

ATTENTION MICROFICHE USER,

The original document from which this microfiche was made was found to contain some imperfections that reduce full comprehension or some of the text despite the good technical quality of the microfiche itself. The failures may be:

- missing or illegible pages/figures;
- wrong pagination;
- poor overall printing quality, etc...

We normally refuse to microfiche such a document and request a replacement document (or page) from the national INIS Centre concerned. However, our experience shows that many months pass before such documents are replaced. Sometimes the Centre is not able to supply a better copy or, in some cases, the pages that were supposed to be missing correspond to a wrong pagination only. We feel that it is better to proceed with distributing the microfiche made of these documents than to withhold them till the imperfections are removed. If the removals are subsequently made then replacement microfiche can be issued. In line with this approach then, our specific practice for microfiching such documents is as follows:

1. A microfiche of an imperfect document will be marked with a special symbol (black circle) on the left of the title. This symbol will appear on all masters and copies of the document (1st fiche and trailer fiches) even if the imperfection is on one fiche of the report only.
2. If the incorrectnesses are not too general the reason will be specified on a sheet such as this, in the space below.
3. The microfiche will be considered as temporary, but sold at the normal price. Replacements, if they can be issued, will be available for purchase at the regular price.
4. A new document will be requested from the supplying Centre.
5. If the Centre can supply the necessary pages/document a new master fiche will be made to permit production of any replacement microfiche that may be required.

The original document from which this microfiche has been prepared has these imperfections:

<input checked="" type="checkbox"/>	missing pages/figures numbered: 98.
<input checked="" type="checkbox"/>	wrong pagination
<input checked="" type="checkbox"/>	poor overall printing quality
<input type="checkbox"/>	combinations of the above
<input type="checkbox"/>	other

INIS Clearinghouse
I.A.E.A.
P.O. Box 100
A-1400, VIENNA
AUSTRIA

• ; BK 712716 +
1 NIS+BR - -2661

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO DOS CENTROS F_2^+
EM CRISTAIS DE LiF:OH^- IRRADIADOS E ESPECTROSCOPIA DOS
PRODUTOS DA DISSOCIAÇÃO DO ÍON OH^-

LILIA CORONATO COURROL



Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para ob
tenção do grau de Mestre na
Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear.

ORIENTADOR: DR. LAÉRCIO GOMES

SÃO PAULO
1990

Para meus pais,

*Que me ensinaram que a verdade e
a humildade não são coisas inú-
teis neste mundo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao DR. LAERCIO GOMES, pela orientação segura, pelo apoio e incentivos e pela amizade sempre demonstrada.

Agradeço ainda:

Ao Professor DR. SPERO PENHA MORATO pelo apoio constante.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À IZILDA pelo crescimento dos cristais utilizados nesse trabalho.

Ao DR. DIRCEU VISEU, à EMBRARAD S.A. e ao DR. CASIMIRO da Radioquímica do IPEN pelas irradiações com gama; ao DR. CLAUDIO SULAK, à BETH e ao CARLOS do TER - Divisão de Radiação - IPEN, pelas irradiações com elétrons.

Ao DR. ANTONIO ROBERTO LORDELLO pela análise espectrográfica.

Ao Professor SALA do IQUSP por propiciar a utilização do espectrômetro do infra-vermelho.

Ao Professor ENRIQUE TOMAH e ao COICH do IQUSP; ao MARCÃO e PUIG pelo fornecimento dos "softwares" utilizados na análise dos dados experimentais.

Ao MARCOS e PAULINHO da Oficina Mecânica; ao BABY e TORT da eletrônica, pelo apoio técnico.

À MELISSA que datilografou e ao WILSON pela confecção dos desenhos.

Ao NILSON, MARLY e ARMANDO pelas sugestões.

Aos BOLSISTAS pelas várias horas de bom humor e amizade.

A EVELY pela ajuda e apoio.

Ao LEANDRO que iniciou comigo este trabalho.

Aos MEUS PAIS pelo incentivo sempre presente.

Enfim, A TODOS que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

LILIA

ESTUDO DO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO DOS CENTROS F_2^+ EM CRISTAIS DE $LiF:OH^-$ IRRADIADOS E ESPECTROSCOPIA DOS PRODUTOS DA DISSOCIAÇÃO DO ÍON OH^-

LILIA CORONATO COURROL

RESUMO

Esse trabalho apresenta um estudo do processo de estabilização dos centros F_2^+ em monocristais de $LiF:OH^-$ irradiados. Uma investigação rigorosa de um grande número de defeitos produzidos pelo dano de radiação na rede, nos permitiu estabelecer as melhores condições experimentais para aumentar a concentração final do número de centros F_2^+ estabilizados. Propusemos um modelo para a formação dos centros $F_2^+:O^{2-}$ em $LiF:OH^-$ irradiado baseado na distribuição estatística dos defeitos produzidos durante a irradiação com elétrons à 230K. Esses centros estabilizados são produzidos durante a difusão térmica das vacâncias aniônicas em competição com os centros F_2^+ isolados. Um raio crítico de treze parâmetros de rede determinado para a captura de vacância indica que o centro de dipolo O^{2-} seja a entidade precursora responsável pela formação do centro $F_2^+:O^{2-}$. Um aumento da concentração de centros F_2^+ estabilizados foi obtida nas amostras submetidas a um processo adicional de geração de vacâncias induzido pela reirradiação γ de baixa dose à 77K, após a irradiação eletrônica. O mesmo efeito foi observado após o armazenamento à 300K das amostras irradiadas com elétrons por mais de 6 meses, como consequência da difusão térmica dos dipolos O^{2-} remanescentes e reação com centros F.

Os subprodutos da dissociação do íon OH^- , gerados pela irradiação de alta energia, foram identificados por análise espectroscópica e um novo defeito foi observado e identificado como sendo um centro F_2 perturbado por uma molécula de água nele embebida. Suas propriedades luminescentes e estabilidade térmica foram determinadas. Investigações futuras e algumas implicações do modelo foram discutidas.

STUDY OF THE F_2^+ CENTERS STABILIZATION PROCESS IN $LiF:OH^-$ CRYSTALS AND SPECTROSCOPY OF THE OH^- DISSOCIATION PRODUCTS

LILIA CORONATO COURROL

ABSTRACT

We studied the process of stabilization of the F_2^+ centers in irradiated $LiF:OH^-$ single crystals. A consistent investigation of the wide number of defects produced by the radiation damage in the lattice allowed us to improve the experimental conditions to increase the final number of stabilized F_2^+ . It has been established the model for the $F_2^+:O^{2-}$ formation in $LiF:OH^-$ irradiated based on a statistical distribution of the defects produced during the electron irradiation at 230K. These stabilized centers are formed during the thermal diffusion of the anionic vacancies in competition with the isolated F_2^+ centers. A critical distance of thirteen lattice parameters determined for a vacancy suggested that the O^{2-} - α dipole is the precursor entity for the $F_2^+:O^{2-}$ creation. A further increasing of the F_2^+ stabilized concentration was obtained after the e^- irradiation and the vacancy generation process by irradiating the samples at 77K with a small dose of gamma rays. The same net effect was seen after the e^- irradiation by keeping the samples at room temperature for at least 6 months as a consequence of the thermal activated diffusion of the remaining O^{2-} - α dipoles and reaction with F centers.

The sub-products of the OH^- dissociation induced by the high energy irradiation were identified by spectroscopical analysis. A new defect was identified as a F_2 center containing a water molecule. Its luminescence properties and stability has been determined. Future investigations and some implications from the model has been discussed.

INDICE

	PÁGINA
I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
II. CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
II.1 Os Haletos Alcalinos - Produção de Defeitos ..	3
II.1.1 Fótons	4
II.1.2 Elétrons	5
II.1.3 Neutrons	5
II.2 O Centro F e o Diagrama de Coordenadas de Con- figuração	7
II.3 Centros de Cor no LiF	11
II.4 Centros de Oxigênio	18
III. PARTE EXPERIMENTAL	23
III.1 Obtenção das amostras	23
III.2 Métodos de irradiação	23
III.2.1 Irradiações com raios gama	23
III.2.2 Irradiações com feixe de e ⁻ ..	25
III.3 Medidas à Baixas Temperaturas	26
III.4 Medidas de Absorção Ótica	30
III.5 Medidas de Emissão e Excitação	31
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES (PARTE I)	
Produção Controlada de centros F ₂ ⁺ e o papel do íon OH ⁻ na sua estabilização iônica	34
IV.1 Características Fundamentais dos centros F ₂ ⁺ no LiF	34
IV.2 Produção de Centros F ₂ ⁺ :O ²⁻	46
IV.2.1 Efeito da Temperatura de Irradiação ...	46
IV.2.2 Influência do Tipo de Radiação	49
IV.2.2.1 Irradiação com raios gama	49
IV.2.2.2 Irradiação com feixe de elétrons ...	54
IV.2.2.3 Principais vantagens e desvantagens dos dois tipos de radiação: γ e elê- trons	65
IV.2.3 Influência da Concentração de Íons Mo- leculares OH ⁻	65
V. RESULTADOS E DISCUSSÕES (PARTE II)	
Espectroscopia Ótica dos Produtos da Quebra do Íon OH ⁻ e seu Envolvimento na Formação do F ₂ ⁺ :O ²⁻	78
V.1 Estudo das Bandas de Absorção no Infravermelho	78

	PÁGINA
V.2 Bandas de Absorção no Ultravioleta	86
V.3 Espectros de Excitação e Emissão dos Centros de Oxigênio	90
V.4 Proposição da existência de um Novo Centro	96
V.4.1 Luminescência do Centro Y	98
V.4.2 Crescimento do Centro Y após a irradiação	100
V.4.3 Crescimento do Centro Y com a Dose	100
V.4.4 Destruição térmica do Centro Y	103
V.4.5 Estudo da estrutura do Centro Y	107
V.4.6 Estudo com a temperatura	108
V.5 Argumentos e Proposição de um Modelo para o Cen	
tro Y	112
V.5.1 Modelos existentes para o Centro H_2O^- no	
KCl	113
V.5.2 Modelo para o Centro $(H_2O^-)_2$	118
V.5.3 Proposição de novos experimentos	122
CONCLUSÕES	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

1. INTRODUÇÃO

O estudo da física básica que rege a produção e estabilização dos centros de cor nas redes dos haletos alcalinos e suas propriedades óticas, têm contribuído diretamente para o avanço da tecnologia de construção de dosímetros de radiação (γ , X e UV), para o desenvolvimento de lasers IR do estado sólido e vem agregando conhecimento científico.

Os lasers de centros de cor possuem propriedades interessantes (1,2), tais como:

- amplo intervalo de sintonia (de 0,8 a 3,65 μm) usando-se diferentes tipos de centros em várias redes hospedeiras;
- possibilidade de operação em modo contínuo com potência de até 2 watts ou pulsado com potência de pico de 20 Kwatts;
- baixa potência de linear;
- largura espectral estreita (menor que 260 Hz).

Tais propriedades fazem com que esses lasers tenham um desempenho maior que os lasers de corante competindo até com os lasers de diodo, tornando-os utilizáveis principalmente na espectroscopia de alta resolução de um grande número de sistemas moleculares (3). Mais ainda, os lasers contínuos e "mode-locked" sintonizáveis no infravermelho são de grande importância no estudo de propagação de pulsos curtos em fibras óticas, caracterização de dispositivos de ótica integrada, estudo de efeitos não lineares em semicondutores, separação isotópica, espectroscopia de compostos de interesse nuclear, etc. (4).

Particularmente, as propriedades físicas dos centros F_2^+ , as quais têm sido investigadas em detalhes, indicam que este tipo de defeito é um candidato a meio laser ativo em potencial, com alto ganho óptico. Contudo, existe um grande obstáculo no desenvolvimento dos lasers de centros F_2^+ . Como são positivamente car-

regados, esses centros podem facilmente armadilhar elétrons o que conduz à sua destruição.

A possibilidade de estabilização dos centros F_2^{\bullet} em cristais de LiF é a principal preocupação desse trabalho. Verificou-se, que a introdução de íons moleculares OH^- na sub-rede aniônica do cristal de LiF, permite a estabilização dos centros F_2^{\bullet} (5). Tais centros são utilizados como elementos ativos de lasers sintonizáveis, pulsados ou contínuos, que podem operar à temperatura ambiente (6,7).

Em vista dessas aplicações, tem-se como objetivo, estudar e discutir a eficiência de formação dos centros F_2^{\bullet} estabilizados em cristais de LiF:OH⁻ sob irradiação com feixe de elétrons e raios gama em função da temperatura de irradiação (77K, 230K e 300K). Para isso pretende-se estudar todos os tipos de reações possíveis de ocorrer envolvendo os produtos da dissociação do íon OH^- e os centros agregados de F formados.

Esse estudo é amplamente justificado se considerarmos o fato de que o cristal de LiF irradiado com centros de cor, vem sendo largamente utilizado como chaveador de pulsos curtos que é de importância fundamental para a fusão nuclear a laser por confinamento inercial.

II. CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1. OS HALETOS ALCALINOS - PRODUÇÃO DE DEFEITOS

Os cristais de haletos alcalinos são considerados sólidos ideais para o estudo dos processos de formação de defeitos provocados pelo dano de radiação de alta energia. Isso se deve principalmente a dois motivos:

- 1) por serem materiais com estrutura cristalina relativamente simples (cúbica de face centrada no caso do LiF) e
- 2) por apresentarem um "gap" de energia da ordem de 10eV (12,9eV no LiF⁽⁸⁾) o que resulta em uma larga faixa de transparência ótica que se estende desde o UV até o IR distante. Dessa maneira, os defeitos produzidos pelo dano de radiação, que apresentam transições eletrônicas ou vibracionais localizadas na banda proibida do cristal podem ser detectados por medida de absorção ótica.

Quando um cristal de haleto alcalino é exposto à radiação ionizante de alta energia, podem ocorrer numerosas alterações tanto nos íons da rede como nas impurezas presentes. Os produtos finais dessas mudanças são classificados em termos de 3 categorias de defeitos⁽⁹⁾: 1) defeitos eletrônicos, que envolvem mudanças nos estados eletrônicos de valência; 2) defeitos iônicos, que resultam do deslocamento de íons da rede; 3) defeitos de longa extensão tais como deslocações e "voids".

Partículas carregadas de alta energia (da ordem de MeV), raios γ , elétrons ou neutrons rápidos, podem criar defeitos simplesmente pelo processo de colisão com átomos da rede arrancando-os de sua posição normal, gerando vacâncias e átomos intersticiais. Esses átomos ejetados da posição normal na rede podem adquirir energia cinética suficiente para produzir ioniza-

ções secundárias e conseqüentemente um processo sequencial de colisões em cascata.

Vamos agora verificar separadamente como cada tipo de radiação atua na produção de defeitos.

11.1.1 FÓTONS

Os fótons não interagem diretamente com núcleos atômicos produzindo deslocamento, no entanto, podem transferir momento e energia aos elétrons atômicos por efeito Compton. Nesse processo são produzidos elétrons rápidos que deslocam átomos ou íons de suas posições na rede por colisões elásticas. Esse efeito só é importante para fótons com energia acima de 100 KeV. A taxa de dissipação da energia dos raios γ por efeito Compton é normalmente pequena obtendo-se dessa maneira uma distribuição de defeitos homogênea no cristal irradiado.

Tanto os raios-X como os raios gama ou mesmo a radiação UV podem criar defeitos por excitação eletrônica ou ainda pela ionização da banda de valência se a energia do fóton for superior ou igual a energia do "gap" do cristal⁽¹⁰⁾. Nesse caso são produzidos primeiramente buracos e elétrons livres. Nos haletos alcalinos, o buraco livre localizado na rede provoca uma relaxação dos íons ao seu redor podendo se tornar buraco auto-aprisionado na configuração de um íon molecular do tipo $[X_2^-]$ (X é a simbologia de um átomo de halogênio) também conhecido como centro V_k .

O elétron excitado na banda de condução pode decair para um estado vazio do centro V_k permitindo ou a reconstituição da rede ou a formação de um centro F (elétron armadilhado em uma vacância aniônica) e de um centro H (X_1). Isso ocorre devido a uma conversão da energia potencial eletrônica em energia cinética para o átomo X^0 que é ejetado dessa posição estabilizando-se posteriormente em uma outra posição intersticial distante.

Caso a energia do fóton incidente seja maior do que 1,022MeV, inicia-se a produção de pares. A energia cinética do par elétron (e^-) - pósitron (e^+) é utilizada na produção de defeitos na rede.

11.1.2 ELÉTRONS

Os elétrons livres incidentes de um feixe de radiação são tão leves quanto os elétrons ligados do cristal que podem absorver uma fração apreciável da energia dos elétrons incidentes para ângulos de espalhamento grandes na colisão. Para elétrons com energia superior a 0,5MeV as ionizações produzidas praticamente independem da energia. Assim, a irradiação com elétrons rápidos pode produzir uma deposição de energia uniforme através de toda a espessura do cristal⁽⁹⁾.

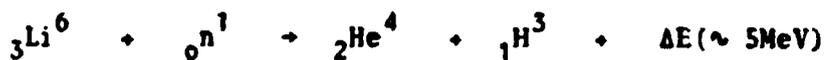
Um dado interessante da irradiação de LiF com feixe de elétrons é a existência de uma banda de absorção em 550nm devida aos centros de lítio intersticial produzidos por colisões elásticas. Deve-se salientar porém, que os processos de colisões elásticas são raramente observados⁽¹¹⁾.

Outro fato importante, que deve ser considerado no caso de irradiação com elétrons, é a profundidade de penetração da radiação incidente. Na maioria dos materiais, os elétrons com energia de 1MeV penetram no máximo cerca de 1mm⁽¹²⁾.

11.1.3 NEUTRONS

Neutrons rápidos não excitam o cristal eletronicamente como as partículas carregadas. Contudo, quando um neutron rápido desloca um íon da rede, este íon adquire energia cinética suficiente para produzir excitações e ionizações eletrônicas. Em alguns materiais como o LiF, por exemplo, os neutrons térmicos ($0,01 < E < 0,1\text{eV}$) podem ser totalmente efetivos na produção indireta de excitação eletrônica. Isso ocorre quando o neutron é

capturado por núcleos de Li^6 (secção de choque de captura = 940 barns, onde 1 barn = 10^{-24}cm^2) resultando na seguinte reação nuclear $\text{Li}^6 (n,t) \text{He}^4$



Nessa reação, são produzidos 3 tipos de defeitos: 1) vacâncias de Li^6 ; 2) átomos de He^4 e H^3 ; 3) átomos intersticiais de fluor. Entretanto, os maiores responsáveis pela produção de defeitos na rede são os produtos de fissão. Nesse processo as partículas α e trítios dissipam aproximadamente 4,8MeV de energia cinética em processos de ionização e deslocamentos atômicos⁽¹³⁾. Essas partículas agem como verdadeiras fontes internas geradoras de defeitos.

PRODUÇÃO DE DEFEITOS PARA VÁRIOS TIPOS DE RADIAÇÃO

TIPO	ENERGIA (eV)	RANGE	INTERAÇÃO COM A REDE	DESLOCAMENTO DE IONS
UV	$10 - 10^3$	var	ion. e exc.	nenhum
RX	$10^3 - 10^5$	cm - m	centros	alguns
Ry	$10^5 - 10^8$	cm - m	centros	alguns
NT	0,01 - 0,1	var	nenhum	nenhum
NR	$10^4 - 10^7$	cm	nenhum	muitos
Elementos de Fissão	$\approx 10^8$	1 a 10 μ	excitações	muitos
Elétrons	$\geq 10^6$	0,1 - 3mm	excitações	alguns

NT - neutrons térmicos

NR - neutrons rápidos

RANGE - distância total percorrida pela partícula até que sua energia cinética seja zero.

11.2 O CENTRO F E O DIAGRAMA DE COORDENADAS DE CONFIGURAÇÃO

O centro de cor mais simples que existe é o centro F que é constituído por um elétron ligado a uma vacância aniônica da rede cristalina dos haletos alcalinos. Esse defeito constitui-se num elemento de bloco na construção de defeitos eletrônicos mais complexos.

A forte interação do elétron do centro F com a rede cristalina produz um deslocamento pronunciado da posição da banda de emissão para energias menores (deslocamento de Stokes) com relação à banda de absorção. Uma forma simplificada de descrever esse fenômeno é obtida com base no modelo de coordenadas de configuração⁽¹⁴⁾.

Nesse modelo, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, o potencial atrativo gerado pela rede é estabelecido em função da coordenada de configuração generalizada Q que representa as posições de todos os íons no sólido que interagem com o centro de cor. A coordenada de configuração descreve a vibração da rede em torno da posição de equilíbrio. Vários modos normais de vibração A_{1g} , E_g e T_{2g} acoplam com o centro F. Nesse modelo considera-se que tais oscilações são descritas pelo modelo do oscilador harmônico admitindo-se que ocorram numa frequência efetiva ω .

O modelo de coordenada de configuração permite a representação dos níveis de energia eletrônicos e vibracionais da rede num só diagrama: o diagrama de coordenadas de configuração (figura 1).

Na absorção ótica ocorre uma transição eletrônica do estado fundamental (A) para o estado excitado (B) sem alteração da coordenada de configuração (X_A). Na realidade a transição eletrônica ocorre num intervalo de tempo tão curto que as posições dos íons da rede não sofrem mudanças apreciáveis (Princípio

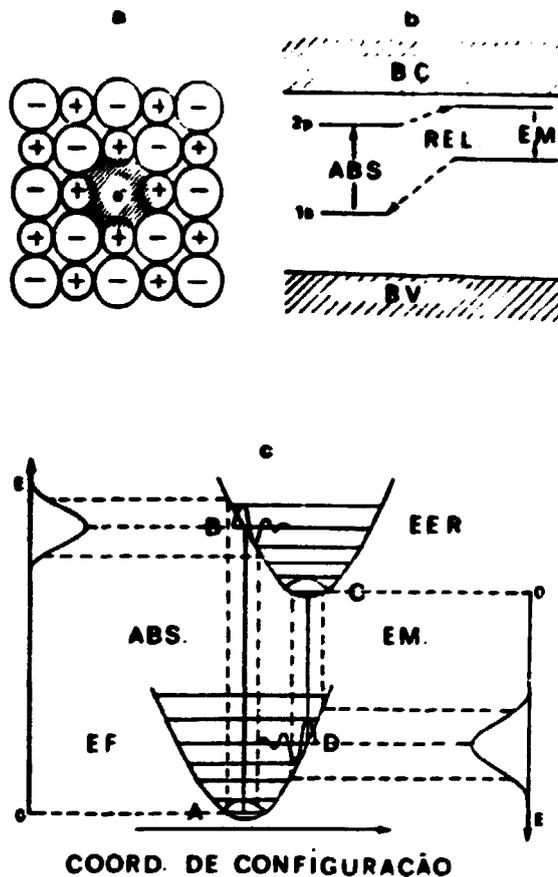


Figura 1: Descrição do centro F nos haletos alcalinos:
 a) modelo na rede; b) estados eletrônicos principais e ciclo ótico; c) diagrama de coordenadas de configuração.

Franck-Condon). Nesse estado excitado o elétron não está em equilíbrio com a rede, exercendo uma força nos íons vizinhos. Isso conduz a uma forte vibração da rede e o sistema relaxa para uma nova configuração de equilíbrio elétron-rede (C), isto é, o estado excitado relaxado. Nesse estado pode ocorrer a transição radiativa (C → D) para o estado fundamental não relaxado (D). Daí ocorre novamente a relaxação para o estado fundamental inicial (A), sendo estabelecido um novo equilíbrio.

Observa-se que a energia de emissão $\tilde{\nu}$ é menor que a energia de absorção (deslocamento de Stokes) ou $\lambda_{\text{emissão}} > \lambda_{\text{absorção}}$ sendo a diferença dissipada na rede em forma de calor.

Em alguns casos a desexcitação eletrônica pode ser induzida quando ocorre um "overlap" entre os pacotes de onda dos dois osciladores (fundamental e excitado) do modo local que acopla com o defeito. Por exemplo, no centro F em alguns haletos alcalinos a transição não radiativa induzida pelo tunelamento pode competir com a transição radiativa diminuindo drasticamente a eficiência de emissão. Em cinco haletos alcalinos: NaI, NaBr, LiCl, LiBr, LiF a desexcitação do centro F é extremamente não radiativa⁽¹⁵⁾ (figura 2).

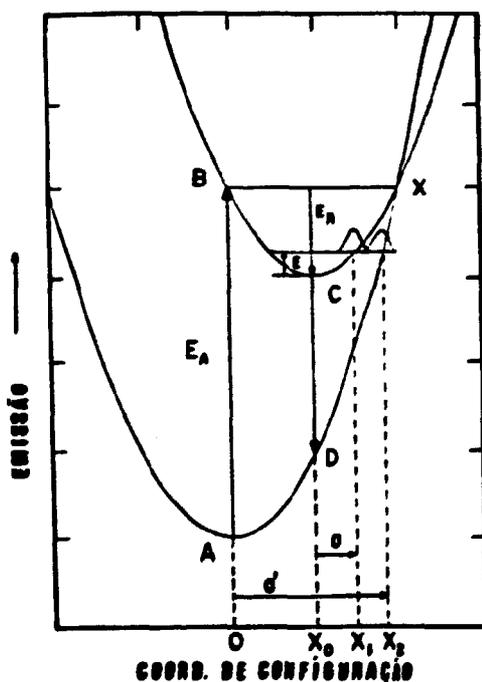


Figura 2: Diagrama de energia para o estado excitado de um centro F em função da coordenada de configuração X. O tunelamento do nível E localizado acima do mínimo do estado excitado pode ocorrer se os dois pacotes de onda (centrados em X_1 e X_2) dos osciladores se interpõem.

O centro F nos haletos alcalinos não constitui um meio conveniente para obtenção de emissão estimulada de luz, pelo fato deste centro possuir o estado excitado relaxado espacialmente difuso e muito próximo do linear da banda de condução. Isso favorece o processo de auto absorção da luz emitida e consequentemente ionização do centro.

No entanto, à partir da agregação do centro F com impurezas, é possível obter-se centros de cor utilizáveis como meio la ser ativos (figura 3). São eles:

1) Centro F_A - centro F associado à uma impureza Li^+ ($F_A(II)$) ou Na^+ ($F_A(I)$) na posição $\langle 100 \rangle$ ⁽¹⁶⁾.

2) Centro F_B - centro F associado a um par de impurezas Na^+ ⁽¹⁷⁾.

3) Centro $Tl^0(1)$ - átomo de tálio neutro perturbado pelo campo de uma vacância aniônica vizinha mais próxima ⁽¹⁸⁾.

4) Centro $(F_2^+)^*$ e $(F_2^+)^{**}$ - elétron ligado a 2 vacâncias aniônicas alinhadas ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ geralmente estabilizada por impurezas ca tiônicas divalentes (Pd^{++} , Ni^{++} , Mn^{++}) ⁽¹⁹⁾ impurezas de Li^+ ou Na^+ (F_2^+) _A ⁽¹⁹⁾ ou impurezas OH^- ⁽²⁰⁾.

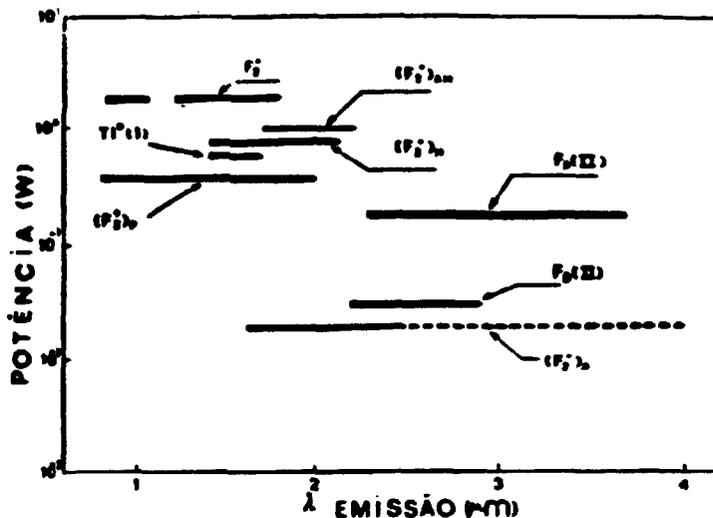


Figura 3: Emissão laser contínuo (cw) à 77K de vários tipos de centros de cor nas famílias dos haletos alcalinos. A curva pontilhada representa sistemas pulsados.

11.3 CENTROS DE COR NO LiF

A dinâmica de formação de centros agregados de F no LiF está intimamente ligada com a temperatura de irradiação e com a presença de impurezas na rede.

A temperatura determina a mobilidade das vacâncias aniônicas. No LiF, por exemplo, as vacâncias adquirem mobilidade em temperaturas acima de 240K (energia de ativação térmica de 1,0eV)⁽²¹⁾. Consequentemente uma amostra de LiF irradiada à temperaturas inferiores a essa deverá apresentar somente vacâncias, centros F e F' (vacância aniônica com 2 elétrons ligados). Em temperaturas acima de 240K, a irradiação provoca a formação de centros agregados de F⁽²²⁾. Um cristal de LiF irradiado a temperatura ambiente com altas doses apresenta várias bandas de absorção na região espectral do ultravioleta, visível e do infra-

vermelho próximo correspondentes aos centros positivamente carregados (F_2^+ , F_3^+), neutros (F , $F_2 = K$, $F_3 = R$, $F_4 = N$) e negativamente carregados (F_2^- , F_3^-). A posição correspondente dos máximos de absorção e de emissão desses centros estão apresentados na tabela 1, e seus modelos estruturais na figura 4.

TABELA 1 - Centros de Cor no LiF

CENTROS	ABSORÇÃO (nm)	EMIÇÃO (nm)
F	250	--
F_2	250,441	670
F_2^+	250,600	900
F_3^+	250,458	530
F_3	310,380	515,720
F_4	520,540	--
F_2^-	960	1116
F_3^-	680,790	--
Li_i^+	550	910

O primeiro centro de agregado de F é o centro F_2 constituído por 2 centros F ligados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. Este centro possui propriedades óticas semelhantes as de uma molécula de hidrogênio embebida num meio dielétrico. Seu esquema de níveis⁽²³⁾ é mostrado na figura 5.

O centro F_2 possui uma banda de emissão em 670nm quando excitado em uma das duas transições possíveis (com momento de transição paralelo ou perpendicular ao seu eixo). A meia vida da fluorescência é da ordem de 18,5ns à 77K⁽²⁴⁾.

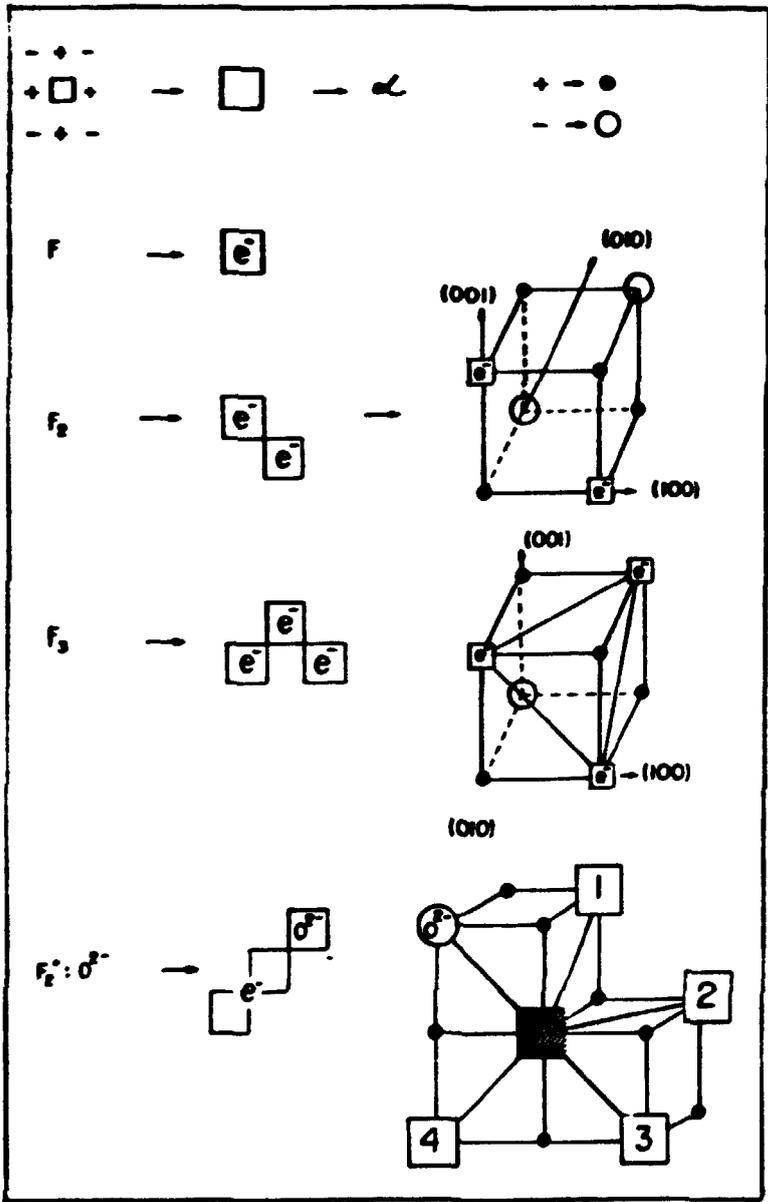


Figura 4: Modelo estrutural do centro F, alguns centros neutros e do centro $F_2^+ : O^{2-}$

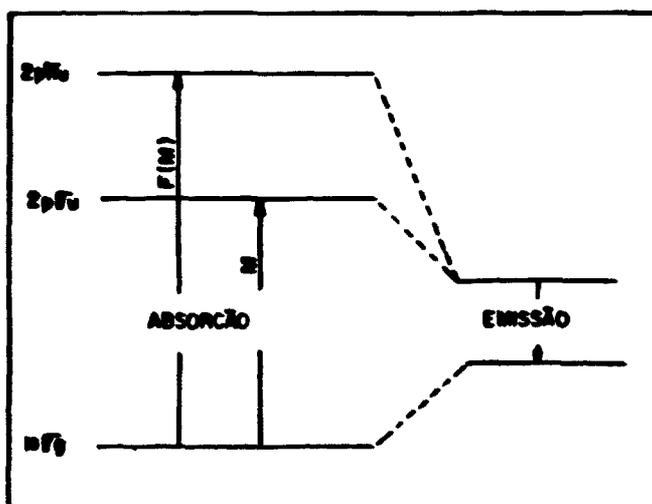


Figura 5: Diagrama de níveis de energia do centro F_2

O centro F_2 pode capturar um elétron e formar o centro F_2^- sob altas doses de irradiação (maiores que 100Mrad). Esse centro tem sido utilizado no LiF como absorvedor saturável para o chaveamento do laser de Nd:YAG e Nd:YLF devido sua alta estabilidade sob bombeio ótico à 300K. Além disso, uma ação laser pulsada eficiente sintonizável no intervalo de 1,1 à 1,2 μ m à temperatura ambiente foi reportado por Gusev e outros^(25,26).

Um segundo tipo de agregado de extrema importância é o centro F_3^+ cuja produção no LiF é muito simples. Este centro consiste em 3 vacâncias aniônicas vizinhas mais próximas dispostas em um triângulo regular no plano $\langle 111 \rangle$ com 2 elétrons ligados (simetria C_{3v}). As propriedades óticas desse centro podem ser descritas empregando-se um modelo baseado na analogia com um íon molecular H_3^+ em um meio dielétrico. O esquema de níveis⁽²⁷⁾ de

energia são mostrados na figura 6. Sua banda de absorção fundamental está centrada em 458nm com emissão centrada em 530nm. A distribuição eletrônica do centro F_3^+ é compacta e sua luminescência apresenta pequeno deslocamento Stokes de 0,36eV e eficiência quântica de 0,5⁽²⁷⁾. O tempo de decaimento da fluorescência à 77K é cerca de 8,8ns⁽²⁴⁾. Os centros F_3^+ permanecem estáveis termicamente por 72hs à 400K⁽²⁸⁾.

Vários autores obtiveram ação laser pulsada à 300K, em 530 e 700nm utilizando respectivamente os centros F_3^+ e F_2 no LiF.

Esses dois centros apresentam alguns problemas intrínsecos que impossibilitam sua utilização como laser contínuo. O centro F_2 , por exemplo, sofre uma ionização por 2 fótons e pode se transformar em um centro F_2^+ temporariamente. Já no caso do centro F_3^+ , ocorre um processo foto-ativado que cria um caminho alternativo não radiativo de desexcitação eletrônica diminuindo a intensidade luminosa.

