primários (centros F associados a um outro centro ou impureza, fig.III-3.3):

Centro F_2 (Centro M): associação de um centro F a um outro centro F vizinho mais próximo, nas direções $\langle 110 \rangle$.

Centro F_A : associação de um centro F a uma impureza catiônica próxima nas direções $\langle 100 \rangle$. Tal impureza deve possuir um raio atômico menor do que o íon alcalino da rede, como por exemplo Li^+ ou Na^+ em KCl.

Centro F_{Z1} : associação de um centro F a uma impureza alcalina divalente e a uma vacância catiônica.

Centro F_H : associação de um centro F a uma impureza aniônica próxima nas direções $\langle 110 \rangle$.

Aglomerados F secundários (centros F associados a dois ou mais centros ou impurezas)

Centro F_3 (centro R): complexo de três centros F dispostos de forma triangular.

Centro F_B : associação de um centro F a duas impurezas catiônicas.

Acima, foram citados apenas alguns tipos de centros de cor existentes.

Para se obter os aglomerados de centros F, basta irradiar a banda F com comprimento de onda adequado (luz F) à temperatura ambiente ou apenas elevar a temperatura; porém, bem abaixo do ponto de fusão do cristal, por alguns minutos. O que ocorre nesses processos é que o elétron recebe energia suficiente

para sair do poço de potencial ao qual está sujeito, vaga pela rede e é capturado por um outro centro F, formando assim o centro F' (dois elétrons em uma vacância aniônica); a vacância deixada para trás, por sua vez, vaga pela rede e é aprisionada a um defeito pontual. Como o centro F' não é muito estável, o elétron libera-se e vaga pela rede, sendo aprisionado na vacância que agora está associada a um defeito pontual.

Se o cristal for altamente puro, aglomerados de centros F intrínsecos (F_2 , F_3 , etc) serão formados. Se forem dopados apropriadamente, aglomerados extrínsecos originar-se-ão (F_A , F_H , F_{21} , etc).

Para identificar os tipos de centros formados, o estudo da absorção e emissão ótica são os mais indicados. A fig.III-3.3 mostra um exemplo de um H.A. (KCl) com vários tipos de centros. Pode-se observar que, através da absorção e da emissão ótica, é possível identificar os tipos de centros, com exceção do centro F_H que óticamente não difere do centro F, uma vez que a interação entre o elétron e impureza aniônica é bastante fraca. Um método recomendado, então, para a distinção dos centros mencionados acima, é a utilização da técnica de EPR ou os experimentos Raman, em que as vibrações dos íons acoplados ao centro F são detectadas diretamente. Este é um bom método para impurezas que possuem pequenas ou grandes massas, de forma que suas vibrações estejam fora do intervalo de frequência dos modos normais dos fônons da rede. Sendo assim, suas vibrações serão detectadas e se, por ventura, esta impureza estiver acoplada a um centro F, aparecerá indicada no espectro Raman.

Fig.III-3.3: Centros de cor e seus espectros de absorção e emissão em KCl.

Influências da Dopagem em H.A. na Criação de Centros de Cor

A geração de centros de cor é favorecida pela maior quantidade de defeitos existentes nos cristais. Sendo assim, a dopagem de um H.A. é um modo induzido de se aumentar a desordem, ou por melhor dizer, aumentar a quantidade de defeitos existentes nos cristais, criando, portanto, possibilidades de se aumentarem

as concentrações de centros de cor. Porém, a concentração de material dopante introduzida no cristal é limitada, ou seja, existe um ponto de saturação a partir do qual sua introdução deixa de ocorrer. Consequentemente, a densidade de centros é limitada pelo ponto de saturação do dopante introduzido na matriz.

Como um exemplo prático da influência do dopante na geração de centros, foi observado que a concentração de centros de cor numa matriz de NaF crescia quase que linearmente com a dopagem da molécula de OH^- [21] e saturava após determinada concentração do dopante.

As posições dos picos das bandas de absorção também sofrem um pequeno deslocamento no espectro eletromagnético com a introdução de dopantes, melhor evidenciado pelas LZF que são bandas mais estreitas. Deslocam-se tipicamente da ordem de décimos de nanômetro, para energias maiores ou menores, dependendo do dopante. O dopante exerce influência no poço de potencial a que o elétron do centro fica sujeito, diminuindo ou aumentando a barreira de potencial e a dimensão a do poço. No caso particular da molécula de OH^- em NaF [22], as bandas deslocam-se para energias menores (para o vermelho), uma vez que, por ser uma molécula com carga resultante negativa, não está muito acoplada ao elétron, tornando a barreira de potencial menor e a dimensão do poço maior.

Assim, fica evidente que a dopagem do H.A. influencia tanto na densidade de centros como nas posições das bandas de absorção. Esse fato pode ser utilizado de maneira favorável nos experimentos que exigem altas concentrações de centros de cor e mais baixa energia para reduzir o potencial atrativo para o elétron, como é o caso da geração fotoquímica de buracos (capítulo V).

Cálculo das Concentrações de Centros (Equação de Smakula) [11]

Se assumirmos que os centros que dão origem à absorção não interagem entre si, a área sob a curva é diretamente proporcional à concentração de centros absorvedores. O formato de "sino" da banda F sugere que os centros absorvedores possam ser tratados como osciladores amortecidos de acordo com a teoria clássica de dispersão. Isto foi feito por Smakula [23]. Se os resultados forem expressos em termos de α , coeficiente de absorção na energia do fóton (E), tem-se [24]:

$$N f = \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{9 m^* c}{2 e^2 \pi^2 h} \int \alpha (E) dE \quad (9.12a)$$

Introduzindo-se os valores das constantes a equação acima reduz-se à:

$$N f = 8,21 \times 10^{16} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha (E) dE \quad (9.12b)$$

Por simplicidade, substituindo a integral por uma área equivalente de (constante) x (coef. de abs. máx.) x (meia-largura de banda W), ou seja, o número efetivo de defeitos é igual a (constante) x (α_{max}) x (W). Assim, a equação de Smakula toma as formas:

$$N f = 1,29 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{max} W \quad \begin{array}{l} \text{para banda} \\ \text{Lorentziana} \end{array} \quad (9.13a)$$

$$N f = 0,87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{max} W \quad \begin{array}{l} \text{para banda} \\ \text{Gaussiana} \end{array} \quad (9.13b)$$

onde:

N = número de centros F por cm^3 ;

f = "força do oscilador" (fator relacionado com a probabilidade de transição ótica que produz a absorção);

n = índice de refração do cristal para o comprimento de onda no pico da banda de absorção;

m e e = massa e carga do elétron respectivamente;

c = velocidade da luz;

$\alpha_{\max}$ = coeficiente de absorção no pico da banda, em cm^{-1} , dado por:

$$\alpha = 2,303 \frac{\text{D.O.}}{x} \quad (9.14)$$

onde:

D.O. = densidade ótica (medida no espectrofotômetro);

x = espessura do cristal em cm.

Para que se possa determinar N é preciso saber a força do oscilador f , que geralmente é próxima da unidade para os centros F - como, por exemplo, 0,9 para o KCl, 0,81 para o NaCl e 0,8 para o KBr. Porém, às vezes, não está estabelecido para determinados centros e f deve ser determinado experimentalmente. O único meio para se obter f é encontrar um modo de se contar o número de centros F independentemente das medidas de absorção. Isso pode ser feito por meios químicos, por medidas de suscetibilidade magnética ou por medidas de ressonância do spin eletrônico.

Os métodos fundamentais de coloração de H.A. são discutidos a seguir.

IV - Coloração de Halogenetos Alcalinos

Há três tipos fundamentais de coloração de H.A.: por radiação ionizante, aditiva e por injeção de elétrons.

Neste contexto, a palavra, "coloração" será utilizada normalmente como sinônimo de geração de centros de cor.

A seguir estão descritos em detalhes a teoria, o aparato experimental e alguns testes realizados com os respectivos resultados.

IV-1 Coloração por Radiação Ionizante

Nesse processo a coloração pode ser feita por qualquer tipo de fonte que produza elétrons livres e buracos na amostra, tais como Raios-X, feixe de elétrons, Raios- γ , Raios U.V., etc [19, 25]. Daremos ênfase ao Raios-X, pois esta foi a fonte mais utilizada para colorir cristais de que dispúnhamos e que era de nosso interesse.

Há dois tipos de Raios-X: "mole" e "duro". A seguir será feita uma distinção entre ambos para evidenciar o mais adequado neste tipo de coloração.

Radiação "mole" e "dura": se o cristal for considerado como uma coleção de íons isolados, são necessárias então, as conservações de momento e energia entre uma partícula rápida e um íon. As intensidades de Raio-X são muito pequenas de forma que podem somente transmitir uma pequena fração de suas energias para os íons pesados. Por exemplo, para transferir 25 eV (energia aproximada para provocar um deslocamento iônico) para um íon Cl^- , um fóton deve possuir uma energia de 645 KeV.

É denominada radiação mole aquela que transfere menos de 25 eV para os íons numa colisão frontal e radiação dura aquela que possa causar um deslocamento iônico direto fora da

rede. É de particular interesse este último tipo de radiação, uma vez que, sendo o centro F um elétron aprisionado numa vacância aniônica, esta radiação pode produzir tais vacâncias por colisões diretas. A radiação mole, por sua vez, possui muito mais energia do que um fóton na região de éxciton, podendo também colorir o cristal, porém com densidade de centros mais baixa.

O que ocorre no processo de coloração por radiação ionizante é que, ao irradiar um H.A. por Raios-X, um elétron de valência é liberado do íon negativo e começa a migrar pela rede cristalina, que, por sua vez apresenta vacâncias negativas pelo seu próprio crescimento (ou também são criadas no caso de radiação dura) até ficar aprisionado em tal vacância. O processo está ilustrado na fig.IV-1.1.

O íon, após ter perdido seu elétron, pode acabar por voltar à sua situação anterior (recombinar-se com o elétron), ou seja, de cátion, provocando o "bleaching" (extinção do centro).

A concentração de centros gerada a partir deste processo depende diretamente do tipo do H.A., do grau de pureza (como já citado, as impurezas favorecem a coloração) e da temperatura (o H.A. se torna mais condutor conforme a temperatura aumenta, facilitando a migração dos elétrons na rede).

O tipo de janela utilizada no tubo do aparelho de Raio-X também é um parâmetro importante. As janelas de vidros finos filtram os fótons de baixa energia; já as de Berílio deixam passar tanto os fótons de alta quanto os de baixa energia, sendo, portanto, as mais adequadas.

Resultados Experimentais da Coloração por Radiação Ionizante

Foram realizadas várias tentativas com quatro diferentes fontes de radiação para diferentes amostras. As fontes eram: Cobalto 60 ($45\mu\text{Ci}$), Césio 137 ($500\mu\text{Ci}$), Nêutrons (3mCi) e Raio-X (fótons com energia de, no máximo, 40KeV), sendo obtido sucesso somente com a última dessas fontes.

A fonte de Raios-X utilizada possui as seguintes características: tubo de Raios-X com anodo de Cobre, operando a 40KV e 20 mA e janelas de Berílio com mica.

A matriz ideal para gerar centros de cor que possuem LZF com boa estabilidade térmica e eficiência quântica (facilidade em remover o elétron do poço de potencial) relativamente alta é o NaF [20]. O KCl (com parâmetro de rede maior do que o NaF) possui maior eficiência quântica, porém é muito instável termicamente. O LiF (com parâmetro de rede menor do

que o NaF) por sua vez, é mais estável termicamente do que o NaF, porém possui baixa eficiência quântica.

Segundo Lütty e Kaipa [22], a estabilidade térmica aumenta com a diminuição do parâmetro de rede e a eficiência quântica (facilidade em gerar o buraco) aumenta com o aumento do parâmetro de rede.

Como já várias vezes comentado, a densidade de centros de cor gerada numa mesma coloração é superior em cristais dopados do que em cristais puros. Como existe um ponto de saturação para cada dopante, ou seja, há um limite tolerável para que um mesmo tipo de impureza seja introduzida numa matriz, optou-se por dopar a matriz com dois diferentes tipos de impurezas com o propósito de se conseguir o maior número possível de defeitos. São elas: OH^- e Mn^{++} .

Esses foram os dopantes escolhidos por motivos práticos; o Mn^{++} tem a função de ajudar na criação de mais defeitos no cristal; já o OH^- , além desta função, possui uma característica conveniente que é absorver em $2,7 \mu\text{m}$, criando assim a possibilidade de perturbar algum centro de cor de forma que este venha a possuir uma LZF próxima a esta região. Esta determinada região espectral nos é de interesse, pois o laser ajustável (produzido em nosso próprio laboratório) emite no intervalo de $2,5 \mu\text{m} - 2,8 \mu\text{m}$. Este laser de centro de cor é a fonte ideal para irradiar o cristal (banda de emissão de luz relativamente estreita da ordem de décimos de nanômetro).

Dispúnhamos de uma pequena amostra de cristal de $\text{NaF:Mn}^{++}:\text{OH}^-$ proveniente da Universidade de Utah (EUA) que seria a matriz ideal para os nossos propósitos; mas era única e o Laboratório de Crescimento de Cristais de nosso departamento não tinha condições de crescer o NaF por possuir alto ponto de fusão (993°C), além de que os componentes químicos (HF) envolvidos no crescimento são extremamente tóxicos.

Assim, apenas uma pequena pesquisa foi realizada: a amostra de NaF foi irradiada por Raios-X por duas horas e seu espectro de absorção obtido no Espectrofotômetro Cary 17 na região

do infravermelho próximo ao ultravioleta próximo (2500-183 nm), e por um Perkin-Elmer 180 na região de 4000-2000 cm^{-1} .

