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

CRIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE CENTROS DE COR EM CRISTAIS DE KI

Luis Humberto da Cunha Andrade

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do titulo de Mestre em Ciências: "Física Aplicada".

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

USP/IFSC/SBI
8-2-001278

São Carlos
1999

IFSC BIBLIOTECA

Andrade, Luis Humberto da Cunha

Criação e Caracterização Óptica em Cristais de KI/ Luis Humberto da Cunha Andrade, 1999

83p

Dissertação (mestrado)—Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Máximo siu Li

1. Centros de cor. 2. Cristais de KI.

I. Título

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos
E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - S
Brasil

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22 DE ABRIL DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Máximo Siu Li/IFSC-USP

Profa. Dra. Maria Cristina Terrile/IFSC-USP

Prof. Dr. Shigueo Watanabe/IF-USP

22/04/9911:53

Dedico esse trabalho em memória do meu pai, Nabor da Silva Andrade, cujo sonho foi concretizado na conclusão desse trabalho.

I Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me dado inspiração, garra e perseverança para concluir meu trabalho de mestrado.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela orientação, paciência para com este trabalho.

A minha família, em especial atenção à minha mãe, Igmar da Cunha Almeida, pelo incentivo, apoio e paciência que teve comigo ao longo de toda a minha graduação e durante o meu mestrado, me aconselhando e ajudando nas decisões difíceis, e a todos os meu familiares pela que me acompanharam em minha caminhada.

A Thienne de Melo e Silva Mesquita pelo companheirismo, apoio, ajuda e incentivo que me deu ao longo de todo o meu mestrado.

Aos meus amigos Leandro Contato Guimarães e Márcio Montandon Marçal, Claudiu Chadú dos Santos e outros, por me lembrarem sempre de uma vida social mais normal.

Ao amigo Antônio Nório Nakagaito, pelo companheirismo e pelos conselhos, me ajudando a sempre observar um lado mais realista da vida, me ensinando a nunca trabalhar com somente uma opção.

Ao amigo, Antônio Christian Petru Movila Unanian Dias Feliciano da Silva, pelas discussões e por ter me mostrado que a acomodação é o estado de minima energia do ser humano.

Ao amigo, Antônio Fernando Crepaldi, através do próprio exemplo, me ensinando a ter persistência e me acompanhado nas longas noites de estudo.

Ao casal Rodrigo Tuma Rotta e Ivana Tramontina Rotta, pela companhia nos finais de semana e dos jantares que fizemos.

Ao amigo César Augusto Cardoso Caetano, pela companhia nos congressos, os quais demos boas gargalhadas.

Ao Antônio Carlos de Castro pela ajuda na parte de programação e pelas valiosas discussões que me ajudaram a concretizar o presente trabalho, e aos colegas de laboratório: Elisabete A. P. Rubo, Rosa M. Scalvi, Fabio Simões de Vicente e outros que contribuíram para este trabalho.

Ao Grupo de Crescimento de Cristais por ter cedido as amostras.

Aos técnicos do Grupo de Óptica e Criogenia, pela cooperação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Nice guys finish last..."

Do filme: "Mask, The (1994)"
Directed by Chuck Russell
Writing credits Michael Fallon (story)
and Mark Verheiden

I Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me dado inspiração, garra e perseverança para concluir meu trabalho de mestrado.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela orientação, paciência para com este trabalho.

A minha família, em especial atenção à minha mãe, Igmar da Cunha Almeida, pelo incentivo, apoio e paciência que teve comigo ao longo de toda a minha graduação e durante o meu mestrado, me aconselhando e ajudando nas decisões difíceis, e a todos os meu familiares pela que me acompanharam em minha caminhada.

A Thienne de Melo e Silva Mesquita pelo companheirismo, apoio, ajuda e insentivo que me deu ao longo de todo o meu mestrado.

Aos meus amigos Leandro Contato Guimarães e Márcio Montandon Marçal, Claudiu Chadú dos Santos e outros, por me lembrarem sempre de uma vida social mais normal.

Ao amigo Antônio Nório Nakagaito, pelo companheirismo e pelos conselhos, me ajudando a sempre observar um lado mais realista da vida, me ensinando a nunca trabalhar com somente uma opção.

Ao amigo, Antônio Christian Petru Movila Unanian Dias Feliciano da Silva, pelas discussões e por ter me mostrado que a acomodação é o estado de minima energia do ser humano.

Ao amigo, Antônio Fernando Crepaldi, através do próprio exemplo, me ensinando a ter persistência e me acompanhado nas longas noites de estudo.

Ao casal Rodrigo Tuma Rotta e Ivana Tramontina Rotta, pela companhia nos finais de semana e dos jantares que fizemos.

Ao amigo César Augusto Cardoso Caetano, pela companhia nos congressos, os quais demos boas gargalhadas.

Ao Antônio Carlos de Castro pela ajuda na parte de programação e pelas valiosas discussões que me ajudaram a concretizar o presente trabalho, e aos colegas de laboratório: Elisabete A. P. Rubo, Rosa M. Scalvi, Fabio Simões de Vicente e outros que contribuiram para este trabalho.

Ao Grupo de Crescimento de Cristais por ter cedido as amostras.

Aos técnicos do Grupo de Óptica e Criogenia, pela cooperação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

I AGRADECIMENTOS iii

II ÍNDICE DE FIGURAS vii

III RESUMO ix

IV ABSTRACT x

1 INTRODUÇÃO 1

2 CENTROS DE COR EM CRISTAIS 3

2.1 Introdução 3

2.2 Defeitos Intrínsecos da Rede Cristalina 4
2.2.1 Defeitos de Frenkel e Schottky 4

2.3 Métodos de Criação de Centros de Cor 9
2.3.1 Coloração Aditiva 9
2.3.1.1 Coloração Aditiva Com Excesso de Íons Alcalinos 9
2.3.1.2 Coloração Aditiva Com Excesso de Íons Halogênios 11
2.3.2 Coloração por Injeção de Elétrons 12
2.3.3 Coloração por Radiação Ionizante 13
2.3.4 Criação de Centros de Cor Através do Mecanismo de Absorção de dois fótons 15

2.4 Considerações Sobre os Métodos de Criação de Centros de Cor 16

2.5 Tipos de Centros de Cor Estudados 18
2.5.1 Centro F 18
2.5.2 Centro F_A 19
2.5.3 Centros Z 21

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS 23

3.1 Absorção Óptica 23
3.1.1 Introdução 23
3.1.2 Bases teóricas 24
3.1.3 Montagem Experimental 28
3.1.4 Espectrômetro de feixe simples 28
3.1.5 Espectrofotômetro de Feixe Duplo 32
3.1.5.1 Montagem experimental 33
3.1.6 Calibração do Experimento 39
3.1.7 Considerações Sobre a Montagem do Experimento 43

3.2 Experimentos de Luminescência 44
3.2.1 Introdução: 44
3.2.2 Montagem Experimental 45
3.2.2.1 Parte Óptica 45

3.2.2.2 Parte Eletrônica 47

3.3 Criostato 48

3.4 Crescimento e Preparação dos Cristais 50
3.4.1 Introdução: 50
3.4.2 Crescimento dos Cristais: 50
3.4.3 Preparação das Amostras para as Medidas: 52

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO 55

4.1 Introdução 55

4.2 Criação de Centros de Cor em Cristais de KI puro 56

4.3 Criação de Centros de Cor em Cristais de KI:Cu^{+} 58

4.4 Centros de Cor em Cristais de KI:Yb^{2+} 62
4.4.1 Absorção Óptica 62
4.4.2 Luminescência dos Cristais de KI:Yb^{2+} Contendo Centros de Cor 72

5 CONCLUSÃO 78

II ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Formação de defeitos de Frenkel num halogeneto alcalino. 5

Figura 2: Defeitos do tipo Schottky num cristal halogeneto alcalino 6

Figura 3: Montagem de coloração de cristais halogenetos alcalinos pelo método de coloração aditiva[3]. 10

Figura 4: Método de coloração de cristais halogenetos alcalinos pelo método de injeção de elétrons[3]. 12

Figura 5: Esquema do processo de formação de centros de cor por radiação ionizante ou absorção de dois fótons 14

Figura 6: Esquema do processo de absorção de dois fótons nos cristais de KI, para a formação de centros de cor. 15

Figura 7: Modelos de centros F e F_A com suas respectivas bandas de absorção. 18

figura 8: Transições eletrônicas de um centro F perturbado por uma impureza catiônica monovalente, denominado centro F_A 20

Figura 9: Alguns tipos de centros Z em cristais halogenetos alcalinos. 22

Figura 10: Transição eletrônica nos cristais envolvendo absorção óptica de um feixe de luz que passa pelo cristal. 24

Figura 11: Modelo de um espectrofotômetro de feixe simples. 29

Figura 12: Espectro de emissão de uma lâmpada de Xe de 450 W e de Hg de 500 W da Oriel. 30

Figura 13: Banco óptico do espectrofotômetro Cary 17 da Varian. 34

Figura 14: Montagem do espectrofotômetro de feixe duplo construído no laboratório. 35

Figura 15: Resposta espectral do detetor de Si e PbS da Hamamatsu. 36

Figura 16: Espectro da lâmpada de tungstênio da Oriel. 36

Figura 17: Espectro da lâmpada de deutério da Oriel. 37

Figura 18: Acoplamento óptico dos feixes provenientes da amostra e da referência nos detetores. 39

Figura 19: Absorção óptica da amostra de óxido de holmio da IBM, que foi usado na calibração do Cary 17 e espectro de absorção óptica medido no espectrofotômetro mostrado na Figura 13. 41

Figura 20: Gráfico da posição das bandas de absorção óptica da amostra de óxido de hólmio fornecido pelo fabricante com os valores das bandas obtidas no laboratório. 43

Figura 21: Montagem para as medidas de luminescência nas amostras de $KI:Yb^{2+}$. 46

Figura 22: Criostado de nitrogênio líquido usado para resfriar as amostras de KI, $KI:Cu^{+}$ e $KI:Yb^{2+}$ durante o processo de coloração e medidas a baixas temperaturas. 49

Figura 23: Esquema de montagem para o crescimento das amostras de KI por Czokralski. 51

Figura 24: Clivagem das amostras utilizando lâmina de barbear. 52

Figura 25: Montágem para criação de centros de cor, a temperatura do nitrogênio líquido, em cristais de KI, $KI:Cu^{+}$ e $KI:Yb^{2+}$. 53

Figura 26: Centros de cor criados nos cristais de KI puro, após a exposição ao MLUV do laser de Kr. 56

Figura 27: Centros de cor criados pelo método de absorção de dois fótons do MLUV do laser de Kr^{+} nas amostras de $KI:Cu^{+}$, a temperatura do N_2 líquido. 59

Figura 28: Mudança na banda de absorção do centro de cor, em função da temperatura nos cristais de $KI:Cu^+$. 60

Figura 29: Espectro de absorção das amostras de $KI:Yb^{2+}$ antes de serem irradiadas e após diferentes tempos de exposição ao MLUV do laser de Kr^+. 63

Figura 30 I) Espectro de absorção dos cristais de $KCl:Yb^{2+}$ a temperatura do nitrogênio líquido, coloridos pelo método de coloração aditiva e tratados a temperatura ambiente e no e escuro por vários meses[13]. II) Centros de cor criados nas amostras de $KI:Yb^{2+}$ coloridos pelo MLUV do laser de Kr^+ e posteriormente irradiados com o laser de HeNe. 65

Figura 31 I) Gráficos de absorção após a criação de centros de cor antes e após a fotoconversão, e o resultado da subtração das duas curvas, indicando o aparecimento de novas bandas. II) Espectro de diferença das bandas de absorção das amostras de $KCl:Yb^{2+}$ após a criação de centros de cor e após um tratamento térmico à temperatura ambiente durante meses[13]. 67

Figura 32: Esquema do diagrama de energia para o centro Z_2. 69

Figura 33: Bandas de absorção óptica, indicando a formação de centros de cor nos cristais de $KI:Yb^{2+}$ através da exposição ao MLUV do laser de Kr^+ em função da potência do laser, em ordem crescente de potência. 69

Figura 34: Comportamento da área das curvas de absorção óptica em função da potência do MLUV do laser de Kr^+ nos cristais de $KI:Yb^{2+}$. 70

Figura 35: Absorção óptica através do suposto mecanismo de conversão ascendente nos cristais de $KI:Yb^{2+}$ que explicaria a alta eficiência de coloração desses cristais. 71

Figura 36: Luminescência dos cristais de $KI:Yb^{2+}$, na região do visível, sob excitação do MLUV do laser de Kr^+ sob as bandas de absorção do Yb^{2+} da rede. 73

Figura 37: I) Luminescência na região do infravermelho dos cristais de $KI:Yb^{2+}$ após 30 min de excitação com o MLUV do laser de Kr^+ (1.5 W) 75

Figura 38: Luminescência resolvida no tempo de Yb^{3+} em $LiNbO_3$:MgO sob a excitação de 355 nm a temperatura ambiente. A linha sólida mostra a componente com um tempo de vida curto, e a linha tracejada, a componente de tempo de vida longo. 76

Figura 39: Luminescência dos cristais de $KI:Yb^{2+}$ após 30 min de excitação com o MLUV do laser de Kr^+. Em azul, a emissão de infravermelho após 30 min dessa exposição. Em verde a luminescência dessas amostras sob excitação com o MLRD do laser de Kr^+, sob a banda de absorção dos centros criados. 74

III RESUMO

No presente trabalho apresentamos um outro método para criação de centros de cor, em matrizes de KI puro, através da absorção de dois fótons. Este processo possui uma característica útil: a coloração é realizada a baixa temperatura, ao contrário de outros métodos, que necessitam aquecer o cristal até próximo ao ponto de fusão, fazendo com que as impurezas adicionadas durante o crescimento migrem para a superfície do cristal. Com este método, colorimos alguns cristais de KI puro, afim de demonstrar a eficiência do processo, e algumas aplicações deste como em cristais de $KI:Cu^{+}$, onde foi realizada a tentativa de criação de centros de cor do tipo F_A, e cristais de $KI:Yb^{2+}$, nos quais foram identificados centros de cor do tipo Z, com a possibilidade de formação de novos centros. Outras propriedades interessantes, como a suposta formação de Yb^{3+} nessas matrizes a partir da criação de centros de cor, abrem espaço para mais um amplo estudo desse processo, que ainda deverá ser investigado.

IV ABSTRACT

In this work we present an other method to produce color centers in pure KI lattice by two photon absorption. This process has a useful feature: coloring is achieved at low temperature as opposed to other methods that require heating of crystal up to near fusion temperature in such a way that impurities added during growing migrate to the surface of crystal. By this method we colored some pure KI crystals to demonstrate the efficiency and some applications of the process to some crystals such as: KI:Cu^{+} crystals trying to create F_A centers and KI:Yb^{2+} crystals where we identified Z centers with possibilities of formation of other centers. Other interesting properties as the supposed formation of Yb^{3+} in these lattices through color center creation, widen the study of the process to be yet investigated.

1 Introdução

Devido a diversidade de aplicações de centros de cor, e as propriedades interessantes que estes possuem, as quais muitas são descritas na literatura, daremos continuidade ao estudo dos mecanismos de criação de centros de cor e de algumas de suas propriedades. Descreveremos alguns processos de criação de centros de cor já conhecidos e daremos ênfase aos processos de criação de centros de cor através de absorção de dois fótons. Este método é interessante porque não envolve a necessidade de aquecer o cristal evitando que as impurezas, adicionadas propositalmente, migrem para a superfície.

Este estudo de criação de centros de cor em cristais, teve início quando eram estudados processos de fotocondutividade, no trabalho de iniciação científica, onde verificou-se uma alta fotocondutividade em alguns cristais halogenetos alcalinos, em especial nas matrizes de KI[1]. Foi observado também que quando os cristais de KI puro eram submetidas ao MLUV (Multilinhas do Ultra-Violeta 356 350.4 e 337.5nm) de um laser de Kr^+, a sua coloração era alterada e a fotocondutividade desses aumentava a medida em que estes eram expostos a essa radiação. Esta fotocondutividade foi estudada por alguns autores[2] que atribuiram este fenômeno ao processo de absorção de dois fótons.

Para uma investigação mais precisa dos fenômenos envolvidos, e devido as dificuldades de transporte da montagem experimental, construímos um protótipo de um espectrofotômetro de feixe duplo, que nos ajudou a realizar os experimentos no laboratório. Sua descrição é mostrada no Capitulo 3.

Dentre as amostras estudadas, é dado especial atenção aos cristais de $KI:Yb^{2+}$ que apresentaram resultados interessantes, como uma alta eficiência na criação de centros de cor, a formação de centros do tipo Z com uma relativa facilidade e ainda a possibilidade da formação de íons Yb^{3+} nessas matrizes, durante a criação de centros de cor.

Estes centros de cor possuem características que podem ser aplicados a diversos fins, como por exemplo, em lasers de centros de cor. Mais experimentos utilizando outras técnicas necessitam ser exploradas em trabalhos futuros, para uma melhor compreensão desses centros.

2 Centros de Cor em Cristais

2.1 Introdução

Os cristais halogenetos alcalinos apresentam algumas propriedades interessantes que os tornam ideais para um estudo teórico e experimental. As redes desses cristais são cúbicas, e muitas das propriedades são profundamente afetadas pelas fortes interações coulombianas, resultado do alto caráter ionico nesses cristais. Esta característica, de forte interação, resulta em um alto ponto de fusão o que proporciona um vasto estudo do comportamento dessas interações em uma gama de temperaturas. Em vista das altas energias das ligações envolvidas, estes cristais apresentam uma grande banda proibida da ordem de 7 eV, conferindo transparência a um largo espectro de radiação, permitindo o estudo de defeitos na rede cristalina através de recursos espectroscópicos.

Diante dessas possibilidades, estamos interessados no estudo e caracterização da produção de defeitos conhecidos como Centros de Cor. Os cristais halogenetos alcalinos são transparentes na região do visível, entretanto, podem apresentar uma coloração quando submetidos a alguns processos, como:

- Introdução de um excesso de íons alcalinos ou halogenios.
- Pelo bombardeio de elétrons.
- Exposição à radiação.
- Por injeção de elétrons.

2.2 *Defeitos Intrínsecos da Rede Cristalina*

Apesar de ser considerada, pela definição de rede cristalina, uma estrutura periódica perfeita, esta possui uma quantidade enorme de defeitos. Muitos desses são responsáveis por várias características estudadas. Diversas propriedades dos sólidos não podem ser explicadas sem assumir que um cristal real possui vários tipos de imperfeições. O próprio movimento térmico é por si só um tipo de imperfeição estrutural, porque os átomos e íons não estão estáticos na rede do modelo de cristal ideal[3], [5].

2.2.1 Defeitos de Frenkel e Schottky

Sabe-se que os cristais halogenetos alcalinos apresentam condutividade eletrolítica a altas temperaturas. Frenkel foi o primeiro pesquisador a notar que este tipo de condutividade requer uma população de cargas móveis na rede cristalina. Dessa forma, íons intersticiais e vacâncias, tem propriedades suficientes para explicar o transporte de matéria que é observado em experimentos de eletrólise e difusão nos cristais[3]. Na Figura 1, mostramos um esquema desse tipo de defeito. Isto ocorre quando um cátion M^+ é removido do sítio normal da rede por algum processo, para uma posição intersticial da rede. Forma similar acontece quando um ânion X^- move para uma posição intersticial [3], [5].

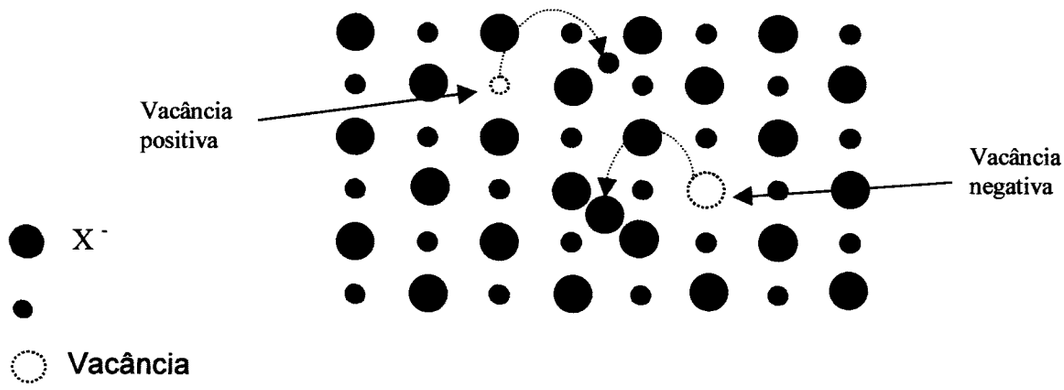

Figura 1: Formação de defeitos de Frenkel num halogeneto alcalino.

Quando um cátion ou um ânion da rede se movimenta para uma posição intersticial, este deixa uma vacância na rede cristalina que pode ser, conforme ilustrado, uma vacância negativa ou uma vacância positiva.

Os sítios de vacâncias na rede cristalina podem ser formados de outra maneira, que não envolve a produção de íons intersticiais, conforme mostrado na Figura 2, quando cátions e ânions são ambos removidos do interior da rede cristalina para a superfície do cristal. Para que este processo ocorra de maneira eficiente, a mesma quantidade de cátions e ânions devem ser removidos, para que haja uma compensação de cargas na rede cristalina. Este processo de formação de vacâncias foi sugerido por Wagner e Schottky[3]. As imperfeições constituídas de uma vacância positiva e negativa são conhecidas como defeitos Schottky.

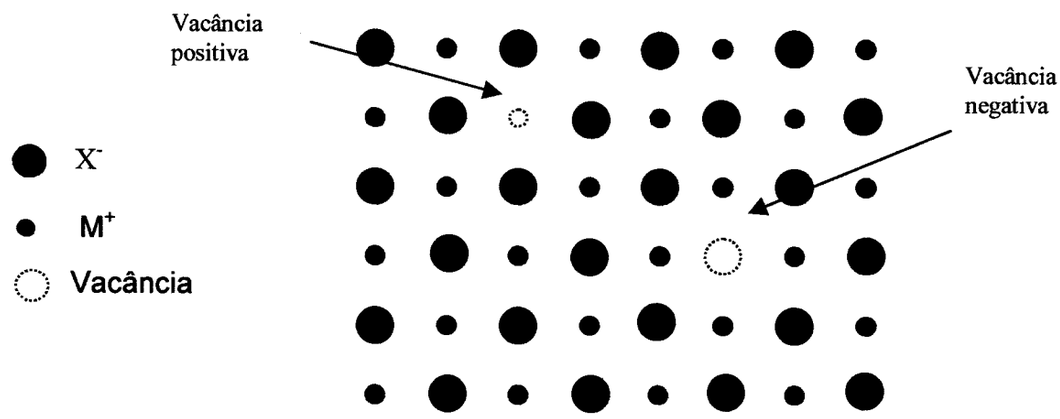

Figura 2: Defeitos do tipo Schottky num cristal halogeneto alcalino.

Os defeitos de Schottky e Frenkel têm origem nos princípios termodinâmicos. Para um cristal estar em equilíbrio termodinâmico a uma determinada temperatura, sua energia livre deve ser mínima. A criação de um defeito causa o aumento do número de microestados e, consequentemente, o aumento da entropia do sistema. Para uma dada temperatura, existe uma concentração de defeitos que minimiza a energia livre do sistema.

A probabilidade de que um determinado sítio da rede esteja vazio é proporcional ao fator de Boltzmann para o equilíbrio térmico:

$$P = e^{\frac{-E_V}{k_B T}} \qquad (1)$$

Onde E_V é a energia necessária para retirar um átomo do interior da rede cristalina para a superfície do cristal. Se existem N átomos na rede o número de equilíbrio para as n vacâncias é dado por:

$$\frac{n}{N-n} = e^{\frac{-E_V}{k_B T}} \qquad (2)$$

Considerando que o número de vacâncias na rede ***n*** é muito menor do que a quantidade de átomos da rede, então a Equação (2) fica:

$$n/N \cong e^{\frac{-E_V}{k_B T}} \qquad (3)$$

Nos cristais iônicos é energeticamente favorável formar números iguais de vacâncias negativas e positivas, devido à necessidade de haver equilíbrio de cargas no cristal para que este permaneça neutro eletrostaticamente. Através de um cálculo estatístico, o número total de pares formado, deve ser:

$$n = Ne^{\frac{-E_p}{2k_B T}} \qquad (4)$$

onde E_P é a energia necessária para a formação de um par.

Seguindo o mesmo raciocínio para o defeito de Frenkel, se o número de defeitos ***n*** for muito menor que o número de sítios da rede ***N*** e menor do que o número de sítios intersticiais N', o resultado será:.

$$n = (NN')^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-E_i}{2k_b T}} \qquad (5)$$

IFGW ... OTECA

Onde E_i é a energia necessária para remover um átomo de um sítio da rede para uma posição intersticial.