O centro agregado mais atrativo para utilização como meio laser em ação contínua à 300K é o centro F_2^+ . Esse centro consiste num único elétron armadilhado num par de vacâncias aniônicas adjacentes ligadas na direção $\langle 110 \rangle$. Sua configuração pode ser imaginada como a de um íon molecular H_2^+ , onde cada vacância faz o papel de um próton. De fato, o modelo de um íon molecular H_2^+ embebido em um dielétrico funciona muito bem para o caso do F_2^+ no KCl⁽²⁹⁾.

A figura 7 mostra um diagrama dos níveis de energia do centro F_2^+ determinado empiricamente.

A transição $1s \sigma_g \rightarrow 2p \sigma_u$ de menor energia é a que conduz a ação laser mais eficientemente. Essa transição possui os seguintes parâmetros óticos favoráveis para ação laser: (1) força de oscilador de absorção grande ($f \sim 0,2$) concedendo um grande ganho na secção de choque; (2) eficiência quântica de

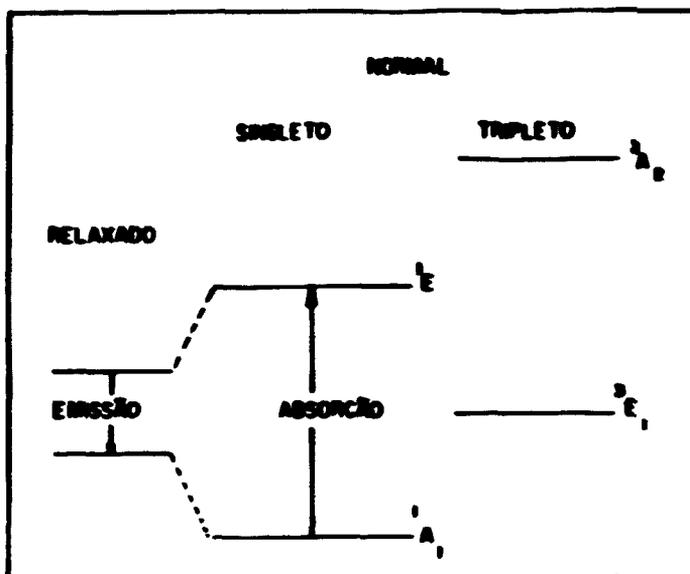


Figura 6: Diagrama de níveis de energia do centro F_3^+

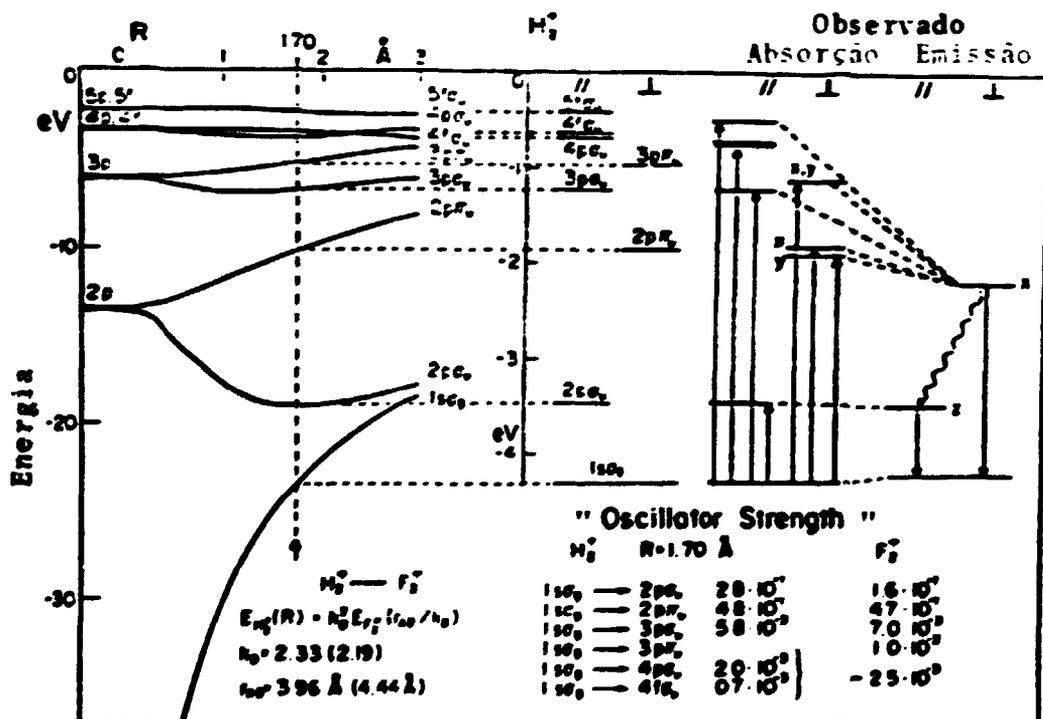


Figura 7: Analogia entre o centro F_2^+ no KCl e o íon molecular H_2^+

bombeio de emissão de 100% independente da temperatura; (3) deslocamento de Stokes muito grande permitindo uma resolução completa das bandas de absorção e emissão; (4) inexistência de auto absorção da emissão para estados excitados maiores.

É importante notar que a transição laser ($2p \sigma_u \rightarrow 1s \sigma_g$) mantém a polarização eletrônica ao longo do eixo do centro evitando a reorientação iônica. O bombeamento ótico desse centro para níveis mais altos que o $2p \sigma_u$ produz a ação laser se acompanhada de suficiente excitação térmica ($T > 77K$) para uma reorientação do eixo do centro paralela a polarização eletrônica do estado $2p \sigma_u$ que pode levar a um "bleaching" orientacional. Finalmente salienta-se que os centros F_2^+ apresentam uma instabilidade térmica intrínseca possuindo, no LiF, uma meia vida de aproximadamente 3 horas a $300K$ ⁽²⁹⁾.

Como o centro F_2^+ é um defeito carregado positivamente com relação ao cristal deve-se introduzir armadilhas de elétrons na rede cristalina para criar uma grande densidade de centros F_2^+ ($\sim 10^{18}$ centros por cm^3). A densidade de armadilhas deve dar conta do excesso de elétrons produzidos na formação dos centros F_2^+ .

Assim, os centros F_2^+ podem estar associados com certos defeitos ou impurezas estabilizadoras. É o caso, por exemplo, da utilização de impurezas (armadilhas de elétrons) catiônicas divalentes tipo Pd^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} em fluoretos alcalinos que produzem concentrações de centros F_2^+ suficientes para se atingir a operação laser⁽¹⁹⁾. A associação do centro F_2^+ com impurezas de Li^+ ou de Na^+ produz o centro $(F_2^+)_A$ que apresenta aspectos mais favoráveis a utilização como laser ativo em comparação com o centro F_2^+ isolado⁽³⁰⁾.

Lüty e outros desenvolveram e exploraram uma nova e eficiente forma de produção de armadilhas para elétrons utilizando cristais dopados com íons OH^- ⁽²⁰⁾. Sob irradiação com elétrons de

alta energia, esses defeitos moleculares carregados negativamente se dissociam produzindo uma variedade de defeitos de oxigênio e hidrogênio que aprisionam elétrons de condução, gerando um excesso de vacâncias aniônicas. Isso favorece a formação de centros agregados de F ionizados, como por exemplo, os F_2^+ .

Lobanov⁽²¹⁾ e outros produziram centros F_2^+ estáveis à temperatura ambiente em cristais de LiF:OH⁻ irradiados com raios gama à 300K conseguindo a ação laser sintonizável no intervalo entre 0,84 a 1,13 μ m podendo operar à temperatura ambiente^(6,31,32). O processo de estabilização do F_2^+ no LiF:OH⁻ será discutido na próxima secção.

11.4 CENTROS DE OXIGÊNIO

O íon OH⁻ na sub-rede aniônica dos haletos alcalinos possui pelo menos duas absorções óticas: a absorção ótica no infravermelho originada do modo vibracional de estiramento da molécula OH⁻ (no LiF em 2,68 μ m) e a absorção no ultravioleta (134nm no LiF) proveniente da transferência de uma carga eletrônica do estado $X^1\Sigma$ do íon OH⁻ para um estado eletrônico de camada produzido pelos 6 orbitais $2s^0$ do Li⁺ vizinhos mais próximos⁽³³⁾. A posição do máximo da banda segue a relação empírica de Molwo-Ivey que relaciona a distância d entre vizinhos mais próximos e o comprimento de onda máximo da banda: $\lambda_{\max} = 752d^{0,88}$ ⁽³⁴⁾.

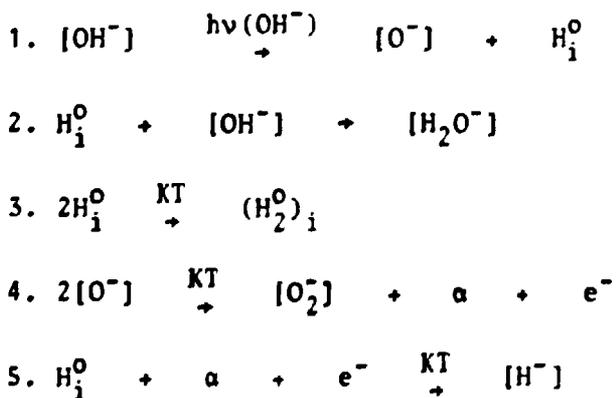
As absorções do íon OH⁻ tem sido extensivamente estudada em vários haletos alcalinos. Contudo poucos trabalhos foram feitos nos fluoretos. Uma dificuldade encontrada nessas redes é justamente o deslocamento da transição eletrônica para a região do vácuo ultravioleta. Outro problema é a presença de impurezas, particularmente íons divalentes, que formam complexos com o OH⁻ e alteram o espectro infravermelho.

Stoebe⁽³⁵⁾ observou que cristais de LiF contendo um bai-

no nível de impurezas Mg^{++} apresentam mudanças na banda do íon OH^- consistindo essencialmente de um alargamento da absorção em $2,68\mu$ para energias mais baixas. Nas amostras contendo quantidades maiores de Mg^{++} ($> 10^{17}$ Mg por cm^3), essa banda está ausente surgindo uma série de linhas finas entre $2,71$ e $2,83\mu$ originárias dos vários complexos $Mg^{++} - OH^-$ presentes.

Uma outra banda de absorção no infravermelho distante ($\sim 0,035eV$) é interpretada como proveniente da excitação da vibração angular do eixo molecular ao redor de suas orientações de equilíbrio na rede cristalina (absorção libracional).

O estudo compreensivo da fotodissociação ressonante do íon OH^- nas diversas matrizes dos haletos alcalinos mostrou que esse íon produz armadilhas (produtos da quebra do OH^-) eficientes na captura dos elétrons provenientes do dano na sub-rede aniônica ou da ionização de centros de cor. Os processos de formação dos produtos secundários são os seguintes:



A decomposição do OH^- em baixas temperaturas produz essencialmente o íon O^- que permanece no sítio da rede e um átomo de hidrogênio numa posição intersticial (centro U_2). Mesmo durante o processo de fotodissociação de OH^- , os centros U_2 decaem produzindo configurações mais estáveis como a configuração do centro U_{2x} (átomo de hidrogênio aprisionado na segunda vizinhança do íon OH^- substitucional) e o centro H_2O^- (átomo de hidrogê

nio aprisionado pelo centro OH^-).

Durante o aquecimento ou durante a irradiação em temperaturas maiores os átomos de hidrogênio produzem moléculas H_2 , ou ainda retornam aos sítios da rede e formam centros $\text{U} = [\text{H}^-]$. Alguns íons de oxigênio correlacionados em pares podem se ligar produzindo íons moleculares O_2^- em pequena quantidade ($\sim 10^{16}$ O_2^- por cm^3) e centros F .

Foi observado principalmente que nas redes (KI e RbI) onde o espaço intersticial disponível é grande (onde $a_j \approx 2,7 \text{ \AA}$) ocorre a manifestação de um segundo canal de fotodissociação eletrônica do íon OH^- que conduz à formação direta (à 77K) e acentuada de centros F e moléculas OH^0 intersticiais às custas de íons OH^- .

Uma fotoquímica semelhante é induzida pela irradiação de alta energia das amostras (RX , R_γ ou elétrons). Meistrich⁽³⁶⁾ observou que a irradiação X de $\text{NaF}:\text{OH}^-$ à temperatura ambiente conduz a decomposição dos íons OH^- produzindo íons H^- e O_2^- substitucionais. O íon H^- possui uma banda de absorção em 7,9eV em NaF . Já o íon O_2^- possui 2 transições no ultravioleta uma transição eletrônica interna molecular em 5eV e uma banda proveniente da transferência de carga com a rede localizada em 8,7eV.

De acordo com Lobanov⁽³⁷⁾ e outros a irradiação γ no $\text{LiF}:\text{OH}^-$ dissocia o íon OH^- que absorve em 3720cm^{-1} (2,68 microns) produzindo uma série de bandas novas na região do infravermelho. São observadas as bandas U em 1013cm^{-1} , U_1 em 2100cm^{-1} , e uma banda muito larga entre 2400 e 4000cm^{-1} atribuída à formação do complexo O_mH_n . Segundo Lobanov tais complexos resultam da seguinte reação:



Outra banda observada em 3600cm^{-1} é atribuída a um dos modos de vibração da molécula de água (figura 8).

A presença de O_2^- em amostras de LiF:OH^- irradiadas com γ foi confirmada por Cherpurnoi⁽³⁸⁾ através do espectro de luminescência medido à 4,2K com máximo de excitação em 270nm (figura 9).

O espectro inclui 12 linhas contendo às transições de fônon-zero espaçadas por uma frequência de vibração local ω_1 devido a vibração intramolecular do íon O_2^- . Existe o envolvimento de outras frequências ω_2 e ω_3 no espectro de emissão do íon O_2^- . A primeira devido aparentemente à interação do íon com fônons TA e a outra devido a uma vibração local distorcida pela interação com o campo de fonons da rede cristalina.

O produto da dissociação do íon OH^- , sem dúvida de maior importância, gerado pela irradiação de alta energia dos cristais de LiF:OH^- , são os íons de oxigênio duplamente carregados presentes na forma de dipolos O^{2-} isolados ou agregados. Radzabov⁽³⁹⁾ atribui as absorções em 11,0 e 6,5eV e emissão em 2,9eV aos dipolos isolados e a absorção em 9,5eV e emissão em 3,7eV aos agregados de O^{2-} .

Alguns autores⁽³⁵⁾ sugerem que esses dipolos sejam os responsáveis pela estabilização do centro F_2^+ .

Os então chamados $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ possuem propriedades óticas semelhantes as dos centros F_2^+ isolados. Tais centros são portanto elementos ativos de lasers sintonizáveis já comercializados na URSS. A temperatura de operação desses lasers pode ser de até 60°C acima da temperatura ambiente em regime pulsado. Bombeado pelo 2º harmônico de um laser de neodímio, sua eficiência é de 10% do valor teórico máximo. A potência de saída do pulso é aproximadamente 1 GW e a potência média é da ordem de Watt⁽⁶⁾.

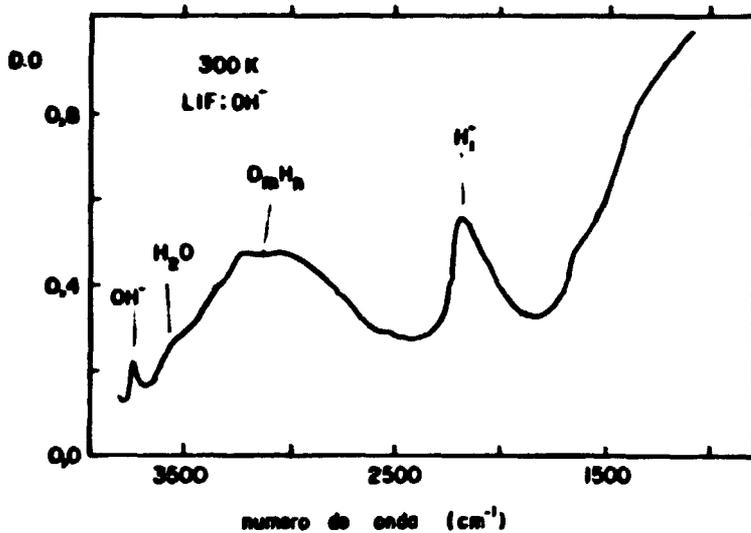


Figura 8: Absorção vibracional de cristais de LiF:O:OH irradiados com γ à 300K e dose de 40Mrads.

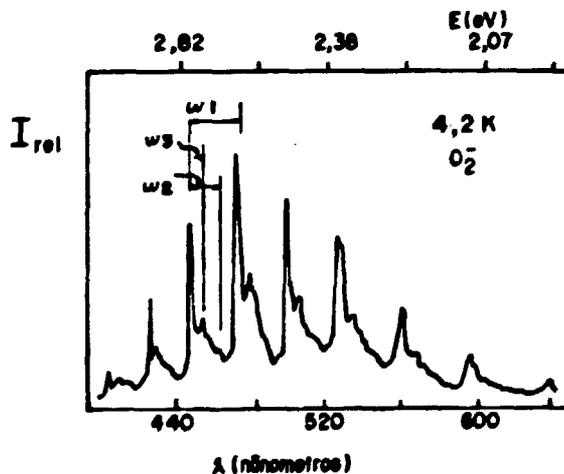


Figura 9: Espectro de luminescência dos íons de oxigênio moleculares O_2^{2-} em cristais de LiF:OH⁻ irradiados com γ ($\lambda_{exc} = 270nm$), $T_{med} = 4,2K$

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Os monocristais de LiF e LiF:OH⁻ utilizados neste trabalho foram crescidos pelo método de Czochralski modificado, após a purificação do material pelo método de refino por zona, nos laboratórios de crescimento de cristais do IPEN.

A determinação da concentração de íons OH⁻ presentes nos cristais foi feita pela medida da banda de absorção vibracional em 3720cm⁻¹, com a utilização do espectrofotômetro infravermelho PE-180. O "boule" do monocristal obtido contendo OH⁻, apresentou uma variação de concentração de um fator de 6 sendo a maior concentração introduzida na extremidade oposta à da semente.

Além da presença da impureza OH⁻, determinou-se através de uma análise por espectrografia de plasma semiquantitativa, a presença de impurezas de magnésio em quantidades inferiores a 25ppm nos cristais utilizados.

III.2 MÉTODOS DE IRRADIAÇÃO

III.2.1 IRRADIAÇÕES COM RAIOS GAMA

As irradiações das amostras com raios gama em doses baixas foram realizadas utilizando-se uma fonte de cobalto 60 tipo "gammacell 220" da Atomic Energy of Canada Limited. Esta fonte possui formato anelar constituída por 26 cilindros contendo 7 pastilhas de cobalto 60 cada um dispostos em torno da câmara de irradiação. A taxa de dose na data das irradiações era de 1,07 Mrad/h.

As irradiações com doses altas foram realizadas na Embrarad S.A. utilizando-se uma fonte de cobalto 60. Essa fonte é composta por 4 módulos de 50 x 50 x 10cm cada um que acomodam o material radioativo. O compartimento das amostras é posicionado à 20cm da fonte imersa em um tanque de 6m de profundidade. Nes-

nas condições a taxa de dose é cerca de 5,07 Mrads/h. Nas irradiações na posição aérea, ou seja, fora do tanque, o compartimento de amostras é colocado em uma esteira móvel disposta de maneira a receber a taxa de dose de 2 Mrads/h.

Em todas as irradiações, as amostras foram colocadas dentro de uma garrafa térmica contendo nitrogênio líquido, dispostas de tal forma a permanecerem à 77K (submersão no nitrogênio líquido) ou em temperaturas em torno de 230K (no interior da tampa da garrafa térmica).

Nas irradiações dentro do tanque colocou-se a garrafa térmica dentro de um tubo de PVC hermeticamente fechado com um tubo de respiro suficientemente longo para permitir o escape de gás N_2 para fora do tanque de água durante a irradiação (fig.1).

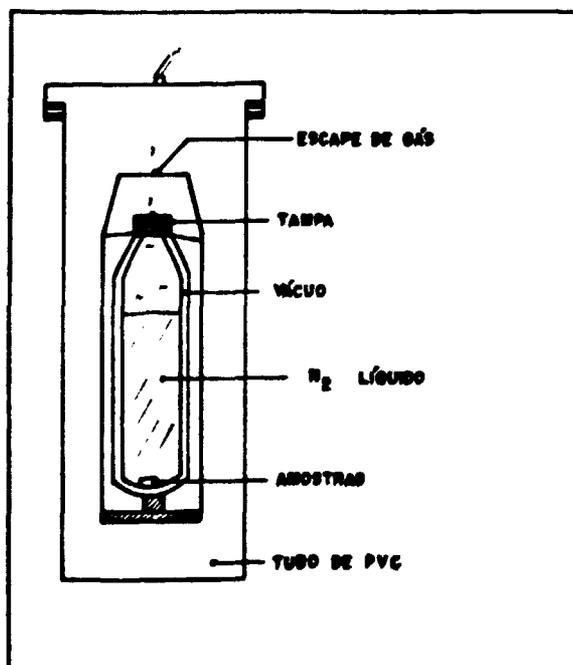


Figura 1 - Sistema utilizado nas irradiações submersas com raios γ

111.2.2 IRRADIAÇÕES COM FEIXE DE ELÉTRONS

As irradiações com feixe de elétrons foram realizadas utilizando-se o acelerador Dynamitron modelo EOD-10210. O feixe acelerado realiza um movimento pendular com frequência de 100 Hz, amplitude ℓ de 112cm e diâmetro d de 2,5cm. Portanto a área A coberta pelo feixe de elétrons sobre a esteira de apoio das amostras é:

$$A = d \times \ell = 280\text{cm}^2 \quad (1)$$

e a densidade de corrente durante a operação é definida por:

$$v = \frac{\langle I \rangle}{A} \quad (2)$$

Considerando a energia do feixe de 1,5MeV para o cálculo da dose absorvida (em Mrads) foi utilizada a seguinte fórmula:

$$D = \frac{C \times I \times T}{\ell} \quad (3)$$

onde: $C = 42,3 \text{ Mrad.cm/mA.s}$ (constante para 1,5MeV)

$D =$ dose absorvida no ar em Mrad

$I =$ corrente em mA

$T =$ tempo total de irradiação em segundos

$\ell =$ amplitude do feixe em cm.

Considerando-se a densidade do LiF ($2,63 \text{ g/cm}^3$) verificou-se que a profundidade de penetração para elétrons com energia de 1,5MeV é de 2 a 3mm. Com o intuito de evitar eventuais problemas de penetração do elétron, as amostras foram irradiadas sempre em ambas as faces.

As irradiações com elétrons foram feitas com as amostras colocadas sobre uma tela espaçadora apoiada numa barquinha de cobre que flutua sobre o nitrogênio líquido obtendo-se dessa forma, temperaturas estáveis em 230K. As amostras colocadas diretamente em contato com a barquinha de cobre permanecem à 77K durante a

irradiação (fig. 2).

Em todas as irradiações as amostras foram envolvidas em papel alumínio.

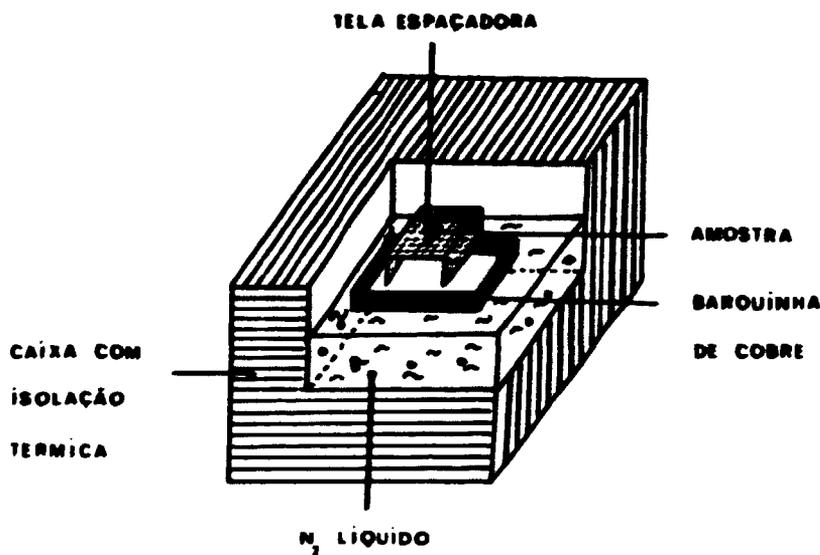
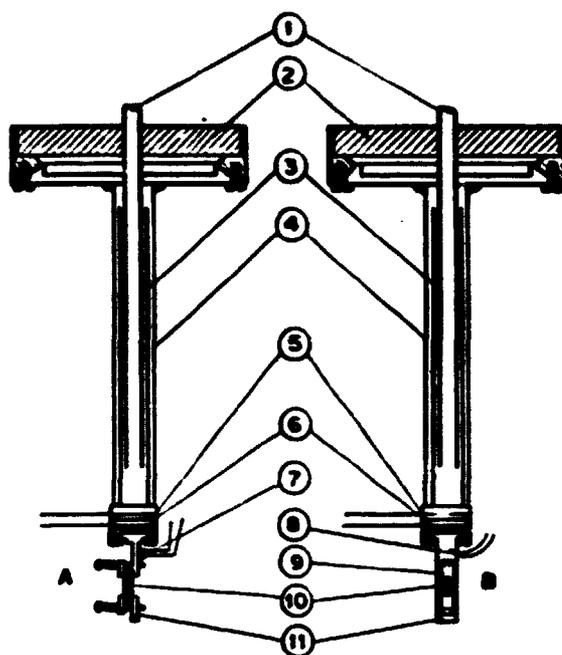


Figura 2 - Sistema utilizado nas irradiações com feixe de elétrons.

III.3 MEDIDAS À BAIXAS TEMPERATURAS

Nas medidas óticas em baixas temperaturas foram utilizados 3 criostatos óticos:

19) Um criostato modelo 8DT da "Janis Research Company, Stoneham Mass" que opera com He e/ou N_2 líquido. As medidas óticas utilizando-se esse sistema foram feitas à 77K e 50K (temperatura do nitrogênio sólido dentro do tanque mais interno do criostato). O detalhe da câmara do gás de troca do criostato utilizado é mostrado na fig. 3. Controlando-se a tensão de alimentação do "heater" que se encontra na ponta do dedo frio e a pressão do gás de troca hélio dentro da câmara, pode-se controlar e



**CÂMARA DO GÁS DE TROCA E PORTA AMOSTRA
DO CRIOSTATO**

- Figura 3:**
- (1) Entrada do gás de troca He
 - (2) Banho de nitrogênio ou hélio líquido
 - (3) Tubo concêntrico
 - (4) Câmara do gás de troca
 - (5) Elemento aquecedor
 - (6) Folhas de índium
 - (7) Termistor
 - (8) Termopar
 - (9) Máscara
 - (10) Amostra
 - (11) Bloco de cobre
- A - Geometria paralela**
B - Perpendicular

estabilizar a temperatura da amostra para valores acima do obtido no banho criostático.

O porta amostra é constituído por um único bloco de cobre laminado na forma de " L " e preso por quatro parafusos na extremidade da câmara de troca por uma flange de cobre que permite a rotação completa do porta amostra. Para melhorar o contacto térmico entre o porta amostra e a extremidade da câmara de troca colocaram-se folhas de índium entre as duas superfícies de contacto. O porta amostra pode ser preso nessa extremidade de modo a satisfazer as condições de geometria paralela ou perpendicular.

2º) Um criostato simples e muito prático que permite a troca de amostras em 30 minutos. Trata-se de um criostato inteiramente de latão com um reservatório de nitrogênio líquido diretamente em contacto com o dedo frio (fig.4).

3º) Sistema de refrigeração Displex CS-202 da Air Products que opera em temperaturas controladas entre 10 e 300K. O sistema é composto de um compressor de gás hélio, um controlador de temperatura e o criostato propriamente dito. O compressor é utilizado para o fornecimento de gás hélio purificado através de uma linha flexível ligada ao criostato. Por meio de duas expansões de gás na cabeça do criostato consegue-se a refrigeração para o dedo frio. Após a expansão, o fluxo de hélio retorna para o compressor através de uma segunda linha. A temperatura pode ser controlada entre 10 e 300K utilizando-se um controlador digital de temperatura que comanda um "heater" com limite de potência máxima seleccionável, instalado no dedo frio do criostato. (fig.5).

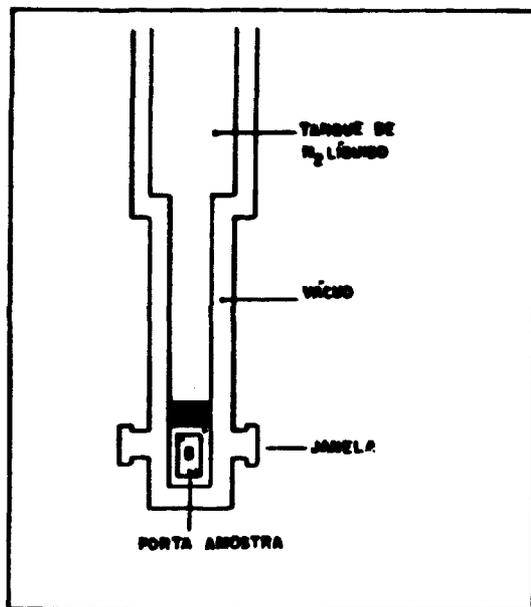


Figura 4 - Criostato óptico que permite à troca de amostras em 30 minutos

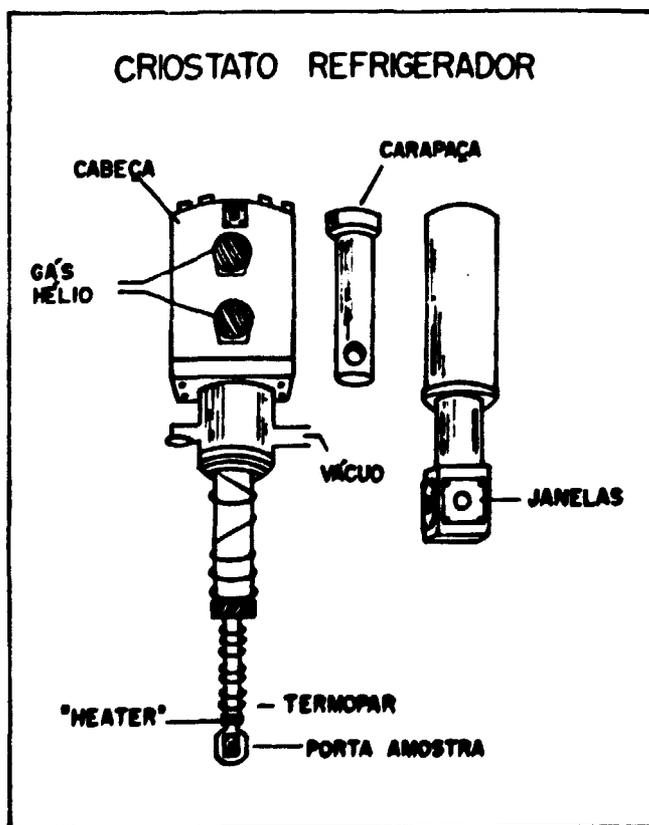


Figura 5 - Criostato refrigerador para medidas entre 10 e 300K

III.4 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓTICA

Nas medidas de absorção ótica no intervalo entre 2500nm e 185nm foi utilizado o espectrofotômetro Cary 17D, da Varian, com duplo feixe.

Os espectros de absorção ótica das amostras expressos em densidade ótica em função do comprimento de onda, são obtidos através de comparação entre os dois feixes: um que atravessa a amostra cujo espectro se deseja medir (I) e outro que atravessa um material de referência, no nosso caso o ar (I_0).

A densidade ótica (D.O) é definida como:

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I} \quad (1) \quad \text{e } \frac{I}{I_0} \text{ é a transmitância}$$

O decréscimo da intensidade da luz ao atravessar a amostra é dada pela Lei de Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

onde α é a constante de absorção da amostra em cm^{-1} e x é a espessura da amostra. A constante α de absorção que é na realidade a energia absorvida pela amostra é obtida de (2) e (1).

$$\alpha = \frac{2,303}{x} \cdot D.O. \quad (3)$$

A concentração dos centros pode ser determinada através da conhecida fórmula de Smákula:

$$Nf = c \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha \cdot w \quad (4)$$

onde: $c = 0,87 \times 10^{17} (\text{eV} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$ (para banda com formato de gaussianas)

N = concentração de defeitos em cm^{-3}

f = intensidade de oscilador

n = índice de refração do cristal na frequência do máximo da banda

ϵ = constante de absorção em cm^{-1}

w = meia largura a meia altura em eV.

Abaixo apresentamos uma tabela com os principais parâmetros necessários para o cálculo da concentração de alguns centros de nosso interesse no LiF.

CENTRO	λ (abs) (nm)	INTENSIDADE DE OSCILADOR	INDICE DE REFRAÇÃO	MEIA LARGURA (eV)	CONCENTRAÇÃO N/g
F	243	0,20	1,4162	0,770	$7,59 \times 10^{15}$
F ₂	441	0,10	1,3967	0,186	$1,45 \times 10^{16}$
F ₂ ⁺ :O ²⁻	600	0,28	1,3919	0,560	$1,504 \times 10^{16}$
OH ⁻ (*)	3720	$4,2 \times 10^{-2}$	1,3700	0,005	$4,96 \times 10^{18}$

(*) absorção vibracional

III.5 MEDIDAS DE EMISSÃO E DE EXCITAÇÃO

O sistema de coleção, análise e detecção da luminescência utilizado está disposto na geometria perpendicular ao feixe de excitação luminosa das amostras a fim de minimizar a interferência da luz espalhada pela amostra no espectro de emissão de interesse. A luz de excitação é modulada por um "chopper" e o sinal de emissão analisado por um amplificador "lock-in" que elimina sinais de frequências diferentes ao da excitação inicial permitindo a detecção de sinais fracos com razão sinal ruído ~ 3 .

O sistema utilizado é descrito no diagrama da figura 6.

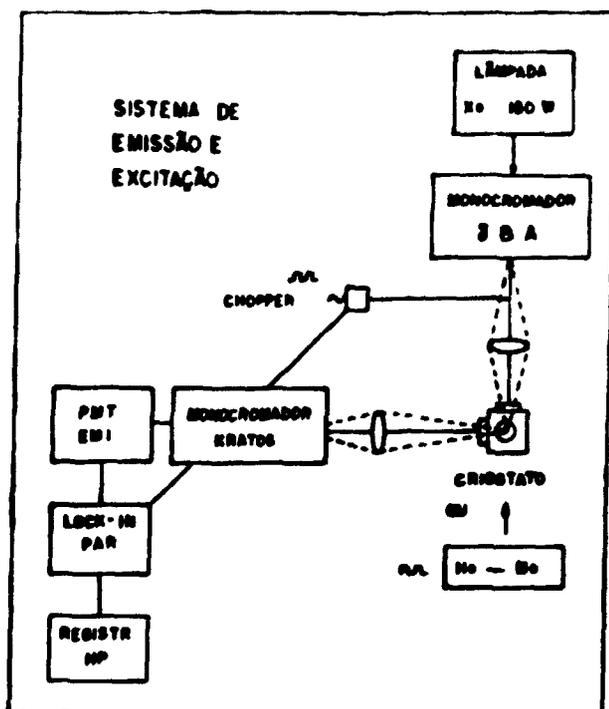


Figura 6 - Sistema de medida de excitação ótica e luminescência.

Esse sistema é constituído principalmente por dois braços dispostos a 90° (braço 1 e 2). O braço 1 consiste de um sistema de iluminação com lâmpada de xenon de 150W de alta pressão (Hanovia 901c-11) como fonte de excitação e um monocromador J&A de 0,25m. O braço 2 é propriamente o braço analisador. Nesse braço, a luminescência é coletada e injetada num monocromador Kratos de 0,25m. Dependendo da região espectral de análise, utiliza-se ou a foto EMI QB-9684 com catodo S-1 ou a foto EMI QB-9558 com catodo S-20 refrigeradas à 20°C . O sinal da fotomultiplicadora é enviado a um amplificador "lock-in" modelo 186A Synchro-Het da Princeton Applied Research e registrado num graficador HP.

Em alguns casos, utiliza-se o laser de He-Ne da Spectra Physics modelo 125 com potência média de 40mW, como fonte de excitação.

A fim de padronizar a área de coleção da luminescência e a área de excitação das amostras utilizaram-se duas máscaras em contato com as faces de emissão e de excitação do cristal (Fig. 7).