Após a irradiação, surgiram as bandas F (342 nm) e M (505 nm), que estão de acordo com a tabela 1.1 de [19] (vide figura V-2.2). Na região do infravermelho distante, não surgiram bandas e a molécula de OH^- dissociou-se. Os espectros de absorção da amostra previamente polida foram tirados a três diferentes temperaturas: ambiente, de nitrogênio líquido e de hélio líquido. Nem mesmo à temperatura de He líquido foram observadas as linhas de zero-fônon.

Uma vez que LZF não foram observadas e a molécula de OH^- , que seria uma possível perturbação para a criação de centros de cor com LZF próxima a 2,7 μm (ou 3600 cm^{-1}), foi dissociada, o único caminho a seguir era o crescimento de novas amostras.

Assim, o Grupo de Crescimento de Cristais do DFCM cresceu, pelo método de Czochalski, as seguintes amostras: NaCl, NaCl: MnCl_2 , NaCl:1%NaOH e NaCl:1% MnCl_2 :1%NaOH. A princípio, o NaCl foi a matriz escolhida, ao invés do KCl, por possuir menor parâmetro de rede e, portanto, centros mais estáveis, tanto ótica como termicamente [22].

As amostras foram irradiadas por raio-X durante 24 horas, à temperatura ambiente.

Observou-se que as amostras dopadas eram instáveis termicamente, uma vez que, 48 horas após a irradiação, mantida no escuro à temperatura ambiente, apresentava uma mudança na cor transmitida, que previamente era laranja-avermelhado, para marrom. No entanto, o NaCl puro colorido (raios-X por 77 horas) permanecia estável, apresentando indefinidamente a cor original, laranja-avermelhado, quando mantido no escuro.

Como eram de interesse as amostras dopadas e, com esse método de coloração, os centros não permaneciam termicamente estáveis, optou-se pelos dois outros métodos de coloração.

IV-2 Coloração por Injeção de Elétrons [25]

A produção de centros de cor em H.A. mediante injeção eletrolítica permite obter com relativa facilidade altas concentrações (da ordem de 10^{18} centros/cm³) de centros. Ao contrário dos obtidos por irradiação com raios-X, estes centros não são destruídos quando iluminados à temperatura ambiente.

A injeção de elétrons consiste em gerar uma corrente através do H.A. perto de sua temperatura de fusão (nestas temperaturas, são condutores elétricos). Para isso, aplica-se um nível de tensão de vários volts (no caso do NaCl e KCl, cerca de 50V) entre um catodo pontiagudo que aponta para o cristal e um anodo plano. Através do catodo, são injetados elétrons que migram de vacância em vacância, formando uma nuvem de centros F que atinge o anodo.

Pode-se também extrair os centros, revertendo o campo externo do cristal. A figura IV-2.1 esquematiza a montagem e o que ocorre no interior do cristal.

A natureza dos eletrodos, as impurezas e a história passada do cristal afetam profundamente o fenômeno. O crescimento da corrente para injeção de centros de cor admite as seguintes fases, conforme [27]: A primeira delas, a corrente permanece constante, e nenhuma coloração é observada no cristal. A fase seguinte caracteriza-se por um aumento linear com o tempo e a nuvem de centros atravessa o cristal aumentando sua densidade ótica. Na terceira fase a corrente oscila dentro de uma certa faixa e modificam-se as condições do contato injetor. Finalmente, a corrente sobe bruscamente com o aparecimento de canais de fusão.

É válido lembrar que tensão muito alta resulta numa corrente excessiva e o cristal derrete.

A cor resultante é devida à interação de elétrons em excesso, uma vez que somente estas quantidades foram introduzidas durante o processo de coloração.

Se o cristal é esfriado à temperatura ambiente, muda de cor. Se a velocidade é baixa, a cor final do NaCl que a princípio, seria vermelha, torna-se azul ou preta.

Nosso Dispositivo

Como o forno (0 - 1000°C) de que dispúnhamos era vertical, foi necessário criar um dispositivo adequado à nossa situação.

A escolha dos eletrodos constitui-se num ponto crítico para a obtenção de coloração controlada, principalmente em virtude da dificuldade em se obter bons contatos ôhmicos em cristais iônicos. Após encontrada uma solução e utilizado vários materiais para os eletrodos, como, Aço Inox, Platina e Tungstênio para o catodo, e Platina, Ouro e Níquel para o anodo, optou-se por Tungstênio para o catodo e Níquel sobreposto por uma superfície de grafite para o anodo. A versão final do dispositivo está ilustrada na fig.IV-2.2.

Em relação aos catodos, é muito difícil obter com aço inoxidável pontas rígidas com raio muito pequeno. Isto induz à necessidade de uso de correntes mais altas de modo a superar reações secundárias e obter a injeção. Além disto, há a oxidação da própria ponta de aço, a altas temperaturas, em presença do sal. Assim, para medidas de corrente de injeção, esse eletrodo não é recomendável.

A platina pode ser usada perfeitamente como anodo plano, porém como catodo também apresenta dificuldades (pontas rígidas). Tem a vantagem de não oxidar, o que é interessante em experiências que envolvem uma prolongada permanência da amostra no forno. Quando usada como catodo, fornece também uma injeção satisfatória, que vai diminuindo de intensidade até interromper toda a corrente eletrônica, restando somente a iônica (devido a uma reação entre o sal e a Platina a altas temperaturas) que deixa de ocorrer no resfriamento, ou seja, a Platina e o sal separam-se novamente [28].

O Níquel também é um bom candidato a anodo, porém reage com o sal persistindo no resfriamento. Foi adotado por ser um material mais acessível em termos monetários e utilizou-se o grafite, que serve como interface entre o anodo e a amostra, como

solução para o problema da reação com o sal.

O Tungstênio como catodo tem dupla vantagem: baixa função trabalho (alta função trabalho é recomendada para injeção de buracos [29]) e dureza suficiente para ser apontado e integrado no cristal a altas temperaturas (trabalhamos com pontas de diâmetros da ordem de 0.5mm).

Para que o Tungstênio não oxidasse a altas temperaturas, foi introduzido por volta de 2.0mm no interior do cristal, garantindo assim, que esta extremidade ficasse livre da atmosfera, além de manter fixa a amostra na posição desejada.

A melhor coloração (densidade da ordem de 10^{15} centros/cm³) para o NaCl:1%NaOH foi obtida após 20min., submetida a uma tensão de 100V e a 900°C. Sendo a temperatura de fusão do NaCl 801°C, a temperatura introduzida de cem graus a mais, indicada pelo termopar situado à meia altura na parede interna do forno, é devido ao fluxo de ar permitido pela própria estrutura do forno, que possui ambas extremidades abertas (veja o esquema do forno à p.44). Isto acarretava um decréscimo da temperatura por volta de 120°C na amostra que ficava distante da parede do forno e, portanto, exposta ao fluxo.

Neste tipo de coloração é de fundamental importância a constante observação do cristal, uma vez que, formada uma nuvem de centros, após alguns poucos minutos (por volta de 3min. em nosso caso específico) haverá um aumento significativo da corrente (ou seja, quando os elétrons provenientes do anodo atingem o catodo) que é o momento em que a tensão deve ser radicalmente diminuída e, dependendo da concentração já obtida, deve ser extinta, retirando-se a amostra em seguida.

Paralelamente a este tipo de coloração, estava sendo realizada a coloração aditiva. Desta forma, o problema de coloração estaria cercado por todos os lados e a coloração que apresentasse alta densidade de centros com estabilidades térmica e ótica adequadas seria o candidato a ser pesquisado.

A coloração aditiva foi a que apresentou resultados

Fig.IV-2.2: a) Dispositivo para coloração por injeção de elétrons.
b) Foto do conjunto anodo, catodo e amostra do sistema construído.

mais satisfatórios, uma vez que vinha sendo realizada há muito mais tempo do que a por injeção de elétrons, e, portanto, o domínio sobre este tipo de coloração era maior. Além disto satisfazia as condições requisitadas e a coloração por injeção de elétrons ainda não estava completamente dominada, apresentando baixa densidade de centros, instabilidade ótica, coloração não homogênea, principal motivo para se dedicar à coloração aditiva, e somente apresentou banda F.

Sendo assim, foi dada maior ênfase para as colorações aditivas descritas a seguir.

IV-3 Coloração Aditiva

Este tipo de coloração [11, 19, 25] consiste em manter o cristal perto de sua temperatura de fusão, inserido numa atmosfera de vapor de seu metal alcalino (por exemplo, atmosfera de Potássio para o KCl, Sódio para o NaCl, etc), ou qualquer outro elemento químico que possua afinidades eletrônicas para essa finalidade, à pressão e tempo adequados. A fig.IV-3.1 ilustra o processo de formação de centros F através desta coloração:

Fig.IV-3.1: Formação de centros F por coloração aditiva.

Os átomos de Potássio são adsorvidos na superfície do cristal; como os elétrons têm uma afinidade eletrônica maior com a rede do que com o Potássio, este último perde um elétron, que migra na rede e vai ocupar uma vacância de ion negativo para formar um centro F. O Potássio, por sua vez, já ionizado migra na rede e ocupa uma vacância de ion positivo (defeito Schottky). Se estiver a temperatura alta o suficiente, de forma que os ions negativos da rede dirijam-se á superfície do cristal, os ions de Potássio em excesso combinam-se com estes ions dando origem a uma nova camada do cristal. Como uma observação geral, nota-se que, tanto na coloração por injeção de elétrons quanto na coloração aditiva, há um desequilíbrio estequiométrico, que não ocorre na coloração por radiação ionizante.

É importante observar que, na coloração aditiva, quatro parâmetros estão envolvidos: a pressão, que está

Fig. IV-3.2: Curvas de pressão de vapor de referência para a corrosão aditiva em função da temperatura do metal alcalino.

O sistema que construímos baseado em um já desenvolvido conforme [28], porém já desativado por estar danificado por excesso de uso, é constituído por cinco partes fundamentais (fig IV-3.3): haste e cadinho, tubo, forno externo, Nitrogênio gasoso e sistema de vácuo.

Fig. IV-3.3: Sistema para coloração aditiva.
Esquema (a) e foto (b) do sistema.

1. Haste e Cadinho

A haste e o cadinho são feitos de aço inoxidável; todavia o último é niquelado para que não seja afetado pelo vapor de Potássio ou Sódio. Os cadinhos, dispositivos onde são colocadas as amostras, têm a capacidade de ao mesmo tempo colorir várias amostras de dimensões de até 50x10x10mm (cadinho superior) e de até 10x10x10mm (cadinho inferior). Os cadinhos são removíveis e permanecem com suas extremidades obstruídas durante a coloração, para evitar o excesso do vapor do metal alcalino nas amostras. O vapor somente tem acesso às amostras através de pequenas perfurações laterais nos cadinhos.

No interior do cadinho, junto à haste, há um termopar (Cr - Al), acoplado a um controlador de temperatura.

No interior da haste há uma resistência cilíndrica (6.7Ω) constituída por um fio de Kanthal (nº 18) envolvendo, em forma de espiral, um tubo de cerâmica isolante térmica e elétrica, e novamente recoberto por cerâmica pastosa que se solidifica após 24 horas. Foram construídas sete destas resistências para quaisquer eventualidades. As duas primeiras resistências danificaram-se nas dez primeiras colorações, que envolveram altas temperaturas por longos períodos. A terceira resistência ainda permanece em uso.

A resistência é introduzida num envoltório de aço 1020 niquelado e conectado a um tubo mais estreito de aço inox através da solda de um anel, a qual deve ser efetuada de tal modo que, quando introduzida no tubo, não seja um meio permissivo de passagem de ar. O tubo e o envoltório com a resistência formam a haste.

2. Tubo

O tubo é feito de aço inox e, a partir do centro de seu interior à extremidade inferior, possui uma tela de Níquel que

faz parte do condutor de calor que permite a recondução do Potássio (ou Sódio) evaporado e condensado para a parte inferior do forno.

Na parte inferior do tubo, é colocado o metal alcalino (~ 10g), que será evaporado durante a coloração. Na extremidade superior, há um circuito de água envolvendo o tubo para refrigerar esta região durante a coloração, (portanto, o "O-ring" ali existente é mantido frio).

3. Sistema de Vácuo

O vácuo feito no sistema (~ 100mtorr) tem a função de evitar umidade no interior do tubo, uma vez que tanto o Potássio como o Sódio são altamente higroscópicos, provocando perigosas reações químicas quando em contato com a água.

4. Nitrogênio

O Nitrogênio na forma gasosa tem duas funções durante a coloração: limpa o sistema e é responsável pela pressão desejada para colorir o cristal (estando o sistema com baixo vácuo, injeta-se Nitrogênio no interior do tubo que contém o metal alcalino ainda sólido e através de um manômetro, obtém-se a pressão desejada).

5. Forno Externo

O forno externo (fig.IV-3.4), também totalmente reconstruído (resistência de 22.5Ω e ligado a 220V), tem a função de evaporar o Potássio (400°C) ou o Sódio (600°C) que estão dentro do tubo já com pressão desejada. Acoplado ao forno, que pode

fornecer temperaturas até 1000°C, há um controlador de temperatura da Engro, mod. 340, com precisão de $\pm 50^\circ\text{C}$. Para o controlador de temperatura, foi construído (pelo Laboratório de Eletrônica do departamento) um gerador de pulsos que tem o objetivo de controlar o tempo destinado ao forno para atingir determinada temperatura. A construção deste gerador foi necessária, uma vez que havia falhas no acionamento do "relé", responsável por "ligar" ou "desligar" o forno quando necessário. Porém, é dispensável entrar em detalhes neste assunto.