Assim, em qualquer cristal, defeitos Schottky e Frenkel são esperados unicamente pelas razões termodinâmicas[3]. Entretanto, devido ao grande raio iônico dos íons negativos, a energia necessária para deslocar estes para uma posição intersticial é consideravelmente maior do que a energia necessária para deslocar um cátion para uma posição intersticial. Assim um defeito do tipo Frenkel para um cátion da rede é mais fácil de ocorrer do que de um ânion. De uma forma similar, ocorre uma diferença entre a energia necessária para formar os defeitos do tipo Schottky e Frenkel. Obviamente, o tipo predominante de defeitos na rede cristalina é aquele que requer uma menor quantidade de energia para se formar. Os defeitos de Frenckel são favorecidos quando há uma diferença considerável nos raios ionicos e quando a constante dielétrica e a energia de Van der Waals são altas.

Os cálculos[6] das energias necessárias para formar um defeito de Schottky e Frenckel foram realizados por Jost, Schottky e mais detalhadamente por Mott e Littleton. Os resultados encontrados por eles mostram que os defeitos do tipo Schottky devem ser predominantes nos halogenetos alcalinos. Apesar das considerações vistas serem válidas para as condições de equilíbrio térmico, devemos salientar que tais condições de equilíbrio não existem em alguns processos que geram centros de cor. Não deve ser levado em conta também que as considerações termodinâmicas citadas possibilitam a formação de outros defeitos diferentes que os defeitos Schottky nos halogenetos alcalinos por processos tais como exposição a radiação de altas energias.

2.3 Métodos de Criação de Centros de Cor

2.3.1 Coloração Aditiva

2.3.1.1 Coloração Aditiva Com Excesso de Íons Alcalinos

Um dos processos mais conhecidos para a formação de centros de cor é o método por coloração aditiva[3]. Esse método consiste basicamente em introduzir um excesso de constituintes do cristal, sejam alcalino ou halogenios, através do aquecimento do cristal a altas temperaturas sob o vapor do constituinte. A coloração aditiva utilizando metais alcalinos pode ser facilmente realizada colocando o metal alcalino e o cristal em um tubo de alumina ou de metal e, em seguida, fazendo vácuo no sistema com uma bomba mecânica, conforme é mostrado na Figura 3. O metal alcalino é colocado na última seção do tubo, o cristal na primeira seção. Em seguida, todo o sistema é submetido a vácuo, de modo que o metal alcalino é destilado no vácuo, na seção intermediária e a última seção é então selada. As seções, contendo o cristal e o metal destilado, são seladas a vácuo. O sistema é então colocado em um forno aquecido a altas temperaturas para acelerar a difusão do gás metálico para dentro do cristal. Como teremos um excesso de íons alcalinos dentro do cristal, haverá um excesso também de cargas positivas, e sabendo da necessidade que o cristal fique eletrostaticamente neutro, haverá a introdução de elétrons nas vacâncias negativas. A reação a seguir ilustra o que ocorre:

$$M^0 \longrightarrow M^+ + e^-$$

$$e^- + \text{vacância} \longrightarrow \textit{Centro F}$$

O elétron introduzido na vacância de íon negativo, forma um centro, simétrico em todas as orientações da rede cristalina, chamado cento F.

Se o cristal for rapidamente resfriado da temperatura da coloração aditiva para a temperatura ambiente, a banda de absorção observada no cristal é a banda F. Os centros de cor então responsáveis pela absorção devem então estar homogeneamente dispersos.

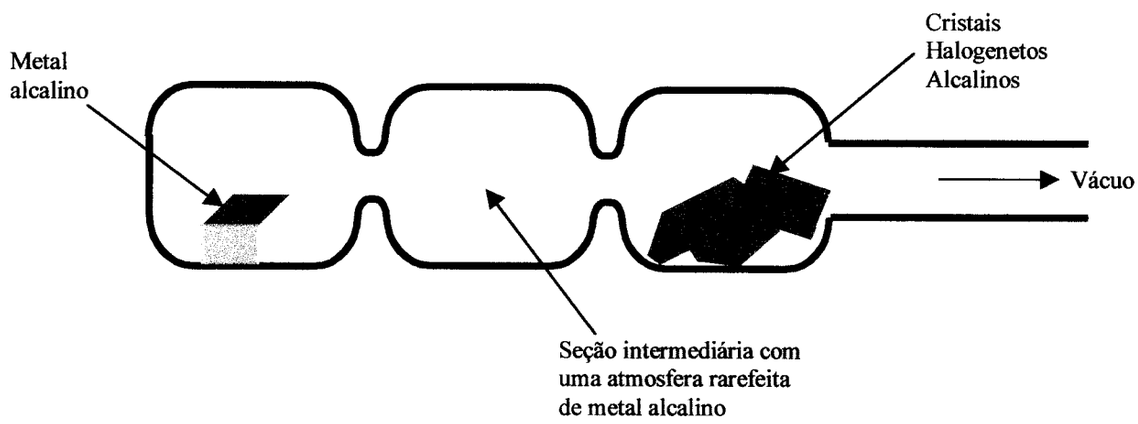

Figura 3: Montagem de coloração de cristais halogenetos alcalinos pelo método de coloração aditiva[3].

Se o sistema for resfriado lentamente, outras bandas de absorção óptica são observadas, acredita-se que estas novas bandas de absorção que aparecem são características da associação dos centros F em grandes aglomerados[3]. Este processo de aglomeração ainda não é muito bem compreendido.

Impurezas de cátions divalentes podem, também, alterar as características da coloração aditiva. Um cristal contendo estas impurezas irá colorir muito mais rapidamente do que num cristal puro, e ainda muito menos tempo é necessário para conseguir uniformidade de cor através do corpo do cristal dopado do que num cristal puro. Uma outra alternativa é tentar fazer a difusão de íons divalentes, utilizando o

mesmo sistema de coloração aditiva e substituir o metal usado na coloração por um metal divalente, como itérbio, chumbo e outros em um cristal halogeneto alcalino de íons monovalentes. Em tese, fazendo o metal divalente entrar na rede cristalina forçaremos a criação de duas vacâncias de íons negativos, que deverão abrigar 2 elétrons. Com isso, temos a criação de dois centros de cor. É razoável supor que este método possa ser ainda mais eficiente na coloração desses cristais.

2.3.1.2 Coloração Aditiva Com Excesso de Halogênios

Da mesma forma vista anteriormente, este mesmo processo pode ser usado para colorir os cristais usando vapor de halogênios. Os centros formados por este processo são conhecidos como centros V. O halogênio é introduzido dentro de um tubo de quartzo contendo os cristais e, em seguida, o sistema é aquecido[3]. A pressão necessária para formar estes centros de uma maneira apreciável deve ser alta, da ordem de 50 atmosferas para os iodetos e brometos, sendo mais ainda complicado realizar este tipo de experimento com os cloretos, devido à necessidade de se usar uma pressão muito maior do que 100 atmosferas e uma temperatura da ordem de 700C. Os centros de cor do tipo V serão discutidos em outras seções.

2.3.2 Coloração por Injeção de Elétrons

Um excesso estequiométrico de um dos constituintes do material pode ser introduzido também eletricamente. A coloração por injeção de elétrons, também conhecida como coloração eletrolítica, é realizada da seguinte maneira: tomamos o cristal

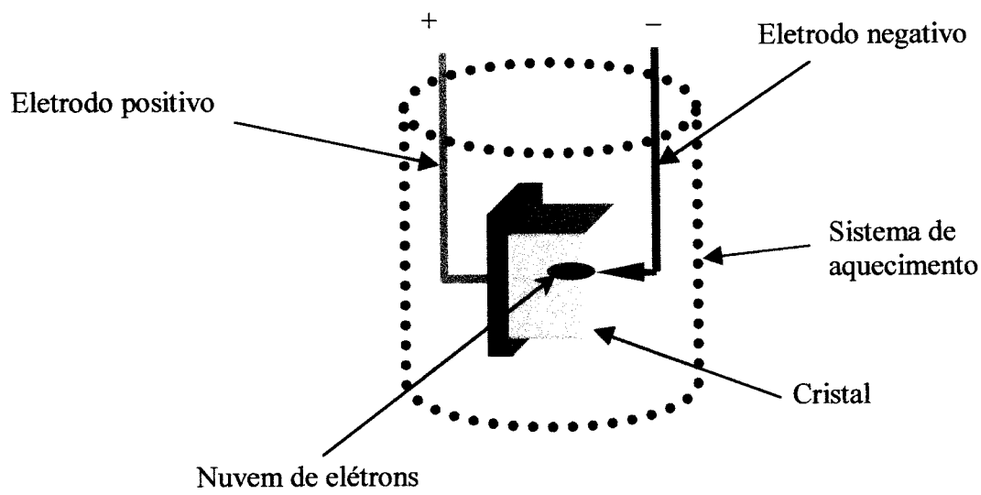

Figura 4: Método de coloração de cristais halogenetos alcalinos pelo método de injeção de elétrons[3].

e colocamos este entre uma placa metálica e uma ponta fina que é levemente introduzida neste. Nesses dois eletrodos aplicamos uma alta tensão de modo a termos um campo na ordem de 100 volts/cm no cristal. Todo o sistema deve então ser aquecido próximo a temperatura de fusão do cristal para termos uma boa eficiência de coloração, como é mostrado na Figura 4. Após a formação dos centros com uma concentração razoável, o sistema é resfriado rapidamente, afim de manter os centros de cor na sua posição, sem evitar aglomerados.

Quando a tensão é aplicada nos eletrodos, a criação de centros de cor tem início pelo lado do eletrodo negativo e se propaga pelo cristal. Se o eletrodo pontual, que é

introduzido na amostra, é o cátodo, e a amostra for resfriada rapidamente, os centros formados serão centros F. Se o eletrodo pontual for positivo, os centros formados serão do tipo V. No caso da formação de centros F, onde o eletrodo pontual é o cátodo, o gás halogênio começa a migrar do ânodo e o cristal fica com excesso de íons alcalinos. Se o eletrodo pontual for o ânodo, o metal alcalino irá se depositar no cátodo e o cristal ficará com excesso de íons halogênios. Os excessos de elétrons e vacâncias se recombinam na posição de interseção das regiões e o cristal se torna transparente.

Nos cristais de KI, centros de cor do tipo F e V podem ser formados simultaneamente, usando tanto o ânodo quanto o cátodo em forma de eletrodos pontuais. Uma coloração marrom aparece no cristal, que são os centros V e uma coloração verde na outra extremidade devido aos centros F[3], [5].

2.3.3 Coloração por Radiação Ionizante

Referimos aqui o termo "radiação ionizante" a todas as fontes que podem gerar elétrons livres e buracos no material. As energias para a região do ultravioleta nessas fontes são da ordem de 10 eV, para raios x da ordem de 10 a 60 keV e raios gama da ordem de 100 MeV [3], [5].

A exposição dos halogenetos alcalinos à radiação ionizante pode produzir muitos tipos de centros de cor. Sabendo que as amostras precisam estar eletricamente neutras, é necessário que seja formado nesses cristais centros de elétrons e buracos na mesma quantidade para manter a neutralidade da rede. Este processo difere dos métodos de coloração aditiva e injeção de elétrons por não alterar a estequiometria do cristal. Entretanto, há também a possibilidade de átomos serem expulsos do cristal para a

superfície durante a irradiação. Nesse caso, haverá um excesso estequiométrico de um dos constituintes do cristal. Há algumas evidências que átomos halogênios saem do cristal quando esses são irradiados.

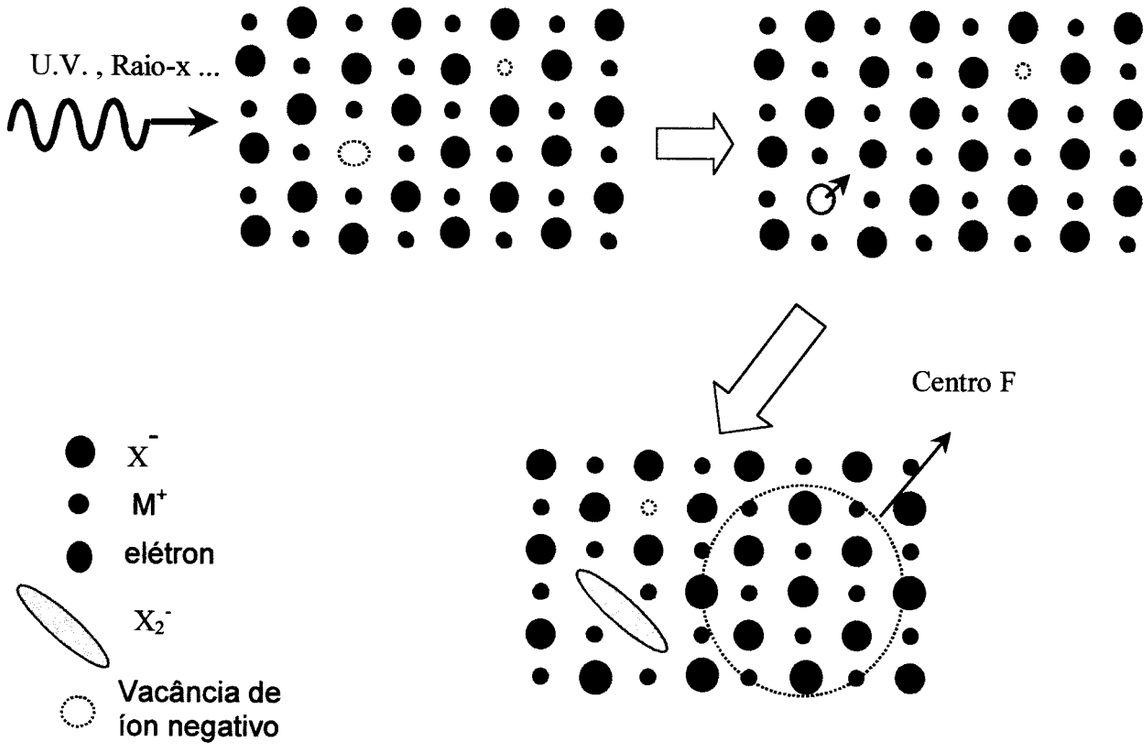

Figura 5: Esquema do processo de formação de centros de cor por radiação ionizante ou absorção de dois fótons

Os tipos de centros de cor que são encontrados no método por radiação ionizante, à temperatura ambiente, são essencialmente os mesmos encontrados nos métodos por coloração aditiva, exceto quando esses centros são criados à baixa temperatura, como por exemplo, os centros do tipo H, que são estáveis somente à temperatura do hélio líquido e do centro V_1, que são criados na temperatura do N_2 líquido e são instáveis à temperatura ambiente. O processo de coloração por radiação é ilustrado na Figura 5.

2.3.4 Criação de Centros de Cor Através do Mecanismo de Absorção de dois fótons

Um método recente que utilizamos para a coloração dos cristais que aqui estudamos, foi o método por absorção de dois fótons. Os cristais de KI apresentam uma banda de condução de 6.3 eV, e o MLUV (multilinhas do ultra-violeta) do laser de Kr^+ que dispomos no laboratório, apresenta linhas em 337.5, 350 e 356.4 nm, as quais representam uma energia em torno de 3.5 eV. Estes cristais não apresentam nenhuma banda de absorção na região do ultravioleta do laser que utilizamos, entretanto, como será mostrado na parte dos resultados experimentais, uma longa exposição desses cristais ao MLUV do laser de Kr^+, cria bandas de absorção do tipo F

De fato, alguns autores[2], [4] e [9] utilizando lasers cuja magnitude da energia

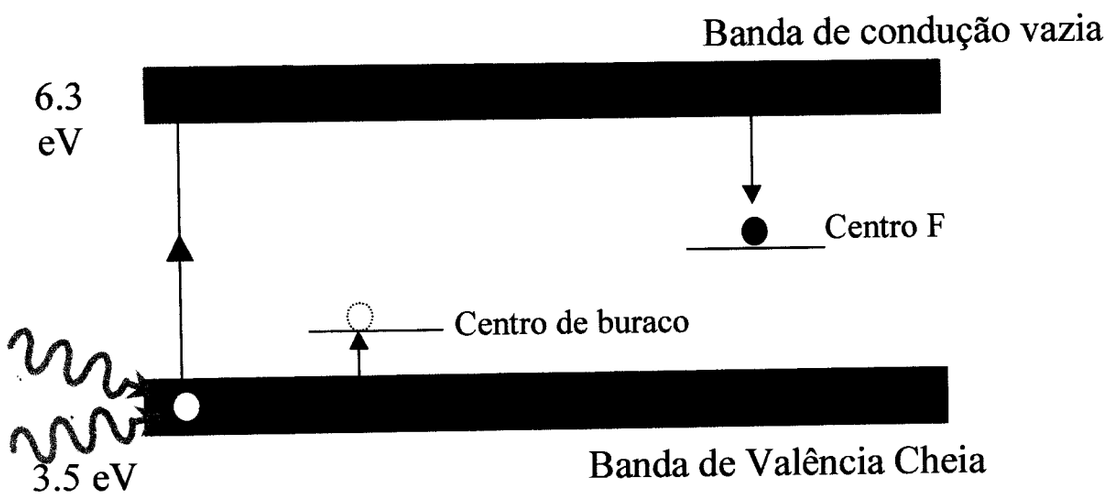

Figura 6: Esquema do processo de absorção de dois fótons nos cristais de KI, para a formação de centros de cor.

representa a metade da energia da banda de condução, criaram centros de cor nesses materiais e atribuem este processo por absorção de dois fótons. A Figura 6 mostra um esquema de absorção de dois fótons. Uma característica importante da absorção de dois

fótons, é que a resposta à absorção óptica nesses materiais, deve depender do quadrado da intensidade da luz incidente[2].

2.4 Considerações Sobre os Métodos de Criação de Centros de Cor

Existem algumas considerações importantes para cada um dos métodos de criação de centros de cor que relatamos. O método de coloração aditiva tem a vantagem de criar centros de cor de maneira mais homogênea sobre o cristal, com uma boa concentração de centros F, mas é pouco eficiente para a formação de centros do tipo V, devido à necessidade de usar uma pressão muito alta do gás halogênio. Outra desvantagem é a necessidade de aquecer o cristal a altas temperaturas, fazendo com que possíveis impurezas propositadamente adicionadas migrem para a superfície do cristal, no caso de impurezas em halogenetos alcalinos.

O método de injeção de elétrons tem a vantagem de criar centros F e vacâncias com uma relativa facilidade, ao contrário do método de coloração aditiva, mas com a desvantagem que os centros criados são distribuídos de uma maneira não uniforme no cristal, o que dificulta as medidas de caracterização desses centros. Temos também, nesse caso, a mesma desvantagem da necessidade de aquecer o cristal.

O método de coloração por radiação ionizante tem a vantagem de poder criar os centros de cor a temperatura ambiente ou a baixas temperaturas, da ordem do N_2 líquido. A desvantagem ocorre em algumas condições, como não há diferença estequiométrica de um dos constituintes do cristal, uma mesma quantidade de centros de elétrons e de vacâncias é criado no cristal. Isso faz com que a recombinação dos elétrons com os átomos halogênios de valência 0 da rede se dê de uma forma eficiente a temperatura ambiente e a altas temperaturas, fazendo com que estes centros desapareçam. E ainda,

uma radiação no comprimento de onda de absorção da banda do centro de cor faz com que o centro vá para o estado excitado e acabe expandindo seus orbitais a um volume maior do que o de um parâmetro de rede, aumentando assim a probabilidade desse se recombinar com um átomo neutro vizinho. Os centros de cor criados por radiação ionizante permanecem estáveis quando mantidos a baixa temperatura e no escuro.

O método que utilizamos para criar centros de cor nas amostras foi o método por radiação ionizante. Neste método, utilizamos duas fontes de radiação para produção de centros de cor. Uma das fontes foi de raio x, com energia na ordem de keV e um laser de Kr^+ com energia na ordem de alguns eV. A desvantagem de usar altas energias para a coloração do cristal é que uma energia muito alta pode ionizar tanto o cátion divalente da rede quanto os ânions, e ainda ionizar as impurezas do cristal que foram adicionadas propositadamente, podendo alterar a valência dessas, o que no nosso caso, não é interessante por criar outros tipos de centros.

O laser de UV que dispomos no nosso laboratório tem a vantagem de criar os centros de cor no cristal, com uma concentração razoável, devido a alta densidade de fótons que este pode fornecer, com uma energia suficiente para ionizar os íons halogenetos, através da absorção de dois fótons. Este processo é mostrado na Figura 5.

2.5 *Tipos de Centros de Cor Estudados*

2.5.1 Centro F

O Centro de Cor mais simples é um centro F[5]. O nome surgiu da palavra alemã farbe, que significa cor. Este centro é formado pela ocupação de um elétron numa

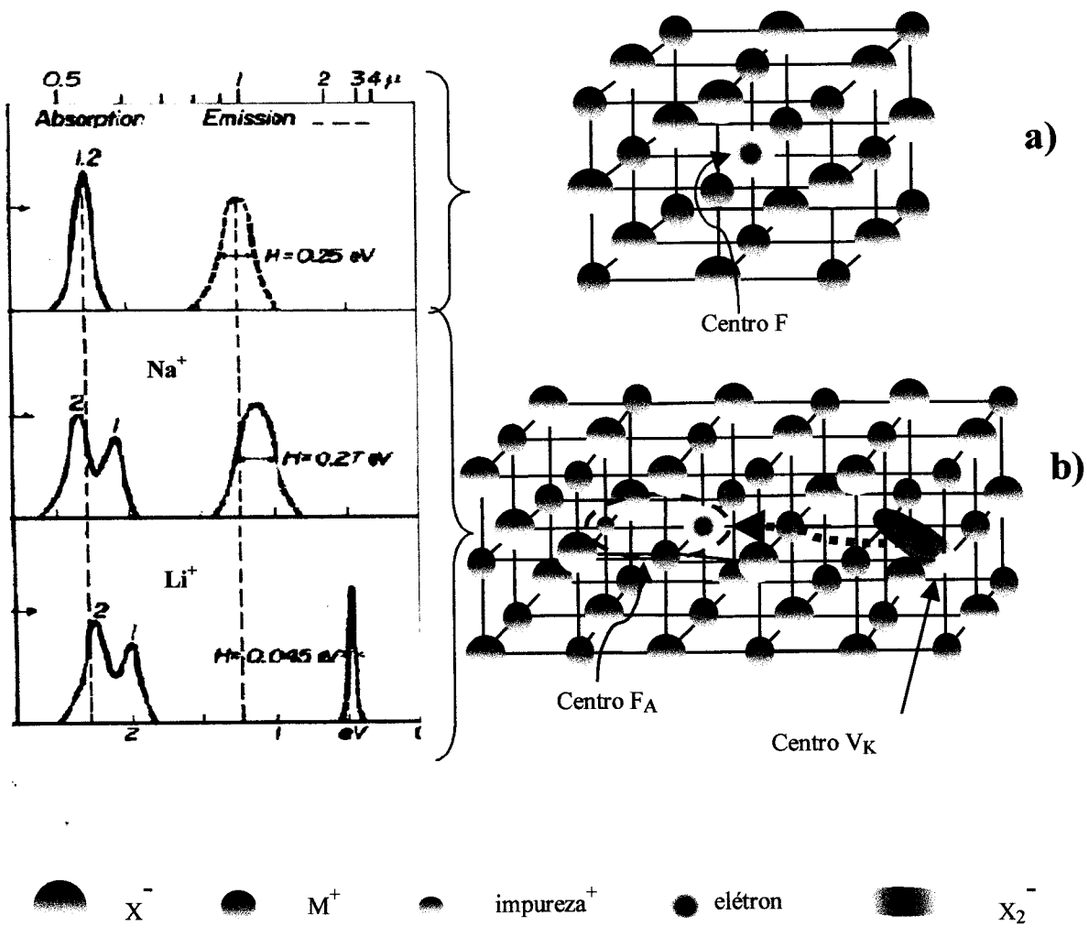

Figura 7: a) Centro F: vacância de um íon negativo, que é substituído por um elétron ligado no lugar da vacância negativa. b) Centro F_A: quando um dos seis vizinhos mais próximos do centro F é substituído por um íon alcalino diferente, causando uma redução na simetria do grupo O_h para o grupo C_{4v}. Do lado esquerdo temos algumas figuras de absorção e emissão óptica para os centros mostrados, em algumas matrizes de halogenetos alcalinos[9].

vacância negativa, conforme é mostrado na Figura 7 a). As propriedades experimentais do centro F foram originalmente investigadas detalhadamente por Pohl (1937), Mott e Gurney (1940) e Seitz (1946 e 1954).

Uma vacância de um íon negativo numa rede periódica produz o efeito de uma carga isolada positiva: ela atrai o elétron e com ele se liga. A absorção óptica de um centro F surge da transição de dipolo elétrico para um estado excitado ligado do centro. A transição eletrônica que está envolvida no centro F é do tipo s-p[6], [7], [9] . Na Figura 7 a) e b), mostramos alguns gráficos de absorção do centro F singular e perturbado por impurezas catiônicas (Na^+e Li^+) em alguns halogenetos alcalinos.