Dessa maneira, tornou-se possível a obtenção direta da concentração dos centros de cor estudados, tomando-se como base uma amostra padrão cuja concentração de tais centros é conhecida. O cristal padrão utilizado nesse trabalho, apresenta a concentração de centros $F_2^+O^{2-}$, estimada por comparação com o espectro de absorção ótica, em $3,35 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Essa concentração mantêve-se inalterada durante todo o período em que foram realizadas as medidas.

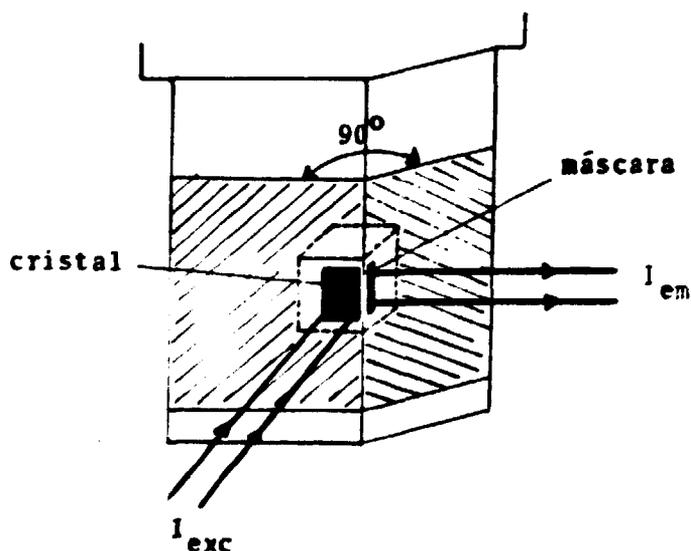


Figura 7 - Detalhe do porta-amostra utilizados nas medidas de emissão e excitação luminosa.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os melhores resultados obtidos a partir do estudo da cinética de formação e destruição dos vários defeitos produzidos através do dano de radiação no LiF, utilizando as técnicas de medidas de absorção ótica e luminescência.

Inicialmente serão apresentadas algumas propriedades fundamentais dos centros F_2^+ e F_2^+ estáveis em cristais de LiF puro e dopados com OH^- . Serão então abordados alguns fatos relevantes na produção e estabilização dos centros F_2^+ tais como: a temperatura e o tipo de irradiação, a concentração das impurezas OH^- e a influência do tempo durante a armazenagem das amostras. Concluindo essa primeira etapa serão apresentados os melhores resultados obtidos e alguns modelos simples, para a produção controlada do centro pretendido.

Numa segunda etapa, serão analisados os processo que possivelmente ocorrem com os produtos da dissociação dos íons OH^- no LiF irradiado na tentativa de correlacioná-los com a produção dos centros F_2^+ estabilizados.

E finalmente a existência de um novo centro $[H_2O^-]_2$ (molécula d'água em um centro F_2) será proposta e discutida.

IV. PRODUÇÃO CONTROLADA DE CENTROS F_2^+ E O PAPEL DO ÍON OH^- NA SUA ESTABILIZAÇÃO IÔNICA

IV.1 CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTAIS DOS CENTROS F_2^+ NO LiF

Como já foi mencionado no capítulo II, o centro F_2^+ consiste em um único elétron armadilhado num par de vacâncias aniônicas adjacentes alinhadas segundo o eixo $\langle 110 \rangle$ do cristal. Portanto o centro F_2^+ é uma entidade carregada positivamente com relação ao cristal, constitutindo-se numa excelente armadilha de elétrons. De fato, se após a irradiação o cristal de LiF puro for mantido à temperatura ambiente, ocorrerá a destruição total

dos centros F_2^* (em aproximadamente 17 horas) por um único processo de captura eletrônica e transformação em centros F_2 .

A figura 1 ilustra esse efeito de destruição térmica dos

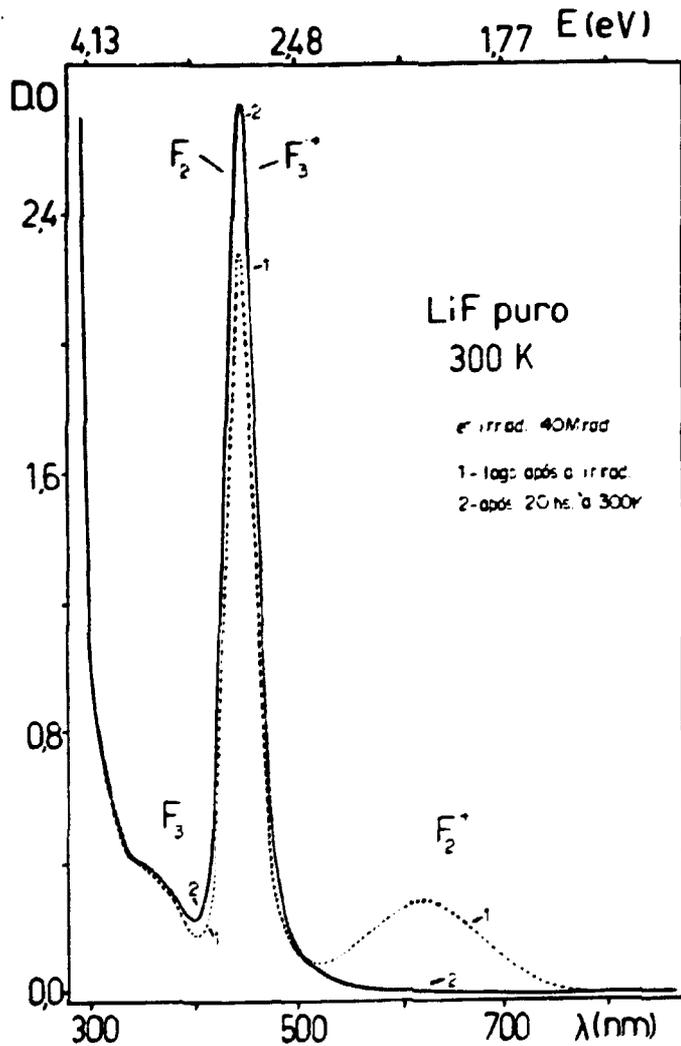


Figura 1 - Destruição térmica dos centros F_2^* no LiF puro irradiado com gama à 230K com 40Mrads.

1- Logo após à irradiação;

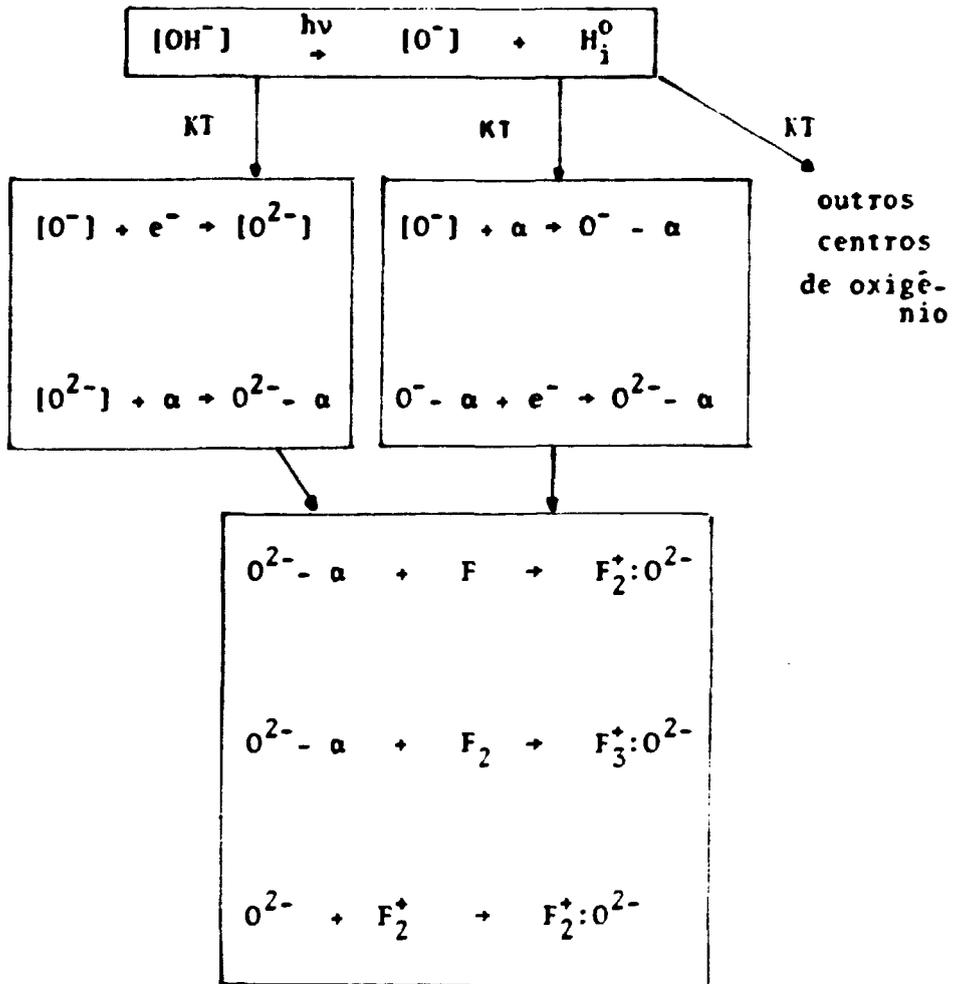
2- Após 20 horas à 300K.

centros F_2^+ em uma amostra de LiF puro (com cerca de 25 ppm de Mg^{++}), irradiado com raios gama à 230K com 40Mrads. Logo após a irradiação o cristal apresenta uma banda de absorção localizada em 625nm devida aos centros F_2^+ (curva 1). Essa banda desaparece após a permanência do cristal por 17 horas à 300K. Em consequência aumenta a banda de absorção em 450nm devido aos centros F_2 e F_3^+ (curva 2). Observando-se o decréscimo da banda do F_2^+ numa amostra de LiF puro em função do tempo (figura 6), determinou-se a meia vida de 2,3 horas para esse centro à 300K.

Os centros F_2^+ são de interesse especial por serem meios laser ativos, os quais, ao contrário de outros centros de cor laser ativos, propiciam a operação do meio em modo contínuo de bombeio à temperatura ambiente. Por isso investigaram-se intensivamente diversas maneiras de estabilizá-los. Particularmente a presença de íons moleculares OH^- na sub-rede aniônica do cristal de LiF oferece condições para a estabilização desses centros. No entanto, as opiniões à respeito do mecanismo de estabilização no $LiF:OH^-$ ainda são contraditórias, por exemplo:

- 19) Supõe-se que os produtos da dissociação dos íons OH^- estão envolvidos na estabilização dos F_2^+ apenas como armadilhas de elétrons⁽²⁰⁾;
- 20) Sugere-se que provavelmente a estabilização dos centros F_2^+ se realize pela interação de centros de cor com centros de dipolo O^{2-} -a produzidos pelo dano de radiação de alta energia⁽²¹⁾.

Neste caso os seguintes processos são possíveis:



Algumas evidências, que serão discutidas mais adiante, nos levam a considerar a segunda hipótese como a mais provável.

A figura 2 ilustra claramente a importância da presença de impurezas OH^- na estabilização dos centros F_2^+ . Verifica-se

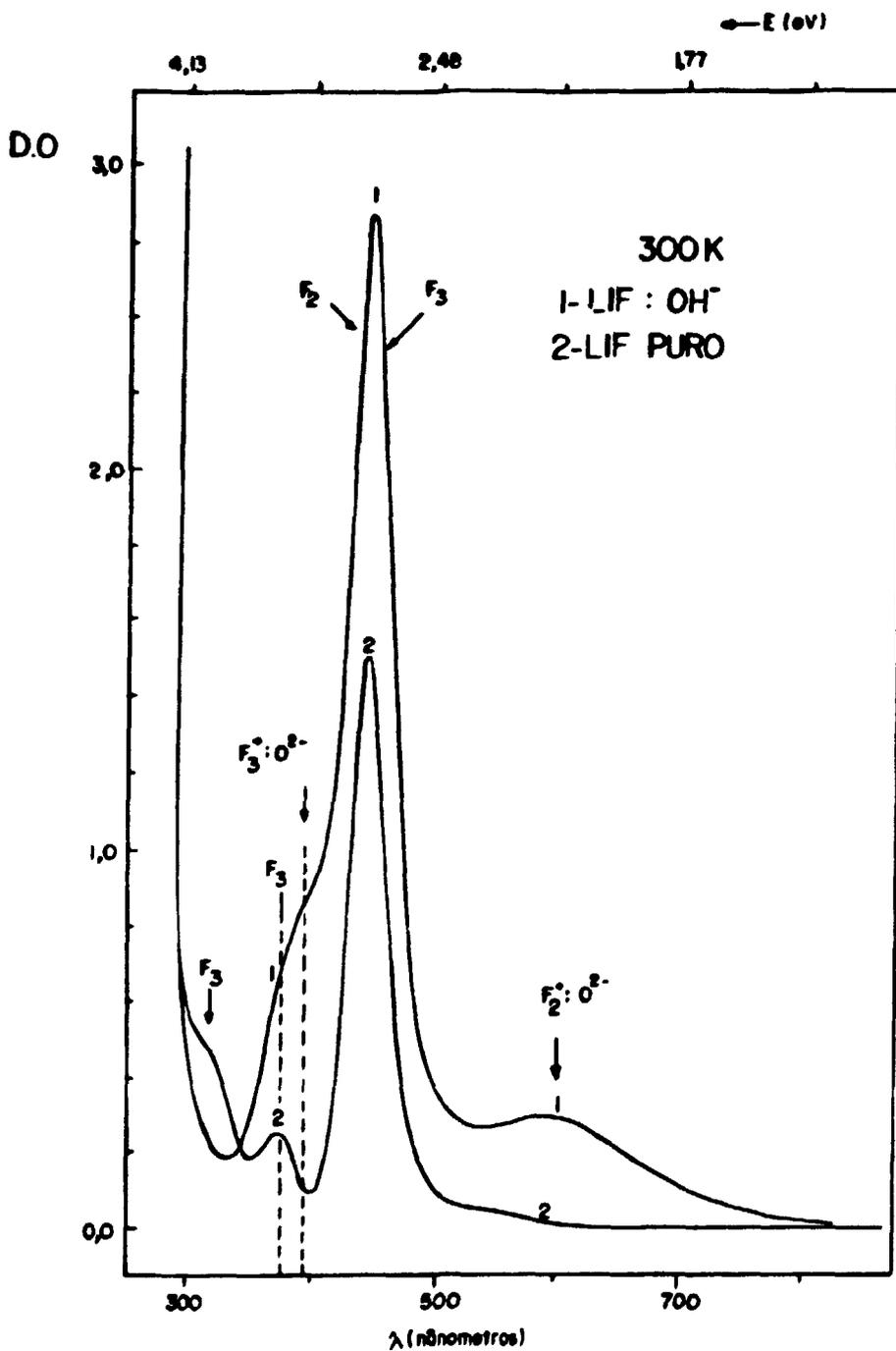


Figura 2 - Processo de estabilização do centro F_2^+ . Espectro de absorção ótica medida à 300K de amostras irradiadas com elétrons à 230K por 45Mrad

1- LiF:OH⁻ (d= 3,5mm) $NOH^- = 3,81 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1}$

2- LiF puro (d= 2,5mm)

que a amostra de LiF:OH^- irradiada apresenta uma banda de absorção em 600nm e uma banda em 390nm devida aos centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ e $\text{F}_3^+:\text{O}^{2-}$, respectivamente, sendo que ambos os centros são inexistentes na amostra pura que recebeu o mesmo tipo de tratamento, ou seja, irradiação com feixe de elétrons à 230K (40Mrads) e posterior irradiação com raios γ à 77K (0,7Mrads) com permanência de um ano à temperatura ambiente.

Portanto, a presença de impurezas OH^- não é apenas importante mas essencial no processo de estabilização dos centros F_2^+ , ou seja, na produção de centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$. Os espectros de emissão e excitação desses centros são apresentados na figura 3.

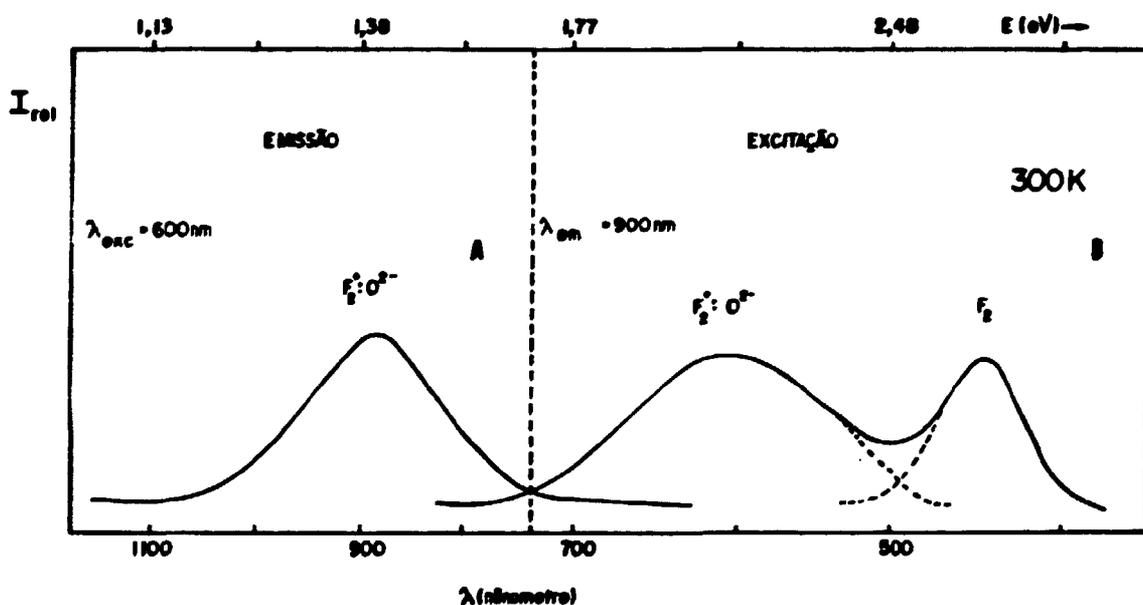


Figura 3 - Emissão e excitação dos centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ à 300K

a- Emissão para excitação em 600nm;

b- Excitação da luminescência em 900nm

Verificamos então que o máximo de absorção dos centros $F_2^+O^{2-}$ está em 600nm. Essa banda de absorção sobrepõe parcialmente com a banda de emissão dos centros F_2 (com máximo em 670nm). Dessa maneira, em uma amostra contendo os centros F_2 e $F_2^+O^{2-}$, observa-se um processo de transferência de energia de desexcitação luminosa do centro F_2 para o centro $F_2^+O^{2-}$. É por isso que quando analisamos o espectro de excitação do centro $F_2^+O^{2-}$, monitorando-se sua emissão em 900nm, aparece uma banda centrada em 450nm correspondente aos F_2 . Esse efeito torna-se ainda mais evidente para os $F_2^+O^{2-}$ quando se excita a amostra em 420nm. A figura 4 revela nesse caso, a existência de duas bandas de emissão dos centros F_2 e F_3 que são excitados nessa região, além da banda do $F_2^+O^{2-}$ na amostra de $LiF:OH^-$. Essa última banda aparece no espectro, exatamente devido ao efeito de transferência de energia dos centros F_2 para os centros $F_2^+O^{2-}$. Evidentemente na amostra pura essa banda não está presente.

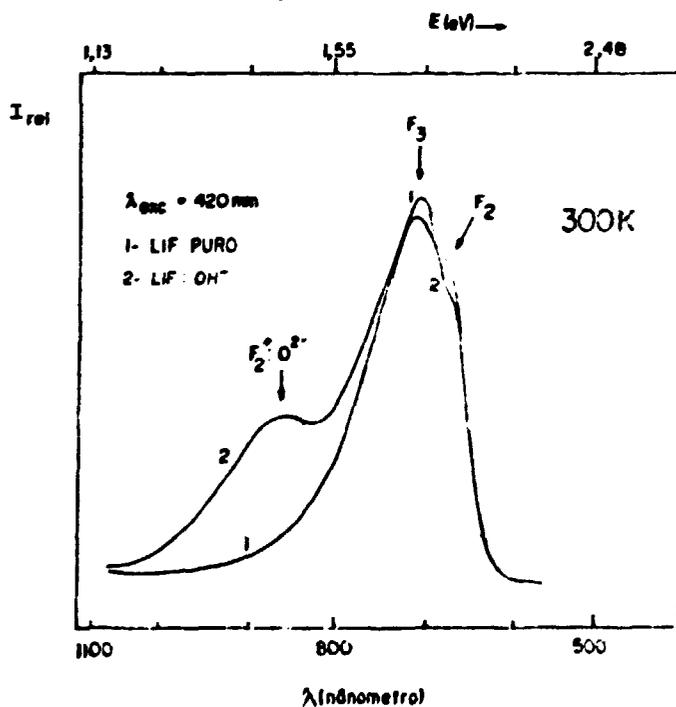


Figura 4 - Verificação do efeito de transferência de energia $F_2 \rightarrow F_2^+O^{2-}$. Espectro de emissão à 300K para excitação em 420nm de amostras irradiadas com elétrons 40Mrad, à 230K.
1- LiF puro; 2- LiF:OH⁻

A tabela IV.1 seguinte e a figura 5 apresentam alguns parâmetros espectroscópicos importantes sobre os centros F_2^+ e $F_2^+:O^{2-}$ no LiF medidos experimentalmente em nosso laboratório.

TABELA IV.1

AMOSTRA	CENTRO	TEMPO DE MEDIDA (K)	λ (abs) (nm)	W (abs) (eV)	λ em (nm)	W em (eV)
Pura	F_2^+	77	645	0,36	890	0,16
Pura	F_2^+	300	625	0,38	---	----
LiF:OH ⁻	F_2^+	77	645	0,36	880	0,15
LiF:OH ⁻	F_2^+	300	625	0,39	---	----
LiF:OH ⁻	$F_2^+:O^{2-}$	77	598	0,55	890	0,16
LiF:OH ⁻	$F_2^+:O^{2-}$	300	600	0,56	889	0,20

λ_{abs} = comprimento de onda máximo de absorção

W_{abs} = meia largura à meia altura para a banda de absorção

λ_{em} = comprimento de onda máximo de emissão

W_{em} = meia largura à meia altura para a banda de emissão

$f_{abs} = 0,28$ $f_{em} = 0,17$ $\sigma_{em} (10^{-17} \text{cm}^2) = 10,3$ $\tau_{em} = 26,3 \text{ns} (77\text{K})$

A eficiência de produção dos centros F_2^+ isolados depende fracamente da concentração de impurezas OH⁻ nos cristais, porém, em cristais contendo tais impurezas, os centros F_2^+ isolados são destruídos com uma meia vida de 3,83 hs enquanto em amostras puras sua meia vida é de 2,3 horas (figura 6). Isso porque os produtos da quebra do íon OH⁻ produzem armadilhas de elétrons que estabilizam temporariamente os centros F_2^+ isolados à 300K. Os centros $F_2^+:O^{2-}$ formados nas amostras contendo OH⁻ são estáveis até $\sim 420\text{K}$. Sua banda de absorção com máximo em 600nm

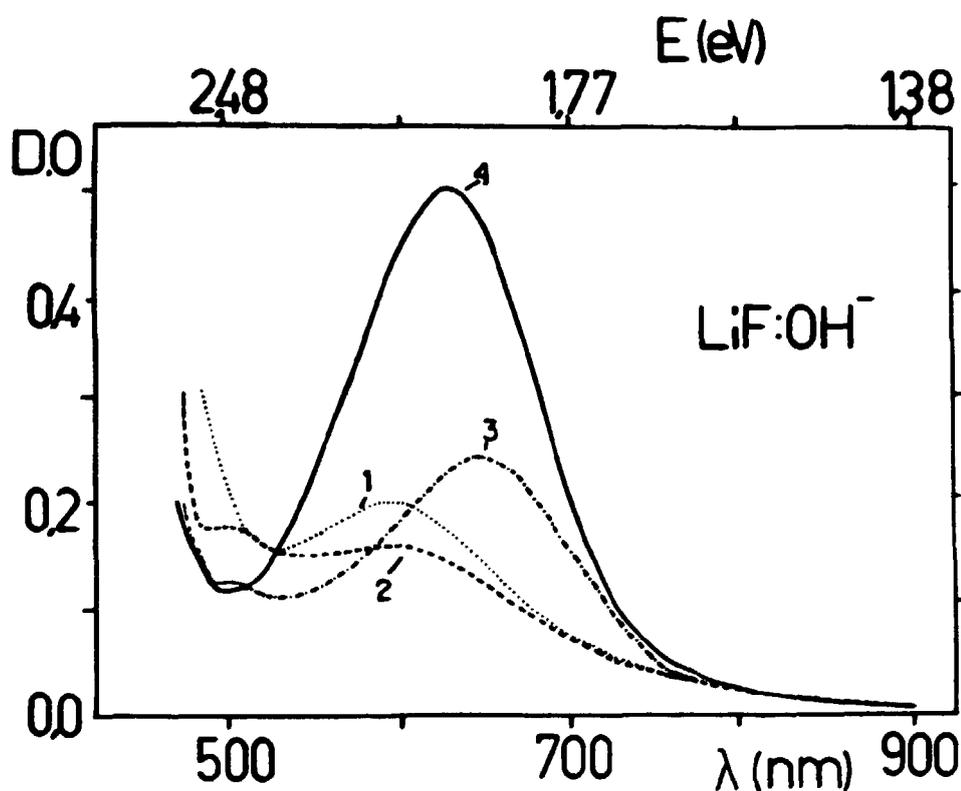


Figura 5 - Absorção ótica dos centros F_2^+ e $F_2^+O^{2-}$

- 1- Absorção do $F_2^+O^{2-}$ à 300K medida após 20 horas da irradiação ($d= 2mm$);
- 2- Absorção do $F_2^+O^{2-}$ à 77K medida após vários dias da irradiação ($d= 2mm$);
- 3- Absorção do F_2^+ à 77K medida após 30 minutos da irradiação ($d= 2,5mm$);
- 4- Absorção do F_2^+ à 300K medida após 5 minutos da irradiação ($d= 3mm$).

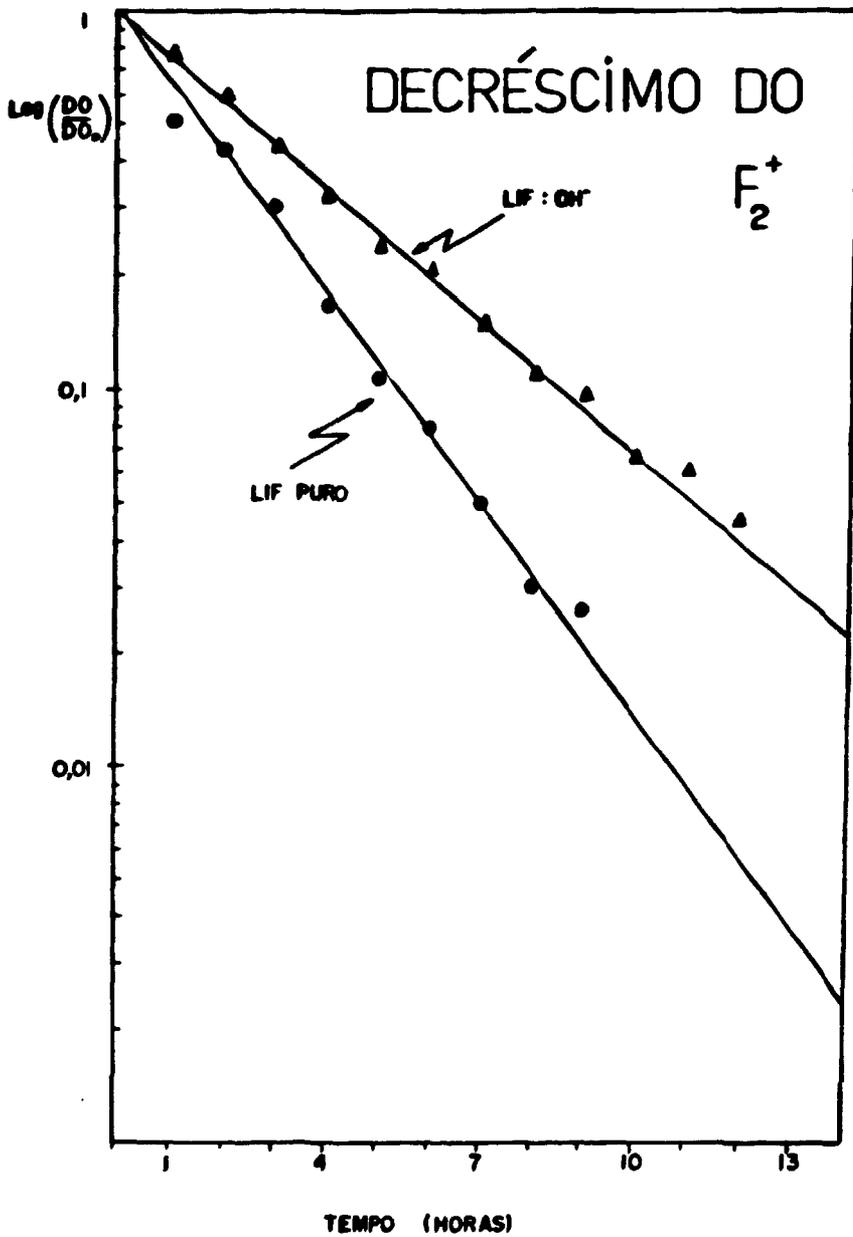


FIGURA 6 - Decaimento do centro F_2^+ isolado em função do tempo de permanência da amostra à 300K.

está deslocada de 0,13 eV em relação à banda de absorção dos centros F_2^+ isolados para o lado de energia maior.

A posição do máximo da banda de absorção de $F_2^+:O^{2-}$ obedece uma relação empírica tipo Molwo-Ivey para várias redes dos haletos alcalinos, como segue:

$$\lambda_{\max} = a(1) d^{a(2)}$$

onde: λ_{\max} é o comprimento de onda do máximo da banda, d é a distância entre os vizinhos mais próximos e $a(1)= 150,0$ e $a(2)= 2,07$ são os parâmetros ajustados obtidos do gráfico da figura 7. Nesse caso graficou-se λ_{\max} do $F_2^+:O^{2-}$ medido experimentalmente (ver tabela IV.2) por outros autores em função do parâmetro de rede d .

TABELA IV.2

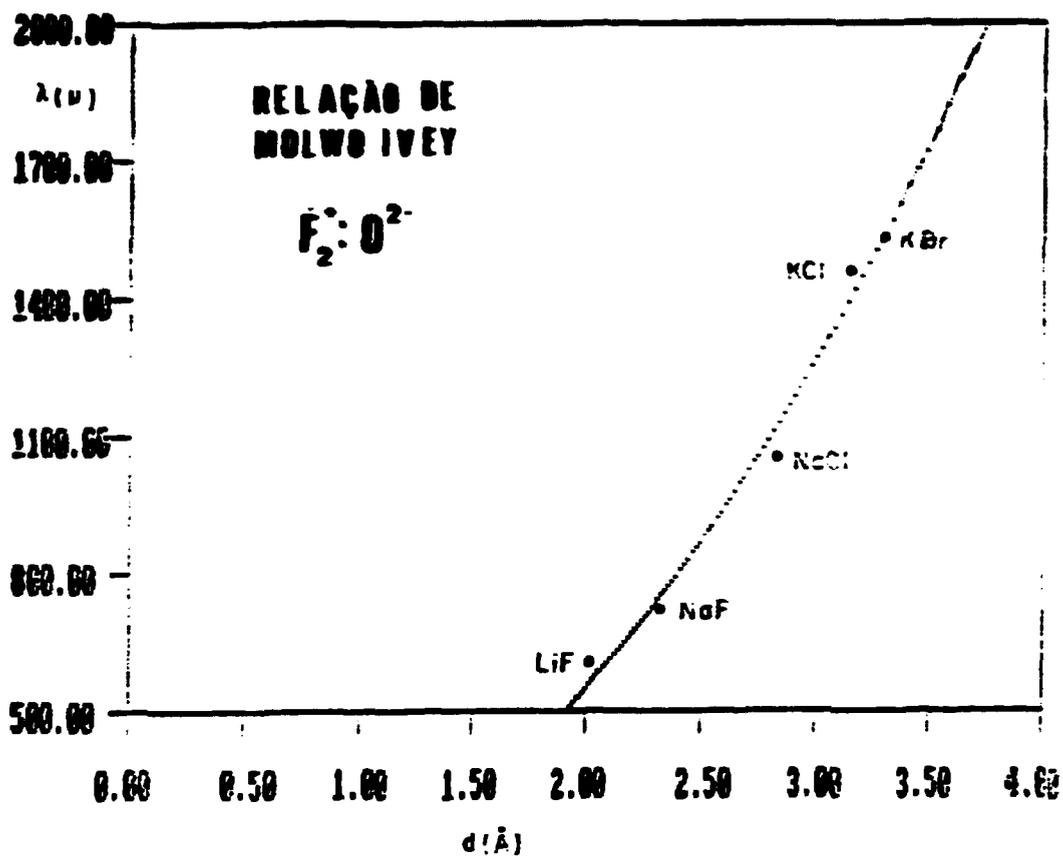
REDE	λ_{abs} o d (Å)	λ_{abs} (nm)		λ_{em} (nm)	
		F_2^+	$F_2^+ : O^{2-}$	F_2^+	$F_2^+ : O^{2-}$
KBr*	3.298	1470	1530	1800	1890
KCl*	3.147	1380	1450	1680	1780
NaCl*	2.820	1020	1050	1480	1490
NaF**	2.317	740	725	1150	1180
LiF	2.014	647	597	856	889

ref.(*) 40

(**) 21.41

medido à 77K

Podemos notar que nas redes como KBr, KCl e NaCl, com parâmetro de rede maior do que no LiF, ocorre um deslocamento da banda de absorção do $F_2^+:O^{2-}$ para energias menores com relação à posição da banda do F_2^+ isolado. No entanto, no caso do NaF e do LiF, a banda é deslocada para energia maior.



Parâmetros ajustados

$a(1) = 1.3000713252E+02$

$a(2) = 2.9013294607E+03$

precisão = $1.00E-05$

Figura 7 - Verificação da relação empírica de Molwo-Ivey para a posição do máximo da banda de absorção dos $F_2^+ O^{2-}$.

IV.2 PRODUÇÃO DE CENTROS $F_2^+O^{2-}$

Vamos agora analisar alguns efeitos importantes na produção dos centros $F_2^+O^{2-}$ como o efeito da temperatura de irradiação, o tipo de radiação, a concentração de impurezas OH^- e finalmente o efeito do tempo de armazenagem das amostras.

IV.2.1 EFEITO DA TEMPERATURA DE IRRADIAÇÃO

Os parâmetros mais relevantes que propiciam a formação de agregados de centros F (F_2 , F_3 , F_3^+ , F_2^+ , etc) são a temperatura de irradiação e a presença de impurezas catiônicas divalentes (Mg^{++} , Ca^{++} , ...) ou de íons O_2^- , OH^- , SH^- , etc.

Quanto à temperatura podemos dizer que ela determina a difusão das vacâncias aniônicas (energia de ativação para migração da vacância aniônica é $1,0 \pm 0,2$ eV)⁽²¹⁾ e dos íons intersticiais. No entanto a quantidade de defeitos produzidos indistintamente durante o processo de irradiação é independente da temperatura. Dessa maneira, a temperatura atua na formação de agregados apenas no sentido de determinar a difusão dos íons intersticiais pela rede. Conseqüentemente favorece a formação de "clusters" o que impede recombinações entre vacâncias e átomos intersticiais, ou seja, a reconstituição da rede, aumentando a quantidade de centros agregados formados no equilíbrio⁽⁴²⁾ após a irradiação.

Assim se a irradiação se dá em temperaturas baixas ($T \lesssim 200K$) praticamente apenas vacâncias, centros F, centros F' (vacâncias com 2 elétrons ligados) e centros de buraco (V_k , H e "clusters") são formados. Esses centros não proporcionam coloração no cristal de LiF pois absorvem na região do UV e no vácuo UV.

Se um cristal de LiF:OH⁻ irradiado à temperaturas e doses relativamente baixas (cerca de 40Mrads e 230K) é trazido à

temperatura ambiente, observa-se visualmente que o cristal inicialmente transparente adquire em poucos segundos uma coloração azulada. Isto significa que à temperatura ambiente, vacâncias que no LiF são móveis acima de 230K são aprisionadas por um outro centro F formando centros F_2^+ isolados (coloração azul). Como veremos mais adiante, simultaneamente são formados centros $F_2^+O^{2-}$. Os centros F_2^+ termicamente instáveis promovem a formação de centros F_2 e F_3^+ introduzindo a coloração esverdeada final na amostra.