Procedimento para coloração

Introduz-se a haste com o cadinho no tubo onde está alojado o metal alcalino. Faz-se vácuo primário (por volta de 250mtorr) em todo o sistema; atingido este vácuo, injeta-se Nitrogénio gasoso no sistema com a finalidade de limpá-lo e novamente faz-se vácuo no sistema até atingir 100mTorr (estes valores apresentados não são rigorosos, de forma que se a pressão desejada para o sistema for da ordem de Torr, qualquer valor para o vácuo da ordem de décimos de torr já é suficiente). Introduz-se Nitrogénio novamente no sistema e através da lenta desobstrução da mangueira que acopla a bomba de vácuo ao sistema, obtém-se a pressão desejada. Então, através da válvula de esfera, mantém-se a pressão no tubo.

Aquecendo-se a amostra até perto de sua temperatura de fusão, introduz-se o tubo no forno, previamente aquecido em função da pressão a que o sistema está submetido. Assim, o sistema deve permanecer por algum tempo, até que se obtenha a coloração desejada.

Dificuldades Surgidas no Processo de Coloração Aditiva

Uma óbvia dificuldade é o manuseio do Sódio e do Potássio por serem altamente higroscópicos e explosivos em contato com a água. Assim, a cada recarga do sistema com estes elementos, é necessário que se removam com uma espátula as partes oxidadas destes metais mergulhados em Ciclohexano (produto altamente tóxico e inflamável) ou então em óleo do tipo Nujol e depois para livrar o óleo da superfície, mergulha-se em Éter de Petróleo (também altamente tóxico) por alguns segundos. Assim o metal alcalino está pronto para ser inserido no tubo e mantido sempre no vácuo.

As dificuldades tornam-se maiores em colorações que envolvem o Sódio como metal alcalino a ser evaporado.

Principalmente as colorações que envolvem pressões da ordem de mili torr por longos períodos, apresentam grandes dificuldades na remoção do sistema haste-cadinho do tubo, uma vez que o Sódio antes de ser reconduzido para o fundo do tubo, adere aos cadinhos que, por sua vez, aderem à tela. Menores quantidades de Sódio não são suficientes para a coloração. Uma vez retirado do tubo, a dificuldade surge novamente em remover os cadinhos da haste. O Sódio penetra entre as partes de contato entre os cadinhos e a haste, e a única possibilidade de desconectá-los sem danificar o sistema (haste-cadinho) é deixá-los mergulhados em um recipiente com água (é evidente que depois de não mais haver Sódio no cadinho e sim Hidróxido de Sódio, formado pelo contato entre o Sódio e a atmosfera) por cerca de 12 horas.

Desta forma, só é possível realizar uma coloração por dia quando se utiliza Sódio, ao contrário das colorações que utilizam Potássio (dependendo do tempo de cada coloração, é possível realizar várias colorações diárias).

Foram realizadas 101 colorações entre amostras cujas matrizes eram o NaCl e o KCl. As de NaCl foram citadas anteriormente e as de KCl são: KCl:1%NaOH, KCl:1%NaCl:0.5%KOH, KCl:1%LiCl:1%KOH e KCl:1%TH. As porcentagens das amostras indicadas referem-se às concentrações no "melt" no momento do crescimento da amostra (quando a amostra toma a forma cristalina, a concentração é aproximadamente um décimo da do "melt" [18]).

Das colorações realizadas, 25% não obtiveram sucesso por causa de imprevistos ocorridos nos equipamentos, tais como, queima das resistências responsáveis pelo aquecimento das amostras, inúmeros problemas apresentados pelo controlador de temperatura do forno externo, antes e após da instalação do gerador de pulsos, etc.

Por volta de 5% das colorações foram frustradas por testes experimentais inadequados, como, por exemplo, excesso no carregamento de Sódio, resultando na perda das amostras; temperaturas muito próximas à temperatura de fusão das amostras, ou períodos muito longos a altas temperaturas, danificando-as;

quantidade não suficiente de metal alcalino para a evaporação resultando na não coloração. E finalmente, 3% de imprevistos como, por exemplo, falta de energia elétrica durante as colorações.

Estes dados, aparentemente supérfluos, servem para eventuais interessados como referência de tempo que se deve dispendar neste tipo de coloração.

A seguir será apresentada uma tabela com apenas as colorações cujos resultados foram satisfatórios e algumas em que não se obtiveram resultados mas que merecem destaque para que não se quebre a sequência lógica das tentativas de coloração.

Resultados das Colorações Aditivas:

As dez primeiras colorações foram realizadas com as amostras de NaCl:NaOH com dopagens de 1% e 5%, baseadas nos parâmetros de coloração fornecidos pela literatura [31] (pressão de 20 Torr e a amostra a 1000K); porém nenhum resultado satisfatório foi obtido. Então, procedeu-se às colorações envolvendo as demais amostras, mantendo-se as de NaCl:NaOH submetidas às mesmas colorações, embora os parâmetros fossem ajustados em função das demais. Essa simultaneidade de colorações, ou seja, as amostras de NaCl:NaOH junto com as demais, teve por objetivo verificar se havia uma ocorrência diferente das obtidas até então com as amostras de NaCl:NaOH; porém não se obteve sucesso algum.

A tabela I traz os parâmetros utilizados nas colorações como, pressão, tempo, temperaturas das amostras e do forno e altura (h) do cadinho que contém as amostras.

A apresentação desta tabela é útil para que se possa ter uma visão minuciosa de cada coloração.

Aparelhos Envolvidos (tabela I)

Temperatura do Forno: Controlador Engro modelo 340, com precisão de $\pm 50^{\circ}\text{C}$.

Temperatura das amostras: Controlador Engro série 6000, com precisão de $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

*Pressão: - ordem de torr- Manômetro Edwards CG-3, com precisão de ± 1 torr.

-ordem de décimos de torr- Medidor de baixo vácuo (Vacuum Gauge DV-6 gauge tube), com precisão de ± 0.1 torr.

TABELA I: Parâmetros utilizados na coloração aditiva das amostras cuja matriz é o NaCl.

TEMPERATURA DE FUSAO DO NaCl: 801°C					
TEMPERATURA DE FUSAO DO SODIO : 600°C					
Nº col.	Pressão ± 1 Torr	Tempo (min) ± 1 min.	Tforno ($^{\circ}\text{C}$) $\pm 50^{\circ}\text{C}$	Tamost. ($^{\circ}\text{C}$) $\pm 10^{\circ}\text{C}$	h (cm) ± 0.1 cm
01	20.0	30	600	727	15
02	20.0	45	600	727	15
03	20.0	60	600	727	15
04	15.0	30	600	727	15
05	15.0	45	600	727	15
06	15.0	60	600	727	15
07	15.0	120	600	727	15
08	15.0	180	600	727	15
09	15.0	210	600	727	15
10	10.0	120	600	727	15
11	10.0	210	600	727	15
12	5.0	60	600	727	15
13	5.0	120	600	727	15
14	5.0	210	600	727	15
15	1.0	60	600	727	15
16	1.0	180	600	727	15
17	1.0	180	600	750	15
18	1.0	210	600	750	15
19	0.2	210	600	750	15
20	0.2	60	600	750	15
21	0.4	60	600	750	20
22	0.4	300	600	750	20
23	0.4	270	600	750	20
24	0.4	240	600	750	20
25	0.4	210	600	750	20
26	0.4	180	600	750	20

27	0.4	210	650	750	20
28	0.4	210	700	750	20
29	0.4	210	700	760	20
30	0.4	210	700	780	20
31	0.4	210	700	760	10
32	0.4	210	700	760	15
33	0.5	60	700	760	20
34	0.5	120	700	760	20
35	0.5	210	700	760	20
36	0.5	240	700	760	20
37	0.6	60	700	760	20
38	0.6	120	700	760	20
39	0.6	210	700	760	20
40	0.6	240	700	760	20
41	0.6	345	700	760	20
42	1.0	120	700	760	20
43	1.0	210	700	760	20
44	1.0	240	700	760	20
45	20.0	90	700	760	20
46	20.0	120	700	760	20
47	20.0	180	700	760	20
48	20.0	300	700	760	20
49	20.0	210	700	760	20
50	20.0	210	700	770	20
51	20.0	240	700	760	20
52	40.0	120	700	760	20
53	40.0	210	700	760	20
54	60.0	120	700	760	20
55	60.0	210	700	760	20
56	0.4	180	700	760	20

Após cada coloração, as amostras foram polidas, (veja Apêndice IV - Técnicas Experimentais) até que se obtivessem ótimas superfícies óticas, foram obtidos espectros de absorção no espectrofotômetro Cary-17 e, através da equação de Smakula, calculou-se a densidade de centros.

As colorações das amostras resultaram no surgimento de várias bandas de absorção, sendo que as que predominaram foram as F , F_2 (M) e F_3 (R).

As figuras IV-3.5 (a), (b) e (c) ilustram a densidade total de centros (centros F+M+R) em função da pressão e do tempo de coloração das amostras. Estas figuras tridimensionais são curvas de calibração de coloração aditiva para estes tipos de

amostras.

Para verificar se a quantidade de dados colhidos foi suficiente para comprovar a veracidade e eficácia destas curvas, após obtê-las, realizaram-se com as três amostras, três colorações com diferentes parâmetros. São eles: P (torr) = 30; 50; 0.8 e t (min.) = 200; 95; 310 respectivamente.

Os resultados foram:

NaCl: 6.0×10^{13} , 0.0, 0.8×10^{15} (centros/cm³).

NaCl:1%MnCl₂:1%NaOH: 1.2×10^{14} , 0.0, 1.7×10^{15} (centros/cm³).

NaCl:1%MnCl₂: 5.7×10^{13} , 0.0, 2.3×10^{15} (centros/cm³).

Esses resultados obtidos estão condizentes com os gráficos garantindo a validade das curvas.

É notável o fato de que as amostras de NaCl:1%MnCl₂ apresentam maior densidade de centros do que as de NaCl "puro" sob as mesmas condições de coloração, como já previsto. Observa-se também que as de NaCl:1%MnCl₂:1%NaOH apresentam uma densidade de centros inferior às de NaCl:1%MnCl₂ e as de NaCl:1%NaOH nem sequer atingem uma coloração mensurável. Estes resultados evidenciam o fato de que a presença das moléculas de OH⁻ interferem negativamente na coloração aditiva. Esta interferência negativa da molécula de OH⁻ torna-se menor na coloração por injeção de elétrons, como visto em nosso caso anteriormente. A maior parte da literatura quando trata de colorações de Halogenetos de Sódio dopados com OH⁻, obtém ótimas colorações por injeção de elétrons (ou bombardeio com feixe de elétrons), apesar da molécula, ainda que em menor escala, inibir o processo de coloração quando a dopagem é alta (> 1%), como é o caso de [21]. Uma das poucas que se refere a ótimas colorações pelo método da coloração aditiva é [31], cujos resultados não se reproduziram em nosso laboratório.

Há uma grande possibilidade das condições de controle dos parâmetros envolvidos (precisão de temperatura e pressão, por exemplo) serem extremamente diferentes de forma a não ter sido possível a reprodução dos resultados.

Uma possível explicação para o fato da molécula de OH^- inibir o processo de coloração aditiva, é que por possuir carga resultante negativa influencia no fator relativo à afinidade eletrônica com a rede que é responsável para a realização deste tipo de coloração. Em outras palavras, apesar da rede (amostra) estar eletricamente neutra, há a presença de uma molécula negativa (ocupa maior volume no cristal) ao invés de um ion simples negativo (ocupação espacial menor) em determinados sítios, resultando na menor afinidade do elétron com a rede e dificultando também o processo de migração do metal alcalino evaporado, na rede. Certamente este é um problema muito mais complexo do que o exposto por este simples argumento, mas nenhum estudo mais incisivo nesse sentido foi feito por nós.

Fig.IV-3.5a: Gráfico da densidade total de centros em função da variação da pressão e do tempo de coloração para o NaCl (a_1); Curva de topo: (a_2).

Fig.IV-3.5b: Gráfico da densidade total de centros em função da variação da pressão e do tempo de coloração para o NaCl:1%MnCl₂:1%NaOH (b₁); Curva de topo: (b₂).

Fig.IV-3.5c: Gráfico da densidade total de centros em função da variação da pressão e do tempo de coloração para o NaCl:1%MnCl₂ (c₁); Curva de topo: (c₂).

Se analisarmos os resultados com minúcia, algumas observações relevantes são destacadas:

NaCl

As densidades de centros mais altas provêm das colorações 37-41 e 45-51. Nas colorações 37-41 e 45-47 surgem em abundância bandas R_2 (um tipo de transição do centro R - veja detalhes no item "Centro F_3 ").

Um fenômeno interessante a ser destacado é que nestas particulares colorações as amostras apresentam-se azuis, porém um azul celeste (Fig.IV-3.6 - NaCl - coloração 47) ao contrário do citado na literatura [25] que propõe para um resfriamento lento das amostra após a coloração - que é o nosso caso - as cores azul escuro ou preto. Ainda, um outro fenômeno ocorreu na coloração 47: somente o interior do cristal coloriu, sendo que a superfície externa (por volta de 1.0mm) permaneceu "incolor". Via de regra, há uma maior densidade de centros na superfície do cristal e à medida que se adentra no cristal, esta densidade torna-se bastante inferior.

Já a coloração 41, apesar da amostra também ser azul celeste, porém com uma tonalidade um pouco mais escura, e estar distribuída na amostra de forma usual - ou seja, maior densidade de centros na superfície do que no interior - torna-se opaca e com centros em maior densidade em seu interior quando submetida à tratamento térmico a 400°C por alguns minutos (formação de aglomerados de centros).