De acordo com a literatura, a forma das bandas de absorção dos centros F, em função da energia, tem um formato de gaussiana[9] e devido a sua transição eletrônica do tipo s-p, segue o modelo clássico do átomo de hidrogênio. Devido a sua estrutura eletrônica ser simples e de alta simetria[8] (simetria do grupo O_h), este tipo de centro possui também grandes limitações, tanto na área experimental quanto teórica, devido ao seu comportamento isotrópico em todas propriedades ópticas dificultando a observação de efeitos direcionais [9].

2.5.2 Centro F_A

No centro F_A , um dos seis vizinhos mais próximos do centro F é substituído por um íon alcalino diferente, como é mostrado na Figura 7 b). Isso causa uma redução na simetria do grupo O_h para o grupo C_{4v}[8], como pode ser visto através de um estudo direto das propriedades ópticas de emissão e absorção. Em comparação com o centro F não perturbado, esses experimentos dão uma evidência direta sobre a influência da redução da simetria com a mudança dos vizinhos iônicos nestas propriedades ópticas. As transições eletrônicas responsáveis por estas propriedades são mostradas na Figura 8

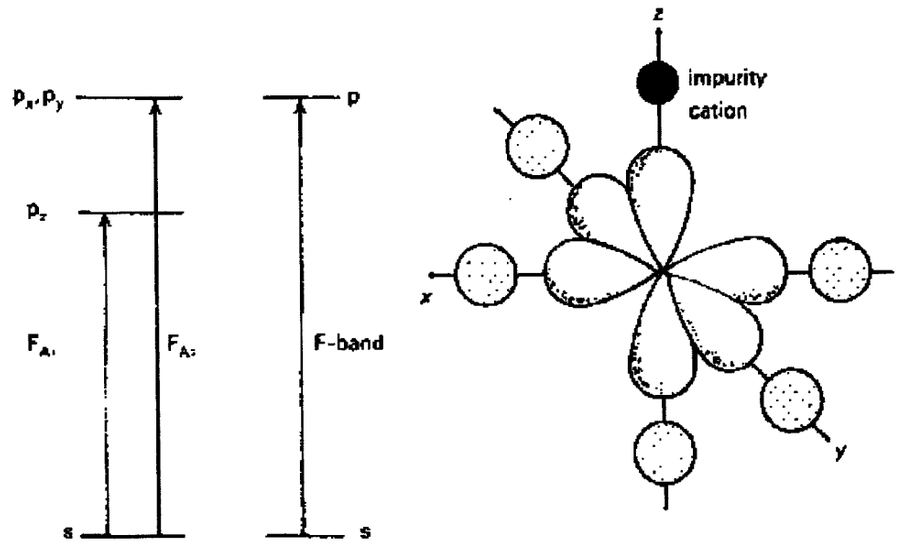

Figura 8: Transições eletrônicas de um centro F perturbado por uma impureza catiônica monovalente, denominado centro F_A.

onde podemos observar, como resultado dessas transições, as bandas de absorção da Figura 7 B).Paralelamente a este aspecto, consideramos este centro formado pela impureza catiônica e vacância aniônica, orientado na direção <100>[9].

Ao contrário do centro F, o centro F_A é formado durante os processos já conhecidos, mas em baixa quantidade na rede cristalina, já que centros F também são formados. Para aumentar a concentração desses após a coloração do cristal, é preciso fazer com que a impureza catiônica se junte aos centros F já criados, convertendo estes para centros F_A. Um dos processos, bastante conhecido pela literatura, é o processo descrito a seguir: Tomando um cristal contendo impurezas catiônicas, com um raio iônico menor do que o dos íons alcalinos da rede, e centros F criados por alguns dos métodos já descritos anteriormente, submetido a temperaturas em torno de -50^0C e irradiando simultaneamente estes cristais na região de absorção da banda F, criamos os centros do tipo F'. Estes centros nada mais são do que dois elétrons numa mesma vacância negativa[6], [10], [11], [12]. Possuem uma alta mobilidade na rede cristalina, mas são

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

instáveis a temperatura ambiente. Por este motivo é que mantemos os cristais nessa temperatura, para que os centros F' possam ficar estáveis, sem comprometer sua mobilidade na rede, de forma que estes centros possam agrupar com as impurezas de cátions. Assim, após irradiar estes cristais na banda F, nesta temperatura, temos a formação $F \rightarrow F'$. Após realizar este processo durante 1h, deixamos as amostras no escuro durante algumas horas nesta temperatura, para que os centros F' possam agrupar com as impurezas de cátions da rede, formando o centro F_A. A forma desta banda é mostrada na Figura 7 b).

2.5.3 Centros Z

Outros tipos de centros F perturbados são encontrados em cristais halogenetos alcalinos contendo impurezas de cátions divalentes. Das medidas de absorção óptica, foram observados bandas chamadas de Z_1, Z_2, Z_3 e Z_4. Surgiram então alguns modelos na tentativa de explicar esses diferentes tipos de centros[13], [14].

Alguns desses modelos são mostrados na Figura 9[13]. É importante salientar aqui, que os modelos apresentados não são satisfatórios para uma compreensão clara, baseados nos experimentos de espectroscopia e ressonância magnética, devido a diversas configurações com que estes centros podem se comportar [9], [15], e nas informações dos cristais de $KCl:Ca^{++}$, Sr^{++}, Ba^{++}, em que esses centros[16] foram estudados. Mais adiante, mostramos alguns espectros de absorção, de algumas bandas do tipo Z, em cristais de $KCl:Yb^{2+}$, tratados pelo método de coloração aditiva[17].

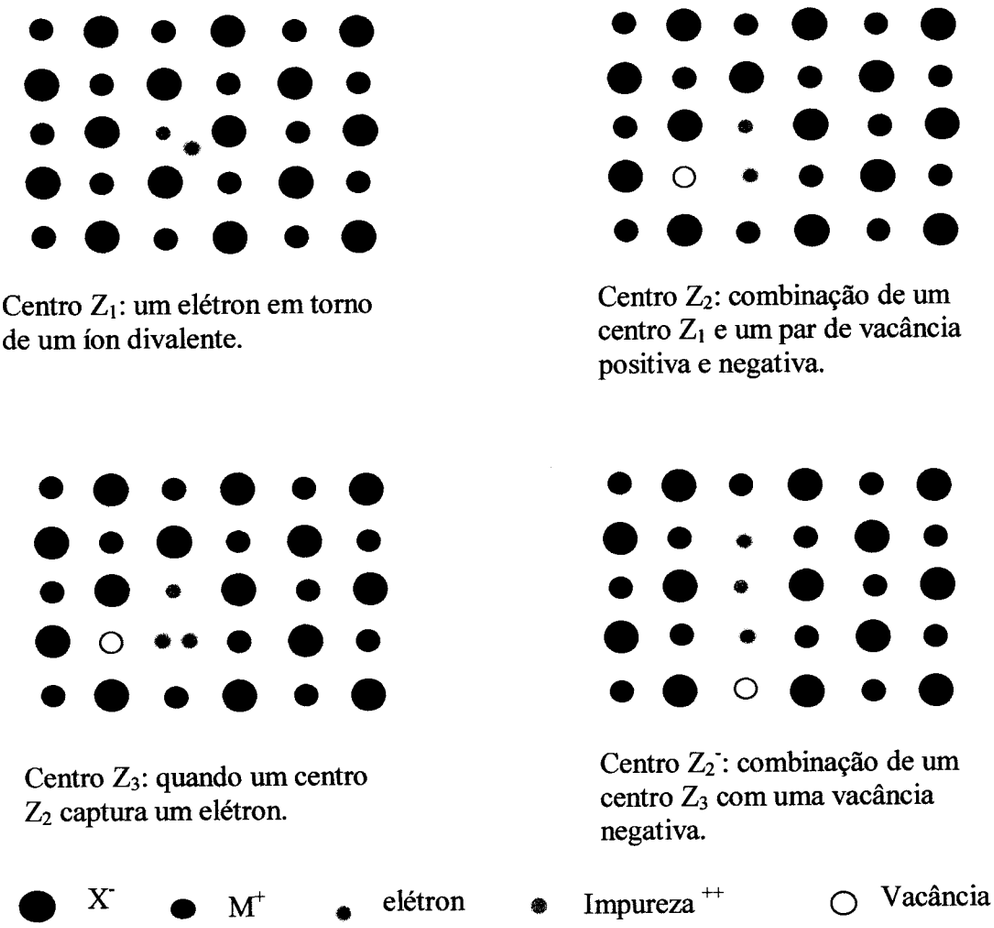

Figura 9: Alguns tipos de centros Z em cristais halogenetos alcalinos.

Estes centros de cor mostrados, são somentes alguns tipos de configurações encontradas nos cristais halogentos alcalinos, sendo que outras configuraçãos de algomerados desses é bem provavel que ocorra, em cristais com altas concentrações de íons divalente.

3 Métodos Experimentais

3.1 Absorção Óptica

3.1.1 Introdução

Para que se possa examinar os tipos de centros de cor formados nas matrizes dos halogenetos alcalinos, é necessário que se conheça como se dá o processo de transição eletrônica no cristal. O primeiro passo então é selecionar um tipo de experimento que nos viabilize analisar essas características. Os experimentos de espectroscopia óptica nos permitem examinar com clareza essas transições eletrônicas, como pode ser observado na equação (10), demonstrada anteriormente. Para comparar a forma e a intensidade das bandas de absorção, com o tempo de exposição à radiação, foi necessário garantir que a radiação incidisse sempre na mesma posição da amostra, já que sabe-se que os centros de cor criados ficam localizados na posição onde a radiação incide na amostra. E ainda, as medidas foram realizadas à temperatura do nitrogênio líquido, necessitando para isso de equipamento para vácuo, dificultando assim o transporte do criostato com a amostra para o espectrofotômetro do departamento. Como o espectrofotômetro que dispomos no departamento fica em um outro local, construímos a montagem experimental a ser apresentada que nos permitiu realizar os experimentos de uma forma segura e com resolução e confiabilidade dos resultados obtidos comparáveis ao equipamento comercial. Alguns problemas entretanto, foram observados ao realizar este tipo de experimento. Achamos interessante dessa forma expormos, de uma forma simplificada, as características e problemas que ocorreram nesse tipo de montagem.

3.1.2 Bases teóricas

Quando um feixe de luz, de determinada energia, passa por um material, este perde uma intensidade ***dI***. A perda de intensidade de luz do feixe no material ocorre devido a absorção desta durante as transições eletrônicas dos átomos ou vibrações das moléculas que constituem o material estudado. Estas transições estão relacionadas às energias correspondentes ao comprimento de onda do feixe de luz que passa pelo material, Figura 10.

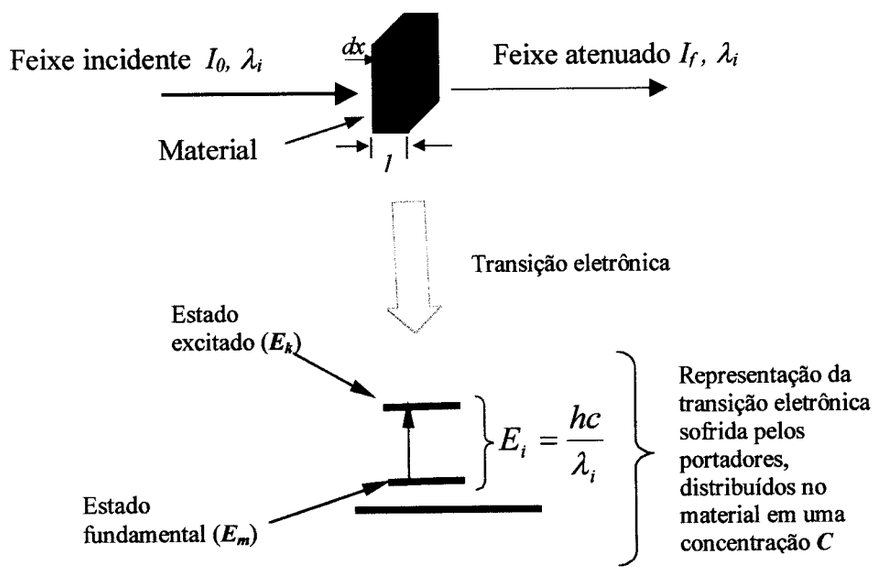

Figura 10: Transição eletrônica nos cristais envolvendo absorção óptica de um feixe de luz que passa pelo cristal.

Sabendo que o número de portadores responsáveis pelas transições eletrônicas estão distribuídos ao longo do comprimento ***l*** do material, em uma determinada concentração ***C***, e que a intensidade de luz que incide no material está relacionada com o número de fótons responsáveis pelas transições, então a fração de intensidade de luz ***dI***

atenuada no material deve ser proporcional a intensidade de luz ***I*** que passa pelo comprimento ***dx*** e a concentração ***C***, como mostra a Equação (1).

$$dI = \alpha ICdx \qquad (1)$$

O coeficiente α é chamado *coeficiente de absorção* e depende da característica do material e da freqüência da luz. Integrando a equação (1) ao longo do comprimento da amostra, e supondo uma concentração ***C*** uniforme, temos a Equação (2)[18].

$$I_f = I_0 e^{-\alpha Cl} \qquad (2)$$

A Equação (2) é encontrada muitas vezes escrita na base 10, conforme a Equação (3):

$$I_f = I_0 10^{-\mu Cl} \qquad (3)$$

Nesta forma alternativa, ***μ*** tem o valor de α/2.303. A quantidade μCl, na Equação (3), é chamado de ***densidade óptica***.

A quantidade $C\mu_{mk}$ pode ser interpretada como sendo a energia removida por unidade de tempo e volume de um feixe de intensidade unitário, como função da energia ***E***, conforme é mostrado na Equação (4)[9]:

$$C\mu_{mk}(E) = \frac{W_{mk} N_A}{N_C} = \varepsilon_{mk} \qquad (4)$$

Onde W_{mk} é a probabilidade de transição por unidade de tempo de um átomo transitar de um estado m para um estado k, N_A é o número de átomos por unidade de volume e N_C é o fluxo de fótons.

A probabilidade por unidade de tempo de que um determinado átomo sofra uma transição de um estado m para um estado k (Figura 10), W_{mk}, é dado pela regra de seleção[9]:

$$W_{mk} = \frac{4\pi^2 e^2 |E_k - E_m|}{\hbar} N |\vec{\eta} \cdot \vec{r}_{km}|^2 \delta(|E_k - E_m| - \hbar\omega) \qquad (5)$$

onde N é o número de fótons por unidade de volume, E_k e E_m são as energias do estado k e m respectivamente, $\vec{\eta}$ é um vetor unitário denotando a polarização da luz incidente, ω é a freqüência da luz incidente no material e $\vec{r}_{km}$ é o elemento da matriz do dipolo elétrico. Este elemento é definido como:

$$\vec{r}_{km} = \sum_s \int \psi_k^* r_s \psi_m d\tau \qquad (6)$$

A soma da Equação (6) é dada sobre todos os elétrons, ψ_k e ψ_m são soluções da equação de Schrödinger independente do tempo, com autovalores E_k e E_m. Considerando um feixe de luz não polarizado, a quantidade $|\vec{\eta} \cdot \vec{r}_{km}|$ fica:

$$avg|\vec{\eta} \cdot \vec{r}_{km}| = \frac{1}{3}\left[(x_{km})^2 + (y_{km})^2 + (z_{km})^2\right] = \frac{1}{3}|\vec{r}_{km}|^2 \qquad (7)$$

E a Equação (5), fica:

$$W_{mk} = \frac{4\pi^2 e^2 |E_k - E_m|}{3\hbar} N |\vec{r}_{km}|^2 \delta\left(|E_k - E_m| - \hbar\omega\right) \qquad (8)$$

As Equações (5) e (6) são válidas nas seguintes circunstâncias:

1. A densidade de fótons N é pequena, somente estamos considerando casos lineares de absorção.
2. Antes da absorção, a probabilidade do átomo estar no estado m era 1.
3. Os estados considerados são discretos.
4. Somente transições envolvendo dipolo elétrico são consideradas, valendo assim as regras de seleção.

Substituindo a Equação (8) na Equação (4), temos:

$$\ln \frac{I_0}{I_f} = \frac{4\pi^2 e^2 |E_k - E_m|}{3\hbar} N \frac{N_A}{Nc} l |\vec{r}_{km}|^2 \delta\left(|E_k - E_m| - \hbar\omega\right) \qquad (9)$$

Logo, a *absorção óptica*, nas condições descritas acima, é dada por:

$$\log \frac{I_0}{I_f} \cong 0.4343 \frac{4\pi^2 e^2 |E_k - E_m|}{3\hbar c} N_A l |\vec{r}_{km}|^2 \delta\left(|E_k - E_m| - \hbar\omega\right) \qquad (10)$$

IFSC-U... ...OTECA

3.1.3 Montagem Experimental

A idéia de construção de um espectrofotômetro consiste em passar um feixe de luz monocromático, de baixa intensidade ao longo da amostra, de forma que se possa varrer o intervalo de comprimento de onda, cuja energia seja suficiente para realizar transições eletrônicas no material a ser analisado. É colocado atrás da amostra, um detetor sensível ao comprimento de onda da luz incidente, de modo que seja possível analisar a intensidade de luz do feixe que passa pelo material em função do comprimento de onda e comparar com o espectro da fonte de luz.

3.1.4 Espectrômetro de feixe simples

Em princípio, é possível assumir que um espectrofotômetro é constituído por [16]:

- Uma fonte de luz de banda espectral larga acoplada com um monocromador.
- A amostra a ser analisada.
- Um detetor que seja sensível na faixa do comprimento de onda que será analisado.
- Um equipamento adicional que permita gravar as informações da intensidade da radiação transmitida pela amostra em função do comprimento de onda.

Em princípio, uma primeira montagem experimental proposta, seria dada pela Figura 11, onde é usada uma fonte de radiação acoplada a um monocromador, de forma que tem-se radiação monocromática sintonizável na saída. Acoplada opticamente a este, está a amostra a ser analisada e um detetor que monitora a radiação que passa por ela.

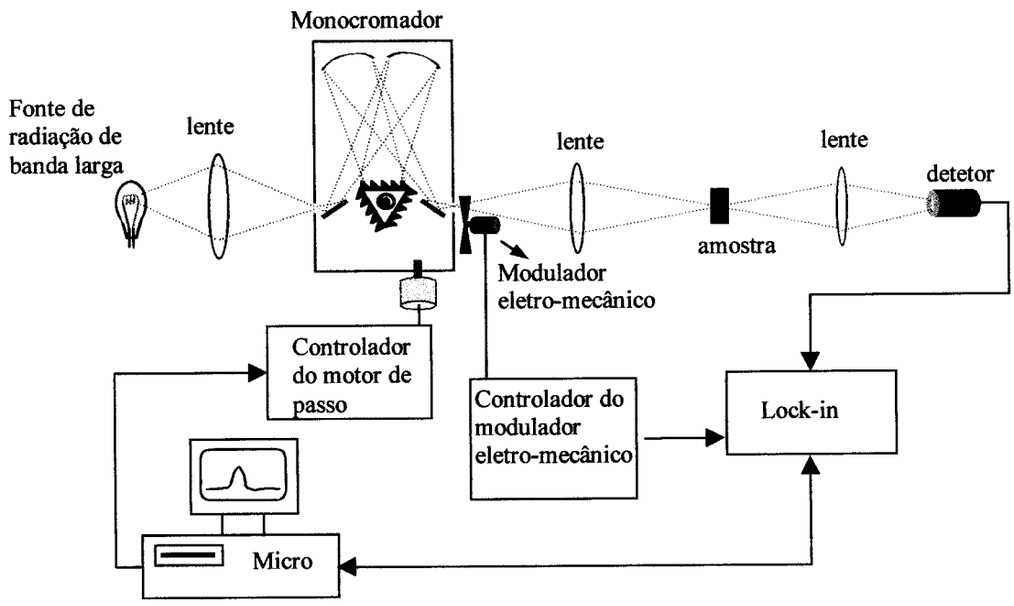

Figura 11: Modelo de um espectrofotômetro de feixe simples.

A parte eletrônica consiste de um modulador eletro-mecânico que faz a modulação da radiação que passa pela amostra, gerando assim uma referência para um lock-in, o qual faz a amplificação do sinal do detetor. Esta eletrônica é útil para eliminar eventuais ruídos externos que possam comprometer a qualidade do sinal analisado. Controlando a leitura do lock-in e o motor de passo, é usado um microcomputador no qual a porta serial é usada para ler e controlar o lock-in, e a porta paralela para enviar pulsos para o controlador do motor de passo, e comandar o monocromador. Assim, realizando o experimento, tem-se como resultado o espectro da radiação que passa pela

amostra. Se o espectro de radiação da fonte é conhecido, podemos utilizar a equação (3) para calcular a absorção óptica no material, de forma que para um determinado comprimento de onda, I_o é a intensidade da fonte da radiação que incide no material e I_f é a intensidade da radiação que sai do material.

A montagem descrita na Figura 11 é útil em termos didáticos, mas para uma finalidade prática, encontramos algumas dificuldades durante a realização do experimento, que será descrito logo a seguir.

Como uma primeira tentativa, utilizamos como fonte de radiação uma lâmpada de xenônio de 450 W da Oriel, focalizada na fenda de entrada de um monocromador da Jarrell-Ash Monospec 27, com as redes de difração utilizadas no experimento de 1200 e 2400 g/mm com blaze em 520 e 260 nm, respectivamente. Para a focalizarão na amostra, utilizamos uma lente de CaF_2 que possui uma boa transmitância na região do visível e ultravioleta. Para a focalização no detetor utilizamos uma lente de quartzo que também

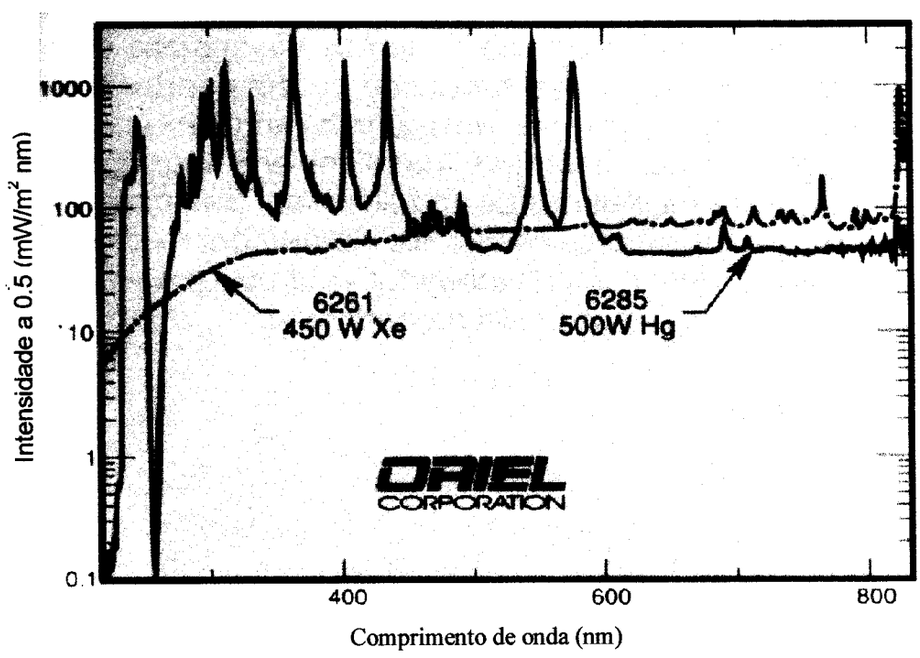

Figura 12: Espectro de emissão de uma lâmpada de Xe de 450 W e de Hg de 500 W da Oriel corporation.

possui uma boa transmitância no comprimento de onda analisado, da mesma forma que a lente de CaF_2.

O primeiro problema enfrentado foi em relação a fonte de radiação a ser utilizada. A lâmpada de xenônio que usamos, possui fortes linhas de emissão em torno de 450 nm, conforme mostrado na Figura 12. Quando foi realizado o experimento, medimos o espectro da lâmpada, e posteriormente o espectro da lâmpada + amostra. Observamos que durante a divisão dos dois espectros, as fortes linhas de emissão da lâmpada de Xe, em torno de 450 nm, por serem estreitas e intensas, não eram eliminadas. Mesmo medindo duas vezes consecutivas o espectro da lâmpada e fazendo a divisão destes, não conseguíamos uma linha de base plana, sem interferência dos picos de emissão.