Por outro lado, se a irradiação é feita em temperaturas altas ($\sim 300K$), ocorre a formação de agregados mais e mais complexos (exemplo: centros F_4).

O espectro da figura 8 dá um bom exemplo da dependência da temperatura na formação de agregados. Nesta figura observam-se os espectros de absorção ótica de 5 amostras de LiF:OH⁻ ($3,0 \times 10^{18}$ centros OH⁻ por cm³) irradiadas com raios gama com uma dose de 23,5Mrads. Cada uma dessas amostras foi irradiada em uma determinada temperatura: a amostra 1 à 77K, a amostra 2 à 240K e a amostra 3 à 300K. A presença de centros agregados de F, F_2 , F_3 , F_4 , evidentemente ocorre em maior quantidade na amostra 3 irradiada à temperatura ambiente.

Existem determinadas situações em que se torna necessário o controle da produção desses agregados. Esse é o nosso caso, por exemplo, uma vez que o interesse principal na produção de centros $F_2^+O^{2-}$ é sua utilização como meio laser ativo. Para isso devemos evitar possíveis perdas no ganho ótico do meio, que são introduzidas por centros que absorvem na região de absorção ou emissão dos centros $F_2^+O^{2-}$.

Na realidade, quando ocorre sobreposição de banda de absorção de outros centros com a absorção do centro $F_2^+O^{2-}$ (de 480 a 750nm) começam a aparecer processos competitivos que podem

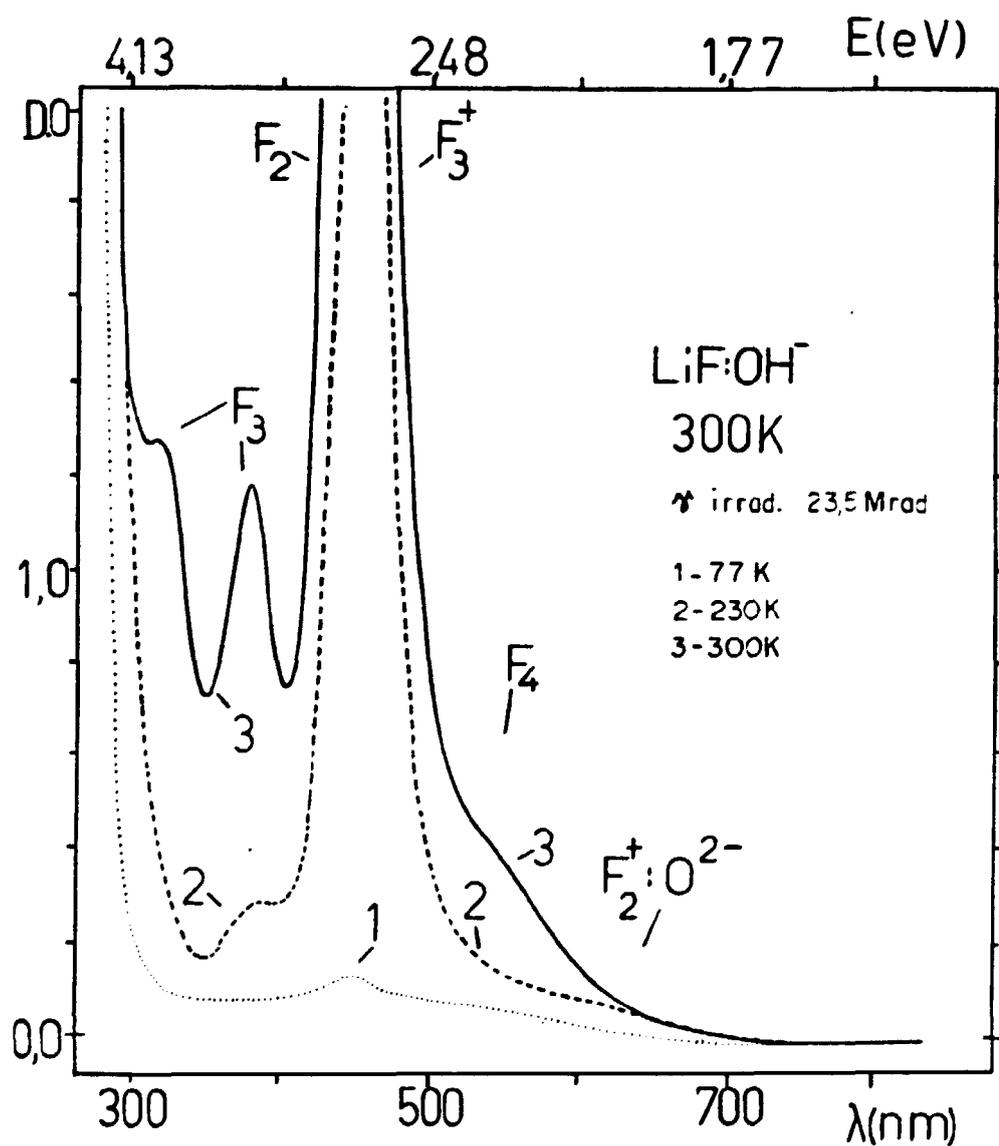


Figura 8 - Efeito da temperatura de irradiação γ (dose 23,5Mrads) na produção dos centros de cor no LiF:OH⁻ irradiado

- 1- 77K (d= 4,2mm);
- 2- 230K (d= 2,7mm);
- 3- 300K, (d= 2,2mm).

conduzir a perdas no ganho do laser. Isso é problemático, por exemplo, quando a fonte de excitação para a emissão estimulada é um laser contínuo cuja potência de bombeio é geralmente baixa. Dessa maneira a presença de centros F_4 , os quais possuem absorção com máximo em 540nm, se torna indesejável. Um outro problema, é a presença de absorção na região de emissão do centro $F_2^+ : O^{2-}$ (de 750 a 1100nm). Isso pode gerar um processo de auto-absorção da luz emitida. Portanto não é conveniente também a presença dos centros F_3^- e F_2^- que absorvem respectivamente em 800 e 960nm em nossos cristais.

Assim, para a produção controlada de centros $F_2^+ : O^{2-}$ no LiF sem o envolvimento de grandes quantidades de centros F_4 , F_2^- ou F_3^- torna-se necessário que as irradiações sejam efetuadas em temperaturas inferiores a temperatura ambiente e com doses relativamente baixas (cerca de 40Mrads).

Consideram-se como as condições mais favoráveis na produção de $F_2^+ : O^{2-}$, irradiações a temperaturas da ordem de 230K.

IV.2.2 INFLUÊNCIA DO TIPO DE RADIAÇÃO

As amostras de $LiF:OH^-$ foram submetidas tanto à irradiação com feixe de elétrons quanto à irradiação com raios gama. Essencialmente os dois tipos de radiação produzem centros $F_2^+ : O^{2-}$. Porém existem alguns aspectos particulares de cada tipo de radiação que podem ser explorados visando o aumento da eficiência de produção desses centros. Esses aspectos serão apresentados a seguir.

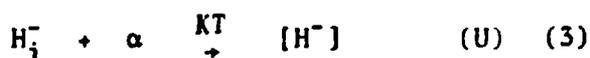
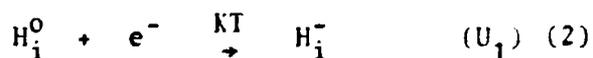
IV.2.2.1 IRRADIAÇÃO COM RAIOS GAMA

Quando cristais de $LiF:OH^-$ são submetidos a radiação gama, numerosas alterações ocorrem tanto nos íons da rede quanto nas impurezas presentes.

Durante o processo de irradiação formam-se vacâncias, átomos e íons intersticiais, centros F, centros F' e centros de buraco. Caso haja mobilidade de vacâncias e intersticiais, formam-se adicionalmente centros neutros de agregados de centros F.

Os íons OH^- substitucionais da rede sofrem um processo de dissociação onde são produzidos inicialmente íons O^- que permanecem no sítio da rede e átomos de hidrogênio intersticiais ($\text{H}_i^0 = \text{centros } \text{U}_2$).

Durante o aquecimento, ou durante a irradiação em temperaturas acima de 230K, a mobilidade dos átomos de hidrogênio permite sua estabilização na forma de centros U_1 (H_i^-) ou centros U (H^-) de acordo com as equações abaixo:



Os íons de oxigênio substitucionais podem capturar elétrons transformando-se em íons $[\text{O}^{2-}]$ estabilizando-se na forma de centros de dipolo $\text{O}^{2-} - \alpha$ ou em aglomerados de $\text{O}^{2-} - \alpha$. Estes íons podem também produzir centros O_2^- em menor quantidade. As equações que ilustram esses efeitos são:



Havendo centros de dipolos $\text{O}^{2-} - \alpha$ e átomos de hidrogênio intersticiais presentes na rede durante e após a irradiação

ção, poderá ocorrer a formação de moléculas complexas com um hidrogênio ligado denominado $O_m H_n$. A composição dos complexos $O_m H_n$ induz dois, três, cinco, sete, etc., átomos de hidrogênio, formando OH_2 , OH_3^+ , O_2H_5 , O_3H_7 (37).



Uma outra possibilidade é a formação de moléculas d'água à partir do OH^- e do H_1^0 :



Dessa maneira, uma grande soma de configurações estáveis à 300K envolvendo hidrogênio e oxigênio são produzidos durante a irradiação das amostras em temperaturas acima de 230K. No entanto, se a amostra for irradiada a temperaturas baixas (77K) são produzidos apenas íons O^- e centros U_2 . Portanto, quando essa amostra é levada à 300K ocorre um processo de recombinação de átomos de hidrogênio com íons de oxigênio produzindo uma reconstituição parcial dos íons OH^- .

A figura 9B mostra a porcentagem de quebra dos íons OH^- em função da dose de irradiação γ para várias temperaturas de irradiação no $LiF:OH^-$. Essa quebra foi medida monitorando-se a absorção no infravermelho (2,68 μ m) do íon OH^- à temperatura ambiente. Verifica-se que a quebra desta impureza é mais eficiente em irradiação a 230K e 300K. As doses necessárias para quebrar cerca de 100% dos íons OH^- nessas temperaturas são respectivamente 18 e 20Mrads aproximadamente. Nas irradiações à 77K essa dose é praticamente o dobro, ou seja, cerca de 40Mrads. Portanto, apenas em doses altas verifica-se a quebra total dos íons OH^- . Nesse caso, um grande número de elétrons e vacâncias disponíveis na rede, promovem a estabilização dos produtos da dissociação do OH^- mesmo na ausência de mobilidade das vacân-

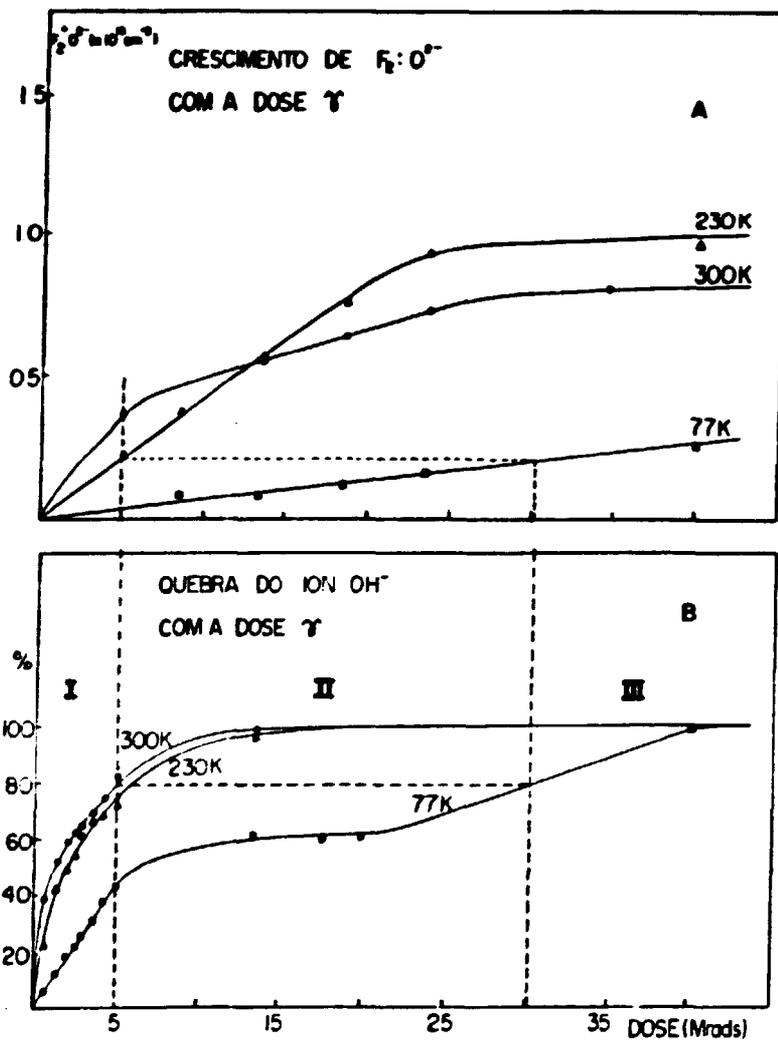


Figura 9B - Porcentagem de quebra do OH^- em função da dose de irradiação para várias temperaturas de irradiação no LiF

Figura 9A - Curva dose de formação dos centros $F_2^+O^{2-}$ para diferentes temperaturas de irradiação de amostras de LiF: OH^- ($3,0 \times 10^{18} OH^-$ por cm^3).

cias e intersticiais.

Pois bem, assim que os íons OH^- começam a ser quebrados, inicia-se a formação dos complexos O^{2-} - α , que como veremos mais adiante são os responsáveis pela produção dos centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$.

A curva dose de formação dos centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ é apresentada na figura 9A. Três amostras com a mesma concentração inicial de OH^- ($3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) foram irradiadas com raios γ com doses acumulativas em três temperaturas diferentes, 77K, 230K e 300K. A concentração de $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ dessas amostras foi medida através do espectro de emissão ótica comparativo com uma amostra padrão, sempre após cerca de 20 horas de permanência a temperatura ambiente após o término da irradiação. Pode-se verificar, que a taxa de crescimento do centro $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ é acentuado até a dose de 5Mrads na irradiação a 300K ($1,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ Mrads}^{-1}$) decrescendo a seguir para $1,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ Mrads}^{-1}$ e atingindo a saturação em $\sim 30 \text{ Mrads}$. Na amostra irradiada a 230K a taxa de crescimento é de $4,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ Mrad}^{-1}$ até cerca de 25Mrads onde inicia-se uma saturação, enquanto as amostras irradiadas a 77K exibem uma taxa de crescimento constante e muito menor ($1,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ Mrad}^{-1}$). Verificamos portanto, 3 regiões distintas no gráfico de concentração de centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ em função da dose de irradiação γ e podemos atribuir um mecanismo dominante de produção para cada região (Tabela IV.5).

Dessa maneira, evidencia-se que em princípio, o fator predominante na produção dos centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ é o mecanismo de quebra dos íons OH^- e consequente produção dos dipolos O^{2-} - α . Esse fato é comprovado pela observação que a mesma concentração de centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ ($2,3 \times 10^{15} \text{ F}_2^+ / \text{cm}^3$) é obtida, para as amostras irradiadas a 230K (5Mrads) e 77K (32Mrads) quando são quebrados 80% dos íons OH^- (veja retas tracejadas das figuras 9B e 9A). Quando mais de 80% dos íons OH^- já foram quebrados, um segun

do fator passa a influenciar na produção dos centros $F_2^+O^{2-}$: o mecanismo de produção de danos na rede (agregados). Com a produção excessiva de centros agregados de F e a diminuição de produção de íons de oxigênio provenientes da quebra do OH^- , a taxa de crescimento dos centros $F_2^+O^{2-}$ diminui. É o caso do decréscimo da taxa de formação à partir de 5Mrads na amostra irradiada à 300K. Tal temperatura de irradiação, como verificamos, favorece a produção de agregados de F.

TABELA IV.3

REGIÃO	DOSE	MECANISMO DOMINANTE		
		300 K	230 K	77 K
I	Até 5Mrads	Quebra do OH^-	Quebra do OH^-	Quebra do OH^-
II	De 5 a 25Mrads	Produção de Agregados	Quebra do OH^- e Produção de Agregados	Quebra do OH^-
III	Acima de 25Mrads	Saturação	Saturação	Quebra do OH^-

Assim, verifica-se mais uma vez que a temperatura mais indicada para a produção dos centros $F_2^+O^{2-}$ é 230K. Pode-se observar que a concentração produzida nessa temperatura supera a produzida na amostra irradiada à 300K a partir de 13,5Mrads onde ~ 95% dos íons OH^- já foram quebrados. A saturação que ocorre na formação de O^{2-} para doses acima de 25Mrad, inicia-se devido a grande competição com a formação de outros agregados de F.

IV.2.2.2 IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS

Admite-se fundamentalmente que a principal diferença entre a irradiação com raios γ e a irradiação com elétrons, este

ju na interação de cada tipo de radiação com a rede cristalina. Ocorre na irradiação com elétrons a colisão elástica entre o elétron incidente de 1,5MeV e um íon Li^+ da rede. Nesse processo obtém-se a formação do íon molecular Li_2^+ na posição intersticial com eixo molecular na direção $\langle 110 \rangle$ (anti-morfo do centro H) (Fig.10). Esse centro também chamado de "lítio intersticial" e

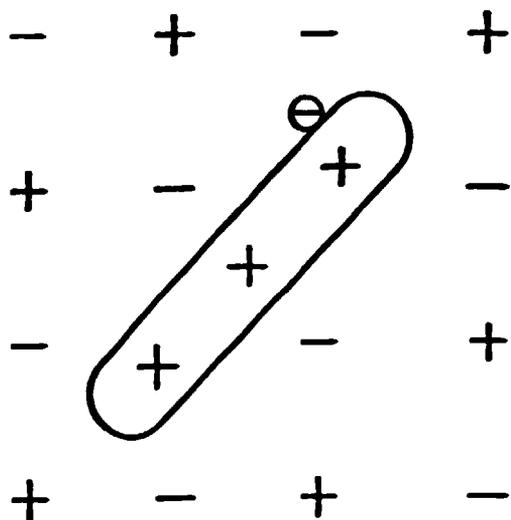
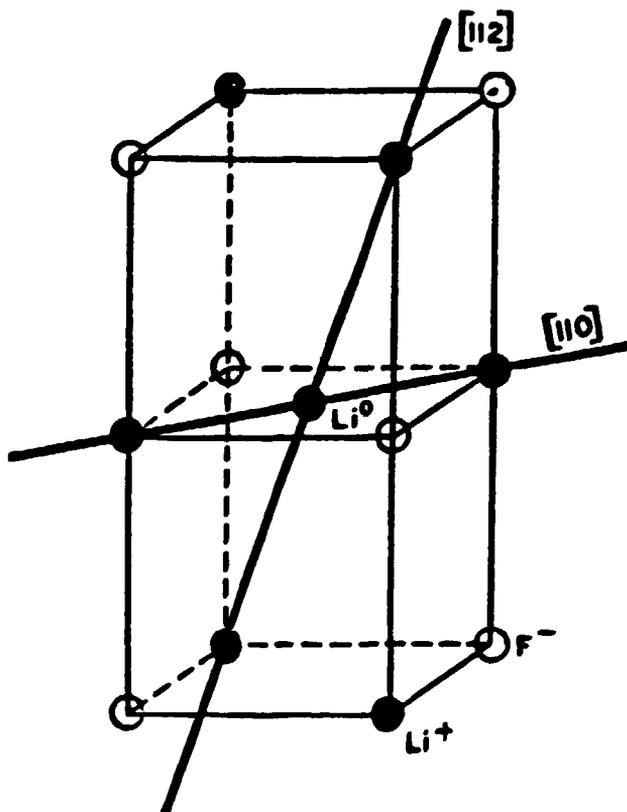


Figura 10 - Centro I
a- modelo proposto anti-morfo do centro H

b- orientações possíveis do centro I



denominado centro I, já foi observado e identificado anteriormente⁽¹¹⁾. Ele possui uma banda de absorção com máximo em 543nm e de emissão em 910nm que são apresentados na fig. 11.

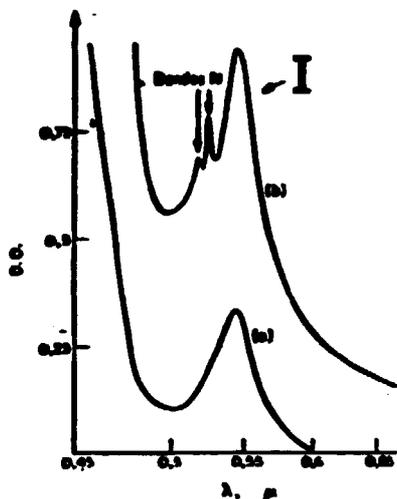
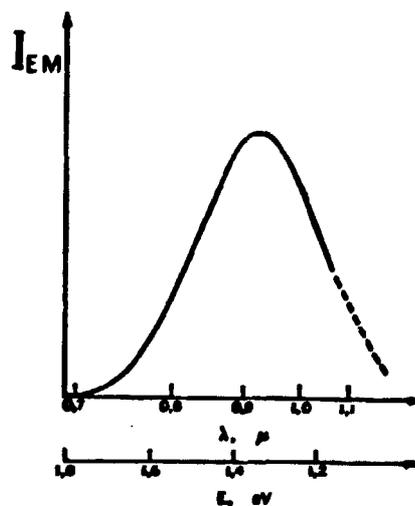


Figura 11 - Centro I

- a- Espectros de absorção à 77K de cristais irradiados com elétrons à 195 K:
 a- $4 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$;
 b- $6 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$

- b- Emissão à 280K do centro I.
 LiF irradiado por neutrons térmicos à 77K e excitado em 550nm



Sua presença no LiF é notada apenas no caso de irradiações prolongadas com feixe de elétrons de 1,5MeV ($\sim 10^{17}$ elétrons/cm²) ou de neutrons ($\sim 10^{17}$ neutrons/cm²) a 77K, sem que se permita a passagem das amostras pela temperatura ambiente.

A taxa de formação desse centro é proporcional ao fluxo de elétrons incidentes e corresponde a 0,33 centros I formados por elétron incidente de 1,5MeV de energia⁽¹¹⁾. Essa taxa é independente da taxa de criação dos centros F, da temperatura de irradiação e depende da espessura da amostra, uma vez que a energia cinética dos elétrons decresce ao longo da sua penetração no cristal.

Nós observamos que se após a irradiação a 77K, a amostra de LiF contendo centros I for armazenada à temperatura ambiente, um grande número de centros agregados de F que absorvem na região de absorção da banda I, são formados, encobrendo sua absorção. Nesse caso, observa-se uma nova banda de emissão em torno de 730nm.

A figura 12a mostra o espectro de emissão dos centros I excitados com luz monocromática em 550 nm para uma amostra pura de LiF irradiada com elétrons de energia 1,5MeV e corrente 0,3mA a 230K com 40Mrads e um tempo de permanência de 20 horas a 300K. O espectro de emissão obtido (normalizado para as eficiências da grade e fotomultiplicadora) revela uma banda com máximo em torno de 730nm. Quando a amostra foi trazida à temperatura ambiente, logo após a irradiação, provavelmente, iniciou-se um processo de aglomeração de centros I em pares ou grupos de 3 centros I, resultando em uma nova banda de emissão observável no espectro. O espectro de excitação dessa amostra está apresentado na figura 12b.

Observamos uma sensível diferença entre as amostras irradiadas com elétrons e amostras irradiadas com γ . Na irradia

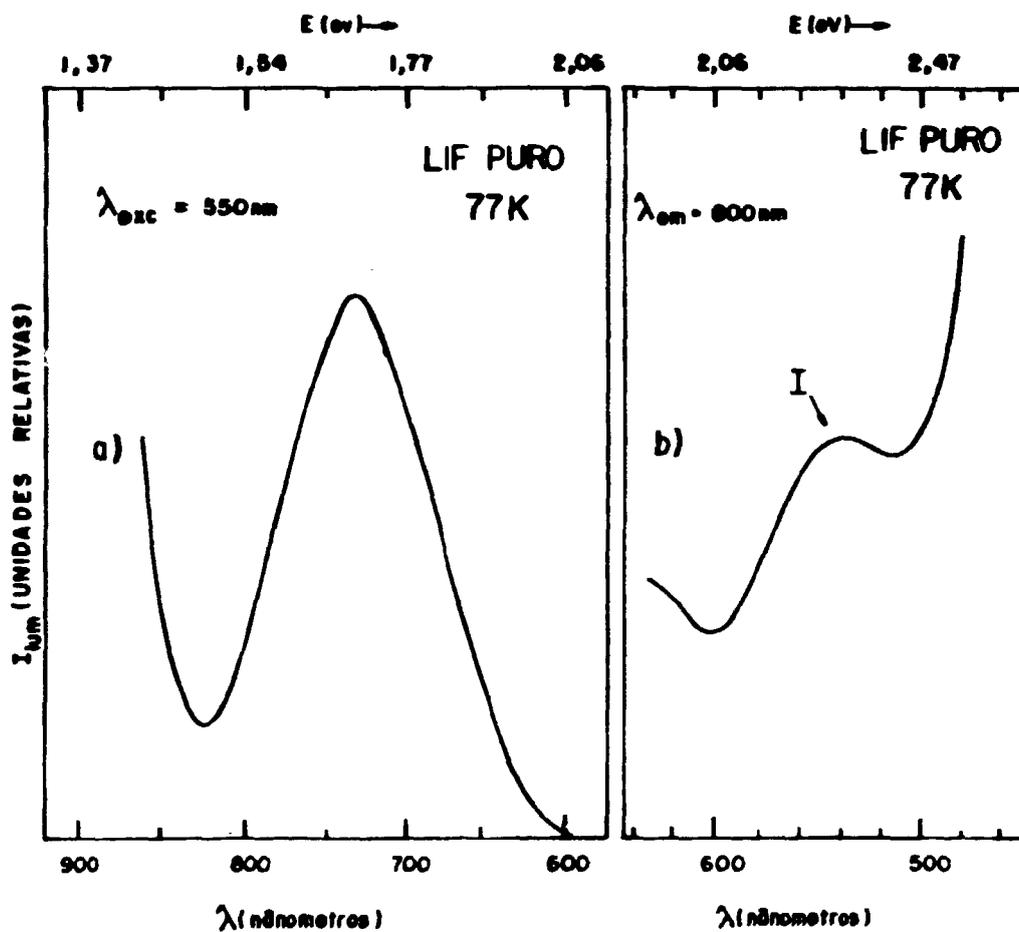


Figura 12- Espectros de emissão e excitação do centros I medidas à 77K, após ~ 20 horas da permanência da amostra de LiF puro à 300K após a irradiação com elétrons à 77K.

a- emissão para excitação em 550nm

b- excitação da luminescência em 800nm.

ção y verifica-se a formação muito mais acentuada de centros F_3 e F_2 (cerca de 3 vezes). Isso é mostrado nos espectros de absorção ótica da figura 13 que compara os efeitos dos dois tipos de irradiação em amostras idênticas submetidas à mesma dose e temperatura de irradiação.

Dessa maneira, a irradiação com feixe de elétrons favorece a formação de centros I e seus agregados que são armadilhas de elétrons propiciando portanto, a produção de centros agregados ionizados de F como α , F_2^+ , F_3^+ , etc ...

As curvas de crescimento dos centros F_2 , F_3^+ , F_3 e $F_2^+ \cdot O^{2-}$ em função da dose nas amostras irradiadas com elétrons de 1,5MeV e corrente de 0,3mA à 240K são apresentados na figura 14a e 14b.

Os pontos das curvas estão normalizados para intensidade da luz de excitação e pelas eficiências das grades de difração e pela resposta da fotomultiplicadora (S-20) dando valores em mV. Primeiramente nota-se na figura 14a que a taxa de formação de centros F_3 é constante com um patamar entre 20 e 30 Mrads e não satura até os níveis de doses estudados. Acredita-se que nesse caso os centros F_3 produzidos sejam provenientes de agregações aleatórias de centros F aos centros F_2 e não pela reação:



uma vez que os elétrons se encontram armadilhados pelos centros de lítio intersticial e pelos centros de oxigênio e hidrogênio.

Já o crescimento dos centros F_3^+ (curva 2 da fig. 14a) é praticamente linear até cerca de 40Mrads onde ocorre uma saturação. Verifica-se portanto que o crescimento desses dois centros F_3 e F_3^+ não estão correlacionados.

Observando-se as curvas 5 (da fig. 14a) e a curva da

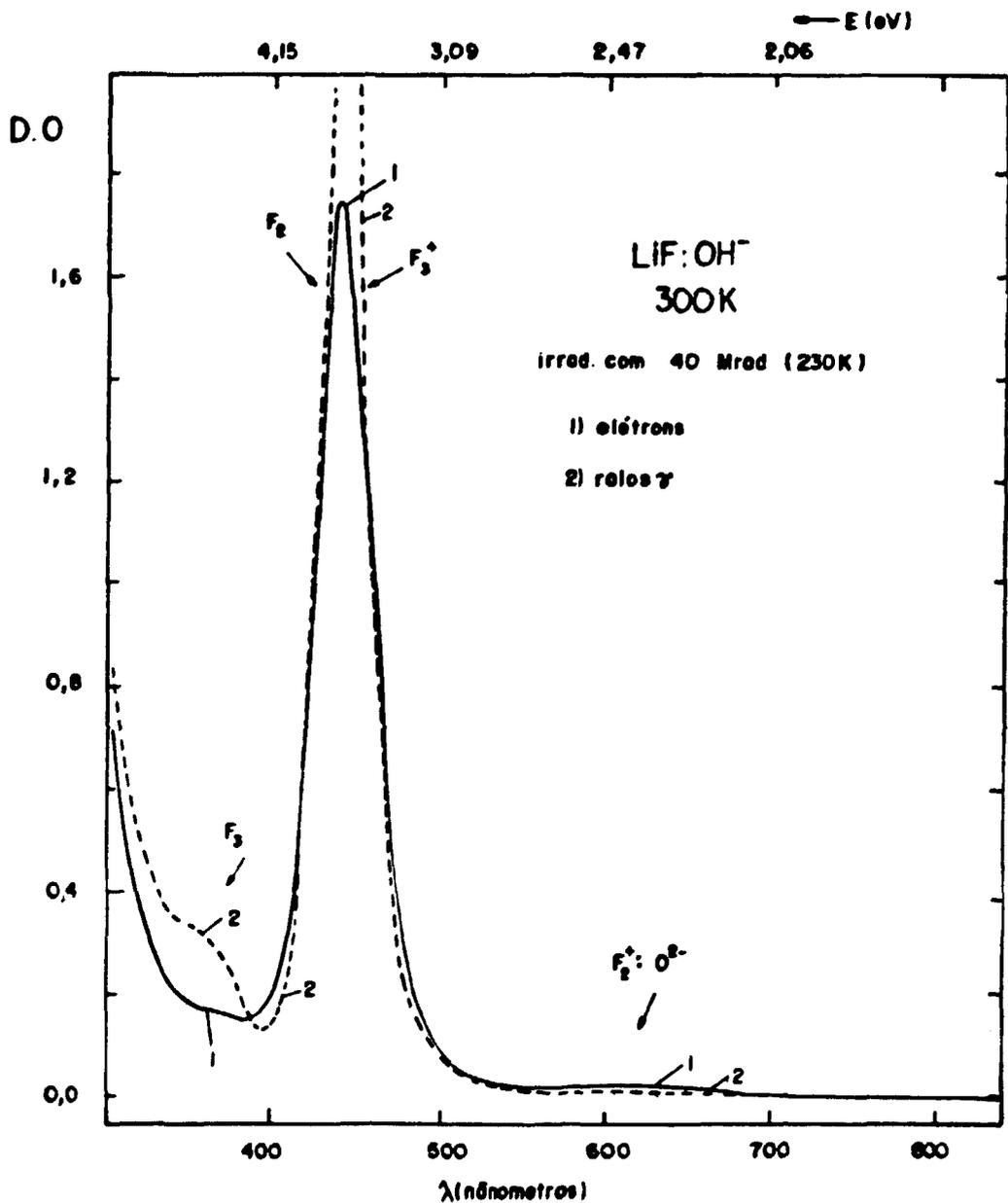


Figura 13 - Influência do tipo de irradiação à 230K e dose de 40Mrad.

1- Amostra de LiF:OH⁻ ($\sim 1 \times 10^{18}$ OH⁻/cm³ e d = 2,4mm) irradiado com elétrons;

2- Amostra de LiF:OH⁻ ($\sim 1 \times 10^{18}$ OH⁻/cm³ e d = 1,8mm) irradiado com γ.

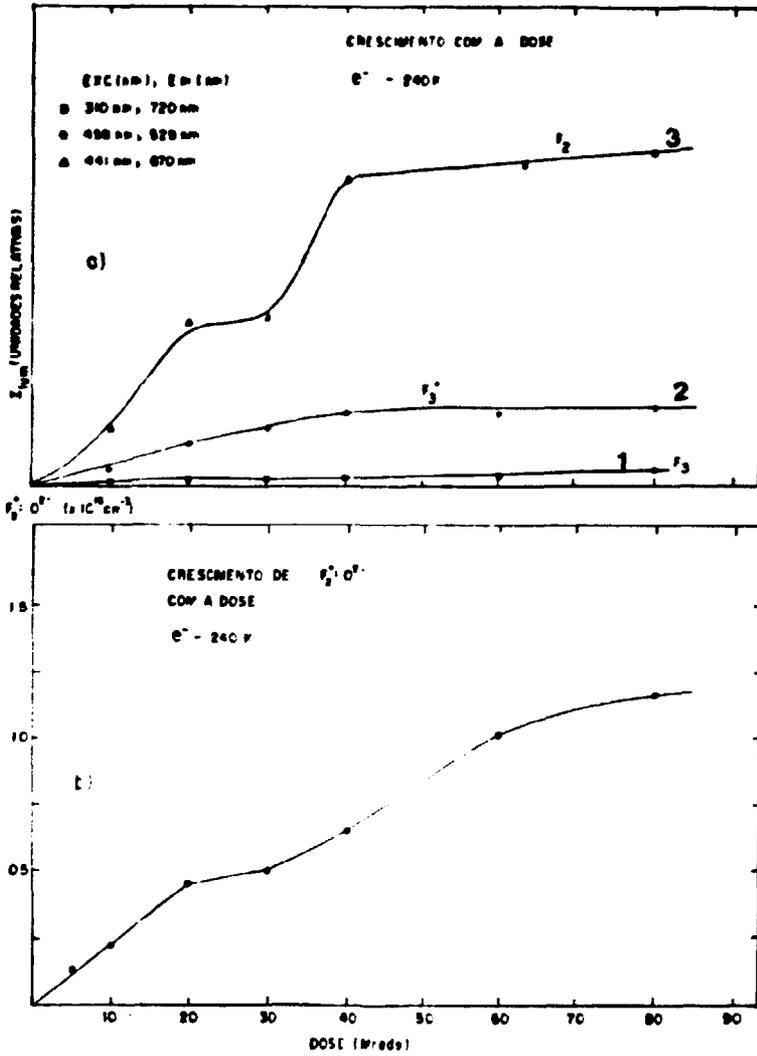


Figura 14 - Curva dose de crescimento de centros de agregados de F formados com irradiação eletrônica à 240K.
 a- crescimento dos centros $F_2(3)$, $F_3^+(2)$ e $F_3(1)$;
 b- crescimento do centro $F_2^+O^{2-}$ com a dose.

figura 14b, observa-se que o crescimento dos centros F_2 e $F_2^+O^{2-}$ apresentam aspectos semelhantes até ~ 30 Mrads onde se finaliza uma saturação intermediária iniciada em 20Mrads. Essa primeira saturação intermediária está certamente correlacionada com a produção de íons de oxigênio provenientes da dissociação de íon OH^- presentes inicialmente nas amostras. Nota-se que para essa temperatura de irradiação (230K), a dose necessária para quebrar 100% dos íons OH^- presentes é cerca de 20Mrads onde se observa o início da saturação do crescimento dos centros F_2 e $F_2^+O^{2-}$. Isso ocorre provavelmente devido a interrupção de produção dos íons de oxigênio provenientes da quebra do íon OH^- que nessa dose foi completamente destruído (ver figura 9b). O posterior aumento na concentração de $F_2^+O^{2-}$ a partir de 30Mrads, ocorre provavelmente devido ao aumento da concentração de centros F , vacâncias e armadilhas de elétrons que favorecem a formação de centros de dipolos O^{2-} durante a irradiação e consequentemente também favorecem a formação de centros $F_2^+O^{2-}$ após a irradiação.