A coloração 47 é praticamente a coloração 41 após tratamento térmico, ou seja, é um passo posterior à coloração 41. Assim, a fim de se obterem aglomerados de centros resultantes, os parâmetros da coloração 47 são os mais indicados.

Também deve-se ressaltar que a cor azul é devido à formação de centros F_3 em abundância. Caso os centros F_2 predominassem, a amostra apresentaria a cor verde.

A fig.(a)₁ fornece uma idéia geral da formação de centros em função da pressão e do tempo de coloração para os parâmetros fixos indicados (determinados pela Tabela-I como os

mais indicados para uma boa coloração). A fig. (α_2) refere-se às curvas de níveis, onde tem-se uma visão de topo da fig. (α_1). Caminhando sobre um mesmo circuito, todos os pontos a ele associados possuem a mesma densidade de centros. Ainda, quanto menor for o circuito e quanto maior for a concentração de circuitos na região, maior a densidade de centros. Assim, torna-se fácil e prática a aquisição de parâmetros de pressão e tempo para se obter a densidade total de centros desejada.

(1) $\text{NaCl:1\%MnCl}_2$ e (2) $\text{NaCl:1\%MnCl}_2\text{:1\%NaOH}$

Ambas amostras apresentaram-se na cor vermelha escura tendendo para o marrom, como indica Figura IV-3.6, porém a (2) apresentando sempre menor densidade de centros.

Pelos resultados, a melhor coloração foi a de número 47. Porém, ao contrário do espectro de absorção do NaCl que apresenta à temperatura ambiente cada uma das bandas (F, M, e R_2) bem definidas, estas duas amostras apresentam somente uma banda que se estende de 300-900nm, tanto à temperatura ambiente quanto a de Nitrogênio líquido (em que geralmente as bandas possuem maior definição ressaltando a diversidade de centros gerados).

Em relação às amostras cujas matrizes são o KCl, a tabela II traz os resultados das colorações destas amostras. Como os parâmetros para esses tipos de amostras são amplamente conhecidos ($P \approx 20\text{torr}$, $T_{\text{amostra}} \approx 650^\circ\text{C}$ e $T_{\text{forno}} \approx 600^\circ\text{C}$), a tabela a seguir somente trará os parâmetros que proporcionaram uma ótima coloração para os nossos propósitos, onde um estudo mais detalhado dos parâmetros de coloração será dispensado.

Tabela - II: Dados das densidades de centros das bandas F (556nm), M (825nm), R₁ (658nm) e R₂ (727nm), obtidas nas colorações aditivas.

P = 12torr t = 180min.		Tamostra = 670°C Tforno = 600°C		h = 15cm	
Amostra	nº	Banda	Centros/cm ³	Total de centros	
KCl:1%KOH	1	F	1.35×10 ¹⁷	4.36×10 ¹⁷	
		M	1.21×10 ¹⁷		
		R ₁ + R ₂	1.80×10 ¹⁷		
KCl:1%LiCl:1%KOH	2	F	3.33×10 ¹⁷	4.31×10 ¹⁷	
		M	5.86×10 ¹⁶		
		R ₂	4.54×10 ¹⁶		
KCl:1%NaCl:1%KOH	3	F	3.98×10 ¹⁷	9.55×10 ¹⁷	
		M	2.07×10 ¹⁷		
		R ₂	3.50×10 ¹⁷		
KCl:1%TlI	4	F	4.01×10 ¹⁷	4.65×10 ¹⁷	
		M	2.81×10 ¹⁶		
		R ₂	3.56×10 ¹⁶		

Uma observação aqui necessária é que, as amostras foram coloridas uma por vez, de forma que a quantidade de Potássio a ser evaporado era diferente para cada uma delas, sendo portanto sem efeito a comparação entre as densidades totais de centros. Ainda, foram citadas apenas algumas das bandas geradas (F, M e R), tornando assim, mais forte a impossibilidade de se obter alguma conclusão neste sentido. Porém, pode-se comparar as bandas R₂ entre si, por exemplo, uma vez que a amostra 2 possui praticamente uma ordem de grandeza a menos do que a amostra 3 e certamente a diferença de centros, gerada pelas diferentes quantidades de Potássio evaporadas, não seria de tal dimensão. Este fato é relevante para conclusões posteriores.

Fig.IV-3.6: Foto de algumas amostras com centros de cor gerados por coloração aditiva.
As amostras são (da esquerda para a direita):
KCl:NaCl:KOH, NaCl, NaCl:MnCl₂, NaCl:MnCl₂:NaOH.

Com as bandas de aglomerados de centros F obtidas é de nossa intenção o estudo da conversão de bandas, a fim de se obter a maior densidade possível do tipo de centros desejados. É indispensável o conhecimento da distinção entre bandas homogêneas e inomogêneas além de se ter o conhecimento da destruição de centros para o posterior estudo de GBF em bandas inomogêneas relativas a aglomerados de centros F.

V - Conversão e Destruição de Centros

Este capítulo traz uma noção geral sobre bandas homogêneas e inomogêneas e torna-se um pouco específico no que se relaciona com conversão e destruição de centros, enfatizando esses processos nas bandas homogêneas e inomogêneas respectivamente.

V-1 Bandas de Absorção e Emissão

Relembrando o ciclo ótico da Seção III-3 (absorção - relaxação - emissão - relaxação) e observando a fig.III-3.1d tem-se que: a baixas temperaturas o sistema de defeito se encontra no mais baixo estado, A; a absorção ocorre primeiramente para B, estado excitado com a mesma configuração. Processos não radiativos ocorrem rapidamente e o sistema relaxa para C. A energia despendida é $S_0 \hbar \omega$ [32], onde S_0 é o número médio de fônons emitidos, que é o "Fator de Huang-Rhys". A emissão de luz ocorre primeiramente numa transição vertical no diagrama para D. Finalmente, processos não radiativos retornam o sistema ao estado inicial, A, com uma emissão de energia de fônons de $S_0 \hbar \omega$. Observe que o deslocamento Stokes é de $2S_0 \hbar \omega$, e portanto, a energia de absorção é:

$$E_{\text{abs.}} = E_{\text{emiss.}} + 2S_0 \hbar \omega \quad (5.1)$$

onde ω é a frequência de absorção.

O fator de Huang-Rhys é uma medida do acoplamento elétron-fônon. No caso em que existem muitos modos acoplados ($S_0 \gg 1$) que não são degenerados, as transições correspondentes a um

particular valor diferente de zero para o número de "quanta" de vibração excitados numa transição não mais coincidirão. No caso limite do número de modos acoplados ser muito grande, estas linhas formarão uma banda quase contínua. Elas são denominadas "Bandas Homogêneas".

Quando o acoplamento elétron-rede é muito fraco (Apêndice III), os fatores S_0 são pequenos ($S_0 \ll 1$). No limite em que S_0 é identicamente zero, o acoplamento elétron-fônon tende a zero, e as únicas transições são aquelas que não envolvem uma mudança no número de ocupação de fônons. Tais transições resultam numa linha estreita numa determinada frequência ω_{ij} :

$$G(\omega) = \delta(\omega - \omega_{ij}) \quad (5.2)$$

para $T = 0K$, onde $G(\omega)$ descreve a distribuição discreta de frequências de absorção da linha.

Quando o acoplamento elétron-rede é fraco, esta função delta ainda domina em $G(\omega)$ e constitui a LZF. Essa linha contém as transições para as quais não existe mudança nos números de ocupação dos fônons. Inclui, por exemplo, transições onde números iguais de fônons, para uma dada energia, são absorvidos e emitidos. Como na LZF, $S_0 \ll 1$, então $E_{abs.} = E_{emis.}$ e a linha não é alargada por dispersões em frequência, pois só há acoplamento linear, permanecendo estreita.

A LZF a zero absoluto não é alargada por acoplamentos quadráticos e nem lineares. Idealmente, a linha seria uma curva Lorentziana com largura de linha natural determinada pelo tempo de vida dos estados envolvidos. No entanto, a largura de linha observada é várias ordens de grandeza maior do que o esperado para um tempo de vida radiativo de uma transição dipolar [19]. As larguras e formas parecem ser determinadas por forças locais nos centros.

Um outro efeito aparece na dependência com a temperatura do espectro. Se o espaçamento de energia dos níveis

vibrônicos é diferente nos estados fundamental e excitados não mais coincidirá com aqueles dos níveis vibrônicos mais baixos. Se essas transições individuais deslocadas não são resolvidas, então a "linha" de zero-fônon determinada experimentalmente aparecerá alargada e deslocada com o aumento da temperatura. A direção do deslocamento dependerá do sinal da mudança de frequência para o modo acoplado. Ainda, como o acoplamento elétron-fônon é fraco, a banda é alargada inhomogeneamente. Assim, as LZF são "Bandas Inhomogêneas".

V-2 Bandas Homogêneas

As bandas alargadas homogeneamente são compostas por várias bandas homogêneas (devido a diferentes ressonâncias locais) que estão fortemente acopladas, de forma que, ao interferir de algum modo em alguma delas, as demais serão igualmente afetadas, produzindo assim efeitos como um todo.

A figura V-2.1 ilustra genericamente o que ocorre quando se interfere opticamente na banda homogênea.

Ao incidir fótons com uma determinada frequência, por determinado período, e então interromper a irradiação, a absorção integrada diminui.

Foi realizado com a amostra de $\text{NaF:MnF}_2\text{:NaOH}$ colorida por Raio-X, um experimento onde se incidia luz em uma das bandas homogêneas de absorção (banda F - 341nm) e verificava-se o que ocorria com esta e as demais (banda M - 505nm).

A figura V-2.2 ilustra o ocorrido com as bandas F e M ao irradiar a banda F com a luz do espectrofotômetro Cary-17 a 341nm por vários períodos.

Sendo o número de centros/cm³ proporcional à área sob a curva, obtém-se que os gráficos a seguir que ilustram a diminuição da banda F e o aumento da banda M (fig.V-2.3). Através de um programa ajustador de curvas, obtém-se as curvas da figura

mencionada, as quais descrevem as seguintes exponenciais:

$$\begin{aligned} A_1 &= 1600 \exp.(-7.32 \times 10^{-5} t) \\ A_2 &= 95 \exp.(+7.58 \times 10^{-4} t) \end{aligned} \tag{5.3}$$

onde A_1 e A_2 são as áreas (em cm^2) sob as curvas das bandas F e M respectivamente, e t é o tempo de exposição à luz F.

Os mesmos experimentos e cálculos foram realizados para o KCl:KOH, irradiando-se a banda R_2 (727nm) e obteve-se:

$$A_{R2} = 252 \exp.(-9.8 \times 10^{-5} t) \tag{5.4}$$

Fig.V-2.3: Gráficos das variações das áreas compreendidas entre as regiões de 290-470nm e 470-700nm. Pontos das curvas referentes à figura anterior.

Em relação à amostra de NaF:MnF₂:NaOH, pode-se observar a conversão (de F para M) de centros e a destruição de centros - um cálculo rápido de subtração de curvas ponto a ponto mostra que a área total extinta (banda F) não é igual à área total convertida (banda M) e que também não há formação de uma terceira banda (figura V-2.4). Conclui-se, portanto que houve durante o processo de conversão a extinção de alguns centros.

O processo de conversão pode ocorrer de dois modos:

- por tunelamento: quando a densidade de centros é alta há muitos centros próximos uns dos outros, de forma que quando excitados, suas funções de onda se sobrepõem, resultando no tunelamento.
- Migração na rede: o centro é excitado com energia alta o

suficiente para livrar o elétron do poço de potencial ao qual está sujeito, introduzindo-o na banda de condução, de forma que migra livremente até encontrar um defeito com forte seção transversal de captura a que ele se associa.

O processo de destruição de centros ocorre quando se introduz o elétron na banda de condução e ele não mais se associa a defeito algum.

V-3 Bandas Inomogêneas

Baseado na Seção V-1, as bandas inomogêneas consistem de várias bandas homogêneas que são muito pouco acopladas, de forma que ao interferir oticamente em uma delas, ao contrário do caso de bandas homogêneas, as demais não sofrerão esta interferência. Assim, incidindo-se fótons com determinada frequência, a única banda perturbada será a que está em ressonância com esta frequência (fig. V-3.1). Este é o princípio da extinção de centros por meio fotoquímico e portanto da GBF.

Fig.V-3.1: Banda inomogênea perturbada oticamente. Princípio da GBF.

As bandas inomogêneas associadas aos centros de cor são as linhas de zero-fônon que aparecem geralmente em aglomerados de centros F, como já comentado. Cada banda homogênea que compõe a banda inomogênea, com larguras ω_h e ω_t repectivamente, quando irradiada oticamente, segue aproximadamente a equação (5.4) uma vez que é válida à temperatura ambiente. Sendo assim, com os resultados das colorações aditivas obtidas, as LZF associadas às bandas R_2 , tanto das amostras cuja matriz é o NaCl como as cuja matriz é o KCl são fortes candidatas à pesquisa para a GBF.

VI- O Centro F_3

VI-1 Simetria e Transições

O centro F_3 (ou centro R) é composto por três centros F vizinhos formando um triângulo equilátero nos planos $\langle 111 \rangle$ com simetria C_{3v} (rotações de $\pi/3$ e três planos especulares contidos nos três eixos de rotação) [20].

As bandas R_1 e R_2 (além de várias outras) surgem de diferentes transições de um mesmo centro R.

A fig.VI-1.1 ilustra o Centro R, os momentos de transição relativos às bandas R_1 e R_2 e os estados excitados da banda R no KCl [15].