Mudando a lâmpada de xenônio para uma lâmpada de tungstênio, que também apresenta uma banda de emissão larga, similar o espectro de radiação de corpo negro, resolvemos o problema das fortes linhas que não eram removidas no cálculo da absorção, quando fazemos a divisão do espectro da lâmpada com o espectro da lâmpada + amostra, devido a estas serem intensas e estreitas. Mas a linha de base (resultado da divisão dos dois espectros consecutivos da lâmpada sem a amostra) não era constante, apresentando comportamentos diferentes a cada vez em que o experimento era realizado. No caso da lâmpada de xenônio, o problema ocorre devido a flutuações no plasma de Xe, e variações na tensão que alimenta esta, fazendo com que o foco mude de posição na entrada do monocromador, ocorrendo assim variação da intensidade da radiação com o tempo. No caso da lâmpada de tungstênio o problema é semelhante. Ocorre variação da posição do foco do filamento na fenda de entrada do monocromador devido a possíveis variações na tensão da fonte. Mesmo mantendo o sistema ligado por algum tempo antes de dar início aos experimentos, afim de deixar com que o sistema atingisse a estabilidade, não conseguimos resolver estes problemas.

Foi observado também um outro problema na parte ótica da montagem. Como foram usadas lentes para focalizar o feixe de luz no monocromador, na amostra e no detetor, ocorreram aberrações cromáticas a medida em que varia o comprimento de onda da luz. Isso já era esperado, uma vez que o índice de refração das lentes utilizadas dependem do comprimento de onda do feixe de luz e, consequentemente, a posição do foco irá variar com o comprimento de onda, principalmente na região do ultravioleta.

Isso se torna um problema, uma vez que não temos um alinhamento constante para o sistema. Apesar dessas dificuldades, foram feitas alguns experimentos com esta montagem.

3.1.5 Espectrofotômetro de Feixe Duplo

Para solucionar os problemas mencionados acima, tivemos que alterar alguns aspectos na montagem, mantendo os princípios mencionados anteriormente:

- A radiação que incide na amostra deve ser medida simultaneamente com a radiação que passa pela amostra, para que se possa eliminar possíveis variações de intensidade devido a problemas de dilatação do filamento ou variação do plasma (no caso de fontes arco-voltaicas), como já mencionados anteriormente.
- A óptica do sistema deve ser alterada, uma vez que as lentes usadas não possuem correções contra aberrações cromáticas, o uso de espelhos, com uma boa resposta na faixa espectral, torna-se uma maneira mais conveniente de realizar a montagem da parte óptica.

- A fonte de luz utilizada deve ter um espectro de emissão contínuo e suave: não deve possuir linhas de emissão muito intensas estreitas, uma vez que estas podem causar efeitos não lineares no cristal e ainda saturar a resposta do detetor.
- O detetor utilizado deve ter uma boa sensibilidade na região do espectro a ser analisado e um tempo de resposta menor do que o período usado no modulador eletro-mecânico.

3.1.5.1 Montagem experimental

Foi utilizado o esquema de espectrofotômetros comerciais como base para realizar a montagem. Um esquema óptico utilizado foi o do Cary 17 da Varian, que apresenta uma boa sensibilidade e resolução na região de 185 a 2500 nm, cujo esquema óptico é mostrado na Figura 13.

Para a montagem realizada, não dispomos de um monocromador duplo, similar ao do cary 17, que eliminaria os problemas de segundo harmônico, e um esquema de espelhos girantes para dividir o feixe de luz, ora para amostra, ora para a referência. A parte óptica da nossa montagem foi alterada, utilizando agora espelhos ao invés de lentes, conforme as observações que fizemos anteriormente. Foi utilizado um monocromador simples e um conjunto de filtros para eliminar o problema de segundo harmônico. Para obter o feixe duplo do espectrofotômetro, foi necessário dividir o feixe proveniente da saída do monocromador, conforme Figura 14, através do desvio do feixe feito por um espelho côncavo ***Mc***, cujo reflexo incide sobre dois espelhos planos M_1 ***e*** M_2, os quais encontram dispostos para orientar o feixe da amostra e da referência, respectivamente.

Após os feixes de luz passarem pela referência e amostra, são novamente focalizados através de dois espelhos côncavos para dois detetores de silício da Hamamatsu, com uma

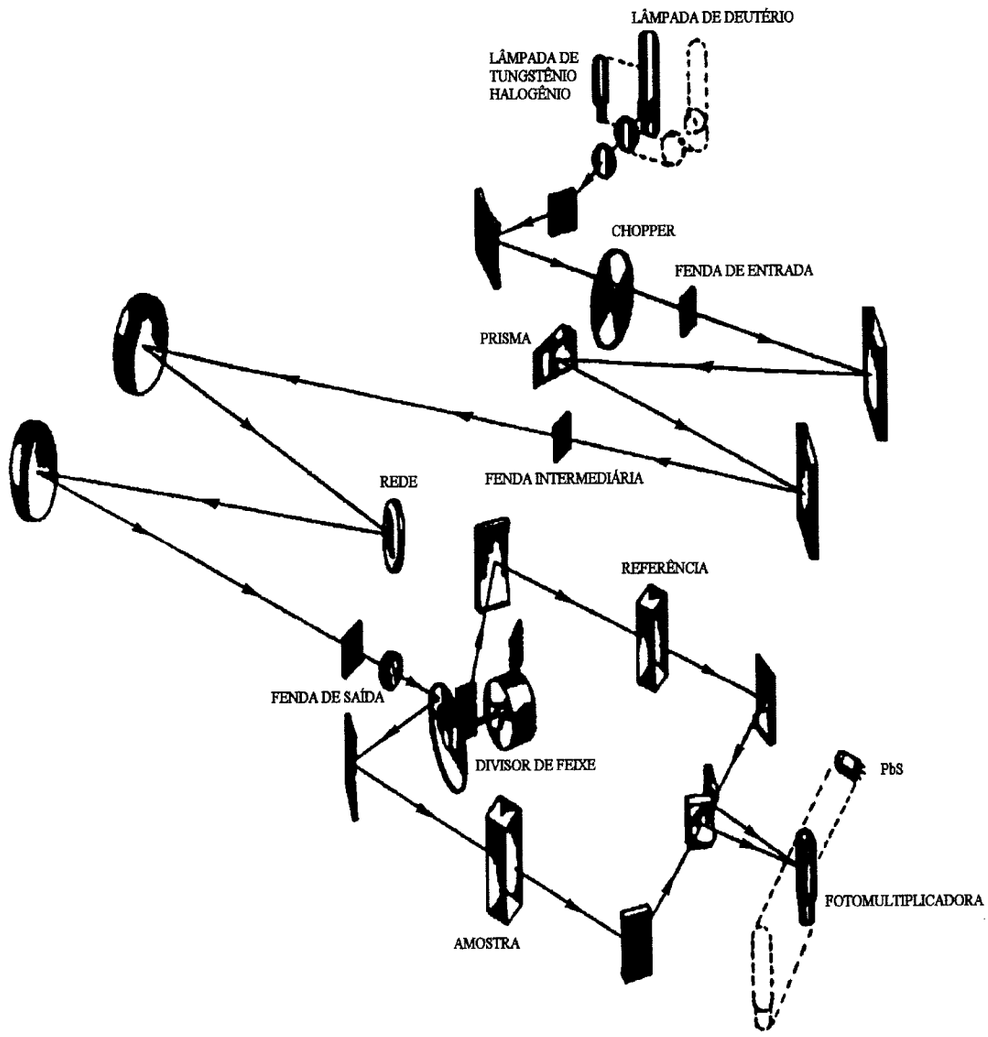

Figura 13: Banco óptico do espectrofotômetro Cary 17 da Varian.

sensibilidade de 190 a 1100 nm, cujo espectro de resposta é mostrado na Figura 15.

Toda a montagem foi realizado sobre uma mesa óptica da TMC Technical Manufacturing Corporation, para que o alinhamento fosse constante, evitando eventuais vibrações que poderiam afetar o bom andamento do experimento. As fontes de radiação

utilizadas foram uma lâmpada de tungstênio de 10 Watts, usada em faroletes de automóveis, que possui uma boa intensidade de saída, sem picos de emissão, com

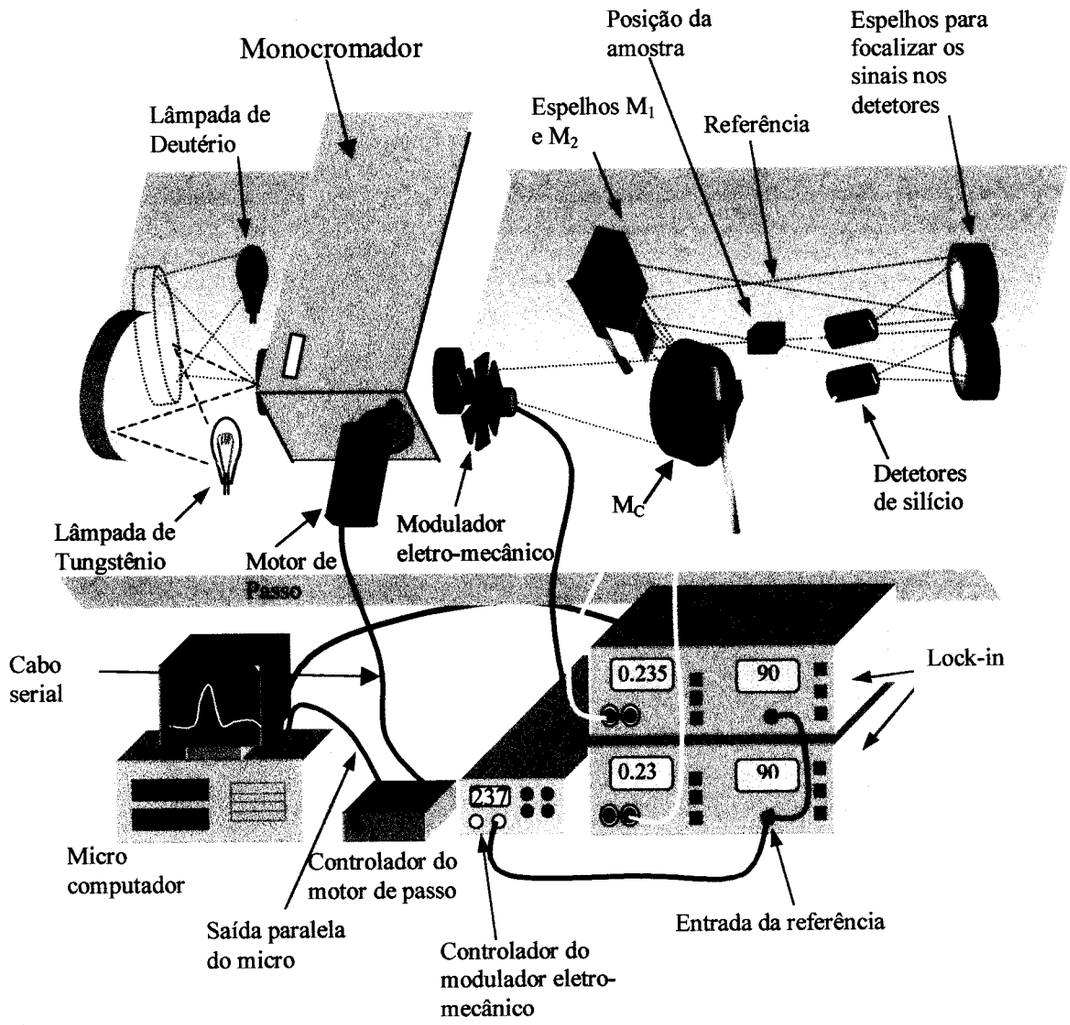

Figura 14: Montagem do espectrofotômetro de feixe duplo construído no laboratório.

espectro que vai desde o infravermelho até em torno de 300 nm, como mostrado na Figura 16, e uma lâmpada de deutério de 30 Watts da Oriel Corpotation, que apresenta

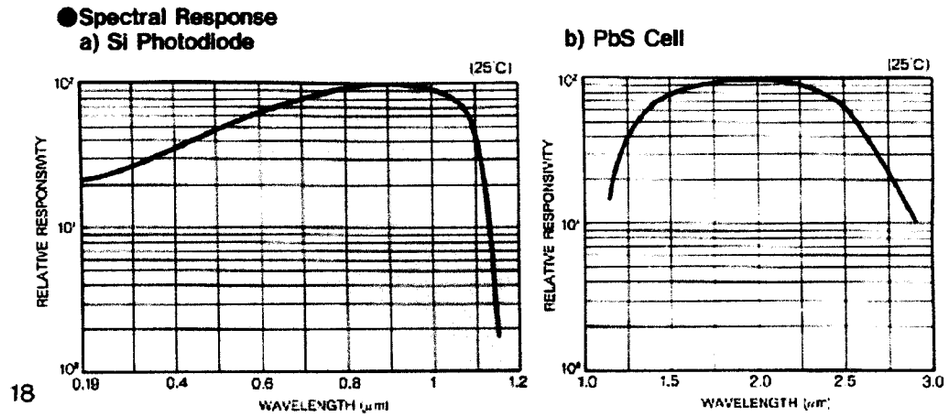

Figura 15: Resposta espectral do detetor de Si e PbS da Hamamatsu.

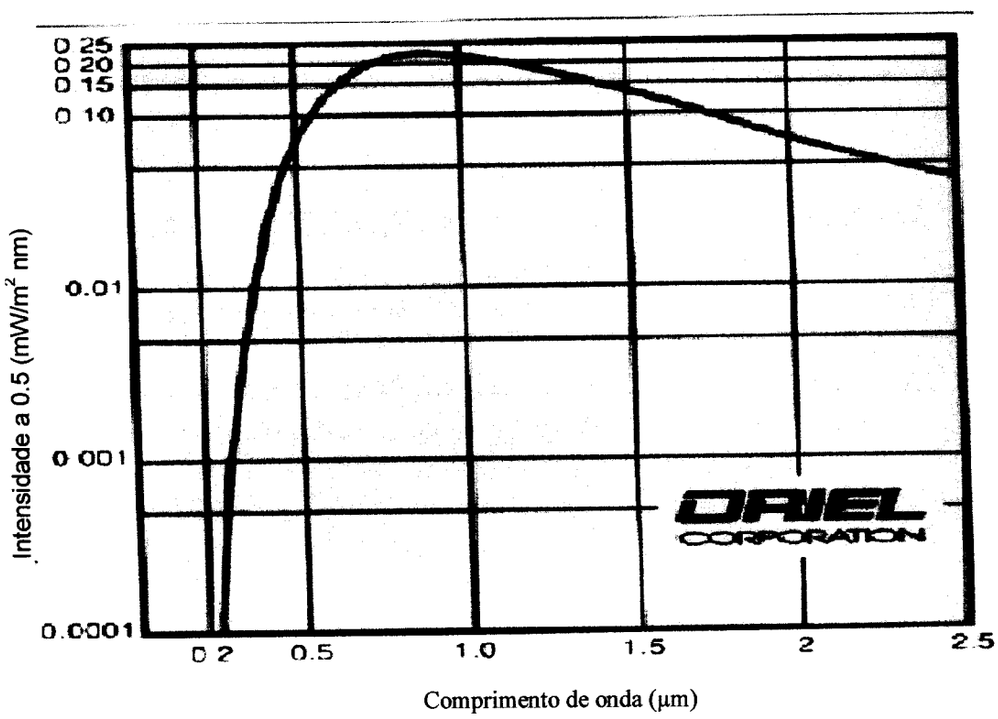

Figura 16: Espectro da lâmpada de tungstênio da Oriel C.O.

uma emissão que vai desde o ultravioleta < 200nm até o infravermelho, conforme é mostrado na Figura 17. Apresentando um espectro suave na região do ultravioleta, esta fonte de deutério é útil para as medidas na região do ultravioleta. As fontes de luz foram escolhidas com base nas observações já consideradas e conforme o esquema do espectrofotômetro do departamento, Cary 17.

A parte eletrônica é semelhante a da montagem do espectrofotômetro de feixe simples, com a diferença que é utilizado mais um lock-in para fazer a leitura do detetor da referência. A aquisição é realizada por um microcomputador, através da comunicação entre a porta serial desse com os lock-ins e com isso os dois espectros são medidos simultaneamente, garantindo que o espectro de referência seja o mesmo espectro de radiação que passou pela amostra, eliminando os problemas que já mencionamos anteriormente.

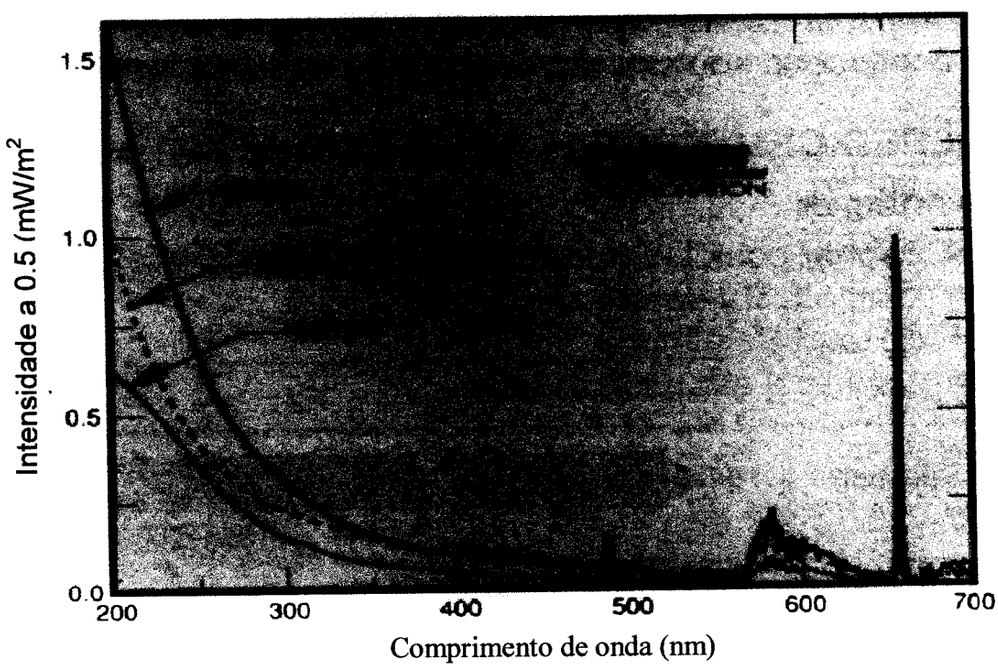

Figura 17: Espectro da lâmpada de deutério da Oriel C.O.

Antes de realizar o experimento, é obtida uma linha de base para verificar se o feixe que passa pela referência e pela amostra são iguais. Na maioria das vezes, a linha de base, é quase plana, havendo em alguns pontos pequenas ondulações, mas que sempre pareciam ser constantes, aparecendo sempre no mesmo comprimento de onda. Esse tipo de problema também aparece no espectrofotômetro Cary 17, mas uma vez que esta linha de base não apresente grandes variações de intensidade comparado com o espectro da amostra, e seja sempre constante (não mude entre um espectro e outro), pode ser subtraída do espectro da amostra sem problemas.

Um dos cuidados que tomamos durante a montagem é na divisão dos feixes de luz da referência e da amostra. Os dois espelhos planos, devem estar próximos um do outro para que a posição do foco da referência e da amostra fiquem próximos. Outro fato é que a imagem produzida pela fonte de luz fica na forma de "meia lua" quando projetada sobre os detetores, devido à inclinação dos espelhos côncavos que focalizam o feixe de luz emergente da amostra e da referência. O importante é que a parte da imagem na região do foco que incide sobre o detetor da referência tem que ser a mesma região que incide sobre o detetor da amostra, como exemplificado na Figura 18.

No caso na Figura 18(a) o feixe de luz da referência e da amostra coincidem na mesma posição da parte sensível dos detetores. Verificamos que nesta condição temos uma linha de base mais limpa e plana do que no caso da Figura 18(b), onde o feixe proveniente da amostra não incide na mesma posição do detetor que o feixe da referência, a linha de base não se apresenta totalmente plana, havendo ondulações em determinadas regiões. Esse fato advém de que o perfil do feixe de luz que sai do monocromador apresenta inomogeneidade de intensidade devido à fonte de luz ou à parte óptica do experimento. Para evitar esse tipo de problema, sempre que iniciamos as medidas, verificamos se o feixe que passa pela referência e pela amostra está conforme a

Figura 18(a). O uso de espelhos parabólicos fora de eixo, poderia resolver este problema formando uma imagem pontual sobre os detetores.

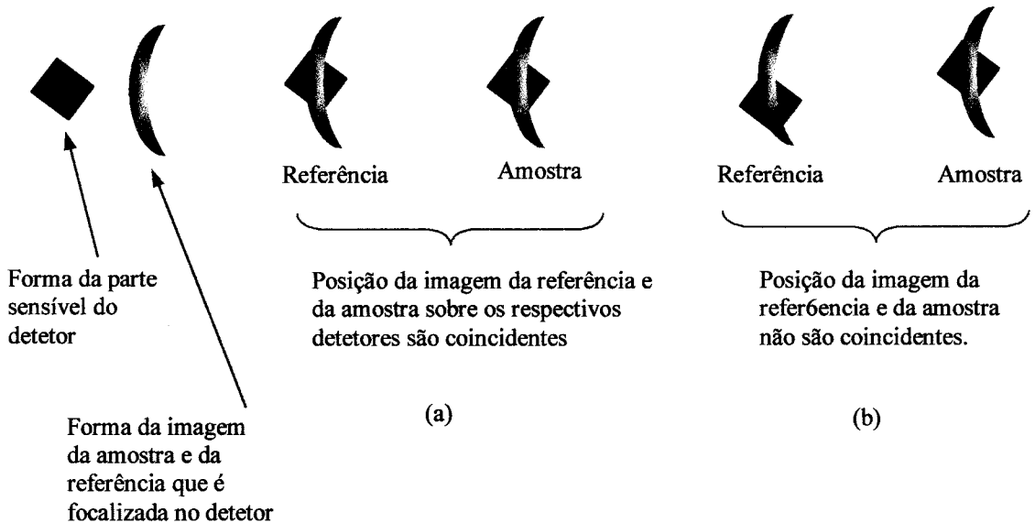

Figura 18: Posições do foco dos feixes provenientes da referência e da amostra. (a) Posição das imagens proveniente da amostra coincide com a imagem da referência no detetor, neste caso temos uma linha de base de forma mais plana do que no caso (b) onde a posição da imagem da amostra não é coincidente com a imagem da referência.

3.1.6 Calibração do Experimento

Foram realizados testes de funcionamento do espectrofotômetro de duplo feixe, com a utilização de amostras conhecidas, cujos espectros se encontram divulgados na literatura e podem ser usados como referência para a calibração do instrumento. Uma das amostras que usamos para calibrar a montagem foi a amostra de óxido de hólmio. Esta mesma amostra foi usada pelos técnicos da Olis, que realizaram a reforma e automação do espectrofotômetro disponível no departamento, Cary 17 da Varian. Esta amostra foi escolhida por possuir bandas estreitas e bem definidas em uma grande região do espectro de radiação, indo desde o visível ao ultravioleta. O espectro da amostra de óxido de hólmio fornecido pela Olis é mostrado na Figura 19 a).

Podemos comparar os gráficos obtidos no espectrofotômetro construído no laboratório com o gráfico padrão da IBM utilizado pela Olis. A Figura 19 a) mostra o espectro obtido na região do visível e ultravioleta, da amostra de oxido de hólmio, obtido com a lâmpada de deutério e com a lâmpada de tungstênio, com a posição das bandas de absorção localizadas.

Observando os resultados acima, podemos comparar com os valores tabelados da amostra de óxido hólmio da tabela 1, assim como a forma e intensidade das bandas de absorção mostradas na Figura 19 b). Como podemos verificar, os valores obtidos experimentalmente das posições e intensidade das bandas são relativamente próximos aos valores obtidos pelo fabricante. A Figura 20 mostra o gráfico dos valores do fabricante contra os valores experimentais. Como podemos observar, o coeficiente angular da curva é próximo de 1, indicando uma relação linear entre os dados do fabricante e os dados experimentais. O coeficiente linear da curva, indica que há um deslocamento de (1.5±0.5) nm entre os dados experimentais com os dados do fabricante e representa uma média dos erros relativos de cada medida. Esse comportamento é característica da montagem experimental, em particular, devido ao monocromador utilizado no experimento. O monocromador que usamos foi calibrado utilizando um laser de argônio no modo multilinhas, assim como a posição da reflexão especular e os harmônicos, onde observamos uma discrepância de cerca de até 3 nm.