Um fato novo e interessante de se notar, é que a re-irradiação das amostras com raios γ com baixa dose (0,7Mrads) à 77K, aumenta cerca de 50% a concentração de centros $F_2^+O^{2-}$ inicialmente obtido com a irradiação eletrônica de ~ 40 Mrads. Além desses centros, observa-se também um aumento considerável na quantidade de centros F_2 , F_3 e F_4 inicial. A figura 15a (curva 2) mostra o efeito dessa irradiação γ de baixa dose à 77K sobre a irradiação eletrônica de alta dose à 300K. Nessa figura mostra-se também o efeito do tempo de armazenagem da amostra à 300K após a irradiação eletrônica. O efeito do tempo de armazenagem nas amostras à 300K também produz um aumento de $\sim 50\%$ da concentração inicial de $F_2^+O^{2-}$ porém sem a produção indesejável de centros F_3 e F_4 como ocorre na irradiação com γ de baixa dose (fig. 15b).

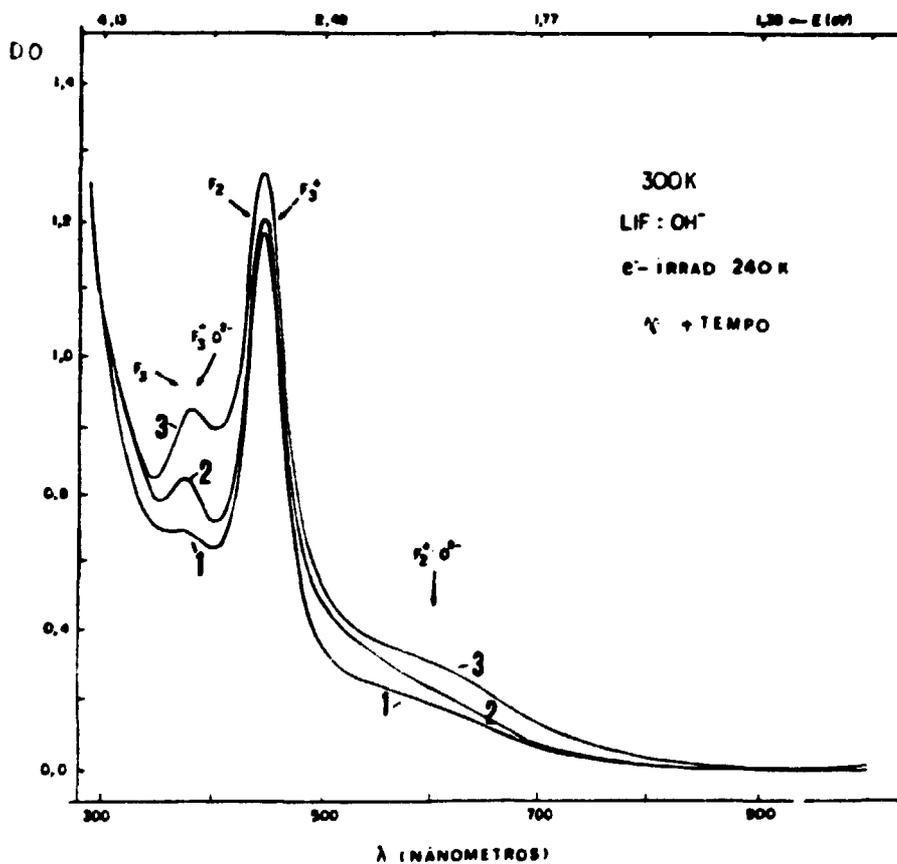


Figura 15a - Efeito da irradiação γ e da ação do tempo de armazenamento das amostras previamente irradiadas com elétrons (40Mrad e 240K)

- 1- Após 20 horas da irradiação eletrônica;
- 2- Após irradiação de 0,7Mrad com γ à 77K;
- 3- Após 8 meses da irradiação eletrônica.

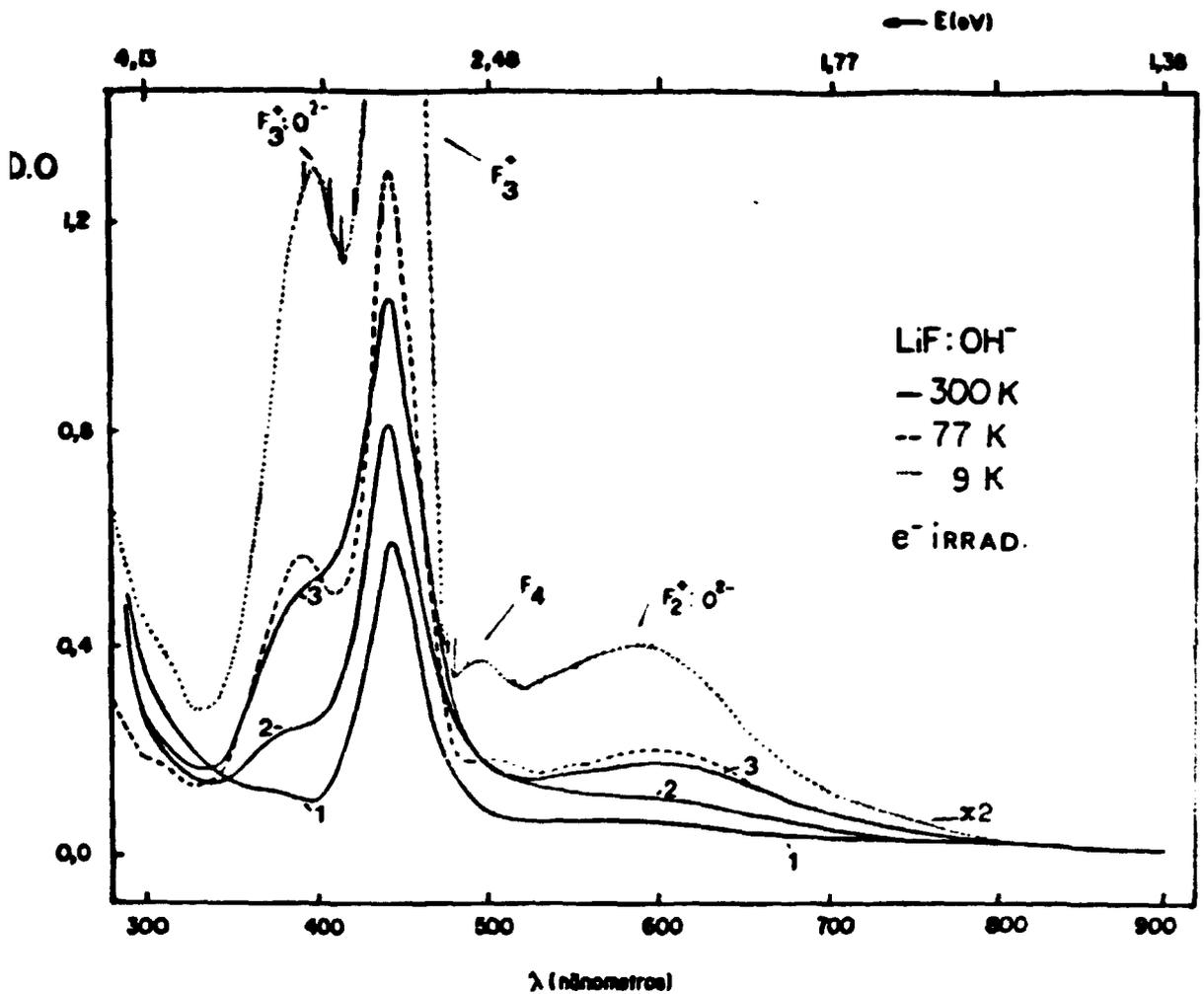


Figura 15b - Efeito do tempo de armazenagem à 300K de uma amostra irradiada com elétrons (40Mrad e 240K).

- 1- Após 20 horas da irradiação eletrônica;
- 2- Após 3 meses da irradiação.
- 3- Após 8 meses da irradiação (a curva sólida representa a medida à 300K, a tracejada à 77K e a pontilhada à 9K).

IV.2.2.3 PRINCIPAIS VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS DOIS TIPOS DE RADIACÃO: γ E ELÉTRONS

A presença de maior número de centros de lítio intersticiais e aglomerados nas amostras de LiF irradiadas com elétrons constituem-se na diferença básica existente em relação as amostras irradiadas com raios γ . Tais centros estabilizam-se pela captura de elétrons da rede aumentando o número de vacâncias aniônicas durante a irradiação e conseqüentemente a concentração final de centros agregados de F ionizados no processo de ativação térmica das vacâncias. Isso é muito importante do ponto de vista da produção de centros $F_2^+O^{2-}$ pois um aumento da concentração inicial de vacâncias disponíveis conduz a um aumento na eficiência da sua captura para formação do centro $F_2^+O^{2-}$ como veremos no próximo item.

Finalmente, a irradiação com elétrons apresenta uma grande vantagem sobre a irradiação com raios γ do ponto de vista da facilidade de produção dos defeitos desejáveis. O sistema de irradiação é muito mais simples e em poucos minutos obtém-se a dose desejada. Por outro lado a pequena penetração da radiação eletrônica de alta energia, 1,5MeV ($\sim 1,5$ mm no LiF) limita as espessuras das amostras a serem utilizadas. Esse problema, porém, pode ser superado se a energia do elétron for da ordem de 50MeV com a utilização de um acelerador linear tipo Van De Graaf. Dessa maneira, é possível a irradiação de verdadeiros "blocos" de LiF como no caso das irradiações com γ .

IV.2.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS MOLECULARES OH^-

Ficou claro até aqui que a presença de íons moleculares OH^- em cristais de LiF é essencial na produção dos centros estáveis $F_2^+O^{2-}$. Porém, o mecanismo de criação destes centros em cristais de LiF: OH^- apesar de ter sido intensivamente estudado, não foi suficientemente esclarecido.

Pelo conhecimento deste processo se poderia encontrar uma maneira de aumentar sua concentração máxima que é atualmente da ordem de magnitude de $7,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Uma das dificuldades encontradas no aumento deste máximo de concentração é o fato que a irradiação de alta energia produz inicialmente concentrações altas de centros F e centros armadilhadores de elétrons (vacâncias aniônicas e centros de impurezas).

As armadilhas de elétrons promovem eficientemente a formação de centros F_2^+ isolados que competem fortemente com a formação de centros $F_2^+O^{2-}$.

Até agora acredita-se que o centro $O^{2-}-\alpha$ é o precursor no processo de criação dos centros $F_2^+O^{2-}$ após a irradiação e difusão de vacâncias aniônicas no LiF⁽²¹⁾. O centro do dipolo $O^{2-}-\alpha$ é um dos produtos secundários da dissociação do íon OH^- como uma consequência da captura de um centro F pelo íon O^- substitucional, como já mencionamos.

A presença destes dipolos no LiF foram reportados por Radzabov⁽³⁹⁾. Suas bandas de absorção tem máximos em 113 e 190mm e sua emissão tem máximo em 428mm no LiF (esses centros também foram observados nos nossos cristais e serão evidenciados nos próximos ítems).

Visando o melhor entendimento do processo de estabilização do centro $F_2^+O^{2-}$, fizemos um estudo da produção desse centro com o aumento da concentração do OH^- para uma dose e temperatura de irradiação fixa como apresenta-se a seguir.

Propõem-se aqui que a produção dos centros $F_2^+O^{2-}$ esteja relacionada com o primeiro estágio de agregação dos centros F durante a difusão das vacâncias. Essa difusão térmica ocorre quando os cristais irradiados à baixa temperatura (230K) são trazidos à temperatura ambiente.

A curva exponencial de formação dos centros $F_2^+O^{2-}$

como uma função da concentração dos centros OH^- é mostrada na figura 16.

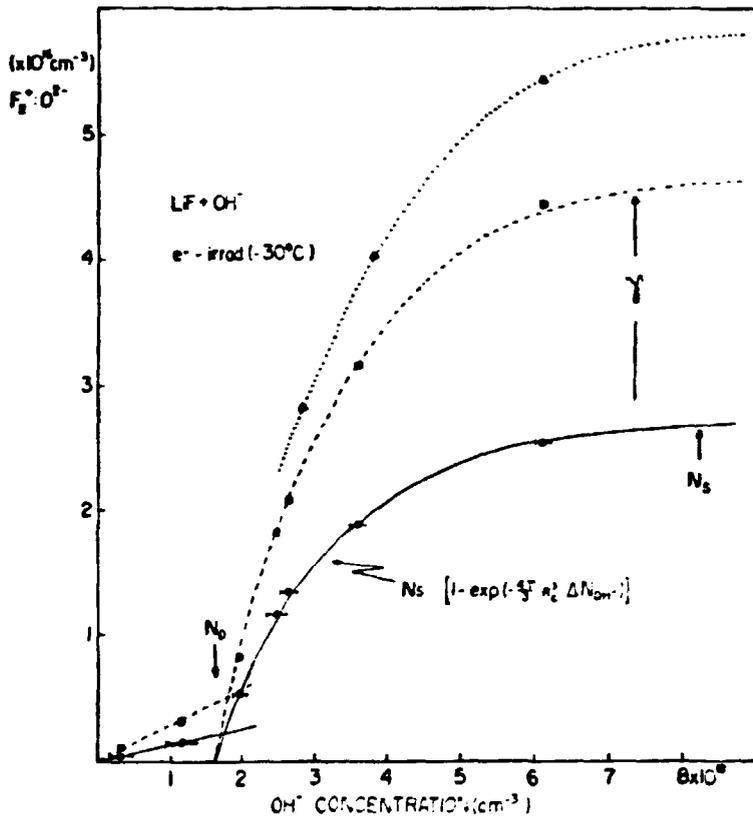


Figura 16 - Formação de $F_2^+O^{2-}$ em cristais de LiF com concentrações variáveis de OH^- . A linha sólida representa a curva de formação medida após conservar as amostras 20 horas à 300K após a irradiação - elétrons à 240K (45Mrad). A linha tracejada mostra o efeito de uma pequena dose de irradiação γ à 77K (0,7Mrad) e a linha pontilhada o efeito do tempo após 8 meses à 300K.

Nesse caso, todas as amostras foram irradiadas juntas com elétrons de 1,5MeV e corrente de 0,3mA (dose de 45,5Mrads) em 240K. Os pontos experimentais foram ajustados por um modelo estatístico envolvendo um raio crítico de captura da vacância (linha cheia da figura 1b) e a concentração efetiva de íons OH⁻ nesse processo.

Assume-se que os centros produzidos pela irradiação são distribuídos estatisticamente na rede. Presume-se também que a maioria dos átomos de oxigênio produzidos na dissociação do íon OH⁻ permanecem carregados negativamente na vacância como um centro O⁻ devido ao pequeno volume intersticial disponível nesta rede.

Por hora manteremos em aberto a estrutura do centro de oxigênio que é responsável pela formação do centro F₂⁺:O²⁻. Vamos representar tal centro por X e sua concentração de N_X e as vacâncias por α. A fração de centros α, $\frac{n(R)}{n_\alpha}$ que terão um centro X como vizinho mais próximo entre a distância R e R + dR é dada por:

$$\frac{n(R)}{N_\alpha} = \frac{4\pi R^2}{R_0^3} \frac{N_X}{N} \left(1 - \frac{N_X}{N}\right) \left(\frac{4\pi R_C^3}{R_0^3} - 2\right) \cdot dR \quad (1)$$

com $R_0^3 = \frac{1}{N} = \frac{a^3}{4}$ (a é o parâmetro de rede)

Integrando a equação (1) tem-se:

$$\frac{N(R)}{N_\alpha} \Bigg|_{R_2}^{R_1} = C \cdot \frac{N_X}{N} \frac{1}{\log\left(1 - \frac{N_X}{N}\right)} \left(1 - \frac{N_X}{N}\right) \left(\frac{4\pi R_C^3}{3R_0^3} - 2\right) \Bigg|_{R_1}^{R_2} \quad (2)$$

Vamos agora assumir que o centro X pode capturar uma vacância com eficiência η_0 constante a uma distância $R \leq R_C$. Para distâncias maiores que esta a eficiência de captura η é zero. Assim nós chamamos R_C como o raio crítico de captura. A eficiência total de formação dos centros $F_2^+ : O^{2-}$ neste modelo é dado pela soma de todos os pares X - α no cristal

$$\eta = \eta_0 \sum_0^{R_C} \frac{N(R)}{N_\alpha} = \eta_0 \left(1 - \sum_{R_C}^{\infty} \frac{N(R)}{N_\alpha} \right) \quad (3)$$

Nós sabemos que:

$$\sum_{R_C}^{\infty} \frac{N(R)}{N_\alpha} = e^{\left(-\frac{4\pi}{3} R_C^3 N_X \right)} \quad (4)$$

de maneira que a concentração de $F_2^+ : O^{2-}$ é dada por:

$$N(F_2^+ : O^{2-}) = N_S \left(1 - e^{-\frac{4\pi}{3} R_C^3 N_X} \right) \quad (5)$$

onde:

$$N_S = N_\alpha \eta_0$$

Para testar este modelo, nós plotamos ΔN definido como:

$$\Delta N = \left[\frac{N(F_2^+ : O^{2-}) - N_S}{N_S} \right] \quad (6)$$

em uma escala logarítmica como função da concentração de OH^- . O resultado é apresentado na figura 17 mostrando um ajuste muito bom de onde se extrai $R_C \approx 13,0 \pm 0,1$ a e $N_S = 2,74 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Pode-se notar que existem dois mecanismos de formação de $F_2^+ : O^{2-}$: um para concentração de OH^- abaixo de N_0 e outro acima de N_0 on-

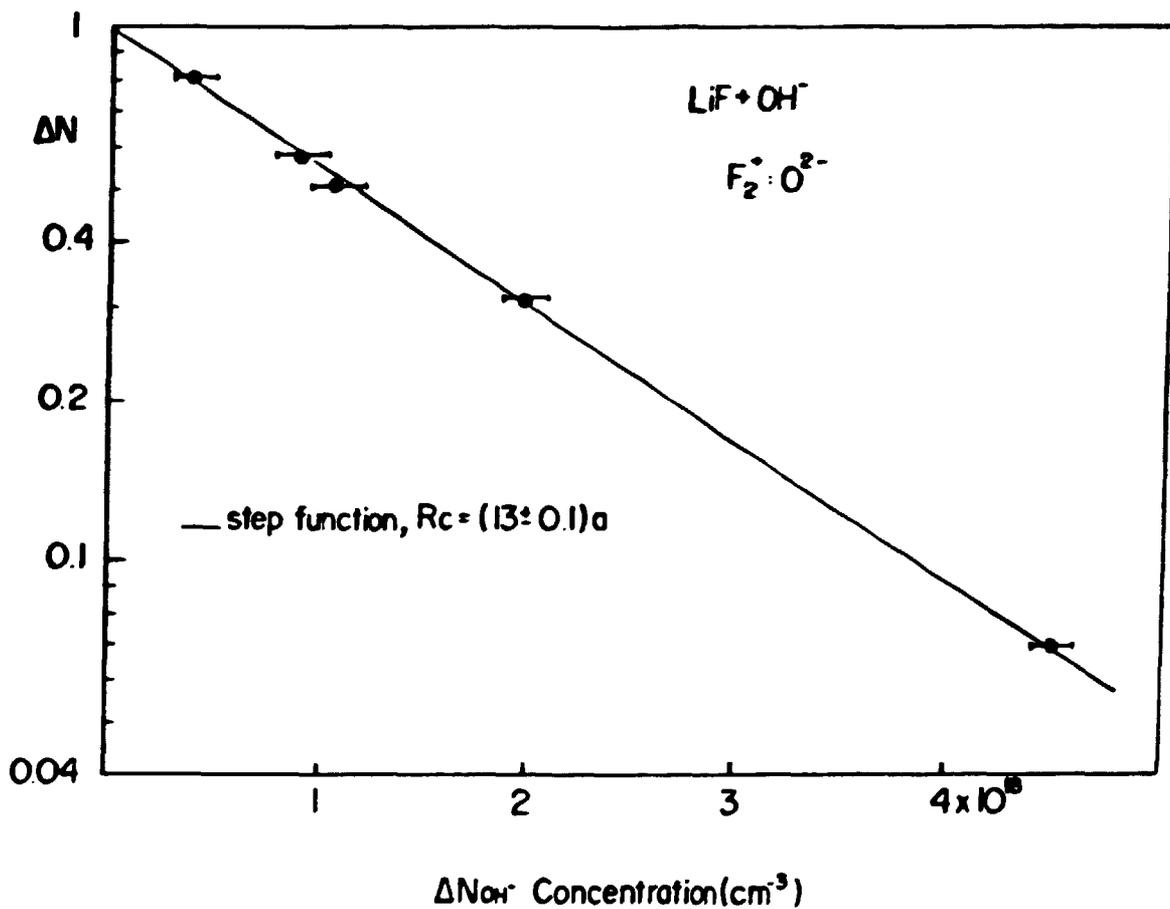
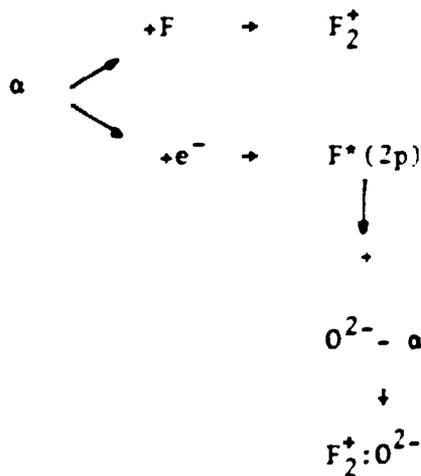


Figura 17 - Gráfico logarítmico de ΔN definido como $\left(\frac{N(F_2^+ : O^{2-}) - N_s}{N_s} \right)$, como função de ΔN_{OH^-} , $N_{OH^-} - N_0$, deslocamento na concentração de OH^- . A utilização de uma função simples para a captura de vacância fornece um bom ajuste como $R_c = 13 \pm 0,1a$.

de este modelo tem validade.

O valor determinado de 13,0 Å para o raio crítico de captura de vacância pelo centro X revela que nesse processo ocorre uma interação do mesmo tipo que existe entre dois centros F vizinhos sendo um no estado eletrônico fundamental (1s) e o outro centro F no estado eletrônico excitado relaxado (2p)⁽⁴²⁾. Isto significa que o centro X deve incluir em sua estrutura uma vacância aniônica. Esse centro, X, deve possuir um caracter eletrônico semelhante ao de um centro F no estado fundamental podendo aprisionar um elétron 2p num estado metaestável como acontece em um centro F' e capturar a vacância correlacionada para formar o centro $F_2^+ : O^{2-}$.

Considerando essas qualidades do centro X, nós concluímos que este centro deve ser o dipolo $O^{2-} - \alpha$. O seguinte mecanismo de formação é proposto:*



Nós concluímos diretamente deste modelo que a concentração de dipolos $O^{2-} - \alpha$ é menor que a concentração de íons OH^- . Computando a concentração necessária de $O^{2-} - \alpha$ por ajuste dos valores experimentais da concentração de $F_2^+ : O^{2-}$ pelo uso dos parâmetros ajustados R_C e N_S , nós podemos graficar a concentração de $O^{2-} - \alpha$ em função da concentração de OH^- como é mostrado

Chem. Phys. Lett., **1980**, *81*, 105-108. Accepted for publication 15/02/1980

na figura 18.

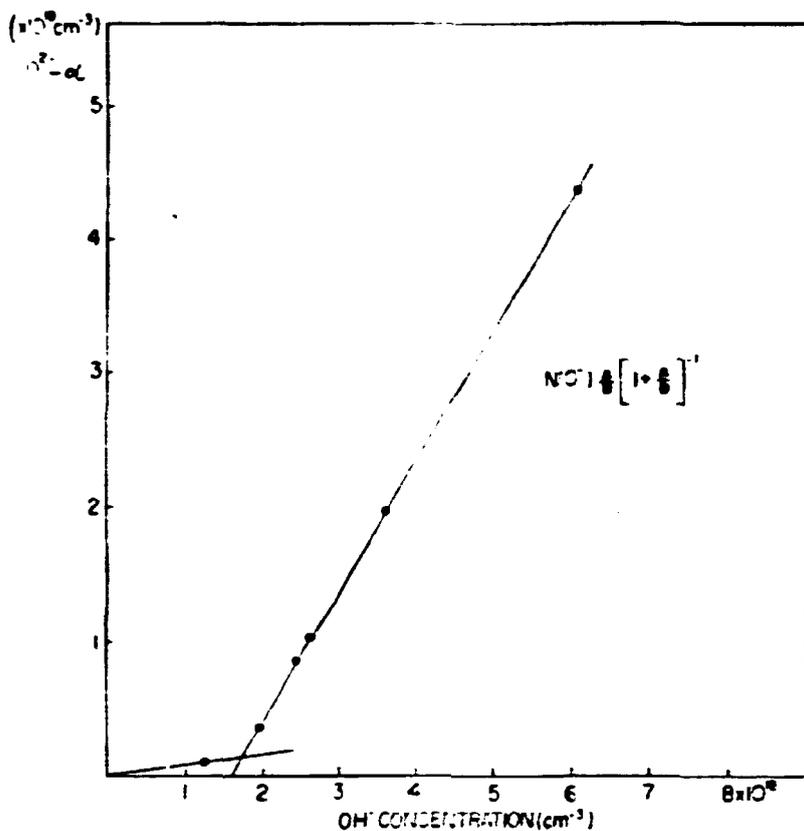


Figura 18 - Concentração de dipolos O^{2-} - α formados durante a irradiação eletrônica a 230K (45Mrad) com a utilização dos parâmetros ajustados R_c e N_s . $\frac{A}{B}$ varia de 0,086 a unidade considerando concentrações de OH^- crescentes. A e B representam respectivamente as taxas de formação e destruição dos centros O^{2-} - α .

Os resultados podem ser explicados com base numa equação de equilíbrio entre formação (taxa A) e destruição (taxa B) de dipolos O^{2-} durante a irradiação com elétrons. No equilíbrio temos:

$$N(O^{2-}) = N(O^-) \frac{A}{B} \left(1 + \frac{A}{B}\right)^{-1} \quad (7)$$

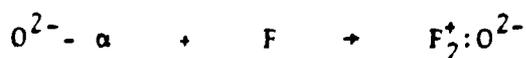
Para concentração baixa de OH^- $\frac{A}{B} = 0,08$ e para concentrações maiores que $N_0 = 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\frac{A}{B} = 1$. Neste caso, a concentração de dipolos O^{2-} segue a diferença de concentração ($N_{OH^-} - N_0$).

Essas duas regiões de formação de O^{2-} indicam que para concentrações baixas de OH^- e conseqüentemente concentrações baixas de O^- , a destruição desses dipolos é mais eficiente. Com o aumento da concentração de OH^- e conseqüentemente a de íons O^- , para valores acima de N_0 , a eficiência de formação e de destruição de O^{2-} igualam-se como consequência do aumento da proximidade entre um dipolo O^{2-} e o íon O^- que pode capturar o elétron e a vacância liberada do centro de dipolo pela ação da radiação e dar origem a outro dipolo.

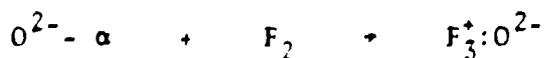
Ainda permanece a questão sobre a baixa eficiência de formação de centros $F_2^+ : O^{2-}$. Isto provém do fato que o dipolo O^{2-} tem que competir com o centro F no processo de captura de vacâncias na formação do F_2^+ (os centros F estão em concentrações maiores do que a dos dipolos). A eficiência de formação η_0 dos centros $F_2^+ : O^{2-}$ pode ser estimada efetuando-se a razão entre a concentração inicial de vacâncias N_a e a concentração de saturação N_s . A concentração N_a é obtida somando-se todos os centros F agregados ionizados produzidos no equilíbrio à 300K após a irradiação ($F_2, F_3^+, F_2^+ : O^{2-}, \dots$). Esta concentração foi estimada da ordem de $3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Assim: $\eta_0 = \frac{N_s}{N_a} = 0,01$

Em conclusão, poderíamos aumentar essa eficiência η_0 aumentando a concentração inicial de vacâncias presentes na rede antes do processo de ativação térmica. Isto seria possível por um processo de destruição ótica dos centros F em temperaturas abaixo de 200K com luz laser de alta intensidade.

Na figura 16 (linha pontilhada), pode-se observar o efeito, comentado no ítem anterior, do aumento da concentração dos centros $F_2^+ : O^{2-}$ produzidos durante a difusão térmica das vacâncias, com a armazenagem das amostras à temperatura ambiente por alguns meses. Este efeito provavelmente ocorre devido a pequena difusão térmica dos dipolos $O^{2-} - \alpha$ restantes a temperatura ambiente. De acordo com dados da referência 21, a energia de ativação para a migração do dipolo $O^{2-} - \alpha$ é $1,3 \pm 0,2\text{eV}$ enquanto para as vacâncias aniônicas é $1,0 \pm 0,2\text{eV}$. Assim, a causa mais provável do crescimento dos centros $F_2^+ : O^{2-}$ à temperatura ambiente é a interação de um $O^{2-} - \alpha$ com um centro F vizinho



A possibilidade deste mecanismo é confirmado pela redução da banda F com um simultâneo aumento da banda do $F_2^+ : O^{2-}$ durante a estocagem do cristal à temperatura ambiente. Um efeito também decorrente da migração dos dipolos $O^{2-} - \alpha$ é um acréscimo da banda dos $F_3^+ : O^{2-}$ (absorção em 390nm) resultado da seguinte equação (ver Fig. 15b, curva3):



Um pequeno aquecimento do cristal de $\text{LiF} : \text{OH}^-$ (entre 70 - 100°C) não conduz ao crescimento da banda do $F_2^+ : O^{2-}$. Tal aquecimento aparentemente conduz aglomeração dos dipolos $O^{2-} - \alpha$ que

assim não participam da formação dos $F_2^+O^{2-}$.

A armazenagem das amostras por um longo tempo em temperaturas inferiores à 273K não conduzem a formação de $F_2^+O^{2-}$ e $F_3^+O^{2-}$. Isto ocorre devido ao fato dos O^{2-} a perderem sua mobilidade e não participarem na reação de formação dos centros F_2^+ e F_3^+ estabilizados.

Na realidade apenas 1% dos dipolos O^{2-} a produzidos são efetivos na produção dos centros $F_2^+O^{2-}$ completando o processo de ativação térmica em cerca de 8 meses. Os dipolos restantes podem se aglomerar em uma configuração mais estável inibindo a reconstituição dos íons OH^- .

A curva pontilhada da figura 16, mostra o efeito da reirradiação γ (0,7Mrads à 77K) sob a irradiação eletrônica, a qual incrementa a concentração de $F_2^+O^{2-}$ por um fator de 1,7. Percebe-se que o mecanismo de formação de $F_2^+O^{2-}$ após a irradiação γ ainda permanece inalterado (mesmo R_C).

Assim conclue-se que a irradiação γ atua no sentido de aumentar a concentração de saturação N_S . Portanto, a irradiação γ promove um aumento na concentração de vacâncias presentes logo após a irradiação e conseqüentemente um aumento nos dipolos O^{2-} a formados. Se antes da irradiação γ , a amostra passar por mais de 20 horas pela temperatura ambiente, tanto os centros F_2 , F_3 , F_4 quanto os centros $F_2^+O^{2-}$ sofrerão um aumento de concentração. Esse aumento ocorre devido a existência de centros F_3^+ e centros F_2 antes da irradiação γ , além de centros de lítio intersticiais (armadilhas de elétrons). Assim a destruição desses centros de lítio, com a irradiação γ e de outras "traps" de elétrons se possibilita a reação:



e decorrentes da formação de F_3 :



A possível ionização dos centros F e liberação de vacâncias, resulta em um acréscimo na concentração dos centros $F_2^+O^{2-}$, já existentes após a irradiação com elétrons, e que não devem ser destruídos pela baixa dose de γ recebida.

Já se a irradiação γ ocorrer sem a passagem das amostras pela temperatura ambiente, um acréscimo na concentração dos $F_2^+O^{2-}$ é observado em comparação a uma amostra que foi irradiada apenas com elétrons, com a vantagem de não serem formados centros agregados de F neutros (F_3 e F_4).

A tabela seguinte mostra os melhores resultados obtidos (06/12/1989).

N_{OH^-} $\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	TIPO (temp (K))	DOSE (Mrad)	DATA	$N_{F_2^+}$ $\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
3.00	γ (230K)	15	22/6/88	2,64
2.85	e (230K)+ γ (77K)	45+0,7	20/3/88	2,84
3.00	e (230K)	40	06/9/88	3,35
3.00	e (230K)+ γ (77K)	46+0,7	05/10/88	3,45
3.50	e (300K)	40	05/10/88	3,80
3.80	e (230K)+ γ (77K)	45+0,7	20/03/88	4,05
4.30	e (230K)+ UV(RT)	45+1 h	14/03/88	4,30
5.10	e (230K)+ γ (77K)	45+0,7	20/03/88	5,03
6.10	e^- (230K)+UV(RT)+ γ (77k)	45+1h+0,7	12/03/88	5,46

A partir dos resultados tabelados e das evidências experimentais observadas podemos estabelecer as melhores condições para produção de centros $F_2^+O^{2-}$: irradiação de cristais de LiF, dopados com alta concentração de íons OH^- ($> 5,0 \times 10^{18} OH^-/cm^3$), com elétrons à $\sim 230K$ e 40Mrad e posterior reirradiação das amostras com raios γ de 0,7Mrad, à 77K.

V. ESPECTROSCOPIA ÓTICA DOS PRODUTOS DA QUEBRA DO ÍON OH^- E SEU ENVOLVIMENTO NA FORMAÇÃO DO $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$

Verificamos, no capítulo anterior, que os íons OH^- em cristais de $\text{LiF}:\text{OH}^-$ sob irradiação de alta energia, sofrem dissociação, o que conduz a formação de um grande número de produtos e sub-produtos. Nesse capítulo nos propomos a estudá-los, com o objetivo principal de esclarecer ainda mais os processos que conduzem a estabilização dos centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$.

Infelizmente no LiF , ao contrário de outros haletos alcalinos, a banda de absorção eletrônica do íon OH^- , bem como as bandas de absorção eletrônica dos centros de oxigênio (produtos da dissociação do íon OH^-) encontram-se na região do vácuo ultravioleta e portanto, fora do intervalo espectral dos espectrofotômetros de absorção e de emissão convencionais. Tentaremos, no entanto, chegar a um resultado elucidativo através da investigação dos espectros de absorção eletrônica e vibracional e de emissão.

V.1 ESTUDO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os cristais de $\text{LiF}:\text{OH}^-$ não irradiados, apresentam uma banda de absorção vibracional do íon OH^- em 3720cm^{-1} ($2,68\mu\text{m}$) com uma largura de 29cm^{-1} devido a excitação ótica do modo de estiramento de ligação da molécula. As amostras de $\text{LiF}:\text{OH}^-$ podem conter outras impurezas, como por exemplo, íons divalentes positivos. Tais impurezas estão presentes na rede associadas a vacâncias catiônicas compensadoras de carga podendo se associar aos íons OH^- formando complexos. Tais complexos dão origem a uma série de linhas finas de absorção (4cm^{-1}) na região entre 3690 à 3540cm^{-1} , ou seja, no lado de energia mais baixa do modo de estiramento do íon OH^- "livre". Magnésio é a impureza principal no LiF e forma complexos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ⁽³³⁾.

Os espectros no infravermelho, das amostras utilizadas

nesse trabalho, estão apresentadas na figura 19. A curva a dessa figura refere-se a uma amostra pura cujo material foi tratado pelo método de refino por zona. Esse tratamento retira as impurezas OH^- inicialmente presentes nas amostras. Consequentemente o espectro infravermelho dessas amostras tratadas (curva a) não exibe bandas relacionadas aos íons OH^- "livres" ou complexos $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A segunda amostra (curva b) não apresenta absorção em 3720cm^{-1} do íon OH^- "livre", mas uma série de bandas de absorção finas devido aos complexos $[\text{Mg}^{++}(\text{OH}^-)_2]$ - vacância catiônica. A terceira e quarta amostras (curvas c e d), que possuem cerca de 25ppm de magnésio, apresentam respectivamente 4 e 5 bandas de absorção finas com predominância da banda do íon OH^- livre em 3720cm^{-1} .