Os estados E são duplamente degenerados e os A não são degenerados. Estes cálculos foram realizados por Silsbee [33]. De acordo com nossos resultados experimentais, a banda R_2 surge em 1.7eV que é a transição $E^* \rightarrow A_2^o$, segundo o diagrama apresentado.

As bandas de absorção e as LZF características do KCl e do NaCl são discutidas a seguir.

VI-2 Bandas de absorção e LZF características nas matrizes de KCl e NaCl

Os picos das bandas R_2 surgem em 727nm para o KCl e a 596nm para o NaCl e as respectivas LZF em 741.7nm e 632.9nm segundo [34].

A fig.V-2.1 apresenta as LZF nas extremidades de baixa energia das bandas R_2 à temperatura de Hélio líquido.

As LZF relativas a essas bandas, surgidas devido às colorações e candidatas a GBF estão apresentadas no próximo capítulo, onde, através da conversão de centros tenta-se obter a absorção integrada da LZF necessária para os nossos propósitos.

Fig.VI-2.1

Espectro de absorção da banda R_2 à temperatura de Hélio líquido. ²

VII - Linhas de Zero-Fônon (Banda R_2)

Resultados Experimentais

VII-1 NaCl (LZF)

Foram obtidos espectros às temperaturas de Nitrogênio e de Hélio líquidos (para maiores detalhes deste último tipo de medida, veja Apêndice IV) no intuito de se observar as LZF relativas às bandas R_2 geradas no processo de coloração aditiva para as várias amostras. O aparato experimental utilizado para este tipo de medida encontra-se na figura VII-2.1.

As amostras de NaCl não apresentaram LZF nem mesmo à temperatura de Hélio líquido. A LZF relativa à banda R_2 , segundo a literatura, absorve em 632.9nm, fato que a torna de nosso interesse, pois um dos lasers mais comuns, o de He-Ne (632.8nm), seria ideal para a geração de buracos na "linha".

Assim, convinha tentar obtê-la e para isso, tentou-se a conversão de centros F e M, existentes na amostra, em centros R.

VII-2 Conversão de Centros em NaCl

Foram realizadas duas tentativas de conversão de centros: por tratamento térmico a 400°C e por irradiação da banda F para várias temperaturas. A tentativa por irradiação foi feita com a amostra situada no "dedo frio" no interior de um criostato convencional para medidas à temperatura de Nitrogênio líquido, porém com uma resistência (10W e 98Ω) localizada no canal

Fig. VII-2.1: Aparato experimental utilizado para medidas de absorção e irradiação das amostras.

de introdução de Nitrogênio, acoplada a uma fonte de tensão.

A fig.VII-2.2 ilustra essa conversão de centros para várias temperaturas:

Fig.VII-2.2: Conversão para centros R (banda R₂) por irradiação da banda F por 30 minutos para várias temperaturas.

A temperatura de 5°C foi obtida introduzindo gelo e água no criostato. As temperaturas acima de 27°C apresentaram flutuações de 2°C e as abaixo desta temperatura apresentaram flutuações de 1°C.

Nota-se que, para 30 minutos de irradiação com luz F, há apenas um acréscimo de 4% na banda original. Cada irradiação é realizada a partir da taxa já convertida pela anterior.

Irradiações posteriores com luz M à temperatura ambiente não trouxe benefícios no sentido de conversão para centros R, de acordo com [35].

O tratamento térmico a 400°C (fig.VII-2.3), por sua vez, apresentou uma conversão da banda R_2 de 20% em 495s e então, saturou. A fig.VII-2.2 ilustra as alterações nas concentrações de centros de cor das bandas F, M e R_2 , quando submetidas a este tratamento térmico.

As bandas F e M apresentam saturação aos 360s, enquanto que a banda R_2 satura posteriormente.

Logo após esta conversão de 20% a amostra foi submetida ao processo anterior de conversão de centros, e não houve acréscimo da banda.

Assim, a LZF a 632.9nm não foi observada. Esta impossibilidade na observação era esperada, uma vez que a razão LZF/banda R_2 é muito pequena, ao contrário do caso do KCl, como ilustrada na figura VI-2.2.

Fig.VII-2.3: Ilustração das alterações das concentrações de centros relativas às bandas F, M e R_2 no processo de conversão para banda R_2 por tratamento térmico.

VII-3 A matriz KCl (LZF)

As amostras cuja matriz é o KCl, apresentaram LZF a partir de 45K. Acima desta temperatura não mais são observáveis.

Os espectros das LZF, relativas às bandas R_2 das quatro amostras coloridas aditivamente, estão apresentadas nas fig.VII-3.1.

As posições dos picos das LZF (a 20K) variam da ordem de décimos de nanômetro para as amostras com diferentes tipos de impurezas: para o KCl:1%KOH a LZF dar-se-á a 742.0nm, para KCl:1%NaCl:1%KOH a 741.7nm, para KCl:1%LiCl:1%KOH a 741.9nm e para KCl:1%THI a 742.1nm.

Esse fato sugere a dependência da posição do pico das LZF em relação ao tipo de impureza introduzida na matriz. O espectrofotômetro utilizado estava calibrado em relação ao comprimento de onda e os espectros foram obtidos várias vezes, tanto em períodos consecutivos como alternados para todas as amostras, o que leva à conclusão de não ser um erro sistemático do aparelho e sim um real deslocamento do pico. Um argumento forte para que as posições das LZF, para um mesmo tipo de amostra, sejam diferentes é a variação da temperatura; caso contrário as impurezas contidas nas amostras não são as mesmas ou o grau de dopagem é extremamente diferente.

Estes pequenos deslocamentos dos picos são devidos a interferências das impurezas, no poço de potencial ao qual o elétron está sujeito. Um estudo mais detalhado das interações entre impurezas e o centro pode fornecer a dimensão da influência tanto na altura da barreira como na dimensão (a_0) do poço de potencial.

Quanto às larguras das linhas, nada se pode concluir, pois as amostras possuem diferentes espessuras e pertencem a colorações diferentes; porém, a razão LZF/banda R_2 pode evidenciar

DENSIDADE ÓTICA

COMPRIMENTO DE ONDA (nm)

Fig.VII-3.1: LZF das amostras cujas, matrizes são o KCl à temperatura de 20K.

que, sendo estas razões praticamente as mesmas para todas as amostras, exceto para a de KCl:NaCl:KOH em que é extremamente pequena, há um acoplamento bastante forte do centro com a rede e cuja explicação não foi ainda estabelecida.

A dependência com a temperatura para as LZF foi pesquisada. A fig.VII-3.2 ilustra os espectros das LZF medidas a três diferentes temperaturas. À medida que a temperatura aumenta, o comportamento usual para a LZF é observado: o deslocamento para mais baixas energias, o alargamento da meia largura de banda e decréscimo da força de absorção integrada.

VIII Geração de Buracos

A geração de buracos nas bandas de absorção consiste em irradiar com frequência fixa uma banda inomogênea. Os centros que estão ressonantes com os fótons nessa frequência têm um de seus elétrons promovido para a banda de condução ou qualquer outro estado ou defeito com probabilidade de transição, gerando assim um posterior espectro de absorção com uma depressão em seu perfil naquela particular frequência. Esta depressão é comumente denominada de "buraco".

A geração otimizada de vários buracos no perfil da banda com estabilidades térmica e ótica constitui o princípio da memória ótica.

VIII - 1 Resultados Obtidos

Os espectros de absorção das LZF (fig.VII-3.1) dessas quatro amostras fortemente perturbadas por impurezas e centros de cor são bastante alargados frente às larguras de banda espectrais do espectrofotômetro Cary utilizado, permitindo irradiação ótica seletiva com luz através de uma fenda suficientemente estreita, em várias regiões espectrais diferentes da absorção da LZF. A largura de banda espectral da luz proveniente do espectrofotômetro utilizada para a irradiação ótica foi de 0.1nm, o espectro foi obtido com resolução de 0.02nm na largura de banda espectral e o registrador apresentou alta fidelidade. A lâmpada de Tungstênio do espectrofotômetro foi mantida a potência máxima (420W) durante a irradiação e todos os espectros apresentados neste trabalho foram obtidos com a lâmpada

à meia potência.

A fig. VIII-1.1 mostra o resultado do experimento para duas LZF da banda R_2 para diferentes amostras. Em ambos os casos, o "apagamento" ótico pôde ser obtido, particularmente para o KCl:1%NaCl:1%KOH, onde a irradiação ótica sucessiva resultou em mudanças drásticas no perfil de absorção com tempo de vida ilimitado à temperatura de 20K.

As amostras de KCl:NaCl:KOH e KCl:KOH foram irradiadas a 742.0nm e 741.9nm respectivamente, uma vez que para se observar efeitos mensuráveis na segunda foi necessária a irradiação com fótons de mais alta energia.

Irradiações óticas posteriores em outras regiões foram realizadas, porém, como a largura do buraco era relativamente grande, os efeitos produzidos tornaram-se indistinguíveis, apresentando somente uma banda larga com absorção integrada menor.

No caso da LZF na amostra de KCl:1%KOH, a mudança no perfil da banda de absorção é ínfima, porém mensurável, com tempo de vida extremamente curto (por volta de 10min. à temperatura de Hélio líquido).

Uma comparação grotesca entre os espectros de absorção das LZF leva às seguintes observações e conclusão: no eixo da densidade ótica do espectro da amostra de KCl:NaCl:KOH, o buraco possui uma profundidade de aproximadamente 0.01 (veja escala nos eixos da fig.VII-3.1), enquanto que no eixo do comprimento de onda, possui dimensão de aproximadamente 1.0nm; essas dimensões seriam perfeitamente detectáveis pelo espectrofotômetro para a amostra de KCl:KOH, embora as escalas de ambos os eixos sejam diferentes. Assim, fica estabelecida a influência do NaCl no processo de geração de buracos, uma vez que as amostras somente diferem por este tipo de impureza.

As LZF das duas outras amostras foram irradiadas por 60min., não apresentando nenhuma mudança ou, pelo menos, mudança observável. Assim, nenhuma pesquisa mais incisiva foi

(a)

(b)

Fig.VIII-1.1: Irradiação ótica seletiva à temperatura de Hélio líquido para as LZF do (a) KCl:NaCl:KOH (742nm) por 30min. e (b) KCl:KOH (741.9nm) por 300min..

feita nesse sentido.

Este simples experimento de geração de buracos com um espectrofotômetro demonstra, sem equipamentos de laser sofisticados, a inomogeneidade da LZF e o princípio da geração de buracos.

VIII - 2 Recobertura do Buraco

A possibilidade de reverter o efeito do buraco gerado é de grande importância para estudos ou aplicações desses efeitos. Então, para a amostra de $KCl:NaCl:KOH$, cujo buraco apresentou tempo de vida ilimitado a 20K, foi feita uma tentativa no sentido de recuperar a banda original elevando a temperatura da amostra à ambiente e, depois, resfriando novamente a 20K. A recobertura do buraco foi obtida com sucesso, mas a banda não se recuperou totalmente; na realidade, houve uma perda em torno de 10% na absorção total integrada. Porém, quando realizada a irradiação ótica, pelo mesmo período anterior, gerou-se um buraco efetivamente maior no perfil da banda (fig.VIII-2.1). Esse fato demonstra que, uma vez provocado o apagamento ótico, numa determinada frequência, o sistema configura-se de modo a facilitar o mesmo tipo de interferência posteriormente. Mas, as relações entre as absorções integradas permanecem praticamente as mesmas, estabelecendo a mesma sequência de diminuição, mesmo após o tratamento térmico.

Desta forma pode-se concluir que a LZF desta particular banda torna-se instável termicamente após a geração de buracos, uma vez que essa instabilidade não foi observada (ou mensurável) ao realizar o tratamento térmico sem a prévia irradiação ótica da banda.

No entanto a amostra de KCl:KOH apresentou uma recobertura imediata do buraco; apenas 15min. após a obtenção do espectro que apresenta o buraco, houve a recobertura sem que houvessem alterações na temperatura, como ilustra a fig.VIII-2.2.

Fig.VIII-2.1: As linhas contínuas e tracejadas referem-se às LZF antes e após o tratamento térmico (a-c). Espectros a 20K.
a) Espectro de absorção da LZF sem irradiação ótica.
b) Irradiação ótica por 15min.
c) Irradiação ótica por mais 15min.
d) Superposição dos espectros tracejados.

Fig.VIII-2.2: Recobertura total do buraco gerado à temperatura de 20K. Espectros 2 e 3 após 6min. e 15min. a obtenção do espectro 1.

IX Discussões e Conclusões

Este trabalho teve por objetivo pesquisar a viabilidade da GBF nas LZF nas bandas de centros de cor de H.A. ainda não pesquisadas, como é o caso da geração de buracos da banda R_2 .

Em vista disto, a pesquisa constituiu de três partes fundamentais. São elas:

- coloração das amostras;
- obtenção das LZF;
- geração e recuperação de buracos no perfil de absorção das LZF.

Comprovou-se a eficiência da coloração aditiva tanto no aspecto de estabilidades térmica e ótica, quanto no aspecto da homogeneidade da coloração, sobre as colorações por radiação ionizante e por injeção de elétrons, respectivamente.

Os gráficos de calibração para obtenção de centros R com bandas R_2 através da coloração aditiva mostraram-se eficazes ressaltando, no entanto, que são válidos para amostras resfriadas lentamente após as colorações, no intuito de se obterem aglomerados de centros F.

As LZF obtidas para as amostras cuja matriz é o KCl, apresentaram uma forte dependência da posição do pico com o tipo de impureza introduzida no cristal.