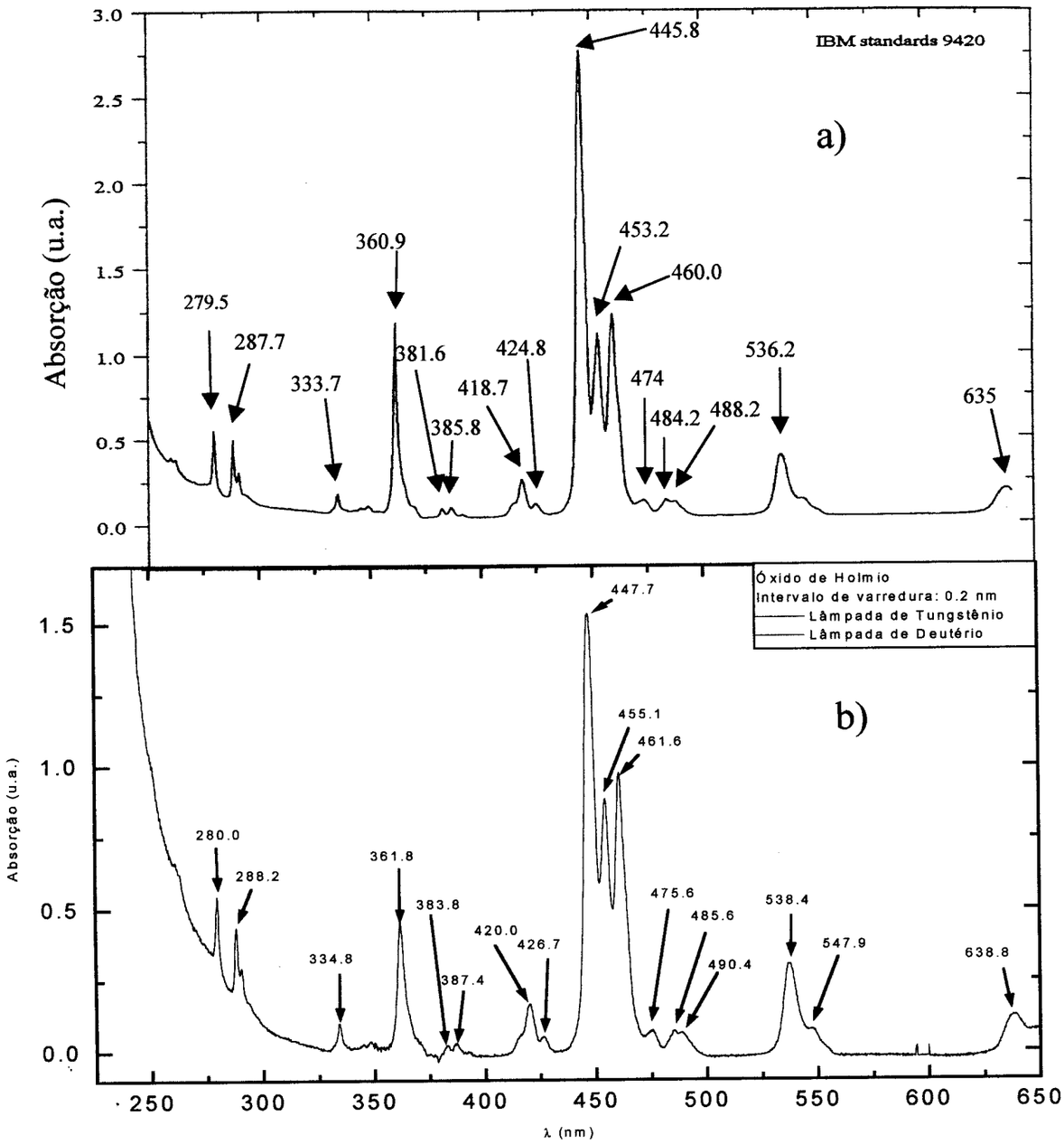

Figura 19 Absorção óptica da amostra de óxido de holmio. a) Espectro padrão da IBM, que foi usado na calibração do Cary 17. b) Espectro de absorção óptica medido no espectrofotômetro mostrado na Figura 14.

Posição das Linhas de Absorção da Amostra de Óxido de Hólmio		
Valores obtidos (nm)	**Valores do Fabricante(nm)**	**Diferença (nm)**
-	241.5	-
280.0	279.5	0.5
288.2	287.7	0.5
334.8	333.7	1.1
361.8	360.9	0.9
383.8	381.6	2.2
387.4	385.8	1.6
420.0	418.7	1.3
426.7	424.8	1.9
447.7	445.8	1.9
455.1	453.2	1.9
461.6	460.0	1.6
475.6	474.0	1.6
485.6	484.2	1.4
490.4	488.2	2.2
538.4	536.2	2.2
547.9	-	-
638.8	635	3.8

Tabela 1: Valores obtidos pelo espectrofotômetro construído e valores tabelados do padrão IBM

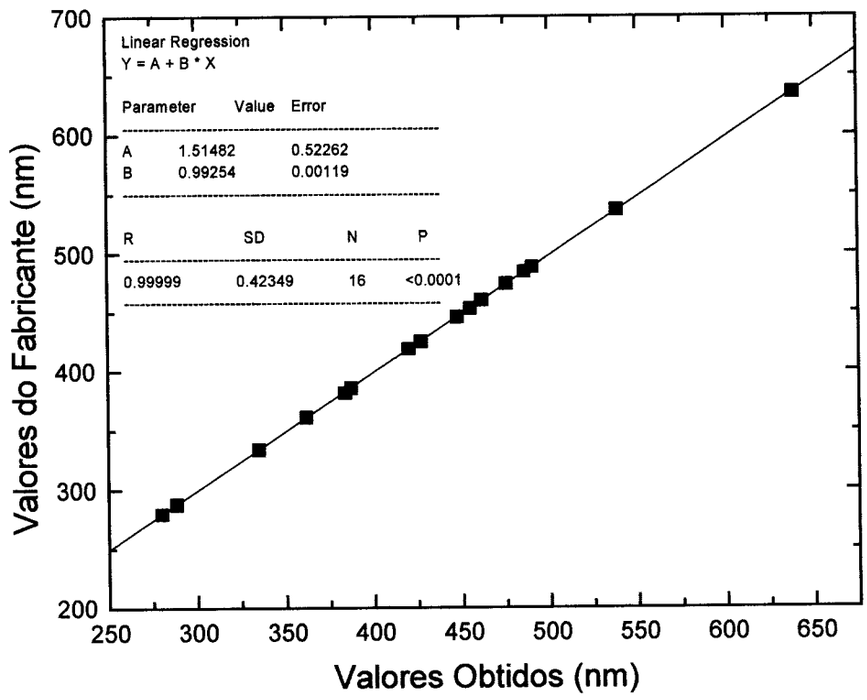

Figura 20: Gráfico da posição das bandas de absorção óptica da amostra de óxido de hólmio fornecido pelo fabricante Valores das bandas obtidas no laboratório.

3.1.7 Considerações Sobre a Montagem do Experimento

Embora na montagem realizada tentamos utilizar um esquema mais próximo possível e simples do espectrofotômetro Cary 17, tivemos que realizar algumas mudanças, como por exemplo a separação do feixe de luz da amostra e da referência. No Cary 17 é usado um esquema de espelho girante de forma que o feixe de luz ora é direcionado para a amostra e ora para a referência, isso tem uma grande vantagem de garantir que o mesmo feixe de luz com a mesma intensidade passe pela a amostra e pela

referência. Como não dispomos de um equipamento desse tipo no laboratório, tivemos que optar por dividir o feixe de luz, utilizando o esquema mostrado na Figura 14, com os dois espelhos M_1 e M_2 paralelos próximos um do outro. Em compensação, o sistema do cary é inconveniente para fontes de luz do tipo arco que tem maior osculação de intensidade. Isso não ocorre com o espectrofotômetro aqui construido pois a mediada, da referência e da amostra, é feita simultâneamente.

Outra mudança também que fizemos foi utilizar dois detetores, ao contrário do espectrofotômetro Cary 17 que utiliza somente um detetor. Isso foi necessário porque precisamos, no nosso experimento, uma maneira de distinguir os dois feixes provenientes da amostra e da referência. No caso do Cary 17, o próprio papel do espelho girante, serve como um modulador eletro-mecânico que já distingue o sinal da amostra e da referência, por estarem defasados de 90^0. Uma outra maneira que poderíamos recorrer também, seria colocar um modulador eletro-mecânico tanto na amostra quanto na referência, utilizando o esquema de espelhos divisores da nossa montagem.

3.2 Experimentos de Luminescência

3.2.1 Introdução:

Os experimentos de luminescência que utilizamos tiveram como objetivo a caracterização das bandas de emissão óptica em diferentes comprimentos de onda de excitação, por permitir verificar o decaimento, após a excitação óptica, de um determinado estado excitado até o estado fundamental. Esses experimentos foram feitos nas matrizes de KI dopados com Yb^{2+}, excitando nas bandas de absorção deste, durante e

após a formação de centros de cor. Mostraremos a seguir o esquema utilizado da montagem para as medidas de luminescência.

3.2.2 Montagem Experimental

3.2.2.1 Parte Óptica

A idéia do experimento consiste em excitar a amostra a ser analisada, com uma radiação monocromática, no comprimento de onda onde a amostra apresenta bandas de absorção[8]. Isto pode ser feito utilizando uma radiação laser ou uma fonte de radiação de banda larga associada a um monocromador. Em nosso experimento utilizamos a fonte de radiação laser em virtude desta possuir uma radiação monocromática bastante intensa; e como conseqüência teremos uma boa luminescência nas amostras, facilitando assim a realização das medidas. A luminescência da amostra é focalizada por uma lente de fluorita plano - convexa, de foco 10 cm, na entrada de um monocromador Thermal Jarrell-Ash Monospec 27. Na saída do monocromador, colocamos um detetor de PbS, para captar o sinal, estes detetores foram escolhidos baseando na sensibilidade que esses possuem na faixa do comprimento de onda que realizamos as medidas, conforme é mostrado na Figura 15. A referência para o lock-in é feita usando um modulador eletro-mecânico colocado entre a fonte de excitação e a amostra. Entretanto, para esta configuração, é necessário tomar cuidado com a freqüência do modulador mecânico, já que se a freqüência for muito grande, teremos problemas com o tempo necessário para excitação óptica. Usamos então uma freqüência relativamente baixa, em torno de 77 Hz, para que o sinal tivesse uma intensidade razoável.

Uma outra configuração para esta montagem também foi tentada, colocando o modulador eletro-mecânico entre a amostra e o monocromador, contudo este tipo de

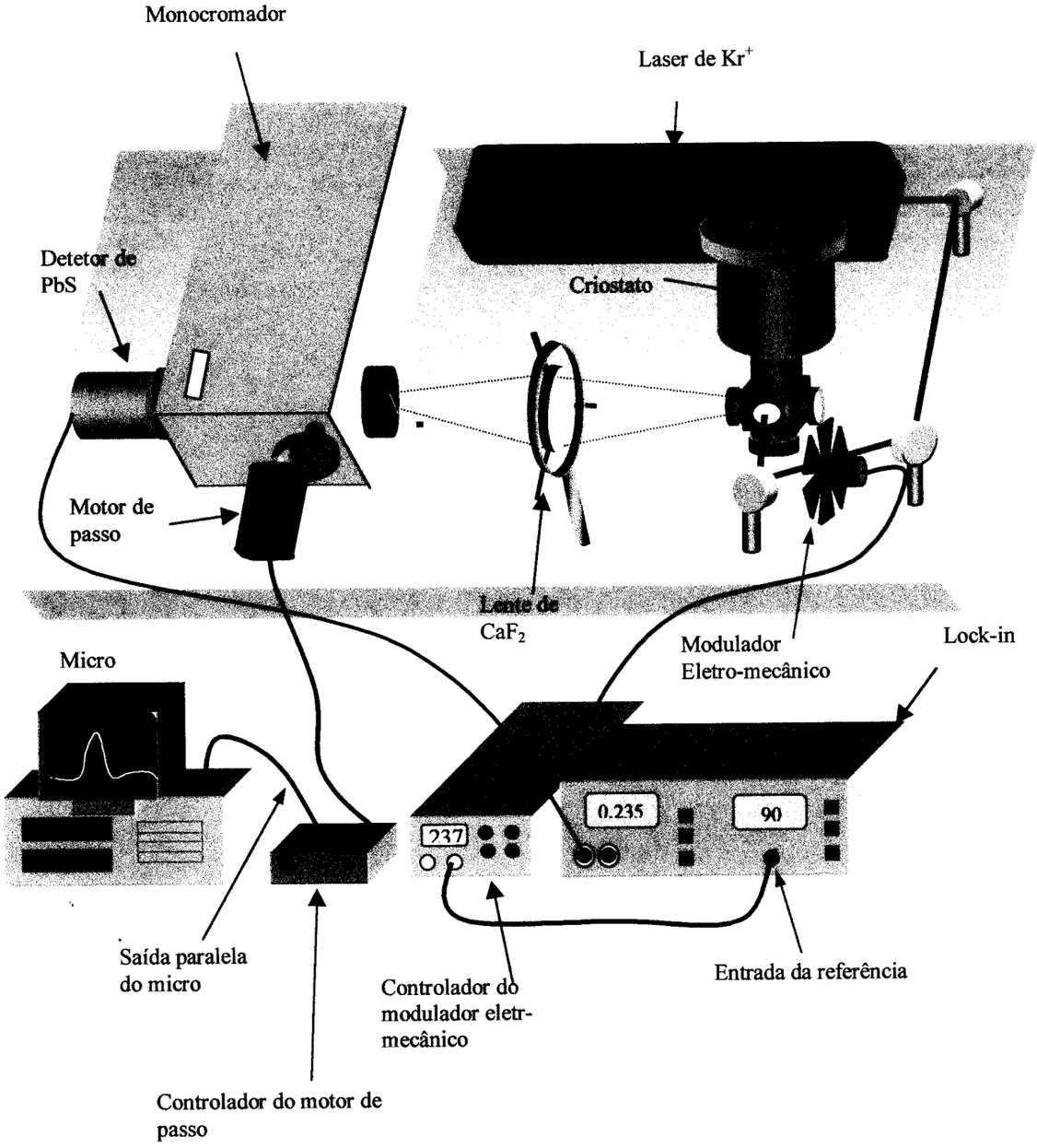

Figura 21: Montagem para as medidas de luminescência nas amostras de $KI:Yb^{2+}$.

configuração gerou alguns problemas. Como estamos trabalhando com as amostras à temperatura do N_2 líquido, a diferença de temperatura entre a amostra e o modulador mecânico, faz com que o detetor passe a captar a emissão de corpo negro das pás do modulador mecânico, gerando um sinal fora de fase com o sinal da amostra. Isso faz com que tenhamos uma dificuldade maior em alinhar a parte óptica do sistema, uma vez que o sinal proveniente da amostra fica sobreposto no sinal da radiação de corpo negro. Em compensação, nesta configuração, podemos usar uma freqüência de modulação mais alta, favorecendo o lock-in uma melhor facilidade para este separar o sinal do ruído.

Apesar desta ultima alternativa ser a mais conveniente para a realização de medidas de luminescência, optamos pela primeira opção, já que esta nos possibilita conseguir um alinhamento mais perfeito, eliminando a radiação de corpo negro.

Na entrada do monocromador, colocamos filtros para eliminar os fenômenos de segundo harmônico dentro do monocromador. Como estamos interessados em realizar as medidas de luminescência na região do infravermelho, em torno de 900 a 2000 nm, utilizamos filtros, na região de 900 nm passa alta, para evitar os harmônicos de luz visível, proveniente da emissão do Yb^{2+} em torno de 420 nm.

3.2.2.2 Parte Eletrônica

O sinal do detetor é ligado em um Lock-in Standford Research Systems, Inc. modelo SR530 e a referência é feita utilizando um modulador eletro-mecânico New Focus modelo 3501. Um microcomputador controla a leitura do lock-in através da porta serial RS232, e um motor de passo, que move as redes do monocromador, através da porta paralela deste, conforme mostrado na Figura 21. Os pulsos gerados para o motor de

passo e a leitura do lock-in são feitas de uma maneira sincronizada, e um gráfico da emissão óptica em função do comprimento de onda, é o resultado da aquisição do sistema[8].

3.3 Criostato

O Criostato utilizado foi construído na oficina mecânica do IFSC. Este é constituído de três peças principais: o dedo frio, reservatório de nitrogênio e corpo. O dedo frio nada mais é do que uma ponta de cobre, com um suporte para prender a amostra. Esta peça é soldada a um reservatório cilíndrico de aço inoxidável, como é mostrado na Figura 22. O corpo do criostato é feito de uma peça cilíndrica de aço noxidável, com 5 janelas de fluorita, dispostas na parte inferior desta. O sistema reservatório e dedo frio é colocado dentro da flange, onde fazemos vácuo, de modo a isolarmos o sistema resfriado do meio ambiente, afim de evitar condensação de água da atmosfera na amostra no dedo frio e no reservatório. O vácuo no sistema é feito utilizando uma bomba mecânica da Edwards e canalizado través de uma mangueira plástica. A pressão que consideramos segura, no interior do criostato, afim de evitar condensação do ar nas janelas e no interior do criostato, é da ordem de 20 mTorr.

Para a realização de algumas medidas, foi necessário montar um sistema de controle de temperatura no dedo frio do criostato. Foi colocado então um termopar de cromel constantan no dedo frio, afim de fazermos uma leitura na temperatura deste, e uma resistência passando por dentro da parte de cobre, superior do dedo frio, para que pudéssemos regular a temperatura. Dentro do reservatório de nitrogênio líquido, colocamos algumas gotas de etilenoglicol para que tivéssemos um pequeno isolamento térmico entre o dedo frio e o reservatório. Isso foi feito para que pudéssemos aumentar a

temperatura do dedo frio do criostato, à uma temperatura acima do nitrogênio líquido. O aquecimento do dedo frio é feito aplicando uma tensão nos terminais da resistência, com uma fonte de tensão de 18 Volts e 3 Amperes .

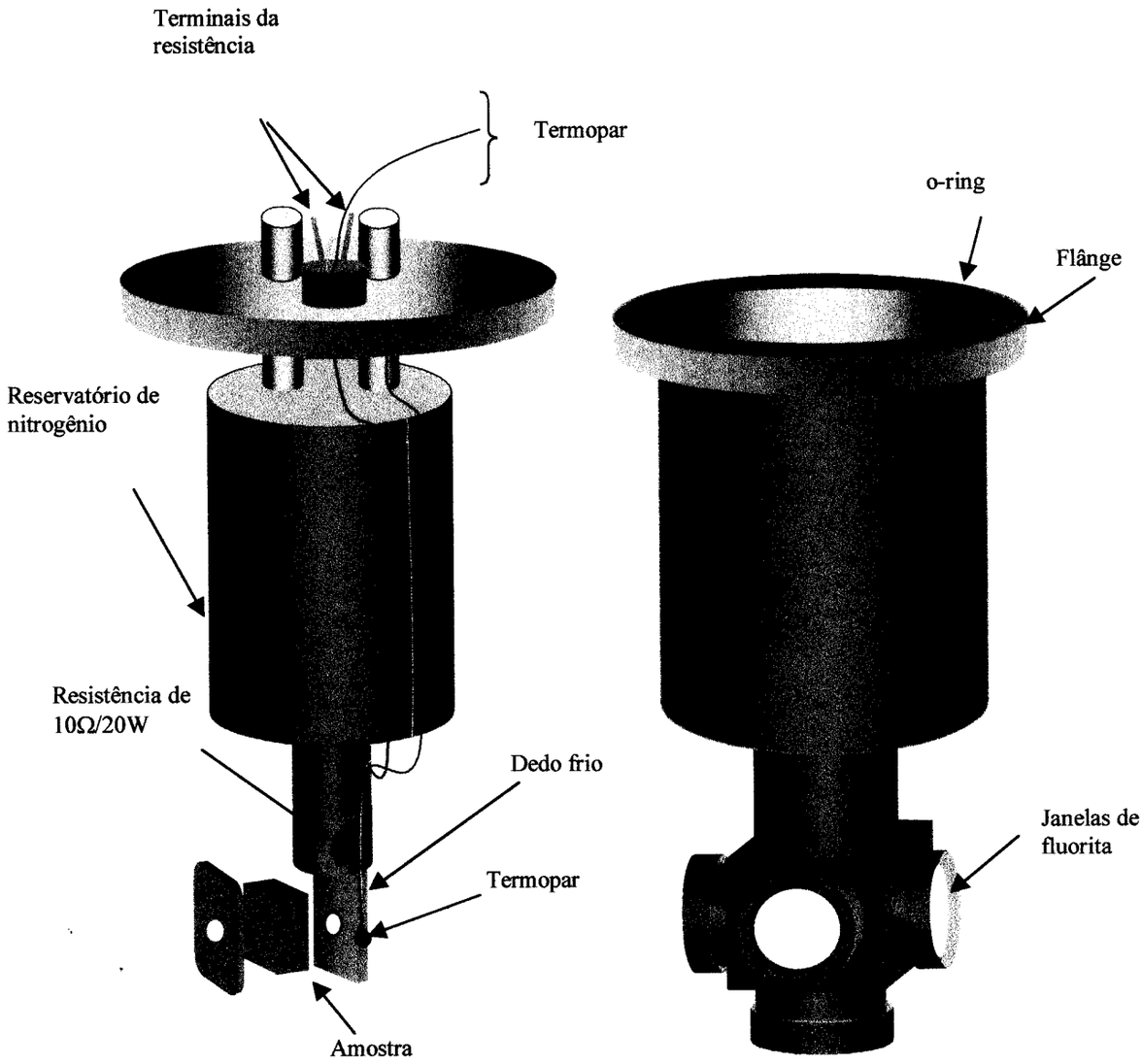

Figura 22: Criostado de nitrogênio líquido usado para resfriar as amostras de KI, KI:Cu^{+} e KI:Yb^{2+} durante o processo de coloração e medidas a baixas temperaturas.

3.4 *Crescimento e Preparação dos Cristais*

3.4.1 Introdução:

Os cristais de KI estudados foram crescidos pelo Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC, pelo método de Czochralski em atmosfera de argônio com um cadinho de alumina de alta pureza. Após serem crescidos os cristais foram clivados observando a orientação da rede cristalina. Foi feito uma tentativa de polir as amostras, mas esse método mostrou um resultado não satisfatório, uma vez que as amostras de KI são muito higroscópicas, possuem uma solubilidade em água de 127,5 g/100ml. A solução para diluir o material abrasivo, no nosso caso a alumina, foi álcool isopropílico ou etilenoglicol. Em ambos os casos, quando tentamos realizar o polimento das amostras, estas pareciam dissolver quando misturadas com o material de polimento, e a superfície apresentava-se sempre opaca. A solução que encontramos foi somente clivar as amostras nos planos que citamos acima, e manter estas submetidas a vácuo durante todo o experimento para que esta não absorvesse umidade do ar.

A conservação das amostras é feita em um recipiente de vidro com uma camada de sílica gel e um papel filtro envolvendo as amostras, para que os pedaços que sobraram após a clivagem fossem conservados de uma forma segura, longe da presença de vapor de água.

3.4.2 Crescimento dos Cristais:

O sal é colocado em um cadinho de alumina, de alta pureza, e colocado dentro de um forno com uma atmosfera de baixa pressão de argônio, conforme mostrado na Figura

23. Na extremidade do dedo frio colocamos uma "semente" que é um pequeno bastão de um mono cristal de KI, que fica em contato com o material em fusão, todo o conjunto é envolvido por uma resistência que aquece o cadinho e mantém o material em fusão.

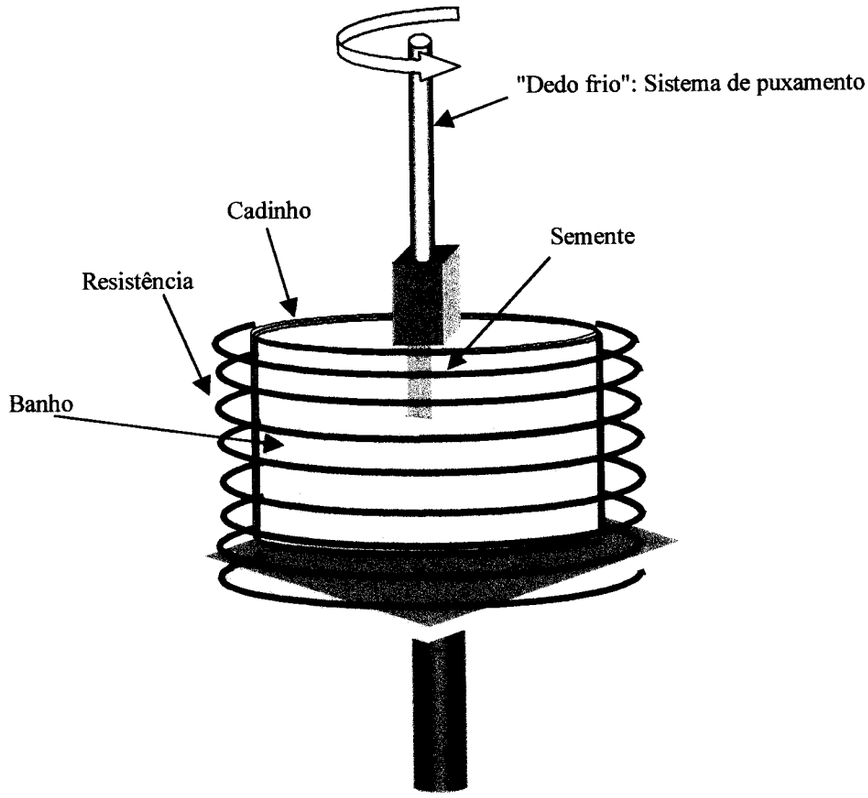

Figura 23: Montagem para o crescimento das amostras de KI por Czokralski.