Nós observamos também nessas amostras, a presença de absorções com máximos em 2950, 2910, 2840 e 1750cm^{-1} . A presença dessas absorções está, provavelmente, relacionada com as impurezas moleculares CH_4 (2950 e 1750cm^{-1}) e CHO (2910 e 2840cm^{-1} com largura de 8cm^{-1}). Os carbonos constituintes desses dois compostos foram provavelmente introduzidos na rede cristalina do LiF durante o crescimento do monocristal, devido a utilização de cadinhos de grafite. Essas impurezas devem ocupar a posição dos ânions na rede. A distorção local introduzida por essa substituição é mínima uma vez que o raio das ligações C-H ($1,05\text{Å}$) e C-O ($1,4\text{Å}$) são comparáveis ao raio iônico do F^- ($1,33\text{Å}$).

Sob ação da radiação de alta energia (γ ou elétrons) nos cristais de $\text{LiF}:\text{OH}^-$, ocorre a dissociação dos íons OH^- e dos complexos formados com as impurezas divalentes positivas. Como já verificamos, é necessário uma dose de $\sim 20\text{Mrads}$ para destruir totalmente os íons OH^- presentes. Ao mesmo tempo que a banda do OH^- livre (3720cm^{-1}) é destruída, começam aparecer novas bandas no espectro infravermelho.

Observamos a formação de várias bandas de absorção entre

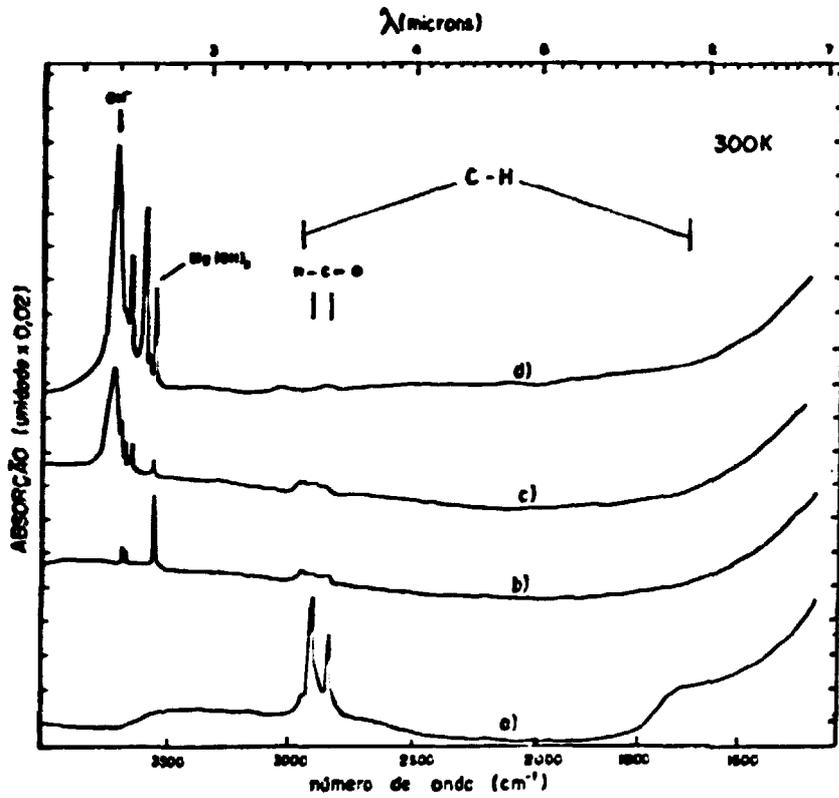


Figura 19 - Absorção vibracional de amostras de LiF não irradiadas.

- a- LiF puro refinado por zona ($d = 28,0\text{mm}$);
- b- LiF contendo 25 ppm de Mg^{++} ($d = 2,2\text{mm}$);
- c- $\text{LiF}:\text{OH}^-$ crescido em atmosfera de argônio ($d = 4,2\text{mm}$);
- d- LiF crescido no ar ($d = 13,0\text{mm}$).

1800 e 2300cm^{-1} com crescimento da dose de irradiação. O espectro de absorção dessas amostras irradiadas com diferentes doses é mostrado na figura 20. Apesar de não resolvidas, podemos observar cinco máximos de absorção localizados em: 1925, 1980, 2080, 2160 e 2190cm^{-1} . Essas bandas estão correlacionadas com a presença de íons de hidrogênio negativo intersticiais H_i^- (centros U_1) livres e associados com os vários defeitos produzidos na rede. Os centros H_i^- isolados no LiF produzem a banda em 2190cm^{-1} que aparece no início da irradiação (10Mrads). Admite-se que as bandas deslocadas para frequências menores do que 2190cm^{-1} são devidas aos íons H_i^- perturbados por vários defeitos intrínsecos produzidos simultaneamente pelo dano de irradiação da rede como por exemplo, vacâncias aniônicas, "clusters" de F^- e Li^+ . Isso é confirmado pelo aumento dessas absorções com relação a absorção em 2190cm^{-1} a medida que se aumenta a dose de irradiação⁽²¹⁾.

Um outro produto da dissociação do íon OH^- foi por nós observado nas amostras de LiF: OH^- irradiadas com raios γ , responsável pela formação de uma banda larga de absorção entre 2400 e 4000cm^{-1} . Lobanov e outros⁽³⁷⁾ observaram inicialmente esse produto e atribuíram a absorção correspondente como proveniente de moléculas pertencentes ao grupo O_mH_n . Essa atribuição foi reforçada pela comparação deste espectro com um espectro de filme fino de água no substrato de LiF que é uma molécula também pertencente ao mesmo grupo onde $m = 1$ e $n = 2$ (figura 21).

De acordo com esses mesmos autores os complexos O_mH_n são formados durante a irradiação segundo a reação:



Um acompanhamento do espectro no infravermelho durante as vinte horas de permanência à 300K posteriores a irradiação γ , não relevou nenhuma mudança na absorção do complexo O_mH_n , indicando

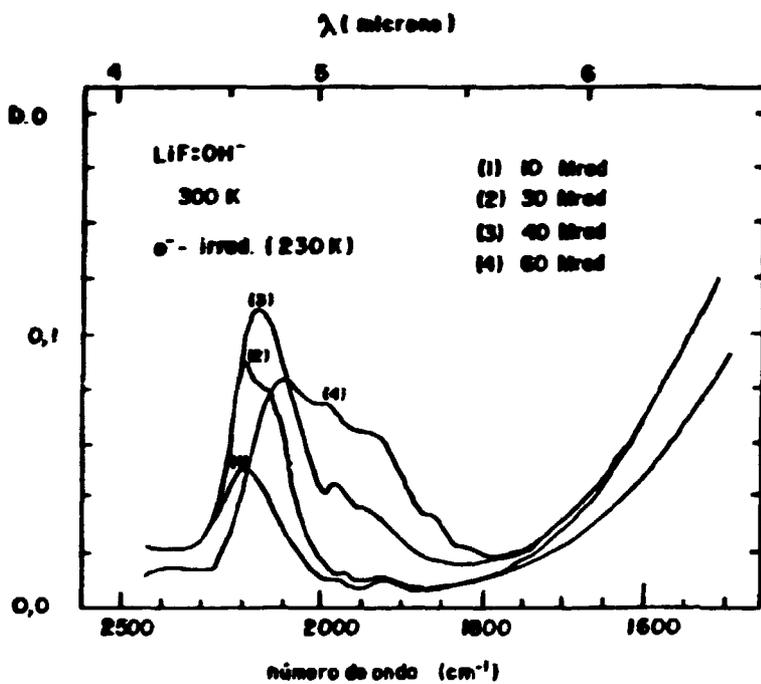


Figura 20 - Absorção vibracional de amostras de LiF:OH⁻ irradiadas com elétrons à 230K.

- 1- 10Mrad;
- 2- 30Mrad;
- 3- 40Mrad
- 4- 60Mrad.

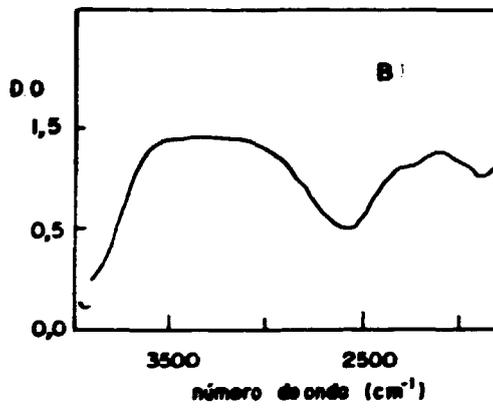
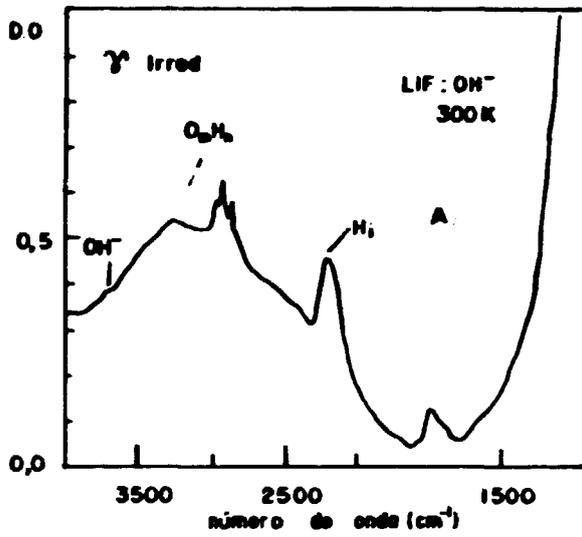


Figura 21 - Banda de absorção do $O-H_n$.

a- Amostra de $LiF:OH^-$ irradiada com γ ;

b- Filme fino de água no substrato de LiF .

que sua formação ocorre realmente durante a irradiação. Verificamos também, que o complexo não é notado nas amostras irradiadas com feixe de elétrons, como mostra a figura 22a. Nesse caso, mesmo para irradiações com doses mais altas à 230K (40Mrad) não ocorre formação da banda larga entre 2400 e 4000 cm^{-1} que pode ser observada nas amostras irradiadas com γ para a mesma temperatura (figura 22b).

Portanto, se o mecanismo proposto por Lobanov para a formação do complexo O_mH_n for assumido, para a irradiação com raios γ , uma parte significativa dos íons O^{2-} - α (sub-produtos da dissociação do OH^-) formados, produzem o complexo O_mH_n não participando da formação dos centros $\text{F}_2^+-\text{O}^{2-}$.

Nesse aspecto, a irradiação com elétrons leva vantagem sobre a irradiação γ , pois não conduz à formação desses complexos O_mH_n .

Fizemos ainda, algumas outras observações importantes com relação ao espectro no infravermelho, enumeradas a seguir:

- 1) Não se observaram mudanças na banda O_mH_n com a irradiação γ (77K; 0.7Mrad) após a irradiação eletrônica de alta dose;
- 2) O tempo de armazenamento das amostras à temperatura ambiente não provoca alterações na banda do complexo O_mH_n (fig. 23a);
- 3) A banda vibracional do complexo O_mH_n , nas amostras irradiadas com γ é mais evidente nas irradiações à temperaturas de 300 e 230K;
- 4) As absorções do CHO^- e CH^- sofrem alterações com a variação da dose de irradiação. Num primeiro estágio são parcialmente destruídas e logo após reconstituídas;

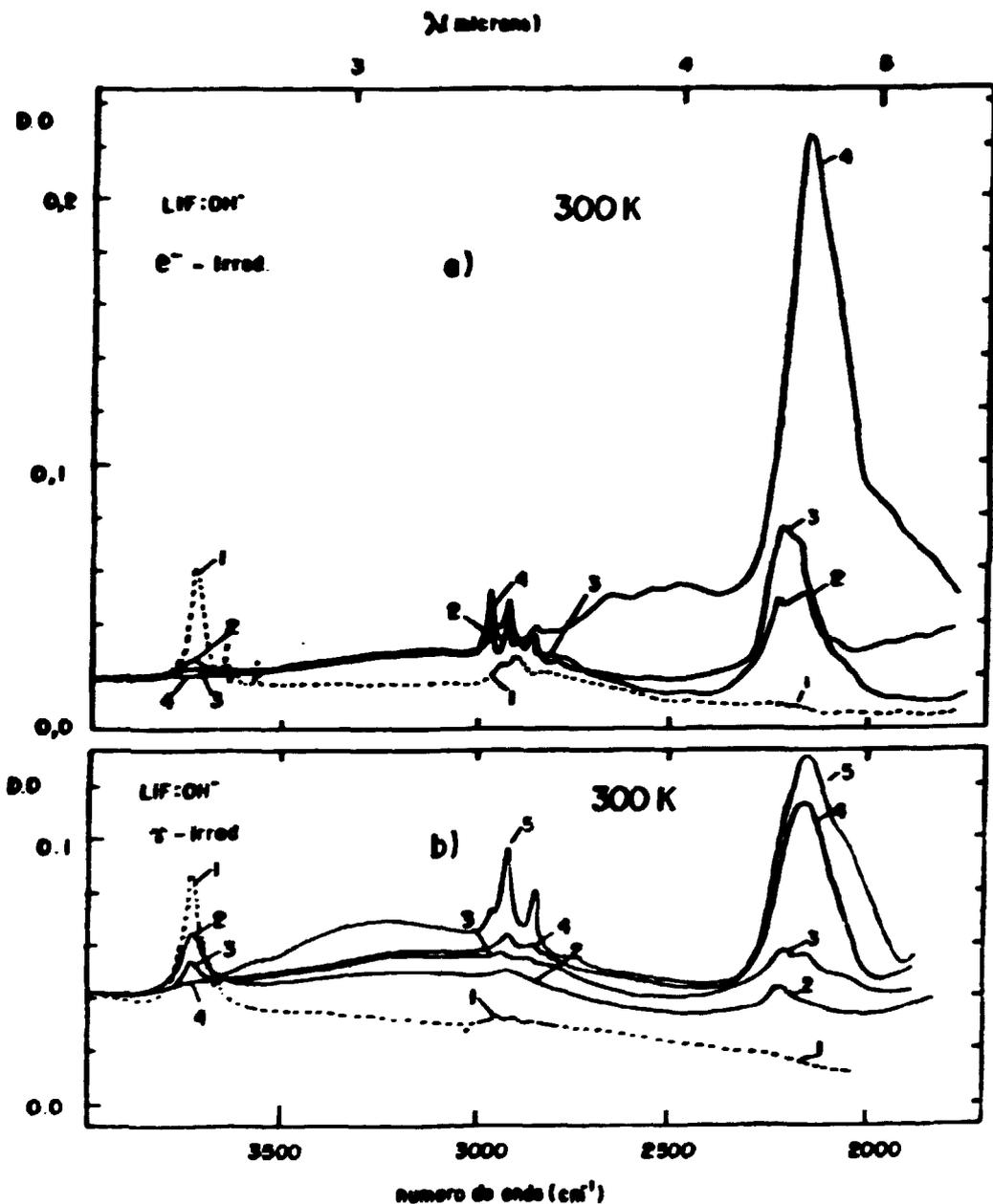


Figura 22 - Absorção vibracional de amostras de LiF:OH⁻ irradiadas à 230K.

- a- 1) não irradiada; 2) irradiada com elétrons 10Mrad;
 3) 20Mrad; 4) 40Mrad.
- b- 1) não irradiada; 2) irradiada com γ 5Mrad; 3) 13,5 Mrad; 4) 23,5Mrad; 5) 40Mrad.

5) Observa-se que o tempo de armazenamento das amostras (irradiadas) na temperatura ambiente provoca um aumento na banda do ClO^- e decréscimo da banda do Cl^- (fig. 23a);

6) Um tratamento térmico da amostra (irradiada) $\approx 500\text{K}$ por 50 min provoca a reconstituição parcial (57%) dos íons OH^- inicial e a destruição parcial (29,0%) da banda U_1 (fig. 23b).

Observa-se, também, um decréscimo da banda U_1 nas amostras que foram armazenadas à temperatura ambiente por mais de 8 meses (fig. 23a).

V.2 BANDAS DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA

A figura 24 mostra a absorção ótica característica das amostras não irradiadas de LiF puro (curva 1) e LiF: OH^- (curvas 2 e 3). Observa-se que nas amostras contendo impurezas de oxigênio, existem bandas de absorção que se estendem do comprimento de onda inferior à 200nm para a região do visível. Isso resulta numa coloração amarelada do cristal.

Sabe-se que a absorção eletrônica do íon OH^- nos cristais de NaCl, KCl e KBr consiste em uma banda larga sem estrutura localizada na região do UV e no vácuo ultravioleta no caso do NaF. Para essas redes cristalinas, muito investigadas, o valor do máximo da banda de absorção da banda OH^- segue uma relação empírica tipo de Molwo-Ivey da forma $\lambda_{\text{máx}} = 752 d^{0,88}$ (54). Utilizando essa relação e os dados obtidos da literatura, concluímos que a posição do máximo da banda de absorção eletrônica do íon OH^- no LiF se encontra em torno de 134nm. Esse fato, nos dá base para propor que a absorção não resolvida que observamos em torno de 200nm nas amostras de LiF: OH^- (curva 3 da figura 24) seja produzida pela transição eletrônica do íon OH^- localizada com

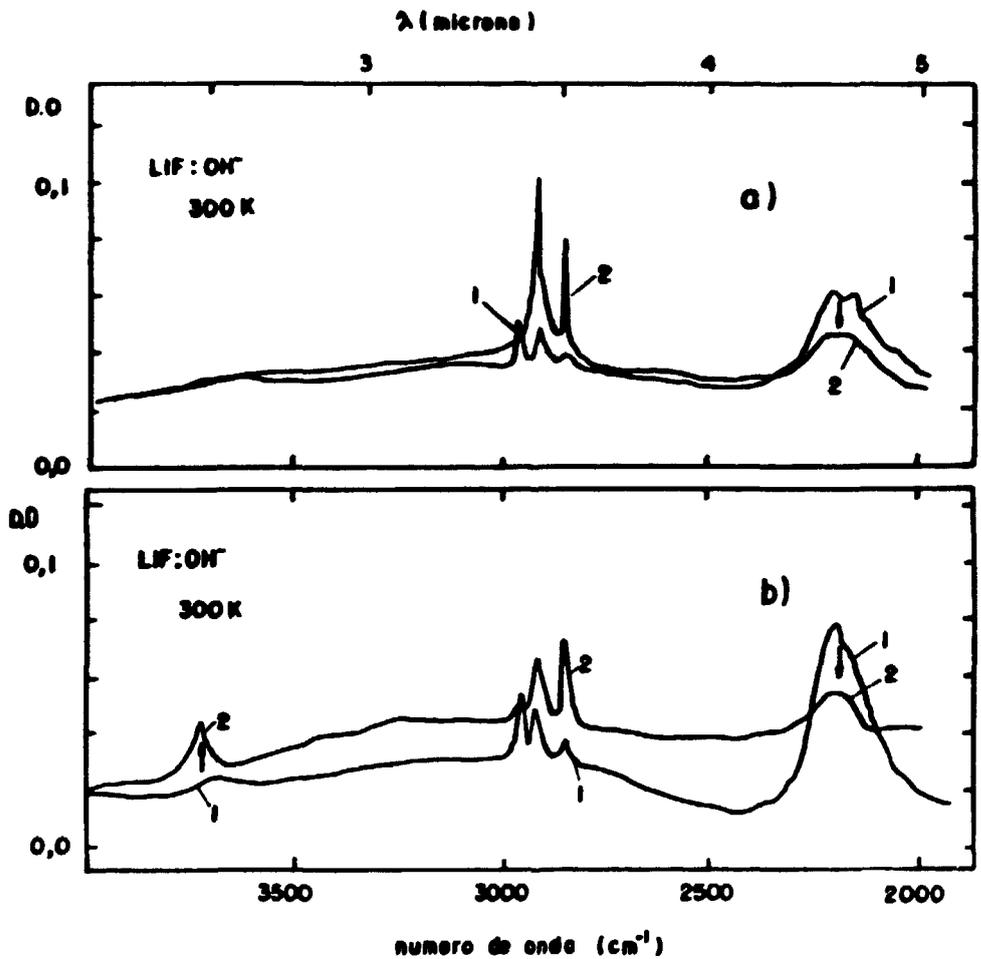


Figura 23 - Mudanças nas bandas de absorção vibracional de amostras de LiF:OH^- irradiadas com elétrons, 20Mrad à 230K. a- armazenagem das amostras à 300K. 1) por 30 horas ; 2) por 6 meses. ($d = 1,6\text{mm}$) b- tratamento térmico à 500K. 1) antes do tratamento; 2) após 50 min à 500K. ($d = 3,0\text{mm}$)

máximo em 134nm.

Enquanto a amostra pura crescida com argônio não apresentou absorção alguma no UV até o limite de medida do espectrofotômetro em 185nm (curva 1 da figura 24), pôde-se observar algumas absorções nessa região para a amostra crescida no ar (curva 2).

Para se obter mais informações a respeito dessas absorções no UV, foi necessário a utilização da técnica de medida de excitação e emissão luminosa.

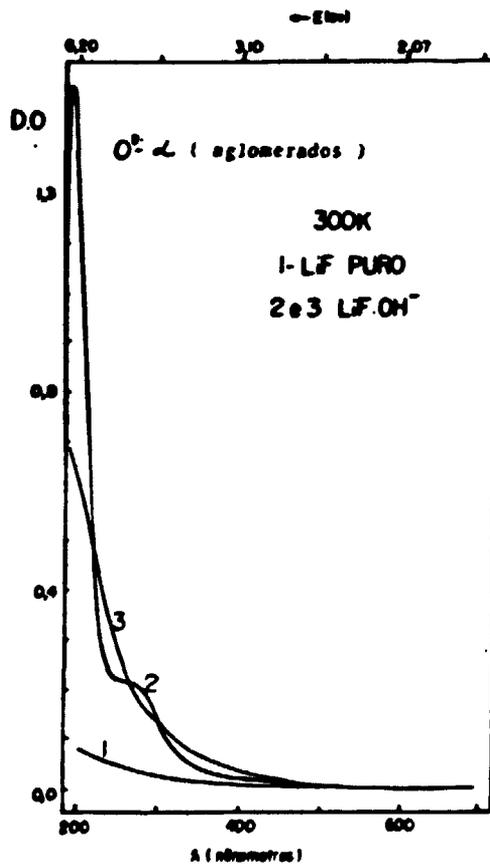


Figura 24 - Absorção óptica de amostras de LiF não irradiadas.

- 1- LiF puro crescido em atmosfera de argônio (d = 2,5 mm);
- 2- LiF crescido no ar (d = 2,5mm);
- 3- LiF:OH⁻ crescido em atmosfera de argônio (d = 4,0 mm).

V.3 ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DOS CENTROS DE OXIGÊNIO

O espectro de absorção ótica da amostra crescida no ar apresenta aparentemente duas bandas em 198nm e 270nm conforme é ilustrado na figura 24, curva 2. A banda em 198nm não é pertencente aos centros de dipolos O^{2-} -a isolados que absorvem em 113 nm e 191nm e emitem em 428nm⁽³⁹⁾. Segundo a referência (43), pode ocorrer uma aglomeração desses centros durante o crescimento produzindo um deslocamento das bandas de absorção para energia mais baixa, sendo uma dessas absorções situada em 200nm que é aproximadamente coincidente com a banda que observamos em 198nm.

Esses resultados são ainda reforçados pelas medidas de emissão e de excitação da amostra referida.

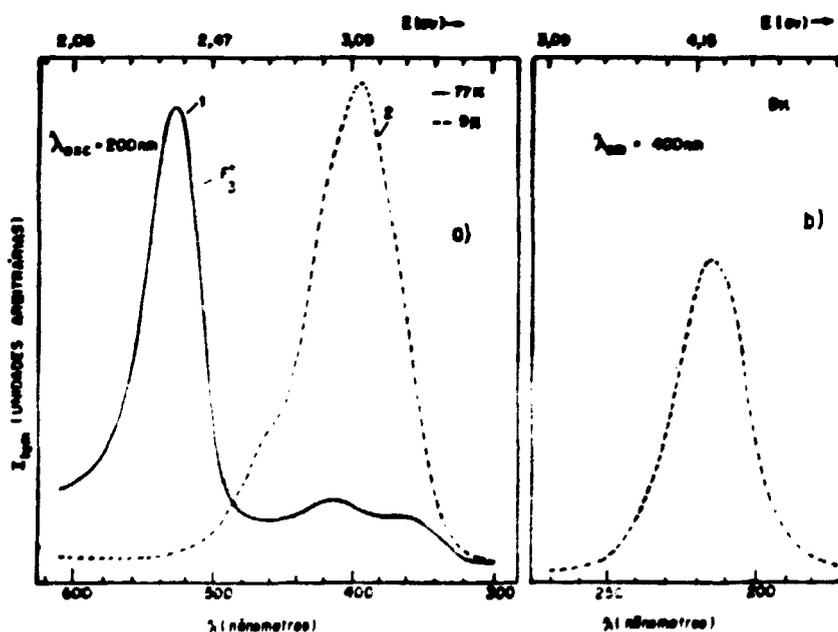


Figura 25A.- a) Espectro de emissão para excitação em 200nm de amostras de $LiF:OH^-$: 1- irradiada com elétrons à 250K por 10Mrad e 2- não irradiada.
b) Excitação da luminescência em 400nm.

Como podemos observar na figura 25A, a amostra possui uma emissão centrada em 400nm não coincidente com a emissão pertencente aos centros O^{2-} - α isolados. Porém essa emissão apresenta um máximo de excitação em 219nm que é coincidente com a segunda banda verificada na decomposição do espectro de absorção ótica por soma de gaussianas (figura 25B). Provavelmente o centro responsável pelas novas bandas de absorção em 219nm e de emissão em 400nm é o complexo O^{2-} - α associado a impurezas metálicas Me^{++} cuja presença foi revelada pela medida do espectro IR (figura 19d) na forma de complexos $Me^{++}(OH)_2$.

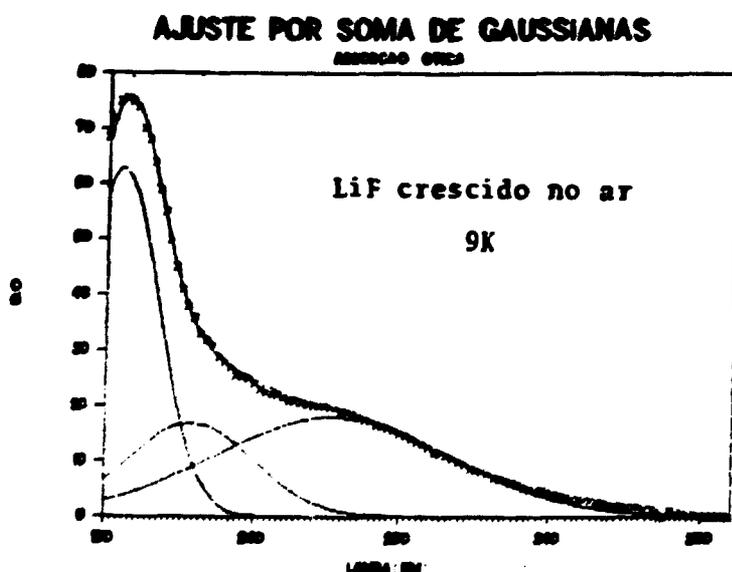


Figura 25B - Decomposição do espectro de absorção ótica da amostra crescida no ar por soma de gaussianas.

O espectro de emissão, para excitação em 200nm, da amostra de $LiF:OH^-$ crescida com argônio (irradiada por 10Mrad com elétrons à 250K), no entanto, apresentou a emissão relacionada aos centros O^{2-} - α isolados (ver fig.25A, curva 1). Além dessa emissão observam-se também as emissões em 350 e 550nm correspondentes à excitação de transição em energia mais alta (debaixo da banda F) dos centros F_2^- e F_3^+ respectivamente. A presença da banda F intensa nas amostras irradiadas, dificulta a excitação dos dipolos O^{2-} - α e o acompanhamento do seu comportamento com a dose.

Um outro centro mensurável pela técnica de medida de excitação e emissão é o centro O_2^- . A presença desse íon é possível uma vez que o raio internuclear do íon molecular O_2^- é ($1,35 \text{ \AA}$) comparável ao valor do raio iônico do F^- ($r_0 = 1,33 \text{ \AA}$)⁽³⁸⁾.

A figura 29 (curva 1) mostra o espectro de excitação ($\lambda_{em} = 473,5nm$) do íon O_2^- , medido à 77K, numa amostra irradiada com elétrons à 230K com 10Mrad. A banda de excitação tem uma meia-largura de 0,38 eV e um máximo situado em 271nm. Além dessa banda, observa-se também nesse espectro de excitação a existência de uma outra banda localizada em 378nm, comparativamente muito mais intensa do que a banda do íon O_2^- . Essa banda é desconhecida na literatura.

A luminescência característica dos íons O_2^- pode ser detectada em cristais de $LiF:OH^-$ irradiados com γ ou elétrons através da excitação em 273nm. A figura 26 mostra o espectro de luminescência da amostra irradiada (à 230K) com elétrons (10Mrad), medidas à 77K (curva 1) e à 300K (curva 2). Esse espectro revela uma estrutura vibrônica pobremente resolvida com máximos observáveis em: 400, 422, 446, 470, 498, 567 e 590nm. Essas linhas de emissão correspondem as transições entre os dois estados eletrônicos sem o envolvimento de fônons vibracionais da rede (transição de fônon-zero).

A medida realizada à 9K mostra a estrutura vibrônica da luminescência característica dos íons moleculares O_2^- no LiF. Esse espectro de luminescência exhibe uma estrutura contendo 12 linhas correspondentes à transições eletrônicas de fônon zero deslocadas por múltiplos da frequência fundamental de vibração intramolecular ω_1 ($\sim 1200cm^{-1}$) figura 27.

Um estudo detalhado do espectro vibrônico deste íon à 9K revela duas outras frequências ω_2 e ω_3 envolvidas. Possivelmente a frequência ω_3 ($\sim 246cm^{-1}$) seja devida à transição ele-

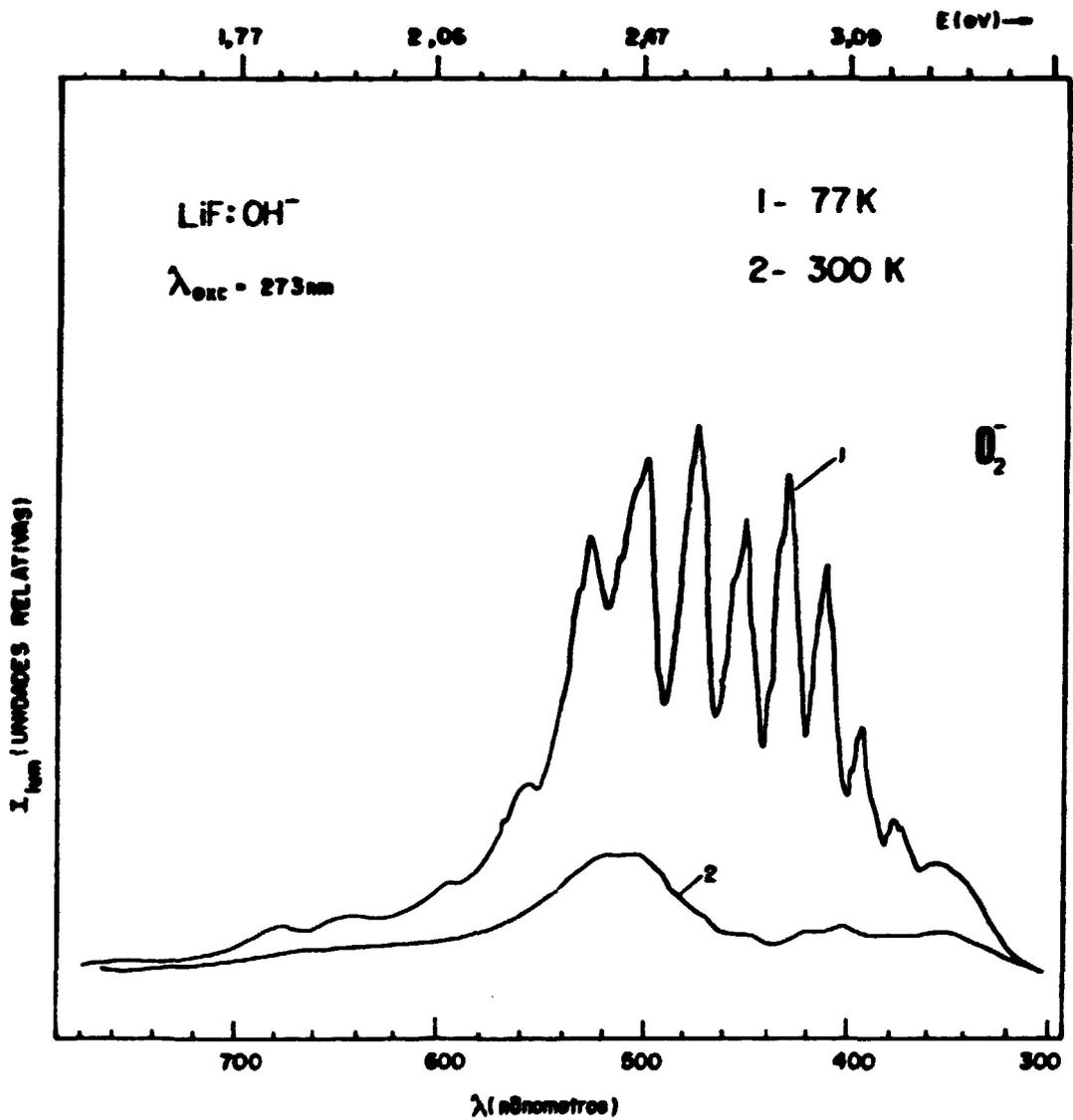


Figura 26 - Luminescência do O_2^- da amostra irradiada à 230K e 10Mrad com elétrons.

1- medida à 77K;

2- medida à 300K.

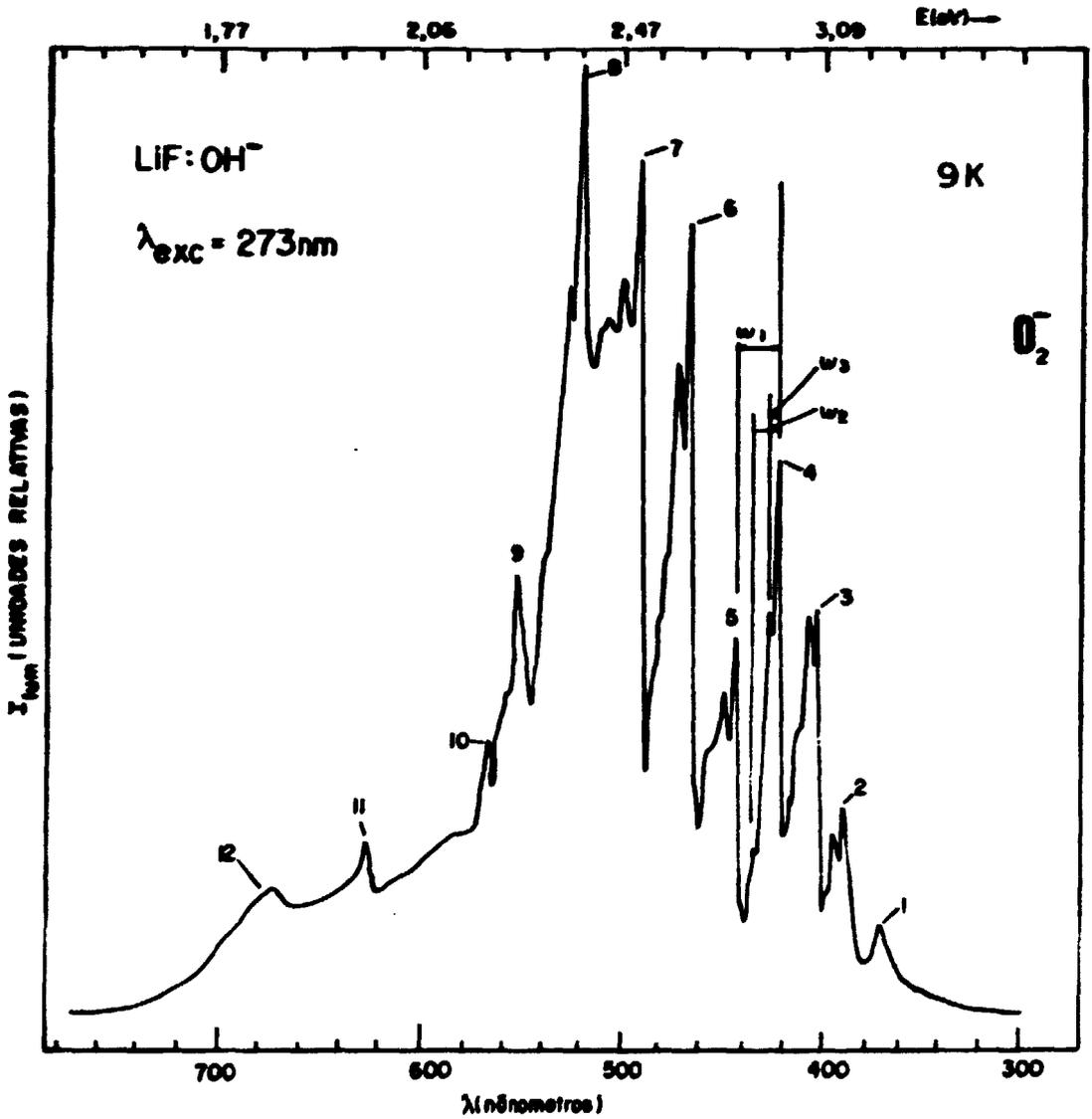


Figura 27 - Luminescência do O_2^- medida à 9K.