A dependência da LZF do KCl:KOH (742nm) apresentou o comportamento usual: com o aumento da temperatura, há um aumento da meia largura de linha (expressão 3.8) e o deslocamento para comprimentos de onda maiores (o parâmetro de rede aumenta, deslocando assim, a banda para energias menores, segundo a expressão 3.10a).

Porém a LZF da banda R_2 em NaCl a 632.9nm (de acordo com a literatura) não foi obtida. Esta linha seria uma candidata promissora para a geração de buracos por estar numa

matriz com parâmetro de rede menor do que a de KCl, sendo mais estável tanto ótica como termicamente, como comprovado em trabalhos prévios [22]. Também é vantajosa por absorver um determinado comprimento de onda conveniente para o uso de laser de He-Ne (632.8nm) na irradiação ótica, que provavelmente apresentaria efeitos muito mais interessantes e maior viabilidade em estudos posteriores em relação à lâmpada do espectrofotômetro Cary.

As LZF a 742.0nm e 741.7nm das amostras de KCl:KOH e KCl:NaCl:KOH foram irradiadas a 741.9nm e 742.1nm respectivamente, com largura de banda espectral de 0.1nm. Os efeitos produzidos nas bandas foram satisfatórios, uma vez que o princípio da geração de buracos foi alcançado. Este simples apagamento ótico, por ter sido realizado com a lâmpada do espectrofotômetro, é importante no sentido de introduzir a viabilidade da alta geração de buracos com um laser de corante, por exemplo, gerando assim, a memória ótica.

Um outro aspecto a se destacar é a viabilidade proporcionada para a geração de buracos efetivamente mais profundos após um ciclo térmico (20K - ambiente - 20K). Também fica estabelecida a influência positiva do íon de Sódio na geração de buracos e negativa no processo de coloração aditiva.

Os buracos obtidos nos perfis das bandas de absorção das LZF geram várias questões ainda não explicadas.

A transição da LZF a baixas temperaturas leva a um estado excitado ligado no "gap" da estrutura da banda, sem o auxílio da relaxação direta de fônons ou sem trocas de fônons induzidos no estado excitado. Para o "apagamento" observado das LZF existem, a princípio, quatro processos a serem considerados. São eles:

i) Uma das explicações mais freqüentes é o fato de que, no estado excitado da LZF o elétron tem a possibilidade de tunelar para um outro defeito próximo (suas funções de onda sobrepõem-se). Porém, para que esta hipótese seja válida, é necessário que se comprove que não há "apagamento" ótico da LZF quando a densidade de centros é baixa (probabilidade pequena dos centros estarem próximos), caso

contrário esta hipótese estará invalidada;

ii) Reorientação do centro[†] no estado excitado por irradiação polarizada, uma vez que a luz proveniente do espectrofotômetro Cary é parcialmente polarizada, criando absorção dicróica. Mas, a luz do espectrofotômetro, segundo medidas experimentais, é por volta de 20% polarizada na região espectral das posições das LZF, descartando então esta possibilidade.

iii) Uma mudança no estado excitado atingido pela LZF para um novo estado que favoreça um processo de destruição do centro. Isso pode ocorrer do seguinte modo: por dissociação, o elétron excitado é introduzido na banda de condução, onde migra para outros defeitos com forte seção transversal de captura do elétron. Para comprovar este fato, sugere-se que antes e após de realizado o "apagamento" ótico, deve-se observar o que ocorre com as demais bandas existentes na amostra, ou ainda, se há a criação de mais bandas não existentes no espectro de absorção até então.

É difícil compreender como tal efeito de ionização pode ocorrer a 20K de um estado excitado ligado, alcançado pela transição da LZF e, portanto, sem a ajuda da relaxação de fônons que poderia levar a este estado bem próximo à banda de condução. Observe a fig.III.3-1c; a diferença de energia existente entre o

† Existem defeitos, tais como as moléculas de OH⁻, que se reorientam facilmente a baixas temperaturas. O dicróismo ótico indica o grau de reorientação e pode ser usado para medir taxas de relaxação orientacionais. Também é possível obter efeitos de polarização por reorientar centros anisotrópicos em experimentos de bleaching polarizados. No entanto, para o comportamento de "stress" das LZF em aglomerados de centros, é geralmente seguro assumir que o dicróismo surge somente da abertura dos estados eletrônicos orbitalmente degenerados [19].

estado excitado não relaxado 2p e a banda de condução é da ordem de elétron-volt, já entre o EER 2p e a banda de condução é da ordem de décimos de elétron-volt [19] (para o centro F), que por um processo de ativação térmica, o elétron é promovido para a banda de condução. No caso do Centro R esta energia é bem maior. Porém, quando se tem a transição da LZF, onde absorção e emissão ocorrem com a mesma diferença de energia ($\Delta E_{\text{abs.}} = \Delta E_{\text{emis.}}$), não há esta relaxação, de forma que o estado excitado esteja próximo à banda de condução. O que talvez possa ocorrer é um processo de absorção de dois fótons, ou ainda, um processo de "dois passos" de absorção de fótons. Senão vejamos: como já comentado na seção III-3.3, o tempo da transição do elétron do estado 1s para o estado 2p através, da absorção de um fóton com energia suficiente para realizar esta transição, é da ordem de pico segundos bem como o tempo da relaxação do estado 2p; quando atinge o EER (2p) o tempo de permanência do elétron ali é da ordem de 10^{-7} s (120ns segundo [19]) intervalo suficiente para a absorção de um outro fóton, talvez com energia adequada para promovê-lo para a banda de condução. Assim, o centro seria destruído.

iv) Excitação do elétron para um outro estado excitado do centro, de forma que o centro não é destruído. Este talvez seja o caso para a LZF da amostra de KCl:KOH, onde a recobertura do buraco ocorre rapidamente. Seria interessante, embora o experimento deva ser realizado com certa rapidez, observar se há o surgimento de outras bandas de absorção do centro R (como as citadas na fig.VI-1.1), após a irradiação da banda R_2 , ficando assim evidente o argumento apresentado neste item.

Já o caso da LZF referente à amostra de KCl:NaCl:KOH, encaixa-se perfeitamente, "a priori", nos itens i, iii e iv. Se estudos posteriores comprovarem em que situação real os buracos gerados se encontram, e se esta situação forem os itens i e iii, aí então, comprovar-se-á a GBF.

Em resumo temos:

Possibilidades

- i) Tunelamento do elétron para outros centros (provável);
- ii) Reorientação do centro - dicroísmo (pouco provável);
- iii) Promoção do elétron para a banda de condução (pouco provável devido a baixa intensidade de irradiação);
- iv) Excitação do elétron para outro estado excitado do centro (provável).

Identificação do Processo

- i) Observação das demais bandas existentes no espectro eletromagnético da amostra quanto ao acréscimo e ecrécimo na absorção integrada;
- ii) Irradiação ótica com polarizador linear;
- iii) Comprovação de que nenhum dos outros três processos ocorrem;
- iv) Observação do surgimento de outras bandas de absorção relativas ao centro R, após intensa irradiação ótica. Também pela observação do curto tempo de vida do buraco.

Por esta pesquisa, ainda, pôde-se observar dois fatos: a facilidade em gerar buracos nas LZF das amostras de KCl:KOH e KCl:NaCl:KOH sobre as demais e este efeito ser mais acentuado para a segunda.

Através de várias tentativas de explicações, pôde-se construir uma teoria que será apresentada em dois itens a

seguir:

Facilidade em gerar buracos em KCl:NaCl:KOH e KCl:KOH.

As amostras de que dispúnhamos eram:

KCl:KOH

KCl:NaCl:KOH

KCl:LiCl:KOH

KCl:Ti

A fig.IX-1 ilustra, numa escala de 0-4, os elementos mais eletronegativos.

Fazendo uso da idéia de poço de potencial (fig.III-3.1b) para um elétron isolado do centro F_2 próximo à impureza introduzida, espera-se que haja uma deformação no poço de potencial devido a cada um dos tipos de impurezas da forma ilustrada na fig.IX-2.

O que parece acontecer é que, sendo o Li mais eletronegativo do que o Na, o elétron (assim como os demais do centro) que deveria transicionar fica mais "preso", ou seja, os níveis de transição estão mais próximos e portanto mais distantes do topo da barreira de potencial. No caso do Tl, apesar de ser um íon maior e portanto o poço tornar-se maior na dimensão do parâmetro de rede, ocasionando o distanciamento entre os níveis de energia, sua eletronegatividade é o dobro da do Li, tornando quase que impossível a transição para vencer a barreira de potencial.

Desta forma, pode-se concluir que o tipo de impureza introduzida possui um papel amplamente importante na geração do buraco.

Para se comprovar a validade desta teoria, o mesmo tipo de pesquisa deve ser feito para uma amostra de KCl:RbCl:KOH,

uma vez que o Rb possui um raio iônico igual ao do Tl e eletronegatividade inferior a do Na. Assim, se o buraco for mais facilmente gerado em relação à amostra dopada com Na, comprovar-se-á a teoria.

KCl:NaCl:KOH e KCl:KOH - diferentes homogeneidades

E notório o fato de se poder gerar buracos mais profundos na LZF da banda R_2 , nas mesmas condições de irradiação, na amostra de KCl:NaCl:KOH em relação ao KCl:KOH. Isto deve-se ao fato da inomogeneidade ser maior para a primeira, ou seja, a banda inomogênea daquela é composta por muito mais "bandinhas" homogêneas e mais estreitas do que as da outra. Assim, muito mais bandas da primeira estão integralmente em ressonância com a luz do espectrofotômetro do que as da segunda (fig.IX-3), causando o efeito mencionado.

Assim, em vista dos argumentos apresentados, muitas propriedades interessantes sobre o "apagamento" ótico permanecem em aberto, dando margem à continuidade do trabalho, onde resultados interessantes deverão ser obtidos.

X - Sugestões para Trabalhos Posteriores

Através do trabalho de pesquisa apresentado, muitos caminhos interessantes a seguir são oferecidos para estudos posteriores a nível acadêmico. Algumas sugestões para esses estudos são agora apresentadas:

- Otimização da geração de buracos nas LZF das duas amostras que apresentaram resultados satisfatórios neste trabalho, através da irradiação à temperatura de Hélio líquido com um laser de corante adequado a esta região espectral (por exemplo, o corante LDS 751 com o Metanol como solvente).
- Obtenção de centros F'_3 (formado por três vacâncias e quatro elétrons), através da irradiação com luz F_2 à temperatura adequada em amostras (preferencialmente em matrizes de NaF [27]) que contenham centros F_2 em abundância. Este tipo de centro é interessante por possuir um elétron extra, e portanto não muito estável, facilitando sua promoção para a banda de condução ou para outros centros, obtendo assim, a GBF.
- Um estudo também bastante interessante, se o pesquisador dispuser de um analisador multicanal ótico (AMO), é a observação instantânea da geração do buraco. Através do uso de uma lâmpada de luz branca (veja esquema na fig.X.1) disposta anteriormente à amostra, que por sua vez deve se localizar próxima ao AMO e estar sendo irradiada numa direção perpendicular a este eixo ótico descrito, por um laser adequado (emissão no comprimento de onda da LZF, com largura de banda estreita o suficiente para irradiar apenas parte da linha), pode-se obter um sistema ótico que funciona como um "espectrofotômetro de alta resolução" e que

fornece em poucos segundos espectros de absorção da LZF. Assim, o buraco gerado é observado quase que instantaneamente. Seu "crescimento" pode ser observado com precisão muito maior de forma a se obter resultados e conclusões muito mais eficazes, como por exemplo, estimativa de tempo de vida do buraco, a possibilidade da existência de maior facilidade em gerá-los após as primeiras irradiações óticas, etc.

- O estudo de todas as bandas surgidas no espectro eletromagnético também é muito importante. Por exemplo, realizar o apagamento total, por irradiação ótica, de uma LZF, em amostras com alta e baixa densidade de centros, e observar o comportamento das demais bandas em termos de acréscimo e decréscimo das absorções totais integradas, podendo assim, concluir qual o fenômeno que realmente

ocorre com o centro quando irradiado (promoção do elétron para a banda de condução, tunelamento deste para centros vizinhos próximos, etc).

- O centro F_3 possui absorção dicróica se irradiado com luz polarizada [36]. Um rápido experimento por nós realizado, porém não citado no trabalho por não ter sido explorado, mostrou que ao se obterem os espectros de absorção da LZF (742.0nm) da amostra de KCl:KOH, sem polarizador e com polarizador linear a 45° e a 135°, a banda apresentou o mesmo comportamento e a mesma absorção ótica integrada para os três casos. Porém, quando irradiada por alguns minutos com o polarizador linear a 45°, houve um acréscimo e um decréscimo à mesma proporção da absorção total integrada para os espectros obtidos com os polarizadores a 45° e a 135° respectivamente. Isto sugere a reorientação dos centros. Assim, uma pesquisa interessante a se realizar com a LZF obtida para o KCl:NaCl:KOH (ou qualquer outra LZF deste centro), que em nosso caso apresentou absorção integrada pequena, é a irradiação ótica polarizada da banda, para se obter uma banda efetivamente maior. Após a total, ou quase que total, reorientação de centros, as irradiações óticas permitirão a geração efetiva de buracos na banda e provavelmente a GBF.