O processo de crescimento ocorre quando a semente é lentamente elevada e a temperatura ajustada para que a interface cristal-líquido fique próximo à superfície do líquido. Com o ajuste adequado da temperatura e da velocidade de puxamento controla-se o diâmetro e a taxa de crescimento do cristal.

3.4.3 Preparação das Amostras para as Medidas:

As amostras após serem crescidas, foram clivadas obedecendo a geometria cristalina, no nosso caso, os cristais estudados cuja matriz é de KI, apresenta um estrutura cristalina cubica de face centrada, sendo assim, os planos de clivagem do cristal, é (100). A clivagem do cristal é feita de uma maneira razoavelmente simples: O pedaço do cristal a ser clivado é colocado sob uma lâmpada de tungstênio de 250W, do tipo spot, para manter o local seco, devido as amostras serem muito higroscópicas. Respeitando o plano de clivagem, tomamos uma lâmina de barbear e posicionamos esta paralela a um dos planos de clivagem do cristal, conforme é mostrado na Figura 24, após assegurar que o pedaço a ser clivado esta nas dimensões correta, pressionamos a lâmina contra o cristal para cliva-lo. Após a clivagem as faces cortadas apresentam uma boa qualidade óptica, desde que o cristal não esteja muito tensionado. Fazemos este processo para as duas faces do cristal que estamos interessados a fazer a incidência de luz.

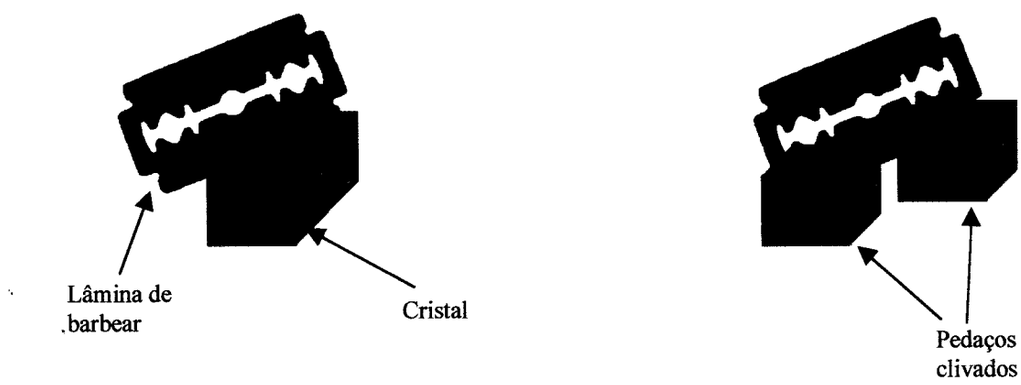

Figura 24: Clivagem das amostras utilizando lâmina de barbear.

Após as amostras serem clivadas, foram colocadas no dedo frio de um criostato de nitrogênio, como é mostrado na Figura 22, em seguida fazemos vácuo no sistema, com uma bomba mecânica, para que a amostra preparada não absorva a umidade

atmosférica, o que poderia comprometer as superfícies clivadas e consequentemente a qualidade dos resultados obtidos.

Para as medidas realizadas a temperatura do nitrogênio líquido a pressão de isolamento entre a flange do criostato e o reservatório de nitrogênio foi da ordem de 10 mTorr.. Acima desta pressão as janelas do criostato assim como a parte superior da flange, começam a condensar o vapor de água do ambiente o que pode comprometer a qualidade das medidas assim como a amostra.

3.5 Criação dos centros de Cor por Laser UV de Kr^+

A criação dos centros de cor nos cristais de KI, KI:Cu^+ e KI:Yb^{2+} é feita a

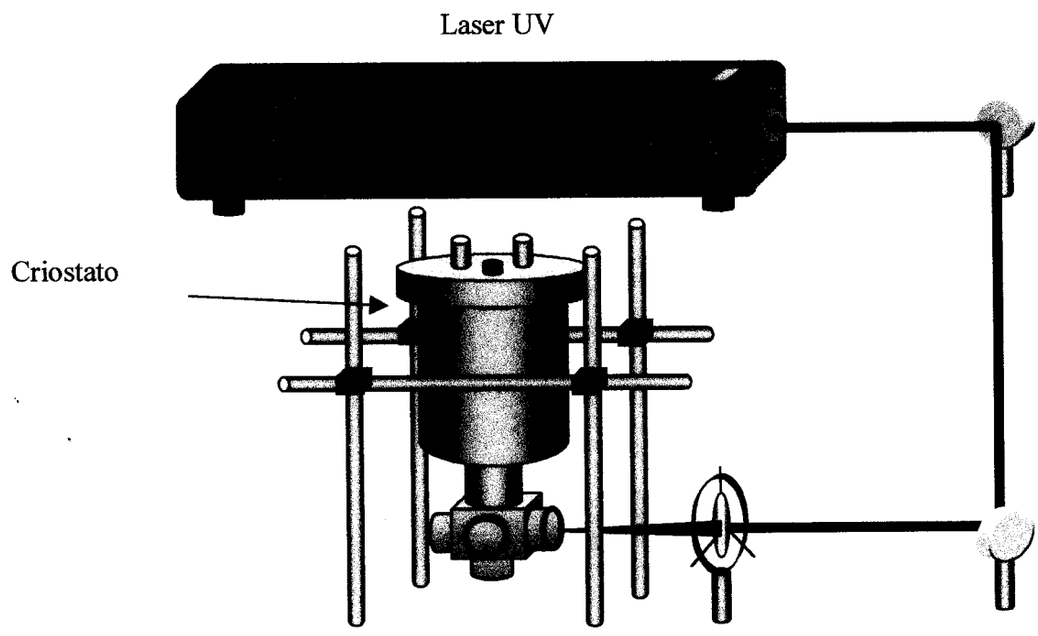

Figura 25 Montágem para criação de centros de cor, a temperatura do nitrogênio líquido, em cristais de KI, KI:Cu^+ e KI:Yb^{2+}.

temperatura do N_2 líquido, submetendo as amostras ao MLUV do lase de Kr^+ com uma potência de 1 W, estreitando o feixe do laser com uma lente, de modo que este cubra toda a area da fenta do dedo frio do criostato(Figura 22), como é mostrado na Figura 25.

4 Resultados Experimentais e Discussão

4.1 Introdução

Os dados a serem apresentados a seguir são baseados nos experimentos descritos anteriormente. Mostraremos os resultados obtidos nos seguintes experimentos correspondentes as seguintes séries:

1. Criação e caracterização de centros de cor nos cristais de KI pelo método de radiação UV e raio-x.
2. Criação e caracterização de centros de cor em cristais de $KI:Cu^{+}$ pelo método de radiação UV.
3. Criação e caracterização de centros de cor em cristais de $KI:Yb^{2+}$ pelo método de radiação UV.

A primeira série de experimentos visou a identificação dos tipos de centros criados nas amostras de KI puro, pelo método de exposição a radiação UV, para que pudéssemos verificar os tipos de centros de cor que são possíveis de serem conseguidos por este método, assim como as características desses centros. As outras duas séries de experimentos visaram a criação de centros F_A e Z, assim como o estudo das características desses centros de cor.

4.2 *Criação de Centros de Cor em Cristais de KI puro*

Tomando os cristais de KI puro, preparando estas amostras e colocando estas no

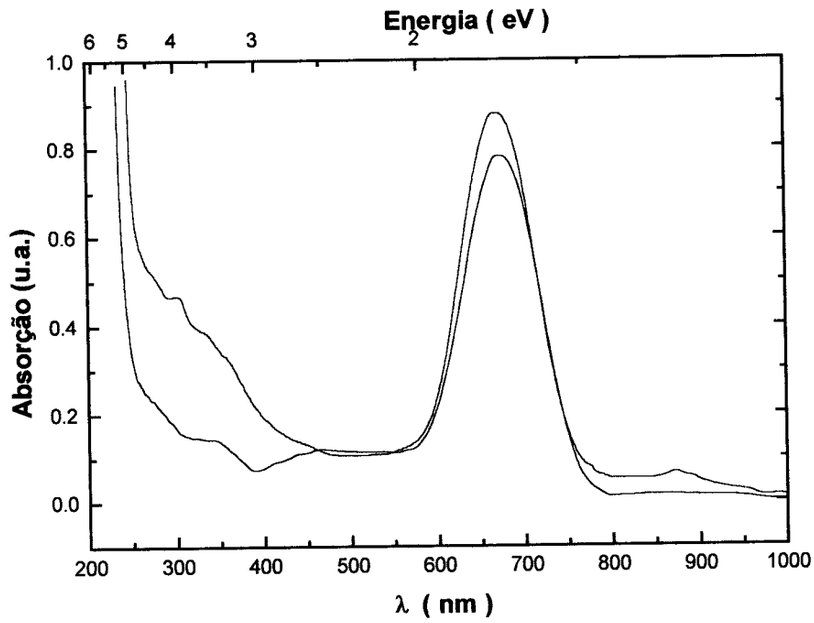

Figura 26: ——— Centros de cor criados nos cristais de KI puro, através da exposição ao MLUV do laser de Kr^+ por 2h a temperatura do N_2 líquido . Meia largura: 0.25eV.
——— Centros de cor criados nos cristais de KI puro, através da exposição ao raio-x por 45 min a temperatura do N_2 líquido. Meia largura: 0.24eV.

Meia largura dos centros F da literatura, nos cristais de KI a 77 K: 0.21 eV.

criostato, como ilustrado na Figura 22, conforme os métodos descritos anteriormente, e submetendo estas ao MLUV de um laser de Kr^+ a uma potência contínua de 1W por 2h, obtemos o espectro mostrado na Figura 26.

Este processo de criação de centros de cor nos cristais de KI puro, através da exposição de radiação UV, se dê através da absorção de dois fótons[19]. Assim, sabendo que a banda proibida do KI é em torno de 6.3 eV e que as linhas do MLUV do laser de

Kr^+ são 337.5, 350 e 356.4 nm, o que representa uma energia da ordem de 3.5eV, dessa forma, através do processo de absorção de dois fótons, teremos uma energia da ordem de 7 eV, que é suficiente para termos elétrons na banda de condução, provenientes do íon halogênio. Estes centros, criados desta forma, se mostraram estáveis a temperatura do nitrogênio líquido, onde estes elétrons aprisionados nas vacâncias de íons negativos estão com pouca mobilidade na rede cristalina, assim como os centros moleculares I_2^-, mas são muito instáveis a temperatura ambiente. Durante nosso experimento, verificamos que, expondo estes cristais, a temperatura ambiente e a luz, simultaneamente, estes mudam de cor quase que instantaneamente, perdendo a sua coloração azulada característica do centro F, mas mantendo o cristal resfriados e na ausência de luz, estes centros são estáveis. Este mesmo comportamento em relação a estabilidade dos centros de cor ocorre nas amostras coloridas por raio-x.

Tomando outra amostra de KI, dentro do criostato e expondo estas ao raio-x, a temperatura do nitrogênio líquido, por 45 min, funcionando com 40 kV e 30 mA, temos o gráfico mostrado na Figura 26.

Na figura mostrada anteriormente, foram identificadas algumas bandas de absorção. A banda na região de 600 a 700 nm mostrada é devido ao centro F[9], e a banda que aparece na região em torno de 350 nm é conhecida como sendo um complexo de centros V[19], [20] [21] Observa-se que a forma das bandas, utilizando os dois métodos, são parecidas. Isso mostra que os tipos de centros de cor criados por raio-x e por radiação UV são semelhantes. No entanto, podemos observar que na coloração por radiação UV, aparece uma estrutura de bandas de absorção óptica, na região de 300 nm, conforme é visto na Figura 26, que não aparece no método de coloração por raio-x. Estas bandas, representam centros mais complexos, tais como α, H e I[21]

Estes resultados mostram a possibilidade de criação de centros de cor em cristais de KI, através da absorção de dois fótons.

Para a realização do experimento, usamos em alguns casos, um prisma na saída de um laser de Kr^+ afim de eliminar o plasma deste, que poderia ser o responsável pela criação de centros de cor ao invés do próprio laser. No entanto, mesmo usando este procedimento, criamos centros de cor nesses cristais, com a mesma característica na banda de absorção mostrada na Figura 26.

4.3 Criação de Centros de Cor em Cristais de KI:Cu^+

Usando o método de absorção de dois fótons do MLUV do laser de Kr^+, tentamos criar centros de cor do tipo F_A nas amostras de KI:Cu^+. Para isso, seguimos o mesmo procedimento de coloração feito nos cristais de KI. Antes, porém, de iniciarmos o experimento, fizemos um tratamento térmico nas amostras, aquecendo estas até cerca de 600°C por 10 min e resfriando estas rapidamente a temperatura ambiente. Este procedimento tem o objetivo de desaglomerar os íons de Cu^+ que se encontram substitucionalmente, fora de centro, na rede cristalina.

O espectro de absorção das amostras de KI:Cu^+, após várias exposições ao MLUV do laser de Kr^+, é mostrado na Figura 27. A criação de centros de cor nas amostras de KI:Cu^+ se dá com a mesma eficiência do que nas amostras de KI puro, e a forma das bandas de centros de cor formadas nessas amostras, são as mesmas que nas amostras de KI puro.

Após criados os centros do tipo F nos cristais de KI:Cu^+, damos inicio ao processo de fotoconversão, para transformar os centros F em F_A. Para isso, usamos alguns procedimentos já descritos na literatura para a realização do experimento. O primeiro procedimento que realizamos foi manter as amostras no escuro e aumentar gradativamente a temperatura dessas, para verificar o comportamento desses centros com a temperatura. A Figura 28 mostra o espectro de absorção das amostras de KI: Cu^+, com centros de cor, a diferentes temperaturas. Como podemos observar, o simples aumento da temperatura faz com que a área de cada banda de absorção diminua, o que significa a

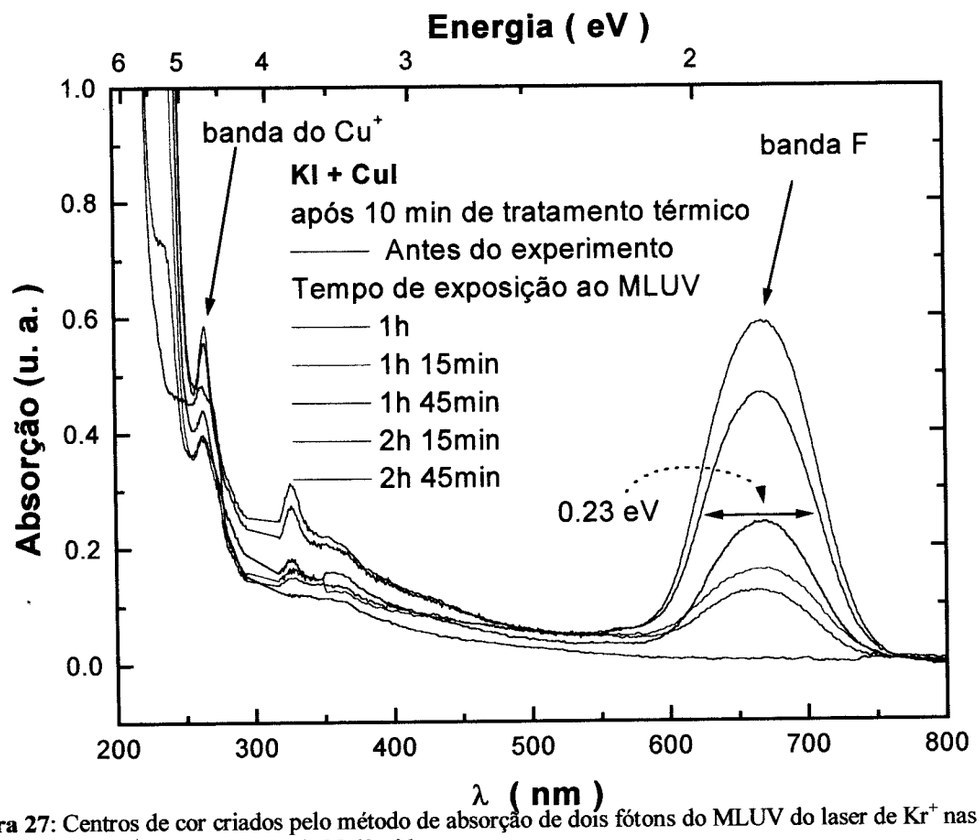

Figura 27: Centros de cor criados pelo método de absorção de dois fótons do MLUV do laser de Kr^+ nas amostras de KI:Cu^+, a temperatura do N_2 líquido.

instabilidade dos centros de cor com o aumento da temperatura. Mesmo diante desse comportamento, insistimos na tentativa de fotoconversão.

Tomamos as amostras, após a criação de centros de cor, aumentamos a temperatura até –30°C e submetemos estas a luz de uma lâmpada de tungstênio por cerca de 15 minutos. Neste processo realizamos a fotoconversão de F → F', que é necessária porque os centros F' possuem uma grande mobilidade dentro da rede cristalina[9] possibilitanto esses centros de elétrons serem armadilhados pelas impurezas de Cu^+ e formar o centro F_A. Após a exposição a radiação da lâmpada de tungstênio, deixamos a amostra no escuro por alguns minutos, afim de fazer a fotoconversão F' → F_A . Observamos que este processo de fotoconversão nos cristais de KI:Cu^+ não apresenta o

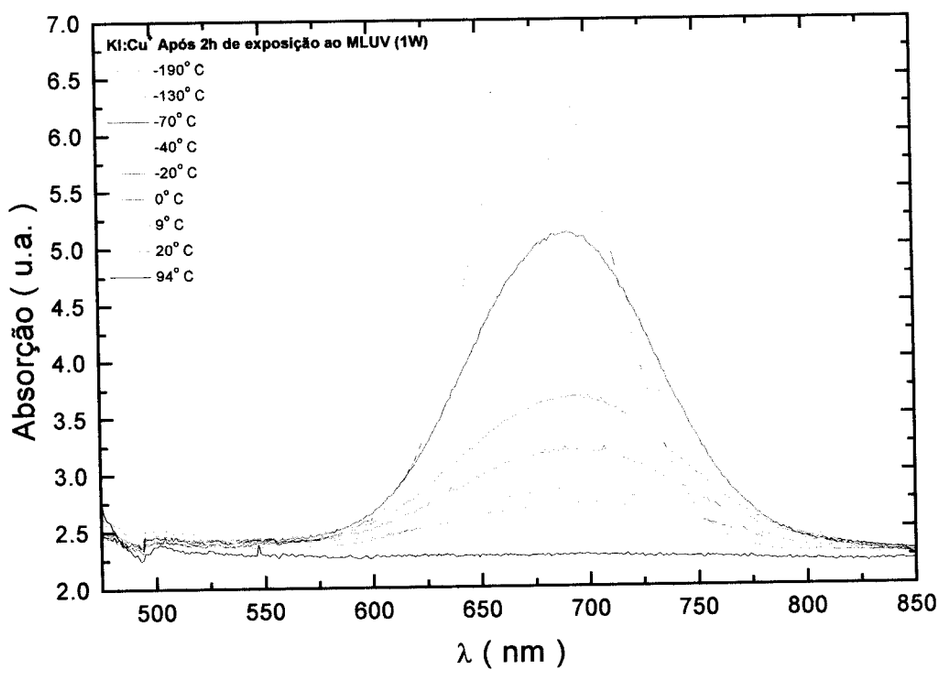

Figura 28: Mudança na banda de absorção do centro de cor, em função da temperatura nos cristais de KI:Cu^+ Os centros foram criados a –190°C e posteriormente o cristal foi aquecido gradativamente até 94°C como segue.

resultado esperado, uma vez que os centros de cor, criados através do processo descrito, são muito instáveis a temperaturas próximo da temperatura ambiente, como podemos observar na Figura 28. Além de tudo, expor esses centros a ação de luz, acelera a recombinação dos centros F com as vacâncias de I^0 ou com os centros V da rede cristalina, pelo mesmo caminho seguido para formar os centros F_A.

Tentamos outro procedimento para a formação de fotoconversão. Em vez de utilizarmos uma lâmpada de tungstênio, expomos as amostras a temperatura -30^0C ao MLRD (647.5 e 670 nm) do laser de Kr^+, onde está localizada a região de absorção do centro F, conforme mostrado na Figura 28, durante 3 minutos. Este procedimento também não mostrou um resultado satisfatório.

Realizamos várias vezes consecutivas a tentativa de fotoconversão, à diferentes temperaturas também e a diferentes tempos de exposição a radiação visível e ao MLRD do laser de Kr^+, mas em todas elas a tentativa de criação de centros F_A não deram certo. Isto porque os centros criados dessa forma não são estáveis, quando aumentamos a temperatura desses para realizar a fotoconversão.

É possível que este processo ainda pode ser promissor na formação de centros de cor nesses cristais, talvez utilizando um cristal com uma concentração maior de íons Cu^+, aumentaríamos a probabilidade da combinação desses íons com os centrs F, formando o centro F_A.

4.4 Centros de Cor em Cristais de KI:Yb^{2+}

4.4.1 Absorção Óptica

A dopagem dos cristais com Yb^{2+} foi feita durante o crescimento do cristal, adicionando diretamente 0.5% de $YbCl_3$ no cadinho de alumina. Como neste sal a valência do itérbio é 3 e, sabendo que este íon entra na rede cristalina com a valência 2, deverá haver uma redução da valência desse durante a formação do cristal. Isso significa que haverá uma dificuldade maior deste íon entrar na rede cristalina. Por este motivo, há possibilidade que os cristais que trabalhamos apresentam uma concentração de íons Yb^{2+} menor do que 0.5 %. Alguns autores[17] realizam de antemão, um processo de "secagem" no sal de $YbCl_3$ com HCl, seguindo a seguinte reação:

$$2\ YbCl_3 + H_2 \rightarrow 2\ HCl + 2\ YbCl_2$$

Este processo garante um melhor controle da concentração de dopantes durante o crescimento. Mesmo assim deve entrar cerca de 1/7 a 1/10 desta quantidade no cristal.

Para o processo de coloração desses cristais, expomos os cristais ao MLUV do laser de Kr^+, como foi feito nos outros cristais. Verificamos que estas amostras apresentaram uma eficiência de coloração muito superior à das amostras de KI puro ou KI:Cu^+: Para conseguirmos uma quantidade razoável de centros de cor nos cristais de KI puro, necessitamos expor estas amostras, nas condições descritas no ítem 4.2, por cerca de 2h ou mais ao MLUV do laser de Kr^+, enquanto nas amostras de KI:Yb^{2+} necessitamos de apenas cerca de 15 min, nas mesmas condições, para conseguirmos uma concentração de centros de cor semelhante.

Seguindo o mesmo procedimento para criação de centros de cor através da absorção de dois fótons, criamos centros de cor nos cristais de $KI:Yb^{2+}$. A preparação dessas amostras foi feita seguindo os mesmos procedimentos que nas amostras de KI puro.

A Figura 29 mostra alguns espectros de absorção dessas amostras, a temperatura do N_2 líquido, submetidas ao MLUV do laser de Kr^+.