1 - transição $0 \rightarrow 0$, 2- transição $0 \rightarrow 1$, etc..

trônica envolvendo apenas um fônon da rede (I.A.). A frequência ω_2 ($\sim 610\text{cm}^{-1}$) medida, está ligeiramente maior do que a frequência esperada no envolvimento de dois fônons T.A. da rede na transição.

A tabela V.1 indica os valores experimentais das posições das linhas de fônon zero observadas e as diferenças entre elas.

TABELAS V.1

$n^* \rightarrow n$	λ (nm)	ν (cm^{-1})	$\Delta \nu$ (cm^{-1})	ω_1 (eV)
0 \rightarrow 0	370,34	27000,186		
0 \rightarrow 1	386,55	25869,76	1130,43	0,14
0 \rightarrow 2	404,19	24740,52	78,94	0,14
0 \rightarrow 3	424,14	23577,23	1163,29	0,14
0 \rightarrow 4	446,90	22376,54	1200,69	0,15
0 \rightarrow 5	470,69	21245,42	1131,12	0,14
0 \rightarrow 6	497,59	20097,02	1148,40	0,14
0 \rightarrow 7	527,72	18967,78	1129,24	0,14
0 \rightarrow 8	560,69	17835,17	1152,61	0,14
0 \rightarrow 9	597,95	16724,55	1110,84	0,14
0 \rightarrow 10	642,41	15566,29	1158,04	0,14
0 \rightarrow 11	688,97	14514,51	1051,78	0,13

n \rightarrow número quântico do oscilador harmônico fundamental

n^* \rightarrow estado excitado

O acompanhamento com a dose em amostras irradiadas à 230K com elétrons é mostrado na figura 28. Observa-se que no caso dos espectros das amostras irradiadas com doses acima de 10Mrad, existe uma diminuição na altura de alguns picos assim como a ausência de outros em torno de 450nm. Esse efeito é produ-

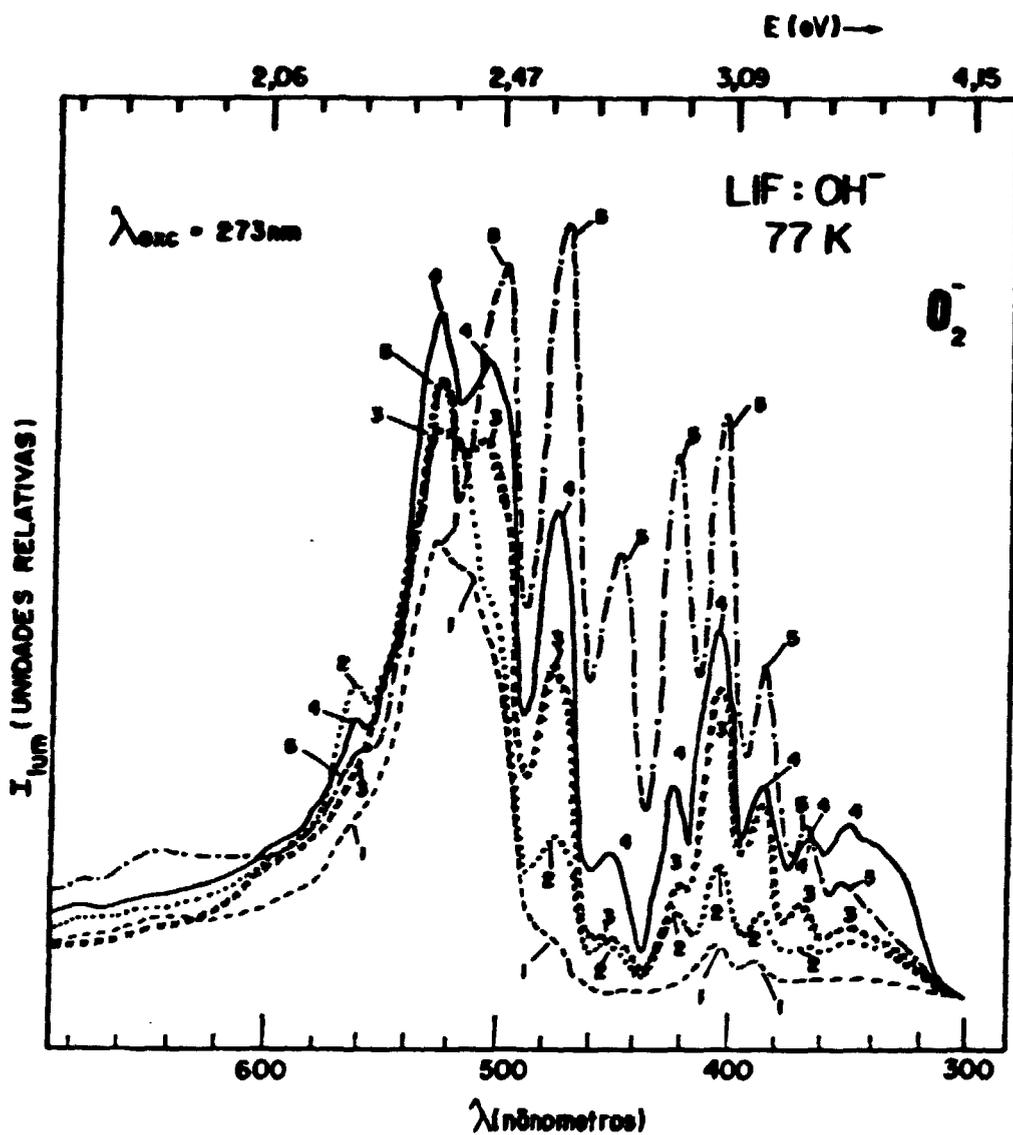


Figura 28 - Acompanhamento da luminescência do O_2^- com a dose de irradiação eletrônica à 230K.

1- 80Mrad;

2- 40Mrad;

3- 30Mrad;

4- 20Mrad e

5- 10Mrad.

zido pela absorção da luminescência dos íons O_2^- pelos centros F_2 e F_3^+ produzidos em grandes quantidades nas irradiações com altas doses. Observa-se também um aumento na dificuldade de detecção desta luminescência com o aumento da dose de irradiação, devido a absorção da luz de excitação pela banda F. Dessa maneira, fica impossibilitado o acompanhamento do crescimento deste centro em função da dose.

Ivanov⁽⁴⁵⁾ assumiu que o máximo do "envelope" espectral observado em 475nm, contido na emissão vibrônica do íon O_2^- , seja devido ao centro O_2^+ localizado num sítio cationico. Tal hipótese foi descartada por Cherpunoi⁽³⁸⁾ que verificou que a distância internuclear do íon O_2^+ (1,38 Å) é muito maior do que o raio iônico do Li^+ (0,64 Å).

No próximo ítem faremos uma tentativa de identificação do centro responsável pela banda de excitação localizada em 378nm, observada no espectro de excitação dos centros O_2^- , porém não pertencente a este íon.

V.4 PROPOSIÇÃO DA EXISTÊNCIA DE UM NOVO CENTRO

A figura 29 apresenta o espectro obtido fixando-se a emissão em 473,5nm para diferentes amostras irradiadas com elétrons: 1) $LiF:OH^-$ (25ppm de Mg^{++}), 2) LiF puro (25ppm de Mg^{++}) e 3) LiF ultrapuro da Harshaw. Nesses 3 casos observamos diferenças significativas, por exemplo: 1) a amostra 3 ultrapura não apresenta banda de excitação em 378nm; 2) a amostra 2 contendo 25ppm de Mg^{++} apresenta uma banda em 378nm sem estrutura; 3) a amostra 1 de $LiF:OH^-$ contendo também 25ppm de Mg^{++} , apresenta uma banda correspondente ao centro O_2^- em 271nm e uma banda estruturada centrada em 378nm, composta por pelo menos 5 gaussianas.

A fim de identificar esse novo centro observado nas

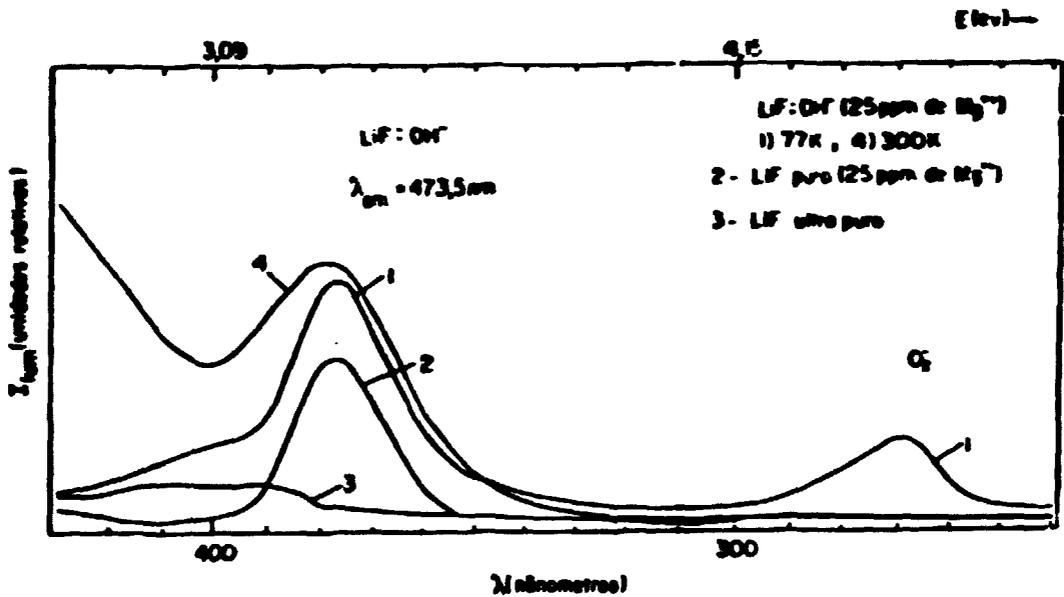


Figura 29 - Espectro de excitação da luminescência fixa em 473,5nm.

1- LiF:OH⁻ (25 ppm de Mg⁺⁺), 2- LiF (25 ppm de Mg⁺⁺) e 3- LiF ultra puro da Harshaw; medidos à 77K. 4- LiF:OH⁻ (25 ppm de Mg⁺⁺) medido à 300K.

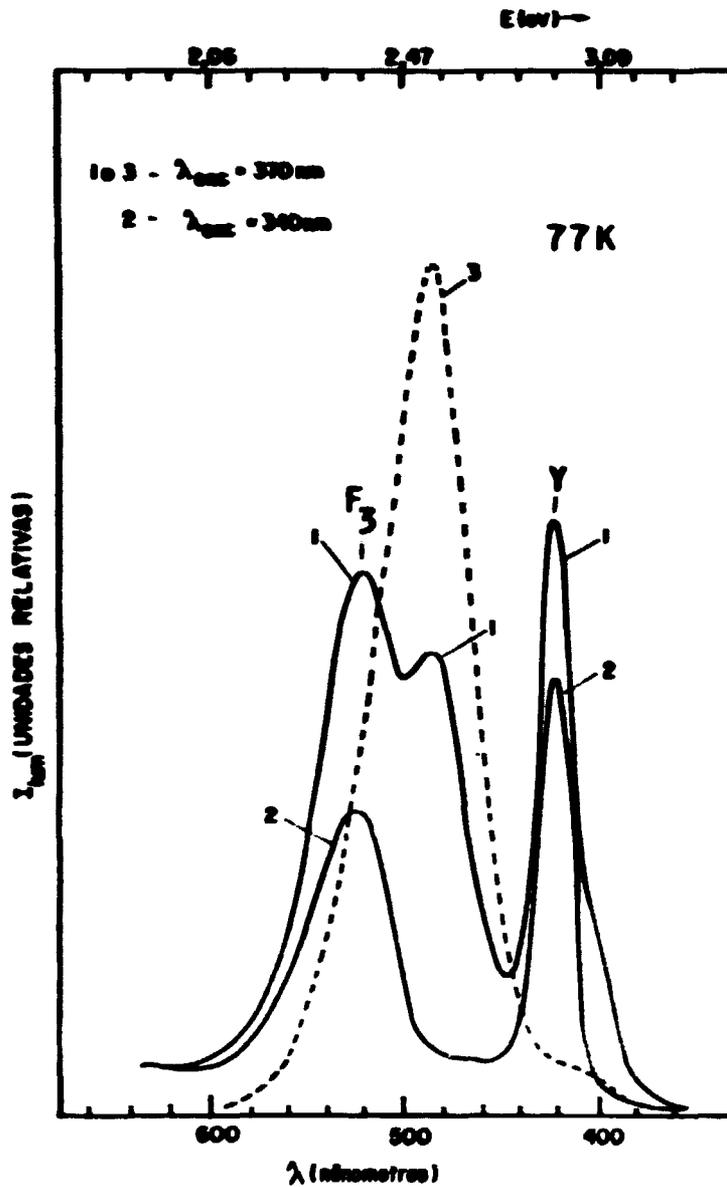


Figura 30 - Luminescência do centro Y.

1 e 3 - excitação em 370nm;

2 - excitação em 340nm. Curva sólida representa o espectro da amostra de $LiF:OH^-$ e a curva tracejada o espectro da amostra de LiF puro.

V.4.2 CRESCIMENTO DO CENTRO Y APÓS A IRRADIAÇÃO

A evolução da banda Y nas primeiras 20 horas à 300K decorrentes após a irradiação com elétrons, foi observada na amostra de LiF:OH^- irradiada à 230K com 10Mrad. O espectro de excitação dessa amostra para a luminescência fixa em 473,5nm é mostrado na figura 31a. Podemos observar que nos primeiros 15 minutos de permanência à 300K, a amostra revela apenas a existência da banda em 378nm correspondente ao centro F_2 (curva 1). Com o decorrer do tempo, além da banda F_2 , observam-se as duas outras bandas do centro Y. Essas 2 bandas crescem até cerca de 10 horas e então permanecem constantes (curvas 2,3 e 5). Analisando, então o espectro de emissão correspondente as excitações em 370nm e 340nm, verificamos que a emissão em 420nm acompanha o comportamento descrito anteriormente, crescendo até 10 horas e ficando constante (figura 31b e c).

Esses aspectos nos informam que existem pelo menos 2 emissões, 475 e 420nm correspondentes a excitação do centro Y.

Na figura 32, verifica-se uma dependência do formato da banda de excitação fixando-se a emissão em diferentes regiões, 475, 415, 450 e 510nm. Esse espectro variável nos fornece informações sobre as emissões preferenciais para cada tipo de excitação. Por exemplo, verificamos que a banda de excitação de maior área quando fixamos a emissão em 473,5nm é a banda 378. Se agora fixamos a emissão em 415nm, as áreas sobre as bandas se alteram indicando outras probabilidades de transição. Nesse caso, a banda 395 é a mais intensa e a banda 340nm é bem pronunciada.

V.4.3 CRESCIMENTO DO CENTRO Y COM A DOSE

Amostras de LiF:OH^- (10^{18} OH^- por cm^3) foram irradiadas com elétrons à 230K em diferentes doses. Os pontos experimen-

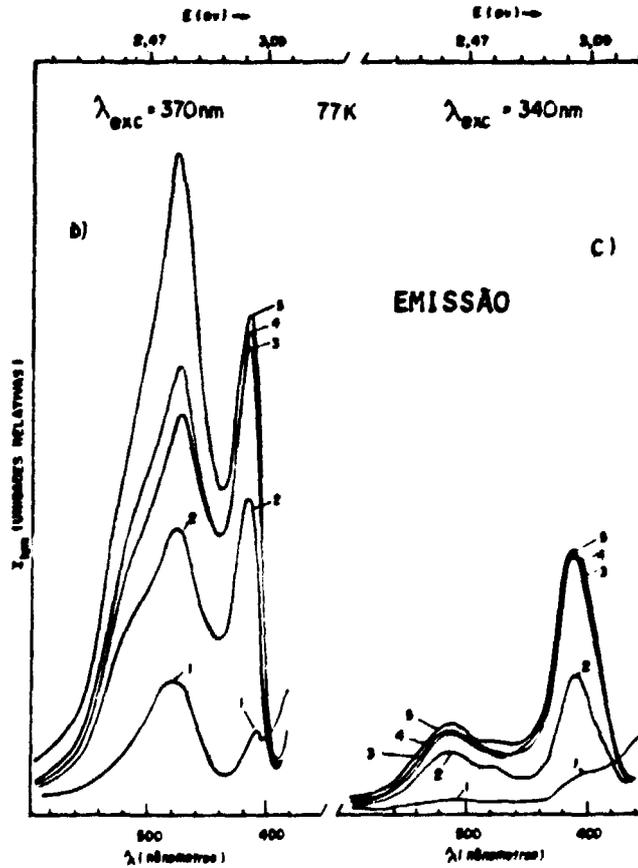
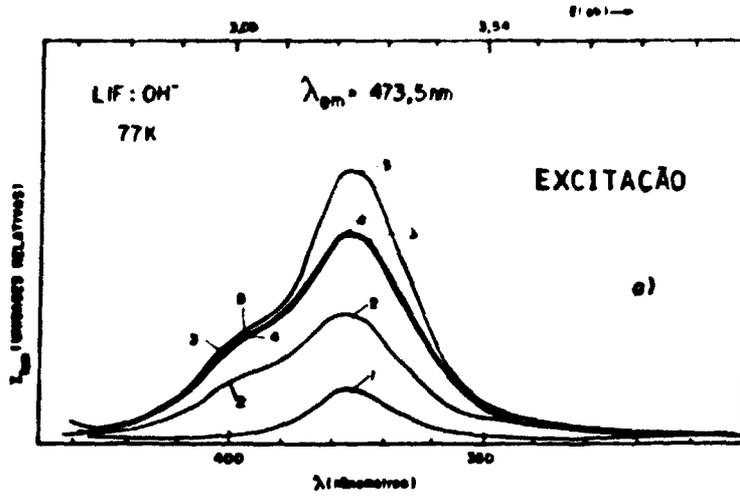


Figura 31 - Crescimento do centro Y após a irradiação.

- 1- 15 minutos;
- 2- 5:15 horas;
- 3- 10:30 horas;
- 4- 15:45 horas;

5- 20 horas

(a- $\lambda_{em} = 473,5nm$;

b- $\lambda_{exc} = 370nm$;

c- $\lambda_{exc} = 340nm$).

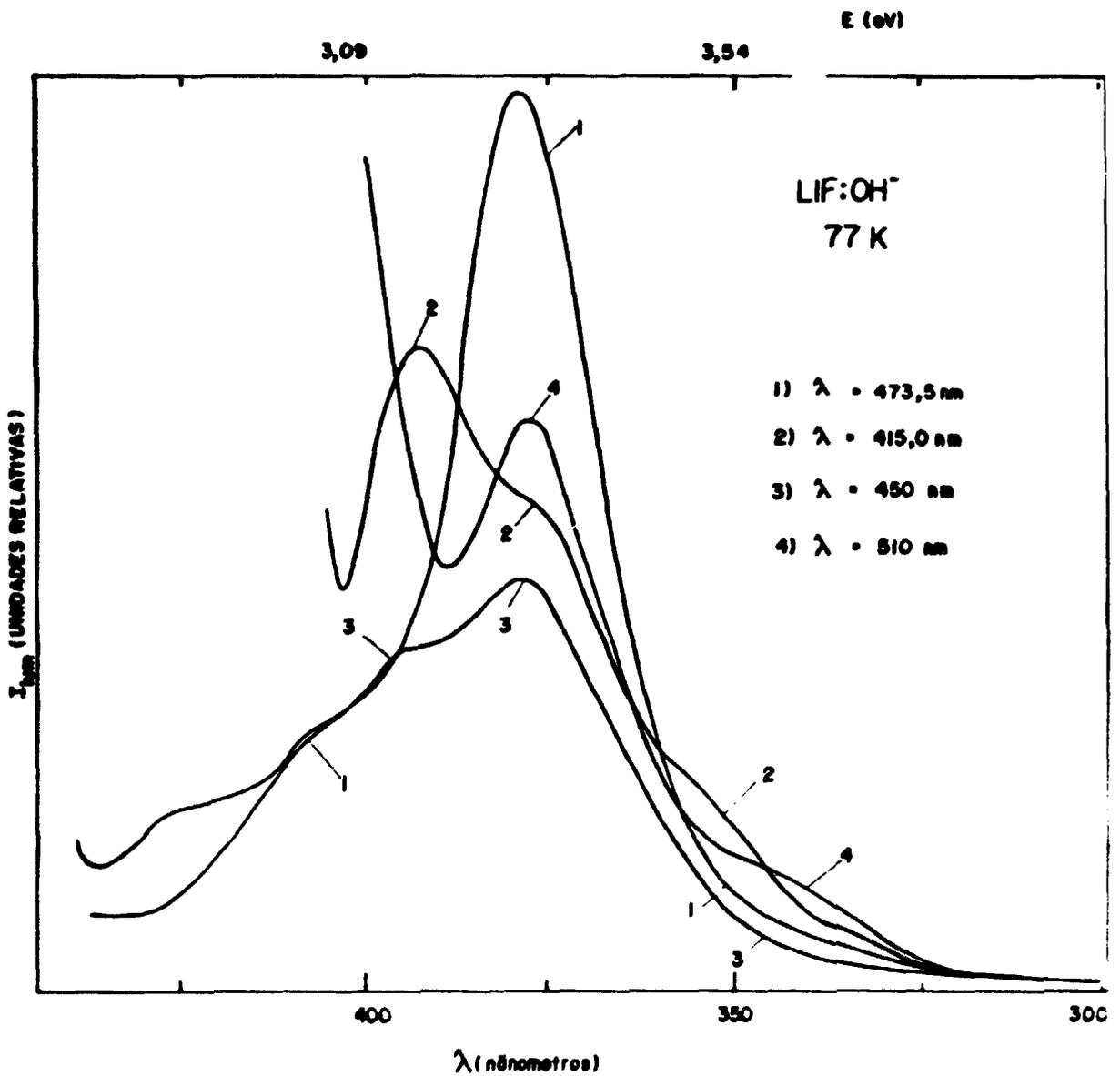


Figura 32 - Dependência do formato da banda de excitação para posicionamentos diferentes da luminescência.

1- 473,5nm;

2- 415nm;

3- 450nm;

4- 510nm.

tais obtidos das medidas de excitação ($\lambda_{em} = 473,5nm$) à 77K dessas amostras estão ilustradas na figura 33. Nessa figura graficou-se a intensidade das três bandas de excitação da luminescência centrada em 473,5nm (do centro Y) em função da dose de irradiação. Verificamos que para doses de até 30Mrad, o crescimento dessas três bandas de excitação apresenta o mesmo comportamento mostrando que pertencem ao mesmo centro Y. A banda de excitação em 340nm continua praticamente inalterada enquanto as 2 outras continuam aumentando. Provavelmente, a grande concentração de centros agregados produzidos para doses maiores de irradiação, provoca essas diferenças observadas no crescimento dessas bandas. Por exemplo, sabemos que o centro F_3 emite luz na região de 473nm analisada nessas medidas e que absorve em 380nm. Evidentemente, nas doses em que os centros F_3 são mais eficientemente produzidos ($> 30Mrads$) ocorre um aumento na sua absorção. Esse fato justifica o aumento considerável na banda de excitação em 378nm monitorado. O crescimento ainda maior da banda de excitação em 378nm observado com o aumento da dose acima de 30Mrad, pode ser explicado pelo aumento da concentração dos centros F_2 que absorvem em 375nm e emitem em 485nm. Com a quebra total dos complexos $Mg(OH)_2$ (após 20Mrads) intensifica-se a produção desses centros.

Verificou-se um efeito de absorção da luminescência do centro Y em 450nm pelos centros F_2 presentes em quantidades maiores, principalmente nas amostras irradiadas com doses altas. Dessa maneira, existe uma dependência no espectro de emissão desse centro de acordo com a distância do ponto de iluminação da amostra e a superfície de saída da luminescência do cristal (figura 34).

V.4.4 DESTRUIÇÃO TÉRMICA DO CENTRO Y

Uma amostra de $LiF:OH^-$ irradiada com elétrons à 230K com

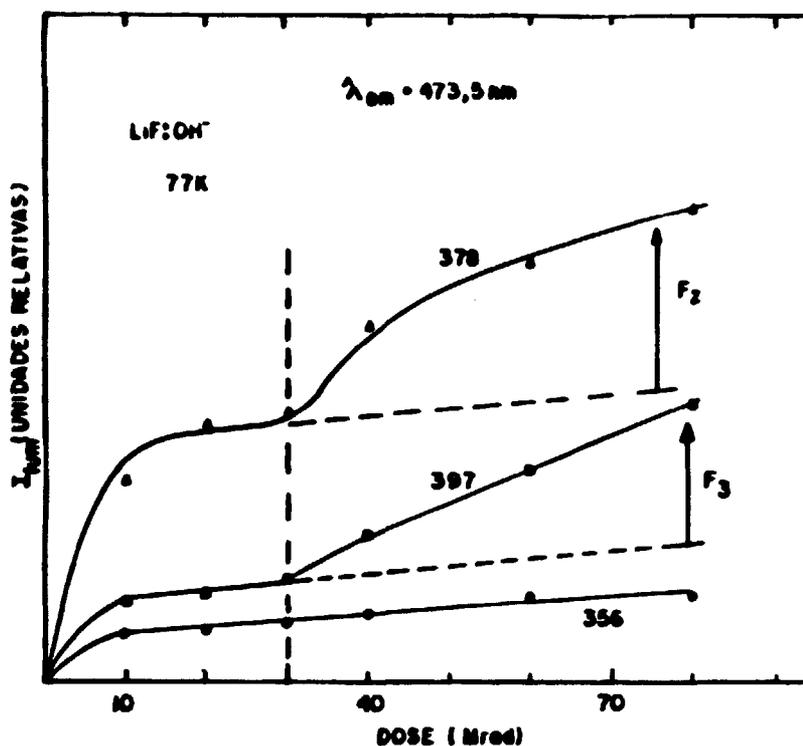


Figura 33 - Curva dose de crescimento do centro Y.
Banda situada em $\sim 378\text{nm}$; $\sim 397\text{nm}$ e
 $\sim 356\text{nm}$.

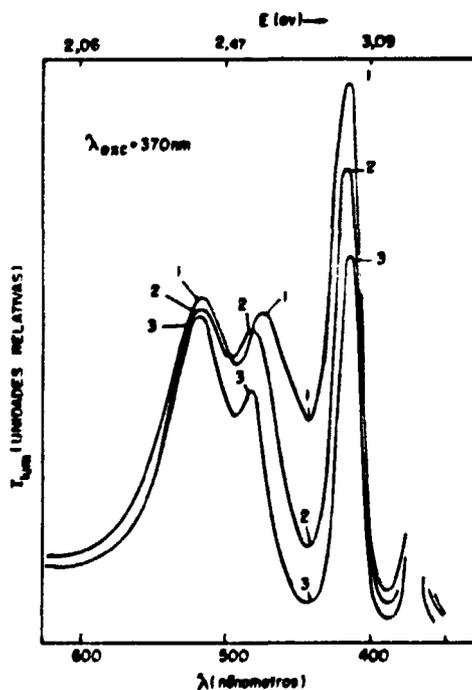


Figura 34 - Efeito da absorção da luminescência do centro Y. pe
los centros F_2 .

1- muito próximo da superfície de saída da luminescência; 2- centro da amostra; 3- posição oposta à saída da luminescência.

20Mrads foi submetida à dez tratamentos térmicos à 440K em tempos regulares de 15 minutos cada. A medida de excitação dessa amostra após cada tratamento térmico foi realizada com a amostra à 77K num criostato ótico. Esse tratamento revelou a destruição térmica dos centros Y com uma meia-vida de aproximadamente 11 minutos à 440K. A figura 35a mostra o espectro de excitação ($\lambda_{em} = 473,5nm$) antes do tratamento e após a destruição do centro Y assim como o espectro de diferença (inicial menos final). Esse espectro nos fornece a estrutura real dos centros Y sem contribuição das absorções de outros centros (F_2 e F_3). O que nos garante a condição de completa extinção do centro Y é o espectro de emissão da figura 35b que apresenta a destruição total da emissão em 420nm correspondente ao centro Y, já que essa emissão não sobrepõe com nenhuma emissão de outros centros.

A seguir calculamos a energia de ativação de destruição térmica dos centros Y. Sabe-se que para um processo de destruição de primeira ordem, a concentração inicial de defeitos varia exponencialmente com o tempo numa temperatura T fixa, da seguinte forma:

$$N = N_0 \exp(-\alpha t) \quad (1)$$

$$\text{com } \alpha = \frac{1}{\tau} \quad (2) \quad \text{e} \quad \tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E}{k_B T}\right)} \quad (5)$$

$N(t)$ = concentração em função do tempo (para T fixo).

N_0 = concentração inicial de defeitos

τ = tempo de relaxação (para uma temperatura T fixa)

E = energia de ativação do processo (eV)

k_B = constante de Boltzmann (eV/K)

T = temperatura (K)

t = intervalo de tempo correspondente ao tratamento isotérmico à temperatura T (seg)

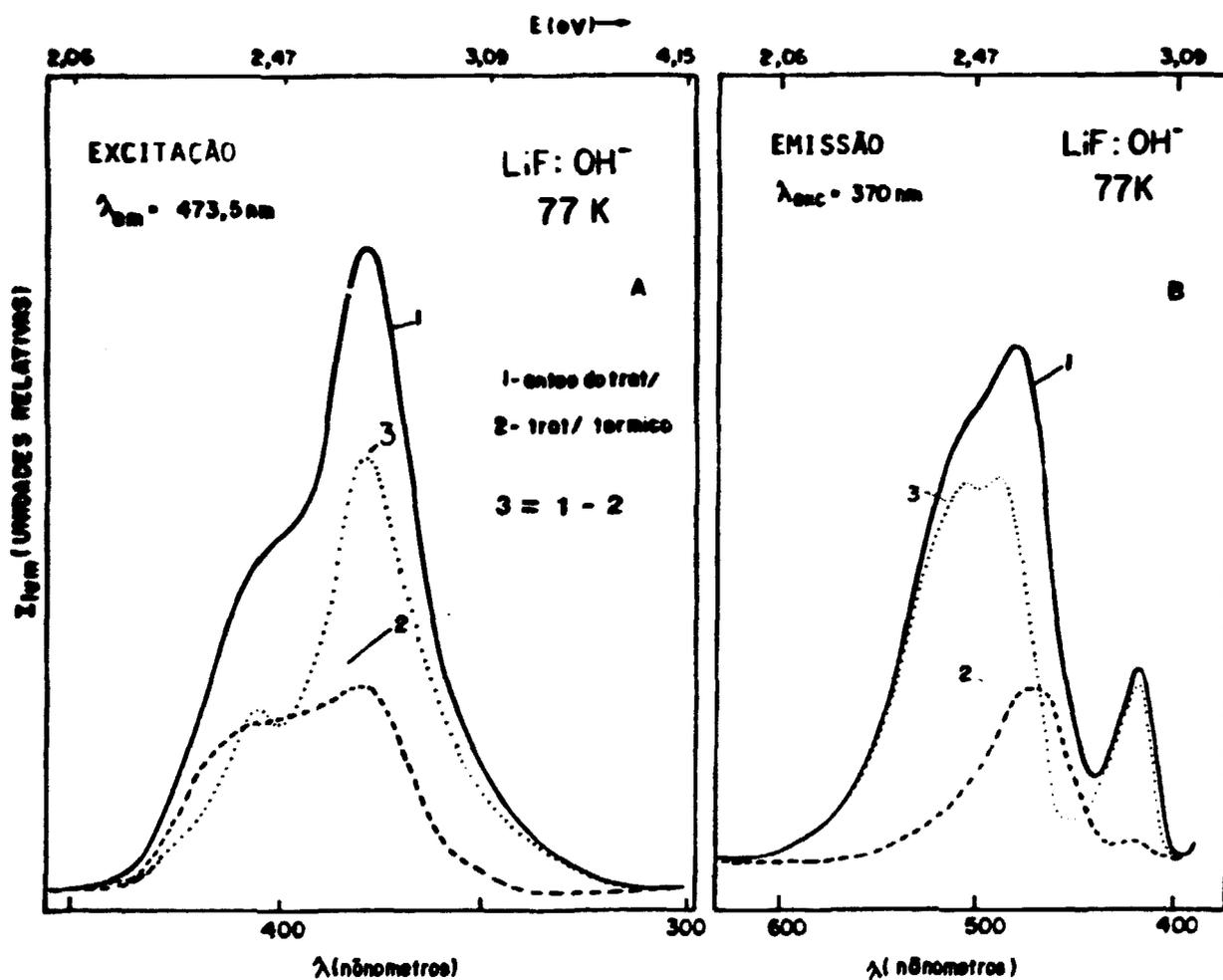


Figura 35 - Destruição térmica do centro Y em uma amostra irradiada com 20Mrad com elétrons à 230K.

1- antes do tratamento térmico;

2- após tratamento térmico de 15 minutos à 440K;

3- espectro diferença (1-2).

Das equações 1, 2 e 3 vem:

$$N(t, T) = N_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \right] \quad (4)$$

Como a intensidade de luz emitida no máximo da banda é proporcional à concentração do defeito, temos:

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \right] \quad (5)$$

I_0 = intensidade de luz inicial e fixa

I = intensidade de luz após cada tratamento térmico.

Aplicando logaritmo neperiano nos 2 membros da expressão (5) resulta:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{t}{\tau_0} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \quad (6)$$

$$\text{se } y = \ln \frac{I_0}{I} ; a = \frac{t}{\tau_0} ; b = -\frac{E}{k_B} ; x = \frac{1}{T}$$

onde a = constante porque t é fixo.

$$\text{Obtemos uma equação do tipo } Y = ae^{bx} \quad (7)$$

O coeficiente angular na expressão (7) quando linearizada nos fornece o valor da energia de ativação. Obtivemos dessa maneira a energia de ativação de 1,54eV para a destruição do centro Y.

V.4.5 ESTUDO DA ESTRUTURA DO CENTRO Y

A banda de excitação do centro Y apresenta uma estrutura composta por pelo menos 5 bandas gaussianas. A fim de se de-

compor essa estrutura numa somatória de bandas gaussianas, utilizou-se um programa de computador que ajusta o espectro composto por uma soma de até 5 gaussianas. O programa ajusta os pontos experimentais por uma soma de gaussianas a partir do fornecimento dos parâmetros previamente estimados por ajuste manual [W = meia largura (nm) na metade da altura do pico, H = altura do pico (unidades relativas) e posição do pico (nm)]. A área de cada banda foi estimada através do seu peso relativo. Na figura 36 A e B são mostrados os espectros diferença de excitação e emissão do centro Y, respectivamente, e seu ajuste por soma de gaussianas. Os valores dos parâmetros (ajustados) e a área sob cada banda dessas estruturas estão relacionados na tabela V.2 e tabela V.3.