Existem ainda muitos caminhos a explorar. Essas são apenas algumas das muitas pesquisas que são de interesse nesta área. Contudo, são extremamente importantes para a obtenção de resultados mais precisos de forma a fechar todas as questões que permaneceram em aberto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GUTIERREZ, A.R. et al. Multiple Photochemical Hole Burning In Organic Glasses and Polymers: Spectroscopy and Storage Aspects. IBM J. Res. Develop. 26 (2): 198, Mar. 1982.
2. FREUNDLICH, N.J. Popular Science, p. 118, Jun. 1987.
3. HAARER, D.; SILSBEY, R. Photochemical Hole Burning Spectroscopy Physics Today : 58, May 1990.
4. MACFARLANE, R.M.; SHELBY, R.M. Photochemical and Population Hole Burning in the Zero-Phonon Line of a Color Center - F_2^+ in NaF. Phys. Rev. Lett. 42 (12): 788, 1979.
5. MACFARLANE, R.M.; HARLEY, R.T.; SHELBY, R.M. High Resolution Laser Spectroscopy of Colour Centres. Rad. Effects 72: 1, 1983.
6. BJORKLUND, G. C.; CASTRO, G. Photochemical Hole Burning Optical Memories to be published as a chapter in High Density Optical Recording, A. E. Bell editor, Van Nostrand, 1982.
7. PRZIBRAM, K. Phys. Zeits. 25: 640, 1924.; Irradiation Colours and Luminescence, Pergamon Press, London, 1956.
8. POHL, R.W. Electron Conductivity and Photochemical Processes in Alkali-Halide Crystals. Proc. Phys. Soc. 49 (extra part): 3, 1937.
9. de BOER, Rec. Trav. Chem. Pays - Bas 56: 301, 1937.
10. SEITZ, F. Color Centers in Alkali Halide Crystals Revs. Mod. Phys. 18 (3): 384, 1946 and Color Centers in Alkali Halide Crystals II 26 (1): 7, 1954.
11. SHULMAN, J. H.; COMPTON, W.D. International Series of Monographs on Solid State Physics A Pergamon Press Book, 1962.
12. FRENKEL, J. Uber die Warmebewegung in Festen und Flussigen Korpern Zeits. Physik 35: 652, 1926.
13. SCHOTTKY, N. Z. Phys. Chem. (B) 23: 656, 1935.

14. WAGNER, C.; SCHOTTKY, W. Z. Theorie der Geordneten Mischphasen II (Diffusionsvorgänge) Phys. Chem. (B) 11: 163, 1930.
15. GARNER, W. E. (Editor), Chemistry of the Solid State Butterworths Scientific Publications, London, 1955.
16. MOTT, N. F.; LITTLETON, M. J. Conduction in Polar Crystals I - Electrolytic Conduction in Solid Salts Trans. Faraday Soc. 34 (part 3); 485, Mar. 1938.
17. LUTY, F. Aggregate Centers and their Application for Optical Information Storage and Tunable IR Lasers. Symposium "Optical Properties of Solids and Physics of Surfaces". Universidad Nacional de México, México. Jul. 1979.
18. BALDACCHINI, G. Radiative and Nonradiative Processes in Color Centers - To Appear in a Plenum Book of a NATO ASI on Advances in Nonradiative Processes in Solids Held in Erice, Italy, Jun. 1989.
19. FOWLER, W.B. Physics of Color Centers. Lehigh University Bethlehem, Pennsylvania (USA), Academic Press, 1968.
20. COMPTON, W.D.; RABIN, H. F Aggregate Centers in Alkali Halide Crystals
21. MOERNER, W.E.; SCHELLENBERG, F.M.; BJORKLUND, G.C.; LUTY, F.; KAIPA, P. High Efficiency Photochemical Hole Burning for an Infrared Color Center. Phys. Rev. B 32 (2): 1270. 1985.
22. KAIPA, P.; LUTY, F. Two Fully Bleachable Zero-Phonon Line Defects in NaF: Possible Candidates for highly Efficient Photochemical Hole Burning. Phys. Rev. B, 32 (2): 1264, Jul. 1985.
23. SMAKULA, A. Zeits. F. Physik 59: 603. 1930.
24. TOWNSEND, P.D.; KELLY, J.C. Colour Centers and Imperfections in Insulators and Semiconductors. New York, Crane Russak &

Company, Inc. 1973.

25. MARKHAN, J.J. F Centers in Alkali Halides. Illinois Institute of Technology. Chicago, Illinois (USA), Academic Press, 1966.
26. CHANDRA, A.; HOLCOMB, D. F. Taxonomy of F-Aggregate Centers in NaF The Journal of Chemical Physics 51 (4): 1509, 1969.
27. ANDREEV, G. A.; SEMUSHIKIN, G. B.; TSIKIN, A. N. Vacancy Concentration Variation in KBr Crystals during Eletrolytic Coloration Soviet. Phys. Solid State 9 (11): 2564, 1968.
28. DUMKE, V. R. Injeção Eletrolítica em Cristais Iônicos Impurificados Dissertação de Mestrado apresentada a EESC-USP em 1970.
29. UCHIDA, Y. NAKAI, Y. Injection of Positive Holes in the Alkali Halide Crystal J. Phys. Soc. Japan 8: 795, 1953.
30. MOLLENAUER, L.F. Rev. Sci. Instrum. 49 (6): 809, Jun. 1978.
31. PINTO, J.F.; GEORGIU, E.; POLLOCK, C.R. Optics Letters 11 (8): 519, 1986.
32. STONEHAM, A. M. Theory of Defects in Solids - Eletronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors Clarendon Press, Oxford, 1985.
33. SILSBEE, R.H. Phys. Rev. Lett. 15: 194, 1965.
34. FITCHEN, D.B. Rev. Sci. Instr. 34: 673, 1963.
35. ASAI, K.; OKUDA, A. Journal Phys. Soc. Japan 21 (11): 2197, 1966.
36. SEITZ, F.; TURNBULL, D. Solid State Physics 16 Academic Press, 1964.
37. TANNOUDHI, C. C. et al Quantum Mechanics II Published by Hermann and by John Wiley & Sons Inc. France 1977.

APÊNDICE I

Princípio de Frank-Condon

Uma justificativa mais forte da aproximação de Frank-Condon é a dependência das transições nas formas vibracionais das funções de onda. Como já citado, a probabilidade de transição depende da superposição das funções de onda nos estados iniciais e finais.

No estado fundamental, a função de onda está concentrada próximo a $Q = Q_A$. Todos os estados excitados, exceto alguns dos estados de mais baixa energia, como C, têm suas funções de onda concentradas próximos aos pontos clássicos de mudança, ou seja, sobre a parábola delimitante. Os que se sobrepõem mais fortemente com o estado A são os que estão no ponto B. Assim a essência do Princípio de Frank-Condon é que somente esses estados precisam ser considerados.

APÊNDICE II

Modelo Alternativo da Transição Dipolar Elétrica do Centro F

Através de cálculos rápidos e objetivos prova-se ser dipolar elétrica a transição do centro F quando há interação do centro com uma onda eletromagnética (fótons).

Tomemos a Hamiltoniana do sistema como sendo:

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e/c \vec{A})^2 + V(\vec{r}) \quad (A2-1)$$

onde $V(\vec{r})$ é o potencial total do sistema e $\vec{A}$ é o potencial vetor descrito por

$$\begin{aligned} \vec{A} = \sum_{\vec{k}, r} \left(\frac{\hbar c^2}{2 V \omega_k} \right)^{1/2} \vec{\varepsilon}_r(\vec{k}) [\alpha_r(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} + \\ + \alpha_r^+(\vec{k}) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)}] \end{aligned} \quad (A2-2)$$

Assim,

$$H = H_0 + H_I \quad (A2-3)$$

onde H_I é a Hamiltoniana de interação.

Como são fótons interagindo com o sistema, as funções de onda são ondas planas, descritas por:

$$\Psi = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (A2. 4)$$

onde $\vec{k}$ é o vetor de onda dado por:

$$\hat{k} = 2\pi/\lambda \hat{r} \quad (\text{A2. 5})$$

O comprimento de onda de absorção λ , para os centros F em geral é da ordem de 10^3Å (visível) e $\vec{r}$ tem dimensão de parâmetro de rede, da ordem de 1Å , assim $\vec{k} \cdot \vec{r} \cong 0$ e Ψ torna-se:

$$\Psi = e^{-i\omega t} \quad (\text{A2. 6})$$

A probabilidade de transição de um estado inicial i para um estado final f é dada por:

$$P \propto |\langle \Psi_f | H_I | \Psi_i \rangle|^2 \quad (\text{A2. 7})$$

Sendo,

$$H = \frac{1}{2m} [p^2 + \frac{e}{c} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{c^2} A^2] + V(\vec{r}) \quad (\text{A2. 8})$$

Como $\vec{p}$ e $\vec{A}$ comutam, pois $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, e o termo de A^2 pode ser desprezado (este termo envolve transições de dois fótons que são irrelevantes neste contexto, pois as transições predominantes são as de um fóton[†]), a Hamiltoniana do sistema torna-se:

$$H = \frac{1}{2m} [p^2 + 2 \frac{e}{c} \vec{p} \cdot \vec{A}] + V(\vec{r}) \quad (\text{A2-9})$$

† Para interações com luz com baixa potência, como é o nosso caso, o termo em A^2 que envolve alta potência é desprezado [36].

Sejam os estados inicial e final dados por:

$$|\Psi_i\rangle = |1s; \vec{k}, \vec{\varepsilon}\rangle \quad \text{e} \quad |\Psi_f\rangle = |2p; \vec{k}', \varepsilon'\rangle \quad (\text{A2-10})$$

Na transição $1s \rightarrow 2p$, um fóton é absorvido, de forma que $|\Psi_f\rangle$ torna-se:

$$|\Psi_f\rangle = |2p; 0\rangle \quad (\text{A2-11})$$

utilizando-se o operador destruição de (A-2).

Assim a probabilidade de transição torna-se:

$$\begin{aligned} P &\propto \left| \frac{e}{mc} \langle 2p; 0 | \vec{A} \cdot \vec{p} | 1s; \vec{k}, \vec{\varepsilon} \rangle \right|^2 = \\ &= \left(-\frac{e}{mc} \right) \left(\frac{\hbar c^2}{2V\omega} \right) e^{-2i\omega_k t} |\langle 2p; 0 | \vec{p} \cdot \vec{\varepsilon} | 1s; 0 \rangle|^2 = \\ &= \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left(\frac{\hbar c^2}{2V\omega_k} \right) e^{-2i\omega_k t} |\langle \Psi_f | \vec{p} \cdot \vec{\varepsilon} | \Psi_i \rangle|^2 \end{aligned} \quad (\text{A2-12})$$

Mas,

$$\begin{aligned} [\vec{r}, H] &= [\vec{r}, T + V(\vec{r})] = [\vec{r}, T] + [\vec{r}, V(\vec{r})] = [\vec{r}, T] \\ [\vec{r}, H] &= [\vec{r}, \vec{p}/(2m)] \vec{p} + \vec{p} [\vec{r}, \vec{p}/(2m)] \end{aligned} \quad (\text{A2-13})$$

uma vez que $\vec{r}$ e $V(\vec{r})$ comutam.

Para uma dada direção $\hat{x}$, tem-se:

$$[\hat{x}, H] = [\hat{x}, \hat{p}_x] (\hat{p}_x/2m) + (\hat{p}_x/2m) [\hat{x}, \hat{p}_x] \quad (\text{A2-14})$$

Ainda das relações da Mecânica Quântica,

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (A2-15)$$

e então,
$$[\hat{x}, H] = (i\hbar/m) \hat{p}_x \quad (A2-16)$$

A probabilidade de transição, utilizando a expressão (A2-6), fica:

$$\begin{aligned} P_x &\propto |\langle \Psi_{fx} | xH | \Psi_{ix} \rangle \langle \Psi_{fx} | Hx | \Psi_{ix} \rangle|^2 = \\ &= |\varepsilon_i \langle \Psi_{fx} | x | \Psi_{ix} \rangle - \varepsilon_f \langle \Psi_{fx} | x | \Psi_{ix} \rangle|^2 = \\ &= (\varepsilon_i - \varepsilon_f)^2 |\langle \Psi_f | x | \Psi_i \rangle|^2 \end{aligned} \quad (A2-17)$$

Portanto,

$$P \propto |\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (A2-18)$$

Como as paridades das funções são diferentes, ou seja, Ψ_i é par ($l=0$) e Ψ_f é ímpar ($l=1$), então tem-se transição dipolar elétrica!

APÊNDICE III

Linha de Zero-fônon [19, 32]

Neste apêndice, a LZF, decorrente do fraco acoplamento do centro com o campo cristalino, é abordada de modo mais expressivo.

Um raciocínio breve e não muito complexo será desenvolvido envolvendo as interações existentes e que devam ser consideradas para um centro de cor, introduzindo também o fator de acoplamento de Huang-Rhys e finalmente obtendo a LZF.

Introdução

A interação elétron-rede afeta drasticamente a absorção ótica de defeitos. Através da forma de linha e de sua dependência com a temperatura, pode-se obter um entendimento formal dos mecanismos envolvidos e também pode-se estimar a força e a natureza do acoplamento elétron-rede envolvido.

Durante toda a discussão do processo, será assumida que a mudança na energia eletrônica durante a transição é muito maior do que as energias de fônons da matriz hospedeira. Também será considerada aproximação adiabática.

Hamiltoniana do Sistema

Define-se por conveniência a Hamiltoniana H_i , que determina o movimento nuclear de quando o defeito está no estado eletrônico $|i\rangle$.

Sejam H_{ro} a Hamiltoniana apropriada para uma rede perfeita, E_i a energia eletrônica de quando a rede está em sua

configuração não distorcida, ou seja, $Q = 0$, e H_{ri} um termo que envolve somente operadores nucleares, mas varia de estado para estado.