Podemos observar que o mesmo procedimento realizado para a coloração tem um efeito muito mais significativo nessas amostras: uma exposição de apenas 3 minutos à radiação laser, conseguimos uma concentração de centros de cor superior às amostras de

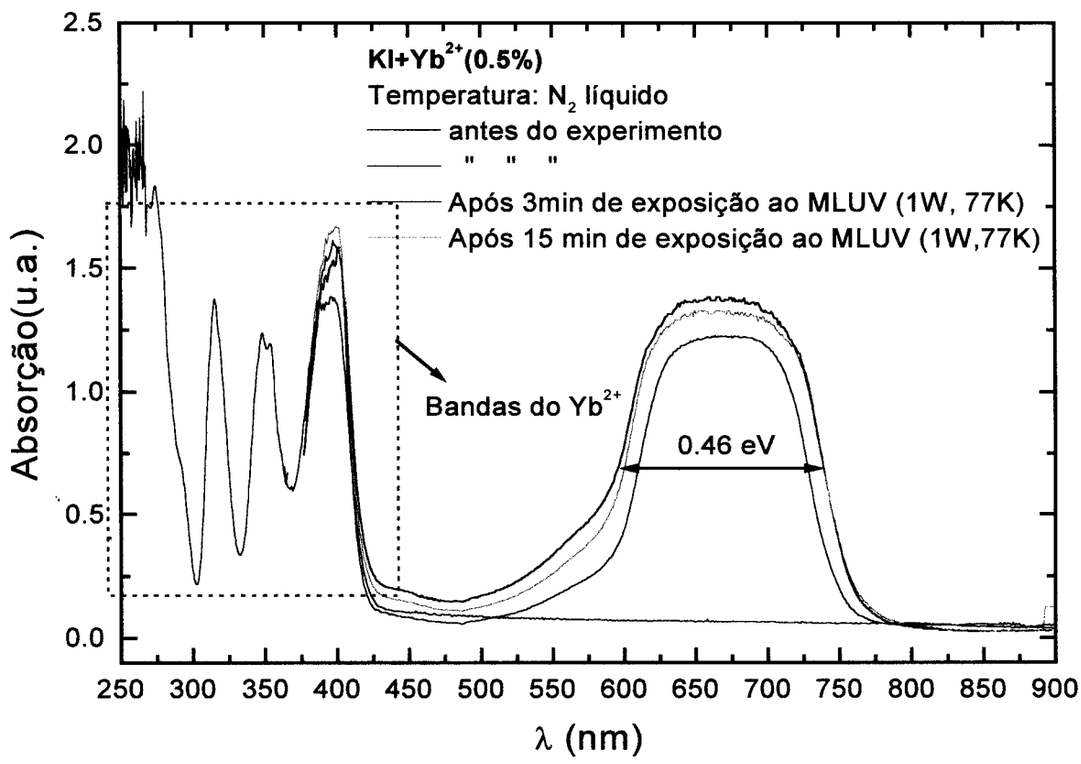

Figura 29: Espectro de absorção das amostras de $KI:Yb^{2+}$ antes do experimento e após diferentes tempos de exposição exposição ao MLUV do laser de Kr^+.

KI puro, coloridas pelo MLUV do laser de Kr^+ e raio-x, e as de $KI:Cu^+$ coloridas pelo MLUV, sabendo que a espessura dessas amostras são as mesmas do que das amostras de KI e $KI:Cu^+$. O aspecto das bandas de absorção são bem diferentes do que das amostras de KI e $KI:Cu^+$, apresentando uma forma peculiar, na região de 500 a 800 nm. Isso indica que temos outros tipos de centros de cor, diferententes do centro F, formados nestes cristais, que podem ser centros do tipo Z. Isso pode ser verificado, uma vez que os centros de cor do tipo F, nos cristais de KI, apresentam uma meia largura de absorção de 0.21 eV[9] e na Figura 29, uma meia largura de absorção de 0.46 eV.

É possível que esta banda de aborção apresentada, devido ao seu aspecto, e aos resultados já apresentados por outros autores[17], seja devido às varias classes de centros Z, tais como Z_1, Z_2 e Z_3, assim como aglomerados desses centros, e interações com vacâncias de cátions e ânions, provocando perturbações nesses centros. Na este efeito pode ser melhor visualizado. Aquecendo o cristal a -30^0C obsevamos um alargamento da banda, o que pode representar uma maior interação entre esses centros, e com vacância próximas a estes.

Após a criação desses centros, foi realizado o mesmo processo de fotoconversão nesses cristais. Antes, fizemos um teste, submetendo as amostras a 77 K, por 30 minutos, ao laser de HeNe (632nm), cuja emissão coincide com a banda de absorção dos centros apresentado, para verificar se a banda de absorção dos centros, criados até o momento, mantinham-se estáveis a esta temperatura. Este resultado é mostrado na Figura 30 II). Em seguida, as amostras foram aquecidas até -30^0C e expostas ao laser de HeNe por 5 minutos, e em seguida, resfriadas novamente a 77 K, confome mostrado na Figura 30 II).

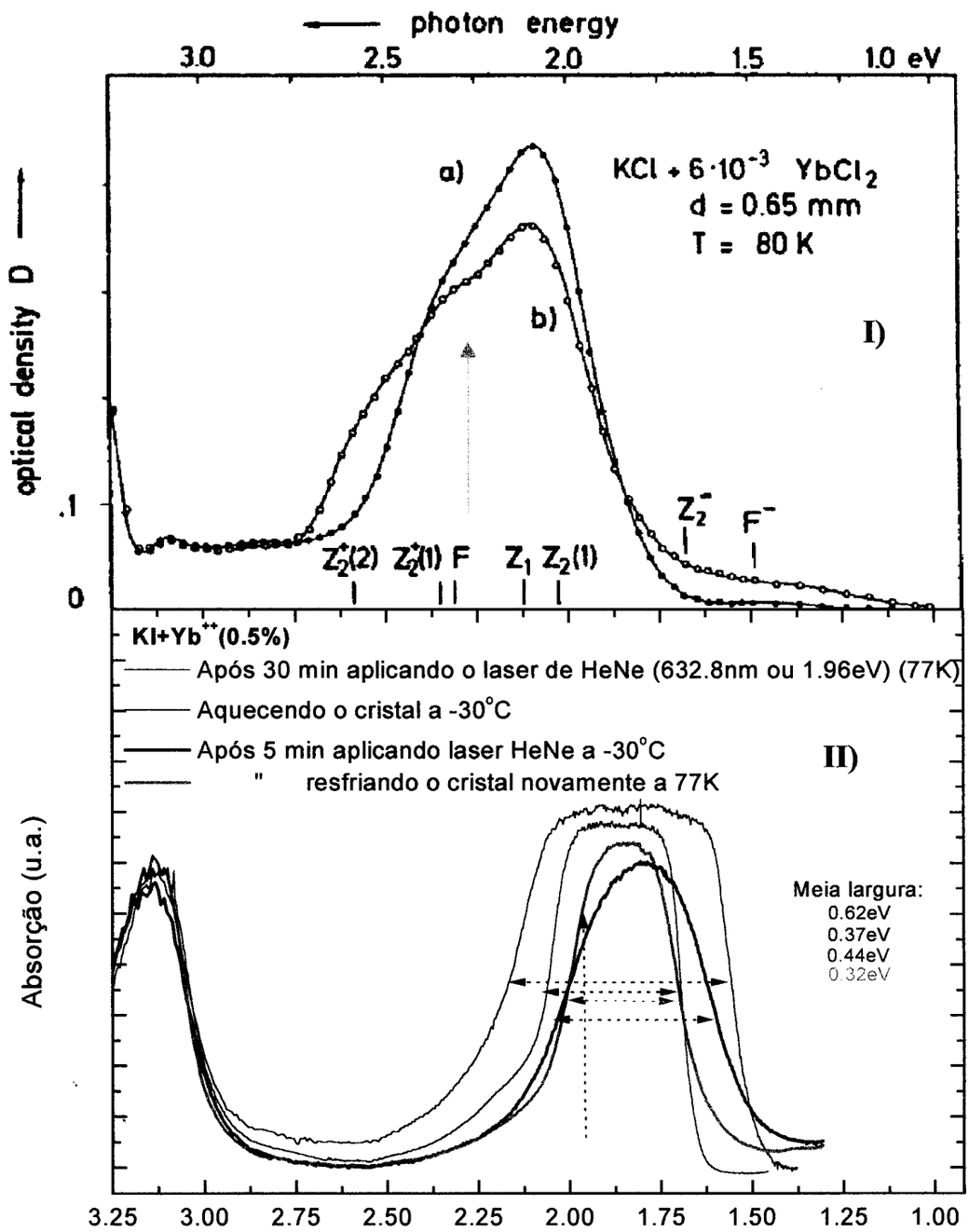

Figura 30 I) Espectro de absorção dos cristais de KCl:Yb^{2+} a temperatura do nitrogênio líquido, coloridos pelo método de coloração aditiva e tratados a temperatura ambiente e no e escuro por vários meses[13]. II) Centros de cor criados nas amostras de KI:Yb^{2+}. O traço marrom indica que a banda de absorção não se altera quando irradiamos sobre esta com o laser de HeNe, com a amostra a temperatura do N_2 líquido. O traço azul mostra a alteração da banda de absorção com a temperatura. Os traços laranja e verde, mostram a fotoconversão que ocorre nesses cristais quando irradiamos com o laser de HeNe sobre a banda de absorção a –30°C.

Conforme podemos observar, após a coloração dos cristais de $KI:Yb^{2+}$, a exposição desses ao laser de HeNe a 77 K por 30 minutos, não altera a banda de absorção dos centros de cor formados, indicando que estes são estáveis a temperatura do N_2 líquido. Já aquecendo o cristal a 243 K e expondo estes durante 5 min ao laser de HeNe (632 nm), nesta temperatura, e resfriando o cristal a 77K, temos uma mudança nas bandas de absorção conforme pode ser visto na Figura 30 II). Este processo de fotoconversão adotado é semelhante aos processos já descritos na literatura[9], para criação de centros F_A. Entretanto, os processos de criação de centros Z, e conversão desses centros para outros centros como Z_2 e Z_1, descrito por alguns autores[17], usam altas temperaturas, indo da temperatura ambiente até temperaturas da ordem de 300°C. Mas para os centros de cor criados nestes cristais, através do procedimento de coloração que utilizamos, isto se torna inviável, uma vez que estes centros de cor também não são estáveis a altas temperaturas.

Fazendo a subtração, do espectro de absorção após a fotoconversão, do espectro de absorção após a criação do centro de cor, temos o resultado mostrado na Figura 31 II), com este procedimento, podemos verificar as bandas que apareceram durante este processo. Na Figura 31 I) temos alguns espectros de absorção das amostras de $KCl:Yb^{2+}$ a temperatura do nitrogênio líquido, coloridos pelo método de coloração aditiva e tratados a temperatura ambiente no escuro por vários meses, para a conversão dos centros $F \rightarrow Z_2$[17]. Irradiando sobre a banda Z_2 a -100^0C ocorre a reação:

$$Z_2 + F \rightarrow Z_2^+ + F^-$$

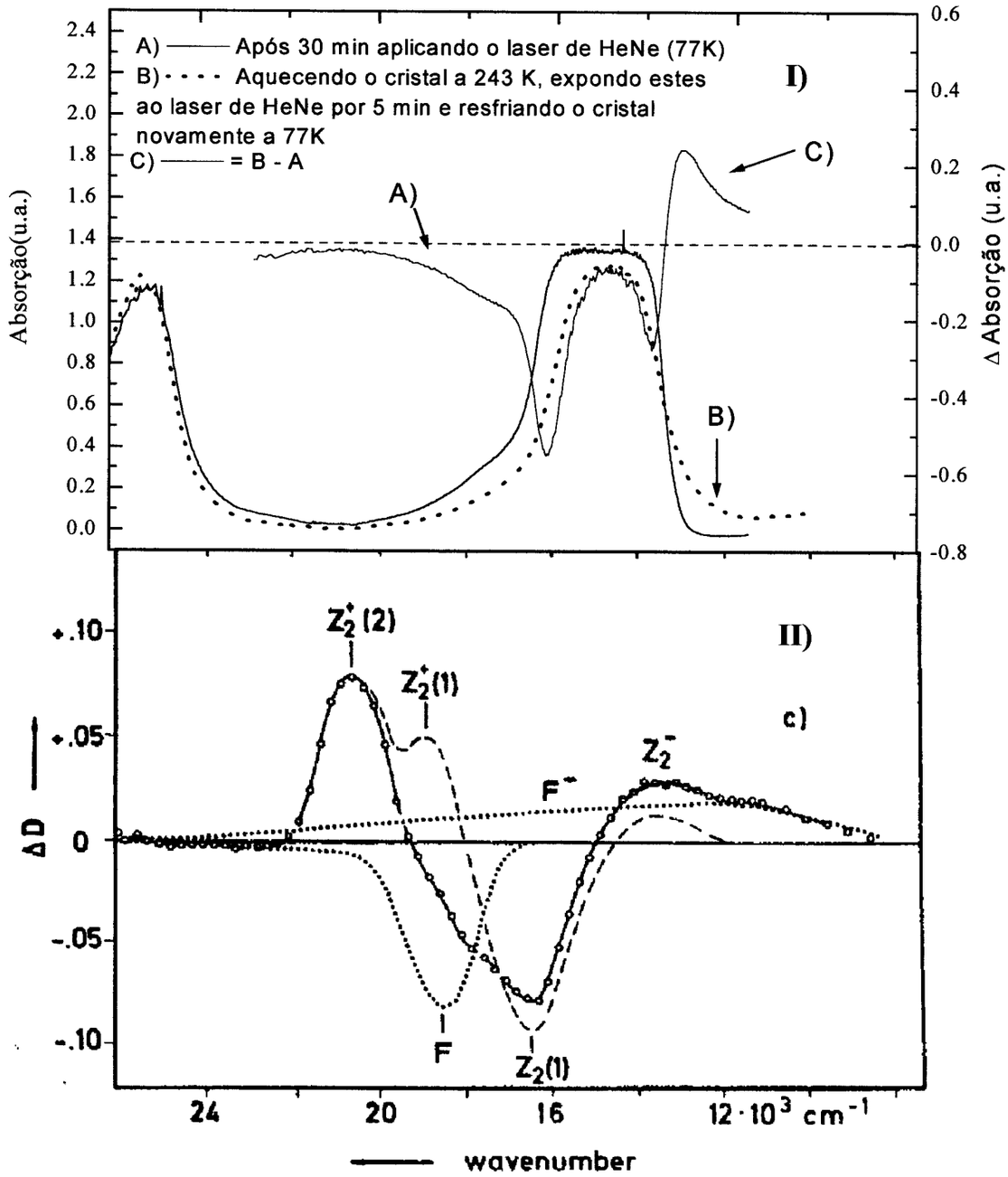

Figura 31

I) Gráficos de absorção após a criação de centros de cor A), após a fotoconversão B) e o resultado da subtração das duas curvas, indicando o aparecimento de novas bandas c).

II) Espectro de diferença de (b)-(a). A banda F^- e a correlacionada banda F são mostradas, revelando a banda $Z_2(1)$ e duas outras bandas provenientes de centros ionizados $Z_2^+(1)$, $Z_2^+(2)$ e a banda Z_2^- supostamente uma armadilha eletrônica[13].

Os centros F no cristal se comportam como armadilhas para os elétrons no processo de ionização permitindo a formação de centros F^-, de acordo com a referência [17], como mostrado na Figura 31 II) c), como resultado da subtração dos espectros b) e a). Baseando no mesmo tratamento dado às amostras de $KCl:Yb^{2+}$, seguido pela referência [17], podemos identificar na Figura 31 I) C) a presença de uma banda de $13.33x10^3$ cm^{-1} a < $11.76x10^3$ cm^{-1} nm que, de acordo com o autor, pode ser identificado como a composição das bandas Z_2^- e F^- O processo que utilizamos para a criação de centros de cor, embora tenha sido diferente, por não termos deixado as amostras em repouso para uma boa formação dos centros Z_2, apresenta indícios da formação de Z_2^-, conforme a Figura 31.

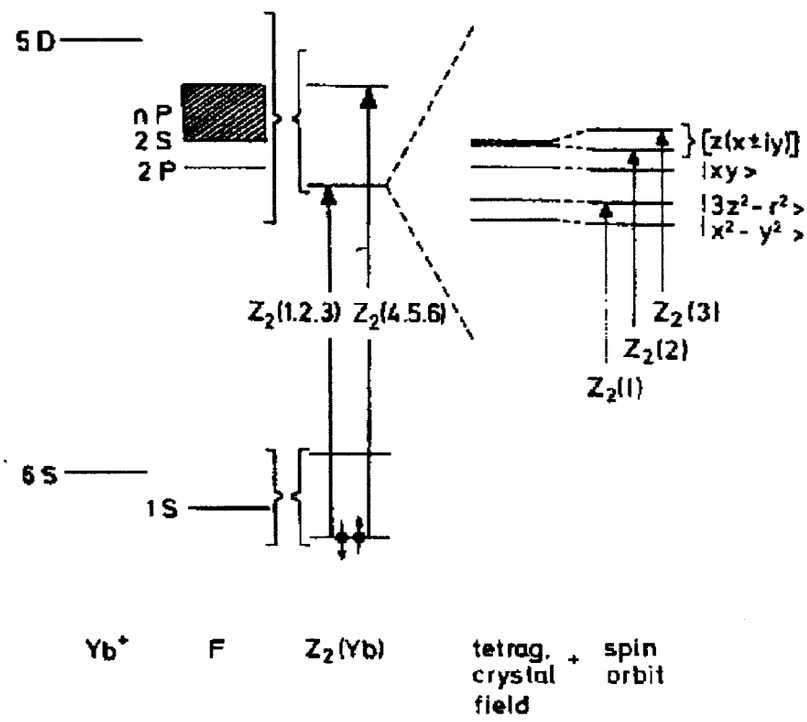

Figura 32: Esquema do diagrama de energia. Esquerda: para os constituíntes atômicos, meio: para a molécula de $Z_2(Yb)$, direita: separação do primeiro estado excitado, em escala ampliada de energia, devido aos efeitos do campo cristalino tetragonal e a interação spin-orbita. As transições $Z_2(i)$e o carater *d* das funções de onda são indicados. As polarizações dos centros: $Z_2(1)$ é σ-, $Z_2(2)$ e $Z_2(3)$ é π.[17]

As transições eletrônicas para os centros Z_2 são determinadas a partir dos estados atômicos do íon Yb^+ (de acordo com a Figura 9) e do centro F conforme é mostrado na Figura 32 [13]. Suas combinações dão os estados moleculares do centro Z_2(Yb), mostrado no meio da figura, o estado fundamental ocupado por dois elétrons (um elétron no centro Z_2^+(Yb)), ambos estados excitados tendo parcialmente o carater *d*. A separação do primeiro estado excitado induzido pelo campo cristalino tetragonal e a interação spin-órbita, juntamente com as transições ópticas permitidas são mostradas no lado direito da figura.

Estes resultados mostram que há a possibilidade de criação de centros de cor do

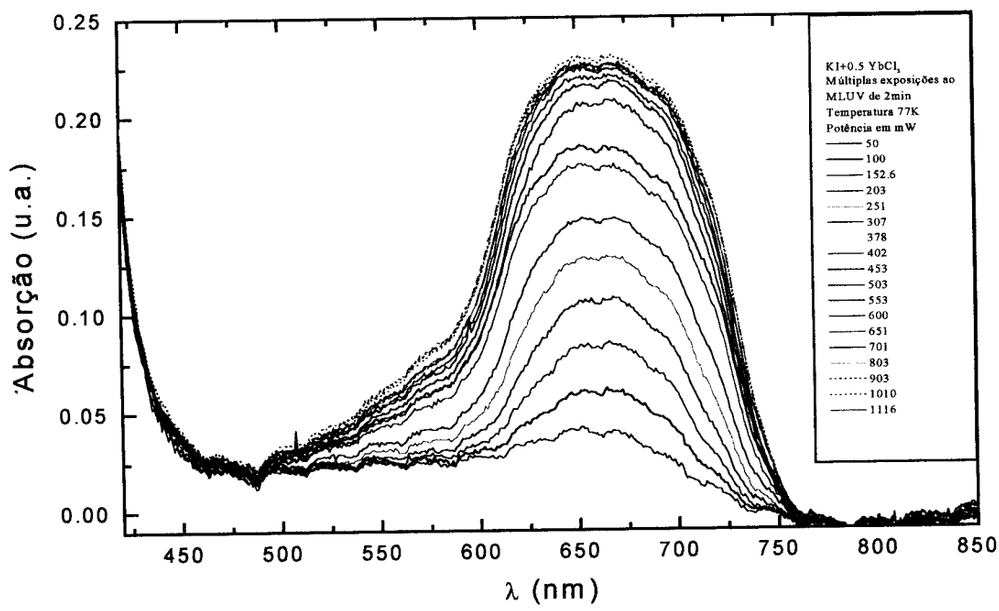

Figura 33: Bandas de absorção óptica, indicando a formação de centros de cor nos cristais de $KI:Yb^{2+}$ através da exposição ao MLUV do laser de Kr^+ em função da potência do laser, em ordem crescente de potência.

tipo Z em cristais de $KI:Yb^{2+}$, através da absorção de dois fótons do MLUV do laser de Kr^{+}.

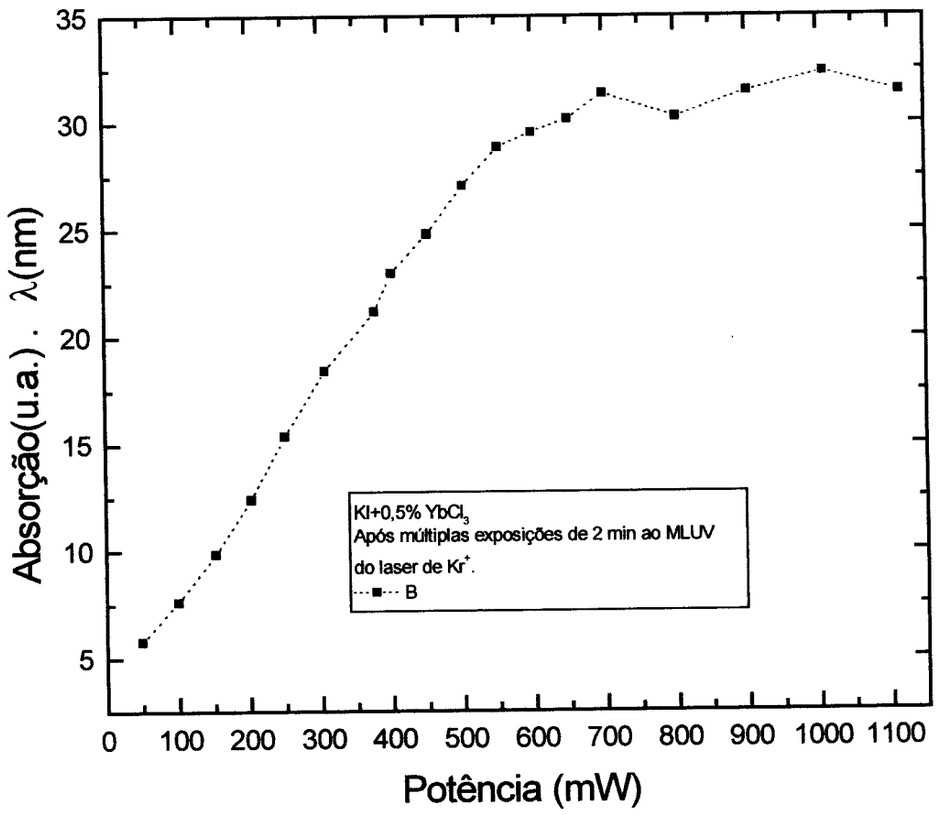

Figura 34: Comportamento da área das curvas de absorção óptica em função da potência do MLUV do laser de Kr^{+} nos cristais de $KI:Yb^{2+}$.

Quanto ao processo de formação de centros de cor, foi feito um estudo da criação de centros de cor em função da potência de bombeamento. A Figura 33 mostra o espectro de absorção em função da potência de incidência. Como podemos observar, o aspecto da curva permanece o mesmo para as diversas potências de incidência, mas atinge um limite máximo de saturação. Na Figura 34 mostramos a área de absorção sob as curvas da Figura 33 em função da potência de bombeamento. Como pode ser observado, a

intensidade de absorção apresenta um limite máximo com o tempo de exposição, indicando uma saturação na concentração de centros de cor. A Figura 34 também mostra que, durante as primeiras exposições ao MLUV do laser de Kr^+, a área do gráfico tem um comportamento quadrático em função da potência do laser, indicando o comportamento de absorção de dois fótons[4].

No caso das amostras de $KI:Yb^{2+}$, observamos que a eficiência de criação de centros de cor é muito maior do que nos cristais de KI puro ou nos cristais de $KI:Cu^+$. Para explicar esta maior eficiência, propomos algumas possibilidades que se seguem:

1. O processo é semelhante ao que ocorre nas amostras de KI puro, ou seja, por absorção simultânea de dois fótons pelo íon halogênio. O íon itérbio, como tem bandas de absorção na região das linhas do MLUV (337,5 350 e 356.4 nm), absorve a energia do laser, expandindo seus orbitais em torno de alguns parâmetros de rede, e estando vizinho de um íon de iodo da rede, provocaria uma atração sobre o elétron mais externo deste, facilitando a sua ionização segundo a reação:

$$I^- + \text{radiação UV } Yb^{2+} \rightarrow I^0 + \text{centro Z}$$

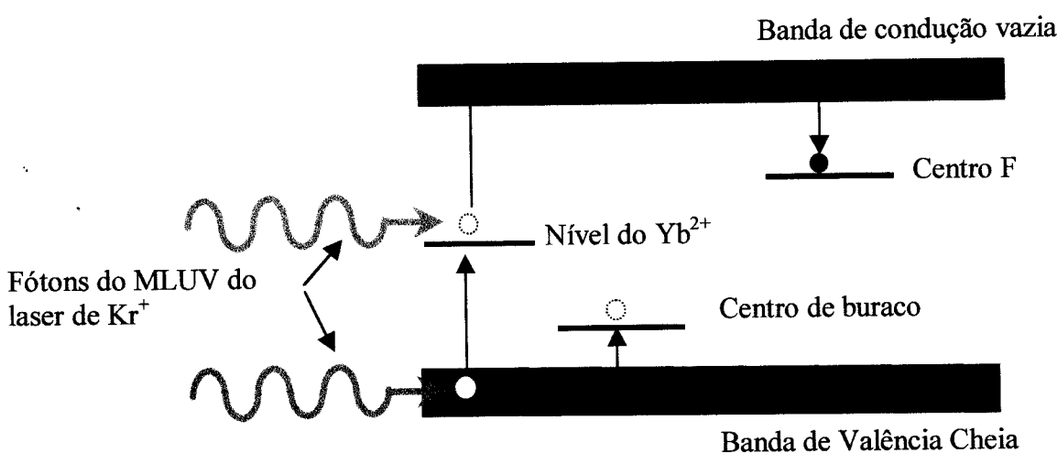

Figura 35: Absorção óptica através do suposto mecanismo de conversão ascendente nos cristais de $KI:Yb^{2+}$ que explicaria a alta eficiência de coloração desses cristais.