Assim, a Hamiltoniana do sistema fica:

$$H_i = H_{ro} + E_i + H_{ri} \quad (A3-1)$$

Se $|i\rangle$ não for degenerado, H_{ri} é simplesmente uma função da coordenada de modo normal. Caso seja degenerado, H_{ri} será da forma matricial, cuja matriz terá a mesma ordem da degenerescência do estado e seus elementos serão função de Q .

Acoplamento Linear Elétron-Rede

Fator de Huang-Rhys:

Para muitos propósitos é suficiente assumir que H_{ri} é linear nos deslocamentos dos modos normais.

Assim, tem-se:

$$H_{ri} = \varepsilon_i Q \quad (A3-2)$$

onde ε_i é o coeficiente de acoplamento.

O efeito dos termos lineares é deslocar os modos normais da rede. Enquanto que os modos e suas frequências são as mesmas em ambos estados, inicial e final, os átomos oscilam em posições médias diferentes nos dois estados. Esta mudança na posição média durante a transição é uma medida da interação elétron-rede e é importante para a determinação da forma de linha. Definimos a mudança para o modo α como:

$$\bar{Q}_{fa} - \bar{Q}_{ia} = q_{if,\alpha} \quad (A3.3)$$

e deriva-se o fator adimensional S_{α} denominado "Fator de Huang-Rhys" para cada modo $S_{\alpha 0}$:

$$S_{\alpha 0} = 1/2 |q_{if,\alpha}|^2 (\omega_{\alpha}^2 / \hbar \omega_{\alpha}) \quad (A3-4)$$

Assim,

$$S_{\alpha} = (2n + 1)S_{\alpha 0} = S_{\alpha 0} \coth (\hbar \omega_{\alpha} / 2KT) \quad (A3-5)$$

onde n é o número de ocupação.

O fator de Huang-Rhys é maior quando a distribuição de carga dos elétrons do defeito mudam consideravelmente na transição. Também depende da escala da função de onda; para uma função muito difusa, a energia elástica é suficiente para evitar grandes deslocamentos, de modo que $S_{\alpha 0}$ é pequeno.

O diagrama de coordenada de configuração fornece uma simples descrição que mostra o significado dos fatores de Huang-Rhys.

A fig.III-3.3d mostra a energia potencial total (energia total sem considerar a energia cinética nuclear) como função de Q para dois estados eletrônicos diferentes. Os diferentes estados vibracionais são mostrados e as transições óticas são efetuadas baseadas no Princípio de Frank-Condon, como já discutido.

Como se comenta no capítulo V, a energia de absorção é maior do que a de emissão por um fator de $(2S_{\alpha 0} \hbar \omega_{\alpha})$ devido às relaxações via fônons, ou seja,

$$E_{abs.} = E_{emis.} + 2S_{\alpha 0} \hbar \omega_{\alpha} \quad (A3-6)$$

Um fator adicional de $S_{\alpha 0}$ para a primeira relaxação e a mesma quantidade para a segunda.

O limite do acoplamento fraco

Quando o acoplamento elétron-rede é muito fraco, os fatores $S_{\alpha 0}$ são pequenos de forma que assumimos:

$$S_0 = \sum_{\alpha} S_{\alpha 0} \ll 1 \quad (\text{A3-7})$$

No limite em que $S_0 \equiv 0$, o acoplamento elétron-fônon tende à zero e permanecem somente as transições que não envolvem mudanças no número de ocupação de fônons. Tais transições dão origem a uma linha estreita em $\omega = \omega_{ij}$. Em outros termos,

$$g(t) = \exp.(i\omega_{ij}t) \quad (\text{A3-8})$$
$$G(\omega) = \delta(\omega - \omega_{ij})$$

onde $G(\omega)$ é a função da forma de linha e está relacionado com a superposição dos estados vibracionais inicial e final, e $g(t)$ é a função característica. Quando o acoplamento é fraco, esta função delta ainda domina em $g(t)$ e constitui a LZF. A LZF compreende todas as transições que não apresentam mudança no número de ocupação de fônons. Inclui transições em que números iguais de fônons de uma dada energia são absorvidos e emitidos.

Isto ocorre geralmente a baixas temperaturas, como observado experimentalmente no capítulo VII, onde o número de ocupação de fônons quase que não apresenta mudança.

Para maiores detalhes veja referência [32], capítulo 10.

APÊNDICE IV

Técnicas Experimentais

Polimento de Amostras

O processo de polimento basea-se em fixar a amostra em um simples sistema que possui a característica de sempre manter a amostra por inteiro em contato com uma superfície plana, à medida que diminui de espessura. Inicia-se o polimento com lixas d'água grão 400 ($30\mu\text{m}$) e depois 600 ($25\mu\text{m}$) até que se atinja a planicidade por volta da espessura final desejada. Então, utiliza-se o abrasivo Carburundum com granulação de $8\mu\text{m}$ sobre uma flanela com Metanol para lubrificar e procede-se o polimento com abrasivos de Alumina com granulação inicial de $15\mu\text{m}$ decrescendo até atingir $0.05\mu\text{m}$. A cada mudança de granulação, deve-se limpar o sistema (Tricloroetileno é o produto químico mais indicado por conter apenas 0.05% de H_2O) de forma a não permanecer nenhum grão anterior que possa provocar ranhuras posteriores na superfície da amostra. As amostras de NaCl e KCl são de fácil polimento por apresentarem um grau de dureza baixo, em torno de 3.0Mohs. Só como exemplo, os metais possuem grau de dureza em torno de 8.0Mohs e a safira em torno de 9.0Mohs. Sendo assim, as amostras estão sempre sujeitas a ranhuras na superfície.

Medidas à Temperatura de He líquido

O procedimento para a realização de medidas à temperatura de He líquido é complexo e exige técnica, tempo e disponibilidade de He líquido, ou seja, pessoal competente para a realização do processo de liquefação e recuperação daquele gás.

Uma descrição detalhada de como proceder para resfriar amostras a 4 K será apresentada a seguir em forma de roteiro, com o intuito de servir como manual para eventuais utilitários.

A figura AIV-1.a esquematiza o sistema como um todo; a figura AIV-1.b é o esquema do criostato acoplado ao sistema de vácuo e a figura AIV-2 mostra o criostato nos seus principais detalhes.

O processo de resfriamento da amostra à temperatura de He líquido resume-se em três partes:

- obtenção de alto vácuo no sistema;
- refrigeração do sistema que precede a introdução de He líquido;
- transferência do He líquido.

Alto Vácuo no Sistema

Estando o sistema totalmente à temperatura ambiente e pressão atmosférica, inicia-se o processo, fazendo vácuo no sistema.

O alto vácuo é indispensável, pois tem como função a preservação do He líquido no interior do criostato, minimizando sua vaporização. Como pode ser observado na figura AIV-2, o vácuo está presente entre os reservatórios de Hélio e Nitrogênio líquidos e entre a parede externa e o reservatório de Nitrogênio líquido, diminuindo consideravelmente a transmissão de calor exter

Figura AIV-1

- (a) Sistema para refrigerar amostras a 4 K;
 (b) Criostato acoplado ao sistema de vácuo

Figura AIV-2
Criostato para uso com He líquido

no para o interior do criostato - a fim de preservar o Nitrogênio - e diminuindo também a transmissão de "calor" do reservatório de Nitrogênio e da câmara da amostra para o reservatório de He líquido.

A figura AIV-1.b mostra o sistema de vácuo utilizado. Para se iniciar o processo de obtenção de alto vácuo, as válvulas 1, 2, 3 e A devem estar abertas. Liga-se a bomba mecânica (é importante que ela possua um dispositivo de segurança de forma que, na ausência de energia elétrica, o dispositivo automaticamente seja acionado, impedindo qualquer ligação da bomba com o resto do sistema, evitando, assim, possíveis contaminações do sistema com o óleo da bomba) até que o sistema atinja uma pressão de 200 - 100 mTorr. Então, fecha-se a válvula 1 e mantém-se as demais abertas. Esse processo é denominado vácuo primário. O princípio básico é sempre manter a menor pressão na bomba difusora.

Feito isso, mantém-se a bomba mecânica ligada, liga-se a água com a finalidade de refrigerar a difusora (no caso de falta de água, há um dispositivo de segurança que desliga a bomba automaticamente) e, finalmente, liga-se a difusora. Quando o sistema atinge um suficiente alto vácuo (em torno de 10^{-5} Torr), coloca-se Nitrogênio líquido na armadilha da bomba difusora (que, à baixa temperatura, produz melhor vácuo), de forma que o vácuo atinja a escala de 10^{-6} Torr. Portanto, o sistema está assim preparado para o próximo passo: a refrigeração.

Refrigeração do Sistema que precede a introdução de He líquido

Estando o sistema submetido ao alto vácuo (em nosso caso, 3×10^{-7} Torr), o próximo passo antes da refrigeração (o que também poderia ser perfeitamente realizado antes de se fazer vácuo) é purgar a câmara da amostra e introduzir He gasoso; ou seja: fazer vácuo com uma outra bomba mecânica na saída da "Recuperação de He (2)", mantendo fechadas as válvulas superior e

central, referentes à figura AIV-1.a, e a de "Recuperação de He (1)", figura AIV-2. Quando colapsa a mangueira do criostato a válvula central da figura AIV-1.a, desliga-se a bomba e abre-se essa válvula de modo a injetar He gasoso no sistema. Quando a mangueira volta à situação normal, fecha-se a válvula e repete-se o processo 3 a 4 vezes. No final, deixa-se a válvula aberta de forma que a amostra esteja inserida em atmosfera de Hélio. Essa atmosfera tem a função de evitar a condensação de moléculas da água presentes no ar ao se abaixar a temperatura.

O isolamento da amostra do resto do sistema é útil no sentido em que, mesmo o sistema estando a baixa temperatura, ela pode ser retirada e uma nova amostra introduzida, desde que se mantenha atmosfera de He constante dentro da câmara da amostra.

Assim, com o sistema a alto vácuo e a amostra mergulhada na atmosfera de gás He, introduz-se Nitrogênio líquido no reservatório correspondente e movimenta-se a válvula de controle de fluxo de He líquido (fig. AIV-2) para que não venha a se imobilizar por congelar suas partes responsáveis pelo movimento (por exemplo, a rosca que permite o movimento). O abrir e fechar da válvula devem ser feitos constantemente até que o sistema atinja a temperatura de 183K ($\approx -4,7$ mV no milivoltímetro ligado ao termopar Cromel-Constantan acoplado ao dedo frio, onde está a amostra). Atingindo-se esta temperatura, faz-se a transferência de He líquido.

Transferência de Hélio líquido

A transferência de He líquido é feita através de uma linha de transferência de aço inox em forma de U que possui um capilar por onde passa o Hélio, envolto por uma parede com vácuo. Abre-se a válvula de "Recuperação de He (1)" e as demais da figura AIV-1.a. Introduce-se a extremidade mais curta no canal de transferência do criostato e a outra no "dewar" de He líquido, mantendo sempre a parte que une as duas extremidades na

horizontal. O nível de He líquido deve ser previamente medido com o dispositivo existente apropriado para que se possa ter controle da quantidade de inserção da linha no "dewar".

A extremidade introduzida no "dewar" deve estar, a princípio, cerca de 2,0 cm. acima da superfície do He líquido, para que somente He gasoso seja transferido a fim de ajudar a diminuir a temperatura. Deve-se também fechar a válvula existente no "dewar" (não esquematizada nas figuras) para forçar a passagem de He. Neste estágio, a válvula de controle de He líquido está um pouco aberta. Quando se chega próximo da temperatura de Nitrogênio líquido, uma das extremidades da linha de transferência é mergulhada no He líquido (por volta de 6,0 cm.) e, por diferença de pressão, surge um fluxo de He líquido do "dewar" para o criostato.

Após ser transferida a quantidade de He desejada durante certo período de tempo (em nosso caso, para transferências de 10 litros, necessitava-se de 30-40 minutos), retira-se a linha de transferência e obstrui-se o correspondente canal. A quantidade transferida pode ser medida pela diferença de nível medido no "dewar", existindo também outro sistema de leitura de resistências colocadas em diferentes posições no reservatório de Hélio do criostato.

Pode-se notar que, no começo da transferência, o He líquido chega a atingir a amostra, evaporando logo em seguida. As âncoras térmicas têm a função de bloquear termicamente a temperatura ambiente, do reservatório da amostra.

Uma transferência de 10 l. permite a manutenção de He por 4-5 h. se o vácuo permanecer estável e o reservatório de Nitrogênio líquido sempre cheio.

A temperatura é controlada através da válvula de controle do fluxo de He, e possui estabilidade de ± 1 K.

Resumindo, tem-se:

**Distúrbios que podem ocorrer:
possíveis causas e soluções propostas**

- A bomba difusora e/ou o criostato começam a suar:
vácuo não apropriado.

- Nitrogênio evapora da armadilha da bomba difusora: vácuo ruim.

- Válvula de controle de fluxo de He líquido travada por congelamento: com um soprador térmico, deve-se aquecê-la externamente; se a imobilidade persiste, deve-se aquecer todo o sistema novamente.

- Pressão oscilando: vazamento no sistema - geralmente janelas ou válvulas.

- Pressão no interior do "dewar" de He aumentando consideravelmente sem voltar a zero nos minutos seguintes: linha de transferência entupida ou válvula de "Recuperação de He (1)" fechada.

- Mangueira de "Recuperação de He (2)" não congelada externamente durante a transferência: não está sendo realizada a transferência.

- He líquido com pouca duração: vácuo ruim e, portanto, temperatura alta.

Estes são alguns dos incidentes mais comuns que podem ocorrer durante o processo de resfriamento com He líquido.

FOTOS DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NESTA PESQUISA