Isto ocorreria através de um mecanismo de conversão ascendente, onde um dos fótons do MLUV (337,5 350 e 356.4 nm) laser de Kr^+ é absorvido pelo itérbio, e em seguida, absorvendo outro fóton e, de algum modo, transferindo energia para o I^-, deixando o elétron mais externo deste livre para a banda de condução, como mostrado na Figura 35. De acordo com a Figura 29, podemos notar que o Yb^{2+} no KI, possui uma banda de absorção que coincide com as linhas do MLUV de um laser de Kr^+.

2. O outro mecanismo proposto é que o itérbio absorve um fóton, do MLUV do laser de Kr^+, e se converte para Yb^{3+}, sendo o elétron remanescente armadilhado por uma vacância negativa vizinha deste, de modo a termos agora um centro diferente do centro Z. Este processo, embora deva ser mais improvável que ocorra independente dos outros processos descritos anteriormente, será discutido mais adiante.

4.4.2 Luminescência dos Cristais de KI:Yb^{2+} Contendo Centros de Cor

As amostras de KI:Yb^{2+} foram resfriadas à temperatura do N_2 líquido e submetidas ao MLUV do laser de Kr^+, como fonte de excitação para as medidas de luminescência e, amo mesmo tempo. de criar centros de cor nesta. Após 30 minutos de exposição destas a esta excitação, medimos o espectro de luminescência desta, seguindo a montagem da Figura 21.

Para as medidas de luminescência na região do visível, utilizamos como detetor

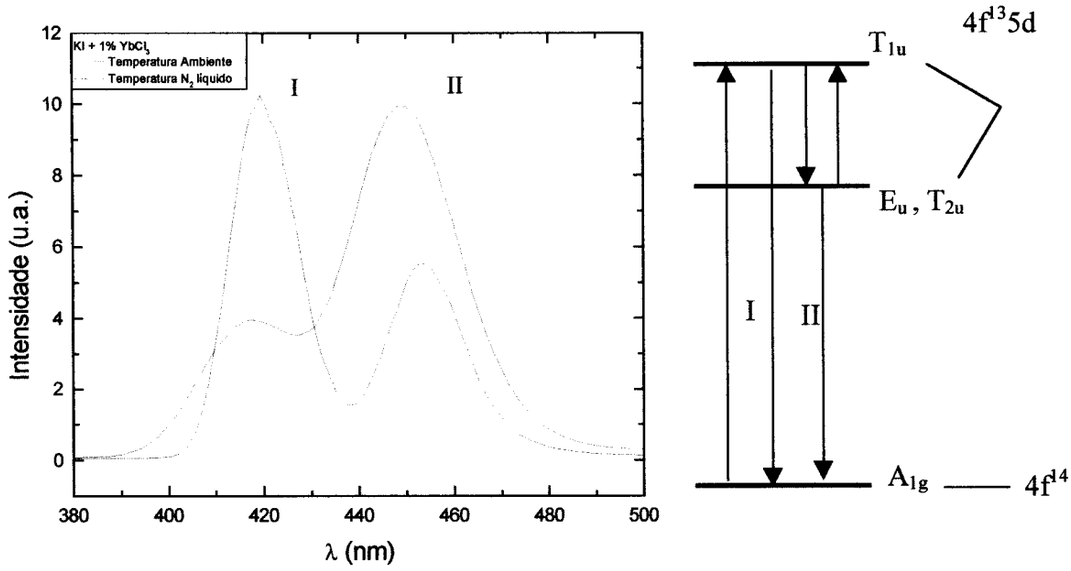

Figura 36: Luminescência dos cristais de KI:Yb^{2+} , na região do visível, sob excitação do MLUV do laser de Kr^{+} sob as bandas de absorção do Yb^{2+} da rede. Do lado, temos as transições eletrônicas responsáveis pela luminescência observada.

uma fotomultiplicadora da Hamamatsu modelo 446. A Figura 36 mostra o espectro de emissão no visível das amostras de KI:Yb^{2+} durante a excitação para a formação de centros de cor. Este espectro de luminescência já é conhecido, e é característica da emissão do itérbio nesta matriz.

Com a mesma excitação, obtemos o espectro de luminescência na região do infravermelho próximo, utilizando um detetor de PbS, cujo espetro de resposta em função do comprimento de onda é mostrado na Figura 15. Na Figura 37 o traço azul mostra o espectro de emissão medido na região do infravermelho. Após a criação de centros de cor, mudando os espelhos do laser de Kr^{+} para o MLRD (647,5 e 670 nm), cujos comprimentos de onda coincidem com a bandas de absorção mostrada na Figura 29. Excitando as amostras neste comprimento de onda, obtivemos o espectro de emissão mostrado na Figura 37 em amarelo.

Podemos observar na Figura 37, quando excitamos com MLUV aparecem algumas linhas de emissão no infravermelho próximo, algumas identificadas nas posições de 1002.6 nm e 1032.0 nm, como mostrado na Figura 38. Esta emissão não aparece quando excitamos com o MLRD, como pode ser observado. Como esta excitação é absorvida pelo íon Yb^{2+}, estas linhas podem ser características da formação de íons de Yb^{3+} Esta suposição é obtida através da análise comparativa com a Figura 38 que o espectro de emissão do Yb^{3+} tanto para nosso caso, quanto para o observado em matrizes de vidros. A Figura 38 I) mostra este espectro de emissão juntamente com a emissão do

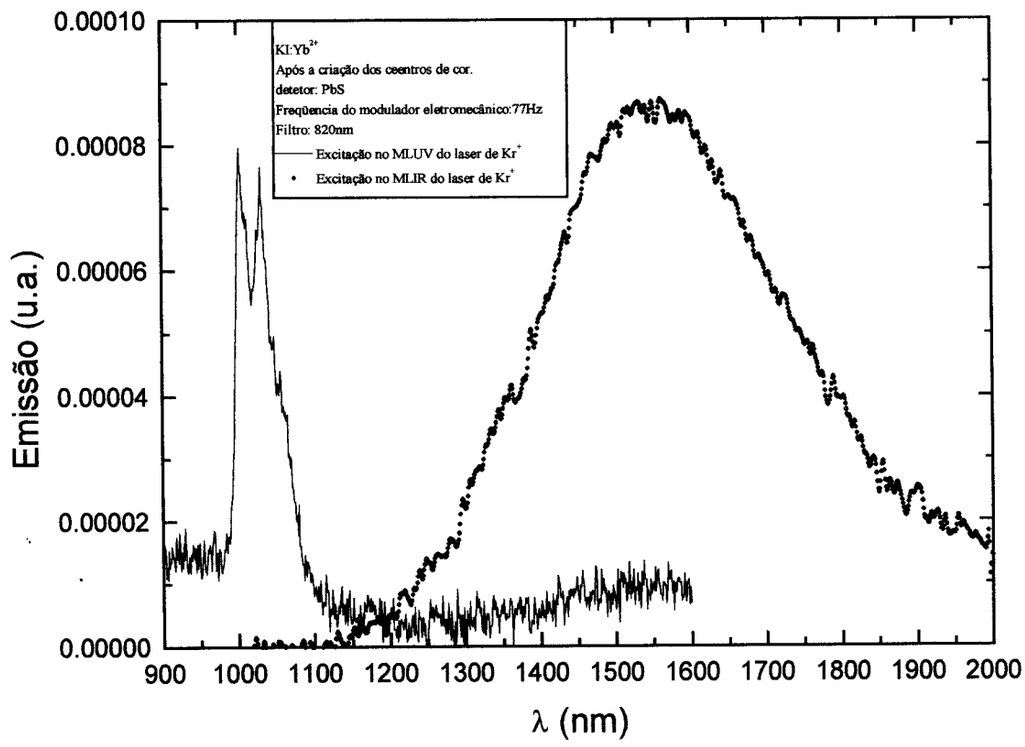

Figura 37: Luminescência dos cristais de $KI:Yb^{2+}$ após 30 min de excitação com o MLUV do laser de Kr^{+}. Em azul, a emissão de infravermelho após 30 min dessa exposição. Em verde a luminescência dessas amostras sob excitação com o MLRD do laser de Kr^{+}, sob a banda de absorção dos centros criados.

Yb^{3+} em matrizes de vidros[22] (Figura 38: II)), Isso siguinifica que o espectro de emissão das amostras de $KI:Yb^{2+}$, quando excitado por longo tempo pelo MLUV, aproxima-se com o aspecto da banda de emissão da Figura 38 II) e com o espectro de $LiNbO_3$:MgO dopados com Yb^{3+}, excitado em 355nm[24], mostrado na Figura 39. Durante o experimento, verificamos que, logo quando as amostras são submetidas ao processo de

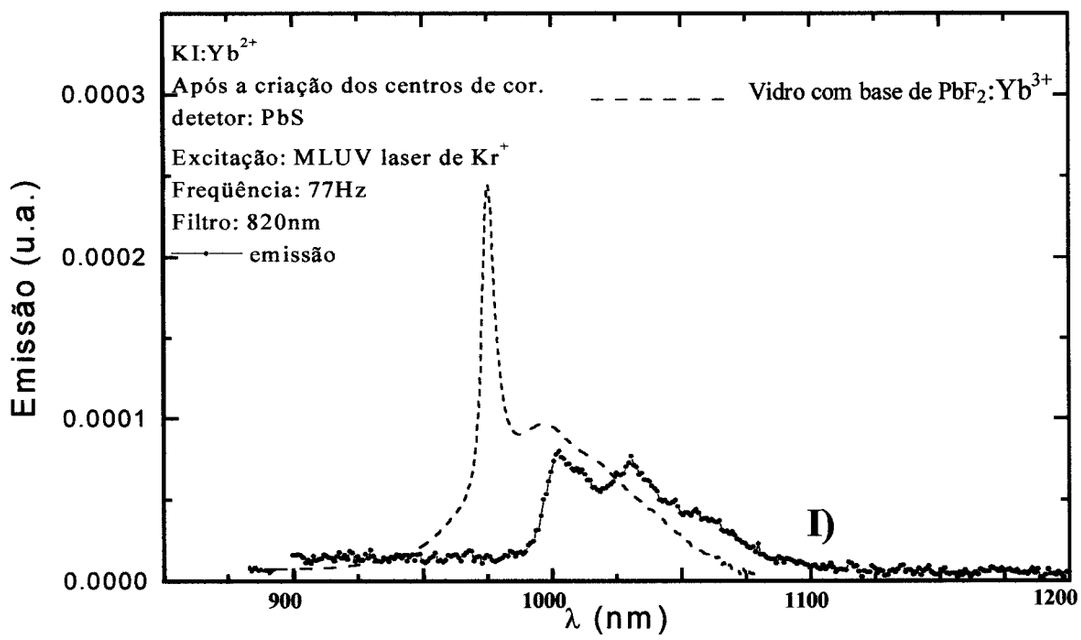

Figura 38:

I) Luminescência na região do infravermelho dos cristais de $KI:Yb^{2+}$ após 30 min de excitação com o MLUV do laser de Kr^+ (1.5 W).

II) Vidros com com base $PbF_2:Yb^{3+}$ sob excitação de 980 nm[22].

formação de centros de cor, e a luminescência é medida simultaneamente sob esta excitação, não verificamos as linhas de emissão da Figura 38 I), mas após 30 min de exposição ao MLUV, estas linhas começam a ser identificadas no espectro de emissão. Tudo isso pode indicar que, o processo de formação de centros de cor está relacionado de alguma forma, com o surgimento de íons Yb^{3+} nestas matrizes.

Por outro lado, realizando a absorção óptica nessas amostras, após uma longa exposição ao MLUV, não verificamos nenhuma banda de absorção óptica em torno de 950 nm, característica do Yb^{3+} [23] . Este fenômeno pode ser devido às concentrações de Yb^{3+} formados serem muito baixas, sendo insuficiente para ser identificado no experimento de absorção óptica ou estes íons existirem somente durante o processo de excitação. A transição eletrônica do Yb^{3+}, responsável por este efeito, é $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$.

Irradiando as amostras no MLRD (647 nm e 670nm), sob a banda de absorção dos centros de cor criados, observamos a luminescência dos centros em 1550 nm como mostrada na Figura 37. Pode ser notado que a luminescência abrange uma grande região do espectro infravermelho. Realizando o experimento de absorção óptica logo após a

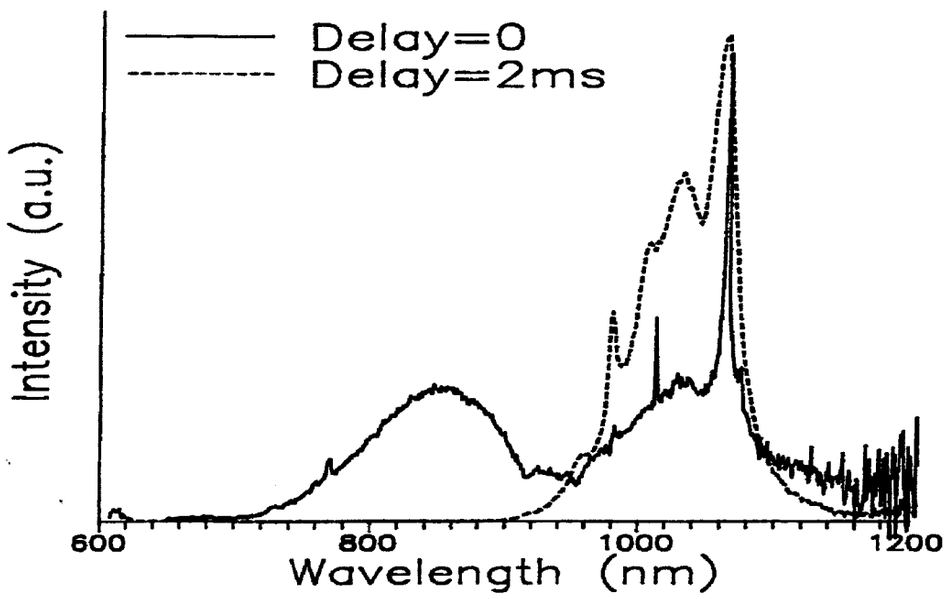

Figura 39: Luminescência resolvida no tempo de Yb^{3+} em $LiNbO_3$:MgO sob a excitação de 355 nm a temperatura ambiente. A linha sólida mostra a componente com um tempo de vida curto, e a linha tracejada, a componente de tempo de vida longo[24].

excitação das amostras a temperatura do N_2 líquido, não observamos nenhum processo de

fotoconversão nessas amostras, uma vez que o aspecto da banda de absorção dos centros de cor permanece intacto, conforme mostra a Figura 29. Esta luminescência é bastante diferente de algumas matrizes de halogenetos alcalinos dopadas com íons divalentes, tais como Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Eu^{2+}... cuja luminescência apresenta bandas estreitas de emissão na região de 1.6 a 2 μm[25]. Esta banda, devido a forma que apresenta e pelo amplo espectro que abrange, deve ser característica da emissão de vários tipos de centros Z, sendo a banda que observamos, composta de um conjunto de gaussianas. Da mesma maneira que nas bandas de absorção, esta banda apresenta uma meia largura de emissão de 0.49 eV, enquanto que a banda de emissão do centro F em cristais de KI, apresenta uma meia largura de 0.185 eV. Comprovando a emissão de outros centros de cor.

Para uma melhor compreensão dos dados aqui apresentados, e a determinação de um modelo que seja coerente com esses resultados, é necessário a realização de outros experimentos, tais como de excitação óptica na banda de absorção da Figura 29, assim como um tratamento térmico, deixando as amostras no escuro a temperatura ambiente durante meses, como sugerido por alguns autores[17], para a conversão dos centros Z para outros, tais como Z_1, Z_2 e Z_3. Experimentos de EPR também seriam interessantes, como sendo mais um meio de comprovar-mos a presença de íons de Yb^{3+} nesses cristais após a criação de centros de cor.

5 Conclusão

Baseando nos dados experimentais aqui mostrados, podemos perceber que o processo de absorção de dois fótons é um mecanismo interessante para a criação de centros de cor, com algumas vantagens interessantes. Uma delas é a possibilidade de criar estes centros a baixas temperaturas, evitando que as impurezas adicionadas propositadamente no cristal migrem para a superfície ou sofra algum tipo de reação. Outra vantagem é que excitamos o cristal com uma radiação de energia não suficiente para alterar as propriedades de valência das impurezas. Este método pode ser interessante, quando o estudo é concentrado em um cristal, em que não se quer alterar as valências das impurezas adicionadas.

Este processo de absorção de dois fótons demostra-se eficiente como um método de coloração desses cristais, mostrando ser promissor para a criação de centros de cor do tipo F_A e Z.

Para os cristais de $KI:Cu^+$ os métodos de coloração aditiva e injeção de elétrons não são úteis, nesse caso, devido a necessidade de aquecer os cristais próximo a temperatura de fusão, fazendo com que os íons de Cu^+ migrem da rede cristalina, e o método por radiação ionizante pode alterar a valência dos íons de Cu^+ devido a utilização de altas energias. Apesar de não conseguirmos realizar a fotoconversão dos centros F criados nesses cristais, devido a instabilidade desses centros a altas temperaturas, este método provou ser eficiente para a criação de centros de cor nestes cristais, sem alterar a estequiometria das impurezas e nem a valência dessas.

Para a formação de centros de cor do tipo Z nos cristais de $KI:Yb^{2+}$, o método que utilizamos mostrou ser de grande eficiência, quando verificamos a intensidade das bandas de absorção em função do tempo de exposição ao MLUV do laser de Kr^{+}, quando comparado com os resultados de absorção óptica dos cristais de KI puro ou $KI:Cu^{+}$, possívelmente relacionado a existência de bandas de absorção do Yb^{2+} na região do MLUV do laser de Kr^{+} e ainda, a criação de centros Z ocorre direto na formação de centros de cor, sem a necessidade de fotoconversão. A fotoconversão é útil para classificar e formar os diferentes tipos de centros Z que existem. Além disso, verificamos que este processo de coloração está ligado a criação de íons de Yb^{3+} na rede cristalina, e que este processo está intimamente ligado ao processo de formação de centros de cor nesses materiais, conforme os resultados de luminescência e absorção apresentaram.

Isto nos abre grandes perspectivas para o estudo do comportamento de íons de Yb^{3+} em halogenetos alcalinos, até então ainda não observados, indicando portanto, a existência de centros de cor diferentes do centro Z.

Para uma total compreensão desses processos aqui descritos, será necessário ainda a realização de vários experimentos, entre estes, a criação de centros de cor nestes cristais através do MLUV do laser de Kr^{+}, polarizado em diferentes direções, e uma posterior fotoconversão, através de uma radiação monocromática polarizada em diferentes comprimentos de onda, dentro dos limites da banda de absorção. Este processo seria útil, uma vez que tendo o controle orientações cristalográficas em que estes centros são criados e as diferentes orientações que estes ocupam após o mecanismo de fotoconversão.

Em um trabalho posterior, o qual pretendemos continuar com as investigações do comportamento e um maior controle da formação desses centros, podemos iniciar com alguns estudos relacionados ao tempo de vida desses centros e uma possível tentativa de

gerar emissão estimulada nesses cristais, para futuras aplicações em laser de centros de cor, cujo interesse já faz parte do plano de trabalho do doutorado.

Bibliografia:

[1] L.H. da C. Andrade, A. C. Hernandes and M. Siu-L; Enhanced Photocondutivity in Yb^{2+}/CN^{-} Doped KCl and KI; 13th International Conference on Defects in Insulating Materials; 252, July 15-19 (1996).

[2] Steven B. Bolte and Frederick C. Brown; Two Quantum Photocondutivity in The Alkali Halides; Solid State Commum (USA) **Vol. 7**, nº 11, Proceedings of the Third International Conference on Photocondutivity, Stanford University, viii, session3-1, (1969).

[3] J. H. Shulman, W. D. Compton; Color Centers in Solids; The Macmillian Company, New York, (1962).

[4] J.J. Hopfield and J.M. Worlock; Two-Quantum Absorptio of KI and CsI; Physical Review, **Vol. 137**, Nº 5A, 1455-1464; (1965).

[5] Ch Kittel; Introdução à Física do Estado Sólido;. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 5ª edição, (1978).

[6] N. F. Mott, R. W. Gurney; Eletronic Processes in Ionic Crystals; Dover Publications, inc. NY, 2ª edition, (1940).

[7] Charles H. Henry, Stephen E. Schnatterly, and Charles P. Slichter; Effect of Applied Fields on the Optical Properties of Color Centers; Physical Review, **vol 137**, Nº 2 A; 583-601, (1965).

[8] B. Henderson and G. F. Imbusch; Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; Clarendon Press, Oxford, (1989).

[9] W. Beall Fowler; Physics of Color Centers, Academic Press, New York and London, (1968).

[10] R. W. Pohl, Proc. Phys. Soc. **Vol 49** (extra part) 3 (1937); Physic. Zeitschr. **Vol 39,** 36 (1938).

[11] F. Seitz, Mod. Physics, **vol. 18**, 348 (1946).

[12] H. Pick, Nuovo Cimento VII (ser.X), N°. 22, 498 (1958).

[13] Frederick Seitz; Color Centers in Additively Colored Alkali Halide Crystals Containing Alkaline Earth Íons; Physical Review, **vol. 83**, N° 1, 134-140, (1951).

[14] H. Pick,. Physick **vol 35**, 73 (1939); Z. Physic **vol. 114**, 127 (1939).

[15] Hans Paus and Fritz Lüty; Faraday Rotation of The Z_1 Center in KCl; Physical Review Letters, **vol. 20** N° 2, 57-59, (1968).

[16] "Ratiometric Spectroscopy", Aplication Report N° 12 Brook deal Eletronics LTd.

[17] H. J. Paus and K.M. Strohm; Color Centers in the Ionizes and in the Triplet State-Z_2 Centers in Ytterbium-Doped KCl Crystals; Zeitshrrift für Physik B, **vol. 34**, 263-271 (1979).

[18] P. W. Atkins; Physical Chemistry, 5ª ed., Oxford Univesity Press, (1993).

[19] Yoshiro Suzuki and Masamitsu Hirai; Picosecond Spectroscopy Studies on Defects Formation in Alkali Halides; Semiconductors and Insulators, **vol 5**, 445-455, (1983).

[20] Ken-Ichi Kan'no and Yoshio Nakai; Defects Formation Whith UV-Laser Irradiation in Alkali Halides; Semiconductors and Isulators, **vol. 5**, 445-455, (1983).

[21] M. a Parisselle, E. Hourdequin, J. D. Comins, E. Balanzat, S. Lefrant and B. Ramstein; Optical Study of Defects in RbI and KI Bombarded with Higth Energy Argon Ions at Temperatures Between 20 K and 300 K; Radiation Effects and Defects, **vol. 136**,. 283-286, (1995).

[22] Pecoraro, E.; "Estudo de Vidros a Base de Aluminato de Calcio Dopados com Nb^{3+} e de Vidros a Base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr^{3+} e Pr^{3+}/Yb^{3+} "; tese de doutorado apresentada em Ciência e Engenharia de Materiais; USP São Carlos, (1999).

[23] G. Lei, J. E. Anderson, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, and R. I. Epstein; Determination of spectral linewidths by Voigth profiles in Yb^{3+}-doped fluorozicronate glasses; Physical Review B, **vol. 57**, N° 13, (1998-I).

[24] A. Brenier, C. Madej, C. Pédrini and G. Bouloun; Luminescence of Ytterbium Dopped $LiNbO_3$:MgO Under UV Excitation; Radiation Effects and defects in Solids, **vol 135**, 77-80, (1995).

[25] I.A. Parfianovich, E. E. Penzina, V. M. Metsik, L. M. Sobolev, and V. V. Bryukvin; Narrowband IR Luminescence of KCl and KBr crystals with Z centers in the 1.6-2 μm region, Opt. Spectrosk, **vol. 51**, 1038-1042 (1981).