V.4.6 ESTUDO COM A TEMPERATURA

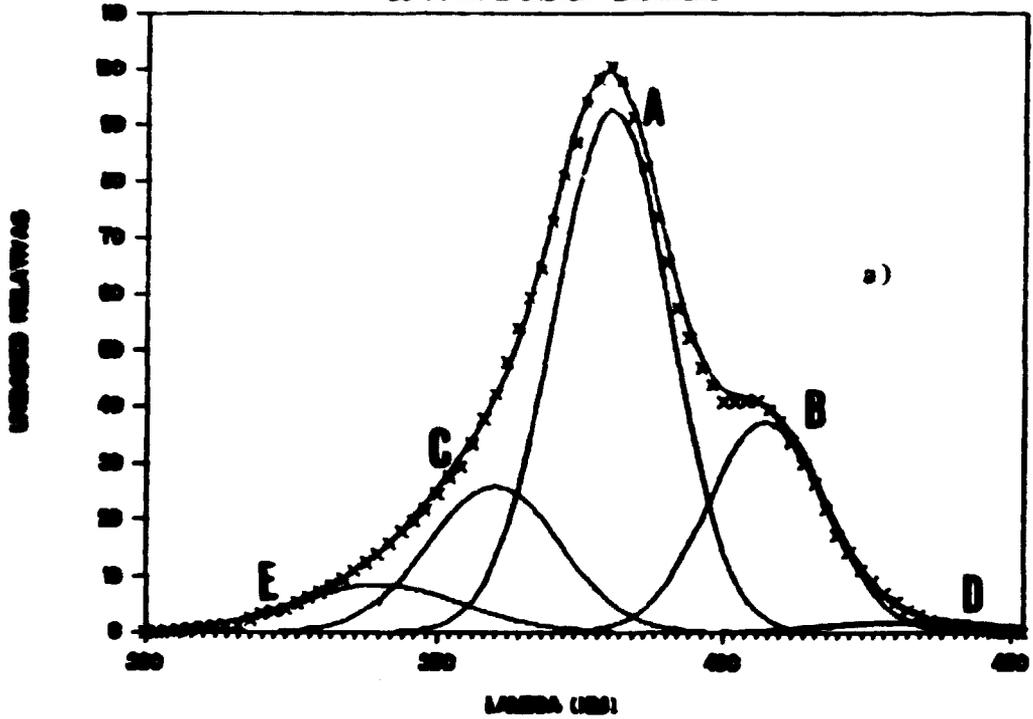
Efetuaram-se várias medidas do espectro de excitação e emissão do centro Y numa amostra de LiF:OH^- em várias temperaturas a fim de se estudar a variação do formato das bandas de emissão e de excitação. As diferentes formas dessas bandas são mostradas na figura 37 para as várias temperaturas de medidas.

Não foram observadas mudanças consideráveis nas áreas sob cada banda componente da estrutura da emissão ou excitação do centro com o aumento da temperatura. Esse aspecto pode ser confirmado com a observação da tabela V.4 onde são exibidas as razões entre as bandas principais A/B e H/F que permanecem constantes.

Desses resultados verificamos que não há uma redistribuição de população das diversas transições eletrônicas com o aumento da temperatura. Dessa maneira, a conservação na subestrutura das bandas de excitação e emissão indica que não deve ocorrer alterações na simetria do centro.

AJUSTE POR SOMA DE GAUSSIANAS

ESPECTRO DIFERENÇA - EXCITAÇÃO



AJUSTE POR SOMA DE GAUSSIANAS

ESPECTRO DIFERENÇA - EMISSÃO

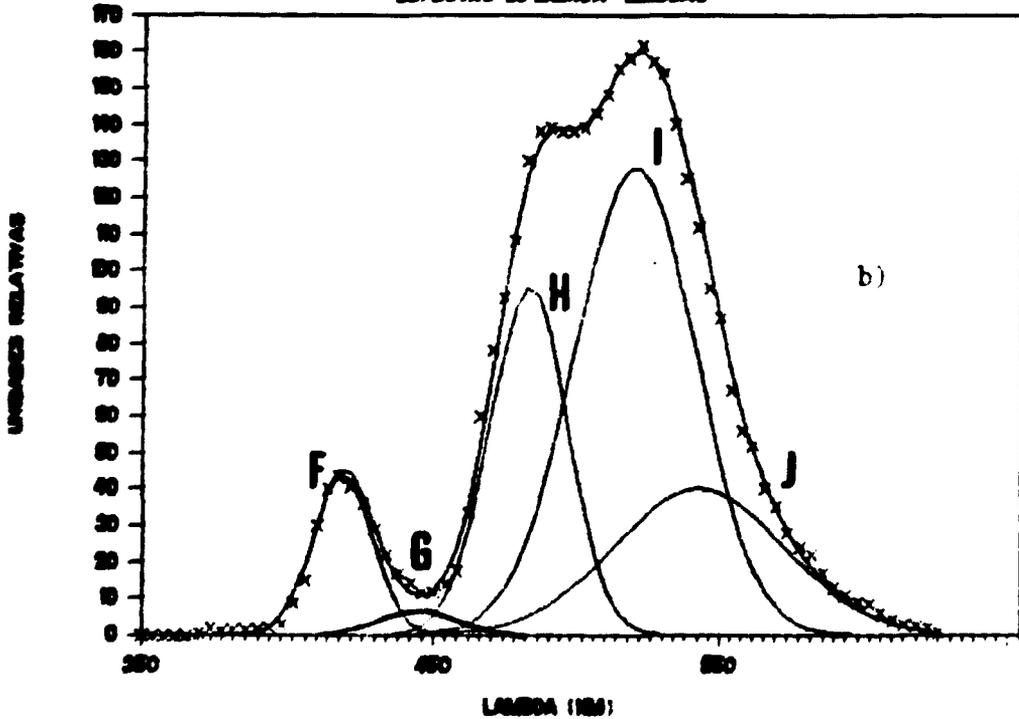


Figura 36 - Ajuste por soma de gaussianas.

a) $\lambda_{em} = 475,5nm$, espectro diferença;

b) $\lambda_{exc} = 570nm$, espectro diferença.

PARAMETROS AJUSTADOS

ESPECTRO DIFERENÇA EXCITACAO
tabela V.2

BANDA	POSICAO (nm)	MEIA LARGURA (nm)	ALTURA DO PICO	$\frac{\text{AREA(banda i)} \times 100\%}{\text{AREA TOTAL}}$
A	380,3	24,0	93,0	52,9
B	407,5	24,0	37,5	21,8
C	360,0	27,0	26,0	16,3
D	436,0	35,0	1,9	2,1
E	340,0	34,0	8,5	6,9

ESPECTRO DIFERENÇA EMISSAO
tabela V.3

BANDA	POSICAO (nm)	MEIA LARGURA (nm)	ALTURA DO PICO	$\frac{\text{AREA(banda i)} \times 100\%}{\text{AREA TOTAL}}$
F	419,8	24,0	44,0	7,7
G	442,0	30,0	7,0	1,3
H	482,8	36,0	95,5	22,4
I	520,0	50,0	120,0	48,1
J	543,0	70,0	40,0	20,5

Obs: Das bandas relacionadas na tabela V.3, apenas as bandas F, G e H são atribuídas à emissão do centro Y. As bandas I e J são devidas, provavelmente, à emissão dos centros F_3 e F_3^+ , respectivamente.

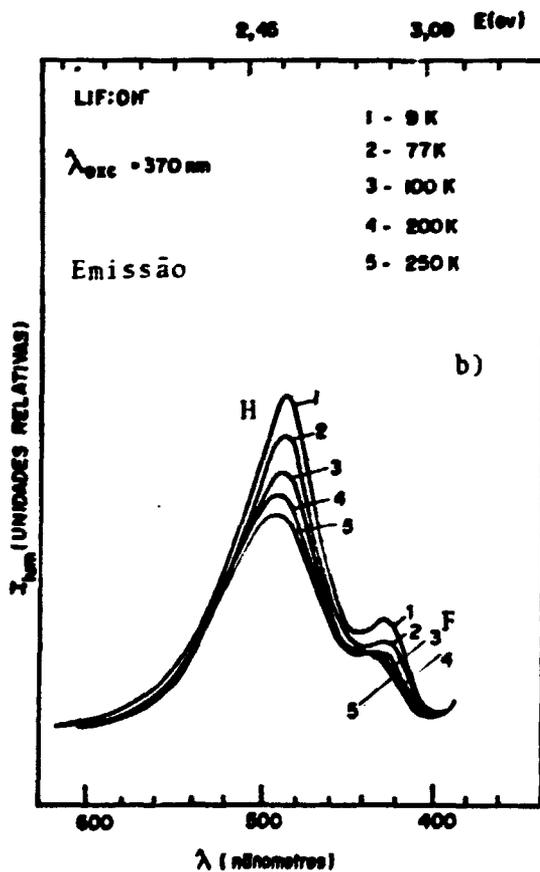
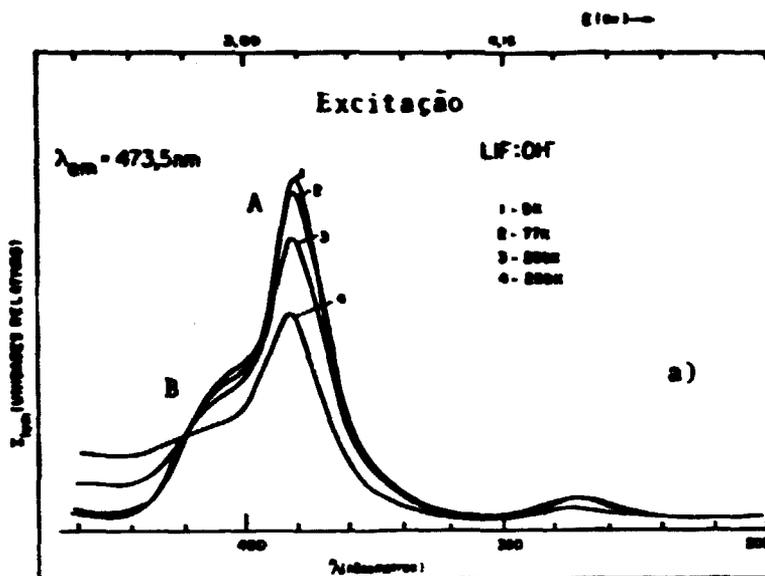


Figura 37 - Estudo do comportamento da banda Y com a temperatura para uma amostra irradiada com elétrons à 230K por 10Mrad.

a- Espectro de excitação; b- Espectro de emissão.

Tabela V.4

Excitação do Centro Y

alturas

TEMPERATURA (K)	A = 389nm	E = 405nm	A/E
9	6,8	2,5	2,4
77	5,7	2,4	2,3
200	5,0	2,3	2,2
250	3,7	1,7	2,3

Emissão do Centro Y

TEMPERATURA (K)	H = 487nm	F = 420nm	H/F
9	5,5	1,6	3,4
77	4,8	1,4	3,7
100	4,2	1,15	3,7
200	3,8	1,05	3,6
250	3,5	1,00	3,7

(valores em unidades relativas)

V.5 ARGUMENTOS E PROPOSIÇÃO DE UM MODELO PARA O CENTRO Y

Vamos inicialmente enumerar e discutir nossas observações experimentais das principais propriedades do centro Y.

- 1- É um centro com características de um centro F_2 perturbado e que apresenta uma estrutura composta por 5 gaussianas;
- 2- Essa estrutura aparece apenas em cristais contendo íons moleculares OH^- e impurezas divalentes positivas Mg^{++} associadas ao íon OH^- .
- 3- Apresenta emissão em 420nm (preferencialmente quando excitada em 340nm) e 483nm (quando excitada em 370nm).
- 4- É produzido após a irradiação com elétrons ou γ à 230K ou 77K durante o aquecimento para a temperatura ambiente.
- 5- Apresenta um crescimento em função da dose de irradiação com taxa máxima de formação correlacionada com a taxa de dissociação do íon OH^- .

- 6- F é termicamente destruído em tratamentos à 440K, com uma meia vida de 11 minutos.
- 7- A energia de ativação de destruição para o centro Y é $\sim 1,54\text{eV}$.
- 8- As mudanças nas probabilidades de transição com aumento da temperatura não são muito significativas indicando que não deve ocorrer mudança de configuração do centro com a temperatura.
- 9- Não se detetou absorções no infravermelho provenientes desses centros. Porém notou-se uma reconstituição parcial dos íons OH^- de 34% com a destruição térmica dos centros Y.

Com base em todas essas observações experimentais, e principalmente na semelhança do formato da banda de excitação do centro Y com a banda de absorção do centro H_2O^- existente em outros haletos alcalinos estudados, KCl , KBr , RbCl e RbBr (figura 35), levantamos a hipótese do centro Y ser na realidade um centro H_2O^- modificado. Inicialmente apresentaremos o modelo estrutural proposto em 1971 por Rusch e Seidel⁽⁴⁸⁾ e em 1976 por L. Gomes⁽⁴⁹⁾ para o centro H_2O^- . A seguir relataremos as principais evidências da existência de um centro semelhante em cristais de $\text{LiF}:\text{OH}^-$ e concluiremos com a proposição de um modelo para o centro Y.

V.5.1 MODELOS EXISTENTES PARA O CENTRO H_2O^- NO KCl

Rusch e Seidel⁽⁴⁸⁾ propuseram o seguinte modelo para o centro H_2O^- com base em várias medidas efetuadas de ESR e ENDOR para esse defeito em KCl : o centro H_2O^- pode ser considerado como um centro F perturbado por uma molécula de água nele embebida.

No caso do KCl , o elétron desemparelhado que é opticamente ativo, está fortemente ligado à vacância de cloro de maneira

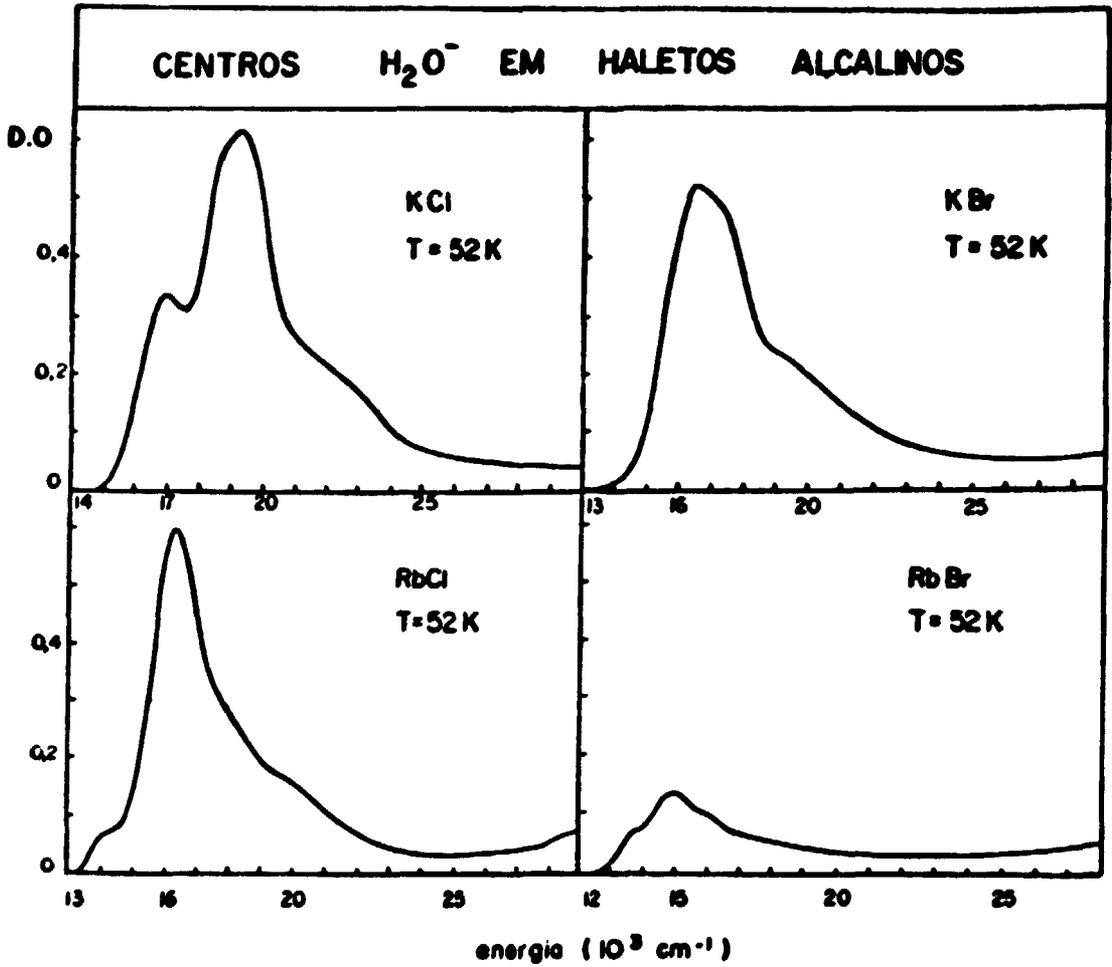


Figura 38 - Banda de absorção eletrônica ($\tilde{\nu}$ 52K) dos centros H_2O^- para vários haletos alcalinos.

parecida com o elétron do centro F. (figuras 39 e 40).

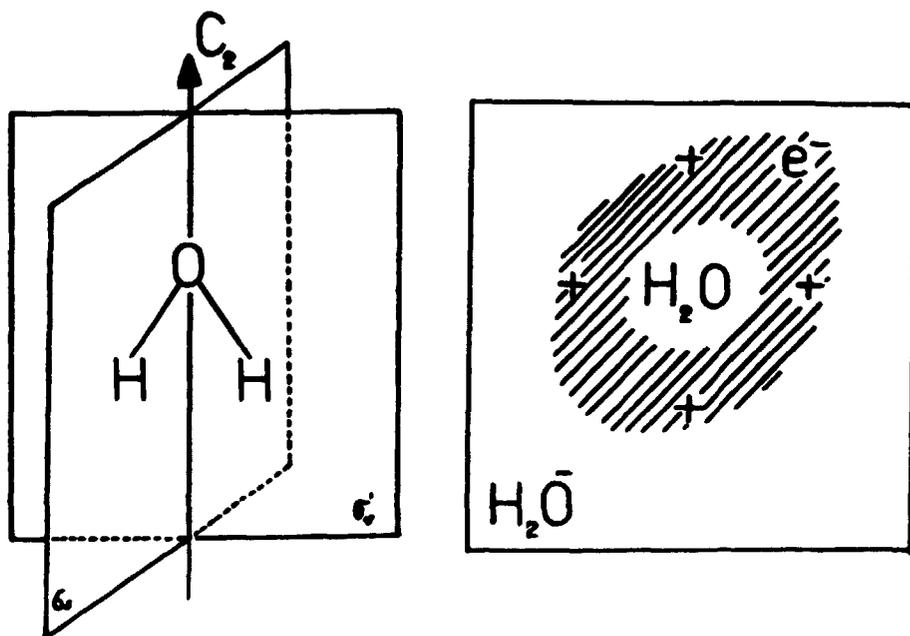


Figura 39

Na ausência de campo elétrico externo o eixo C_2 da molécula juntamente com o momento de dipolo elétrico da molécula de água apontam aleatoriamente em qualquer uma das oito direções $\langle 111 \rangle$ do cristal e o eixo H - H da molécula aponta numa das três direções $\langle 110 \rangle$ perpendiculares ao eixo molecular $\langle 111 \rangle$. O maior diâmetro da molécula de água é $2,78\text{Å}$ e o menor diâmetro é $2,32\text{Å}$ (figura 40) de maneira que a molécula ocupa um espaço menor que a vacância de Cl^- com diâmetro $3,64\text{Å}$, tornando possível seu confinamento na posição "off-centre". A molécula de água dentro da vacância de Cl^- sofre sucessivas reorientações entre as 8 direções $\langle 111 \rangle$. Em temperaturas de hélio líquido o tempo de reorientação, τ , é da ordem de segundos. Em temperaturas maiores (acima de 30K) o tempo de reorientação tem uma dependência do tipo

$$\tau = \frac{1}{\gamma_0} \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) \quad (8)$$

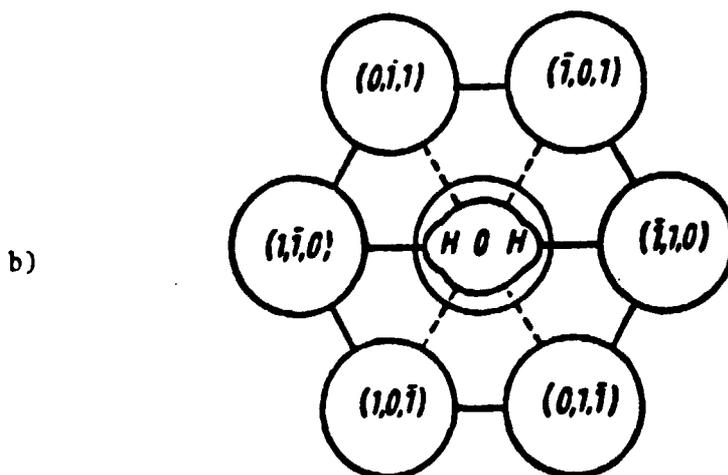
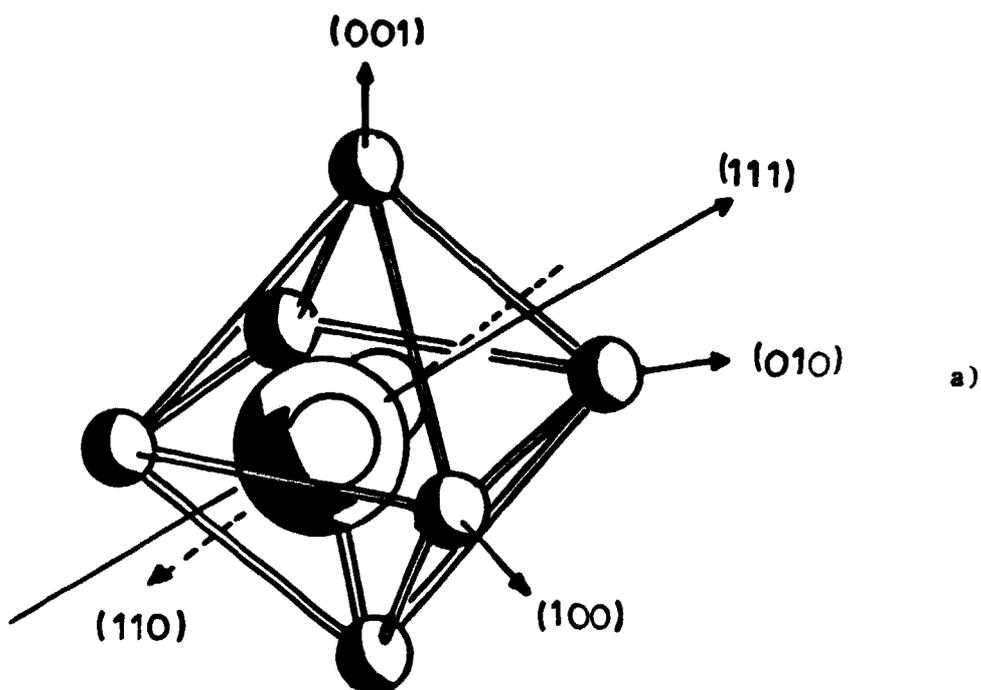


Figura 40 - Modelo estrutural do centro H_2O^- no KCl .

- a- vista perspectiva da molécula de água em um octaedro contendo os vizinhos de K^+ mais próximos
- b- secção de corte $\langle 111 \rangle$ contendo a molécula de água e os vizinhos de Cl^- na 2ª vizinhança.

$$\text{onde } E_0 = 0,025\text{eV} \text{ e } \gamma_0 = 10^{14}\text{seg}^{-1}$$

Nesse caso o tempo de reorientação torna-se tão pequeno que se observa um movimento médio de rotação da molécula dentro da vacância. Dos efeitos de alinhamento do dipolo com o campo elétrico aplicado e da variação provocada no espectro de absorção ótica com luz polarizada, Rusch e Seidel mediram a intensidade do dipolo elétrico para o centro H_2O^- à temperatura de hélio líquido

$$p(\text{H}_2\text{O}^-) = 0,31 \text{ eÅ} \quad \text{sendo } p(\text{H}_2\text{O})(\text{livre}) = 0,39\text{eÅ}$$

Em 1978, L.Gomes⁽⁴⁹⁾ contrariando esse modelo de Rusch e Seidel, com bases em observações feitas do comportamento das bandas em função da temperatura, propôs um novo modelo estrutural. Nesse modelo o centro H_2O^- pode ser imaginado como um centro F perturbado, contendo uma molécula OH^- e um átomo de hidrogênio aprisionado, obtendo-se portanto dois prótons não equivalentes a distâncias distintas do oxigênio nesse defeito. Em particular a excitação ótica da banda de absorção do centro H_2O^- com luz de energia $\sim 2\text{eV}$ propicia a dissociação desse defeito em baixa temperatura (50K) formando centros H_i^0 e íons OH^- substitucionais. Esse efeito pode ser explicado pelo modelo proposto pois a energia de excitação é suficiente para quebrar a ligação H-OH que deve ser da ordem de $\sim 0,8\text{eV}$.

A correlação entre o centro Y observado em cristais de LiF:OH^- irradiados e o centro H_2O^- tal qual proposto nos modelos acima mencionados, apresenta algumas contradições:

- 1- Verificou-se que o centro H_2O^- é termicamente instável acima de 220K em outros haletos alcalinos. No LiF, observamos que os centros Y são produzidos após a irradiação e estáveis à temperatura ambiente. São

destruídos termicamente por volta de 440K .

- 2- Nos outros haletos alcalinos o centro H_2O^- possui absorção na posição correspondente a absorção dos centros F. Se houvesse H_2O^- no LiF, portanto, sua absorção seria na região de 250nm. No entanto, verificamos no espectro de excitação que o centro Y absorve nos comprimentos de onda próximos a absorção do centro F_2 em 378nm. Salientamos, que essa banda não é observada no espectro de absorção ótica devido ao grande número de centros (F_3 , F_2 , $F_3^+O^{2-}$, F_3O^-) que absorvem nessa região.
- 3- Ao contrário do centro H_2O^- em outros haletos alcalinos, o centro Y não apresenta mudanças nas probabilidades de transições eletrônicas com o aumento da temperatura. Isso indica que no LiF não há mudanças na simetria do centro Y. O modelo proposto por Rusch e Seidel nesse caso (centro F contendo molécula de água) estaria de acordo com o que observamos para o centro Y. A configuração de molécula de água não proporcionaria uma mudança na simetria do centro com o aumento da temperatura, uma vez que a molécula de água tem simetria bem determinada.

Das observações experimentais e das contradições na correlação com o centro H_2O^- chegamos a proposição de um modelo para o centro Y baseado no modelo do centro H_2O^- adequados as propriedades observadas no LiF. Esse modelo será apresentado a seguir.

V.5.2 MODELO PARA O CENTRO $(H_2O^-)_2$

Do ponto de vista das dimensões da molécula de água, é possível sua localização na posição de um F^- (íon de fluor) na

rede do LiF. No entanto, 3% do maior diâmetro da molécula (2,74 Å) excede o diâmetro da vacância do F^- (2,66 Å), tornando necessária a ocupação de dois espaços intersticiais disponíveis. Isto faz com que a molécula fique bem posicionada, o que aumenta a estabilidade térmica do centro.

Acrescentando a esse fato, a observação de que a banda Y está localizada na região de absorção do centro F_2 , vamos propor o seguinte modelo para o centro Y: Esse defeito pode ser considerado como um centro F_2 perturbado por uma molécula de água nele embebida (centro F_2 "molhado") (Figura 41).

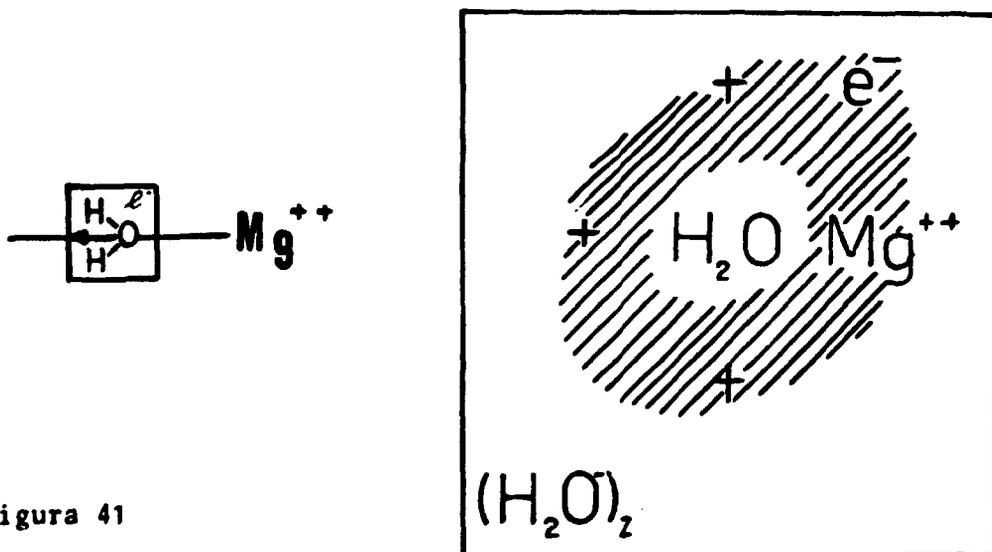


Figura 41

Vamos considerar que o dipolo elétrico da molécula de água aponta na direção da impureza Mg^{++} (z) paralela ao eixo principal (C_2) da molécula de água. Determinamos então 3 transições eletrônicas paralelas ao dipolo ($1s \rightarrow 2p$) possíveis: 2 transições paralelas ao dipolo ($1s \rightarrow 2p_z$) ou (z) e uma transição degenerada perpendicular ($1s \rightarrow 2p_{x,y}$) ou (xy) (Figura 42). Além dessas transições ainda devemos considerar um possível acoplamento da transição ($1s \rightarrow 2p_z$) com os modos de vibração da molécula de água. O modo de cisoreamento da molécula⁽⁵⁰⁾ ($\nu_2 = 1653,9 \text{ cm}^{-1}$), pode acoplar com transições paralelas ao dipolo, resultando, dessa maneira, em mais duas transições (tipo z)

possíveis, "side bands". Portanto, existem 5 transições possíveis de acordo com esse modelo.

Verificando a banda de excitação observada no espectro diferença (figura 36A) para $\lambda_{em} = 473,5nm$ vemos que a estrutura composta por 5 gaussianas pode, portanto ser explicada adotando-se o modelo acima proposto. As três transições principais em 360nm (C); 407,5nm (B) e 380,3nm (A), correspondem as transições eletrônicas paralelas e perpendiculares ao eixo do dipolo. As outras duas bandas em 340nm (E) e 436nm (D) são devidas ao acoplamento da transição com o modo de cizoramento da molécula de água (side bands). Nesse caso as diferenças entre os máximos das bandas correspondentes as transições paralelas (principais) e os "side bands" justificam a frequência ω muito próxima da frequência do modo de vibração da molécula $\nu_2 = 1653,9cm^{-1}$. Os seguintes valores foram obtidos B-D = $1604,10cm^{-1}$ e E-C = $1633,99cm^{-1}$.

Pela comparação entre as áreas no espectro diferença exibido na figura 36 para a excitação do centro Y, verifica-se que a área correspondente à transição xy (A) é praticamente igual a soma das áreas correspondentes as transições z (B,C,D e E).

Se o sistema apresentasse as transições x,y e z igualmente prováveis, a área da banda correspondente à transição degenerada xy seria 67% do total. No nosso caso, essa área é reduzida para 52,9%. Esse fato reforça a idéia de que o dipolo elétrico da molécula de água aponta na direção z, favorecendo as transições nessa direção.

Quanto a emissão, provavelmente ocorre uma mistura de estados. No caso da excitação em 340nm (E), ocorre uma emissão preferencial com máximo em 420nm (F) e para excitação em 370nm a emissão preferencial possui máximo em 483nm (H).

Verificamos que esse modelo explica qualitativamente as tran

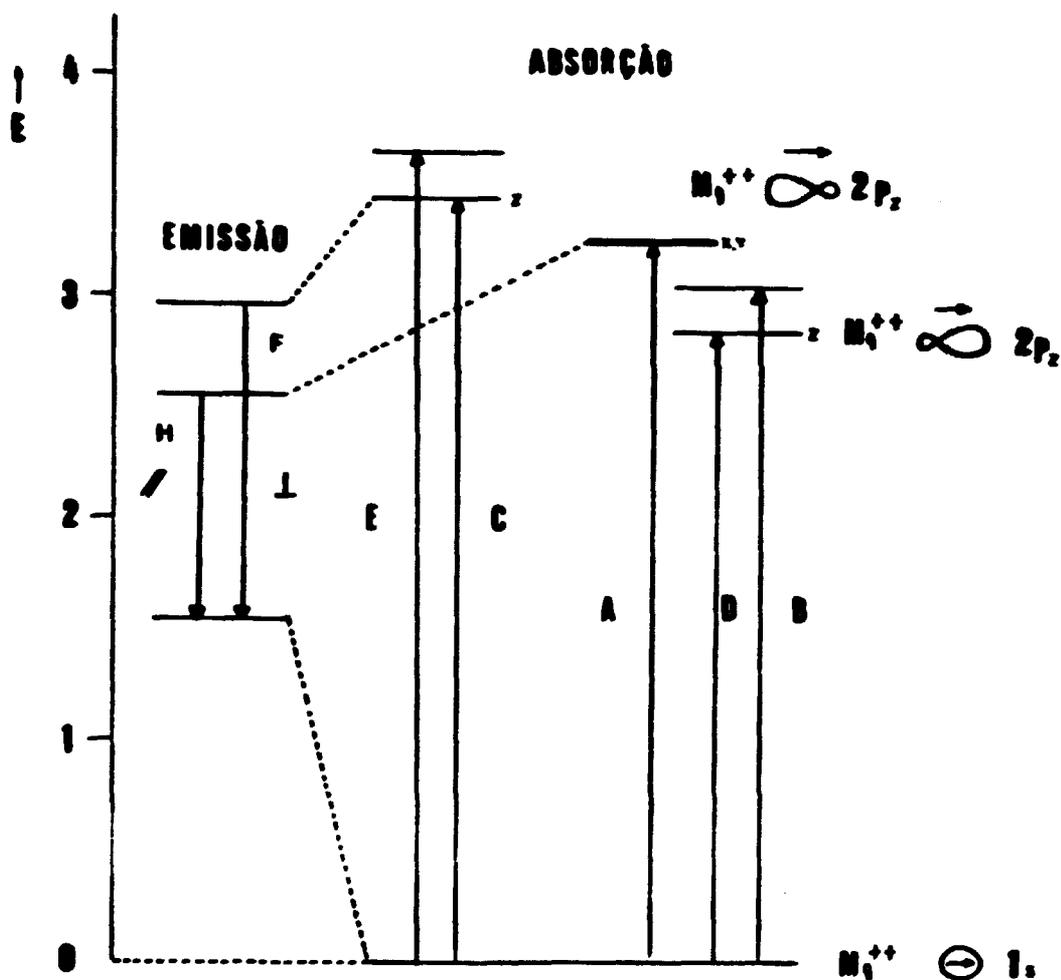


Figura 42 - Esquema de níveis de energia proposto para o centro $[\text{H}_2\text{O}^-]_2$. A seta representa a direção do dipolo da molécula de água que aponta para o eixo H-H perpendicular ao eixo que liga a impureza Mg^{++} . Nessa figura representam-se também as funções de onda do elétron desemparelhado.

sições possíveis observadas no espectro de excitação e emissão, e o fato de que o centro Y se relaciona a centros contendo impurezas de oxigênio e íons Mg^{++} como havíamos proposto inicialmente. Explica ainda a alta estabilidade térmica verificada para esse centro (energia de ativação de 1,54eV). Na realidade para ocorrer a quebra de uma das ligações OH da molécula de água são necessários 4,8eV de energia. No entanto, a rede deve exercer uma grande influência sobre essa molécula diminuindo assim a energia para iniciar o processo dissociativo para 1,54eV medido experimentalmente. O modelo confirma ainda o fato de não ocorrerem mudanças nas probabilidades de transição eletrônica do centro com aumento da temperatura, pois como já mencionamos a molécula de água que possui simetria bem determinada está confinada no defeito ocupando todo o volume disponível.

Portanto o centro Y encontrado deve ser notado como $[H_2O^-]_2$.

V.5.3 PROPOSIÇÃO DE NOVOS EXPERIMENTOS

A confirmação do modelo do centro $[H_2O^-]_2$ proposto nesse trabalho poderá ser obtida com uma sofisticação das técnicas espectroscópicas de medida, como por exemplo medidas de dicroísmo associadas a estudos com campos elétricos e magnéticos aplicados. Uma outra possibilidade é a investigação mais rigorosa do espectro infravermelho (distante) na tentativa de identificação dos modos normais de vibração ν_1 , ν_2 , ν_3 da molécula de água no centro $[H_2O^-]_2$. Nesse aspecto é importante um estudo desses centros em cristais de $LiF:O^{2-}$ a fim de verificar a magnitude do desvio isotópico produzido nos modos normais de vibração da molécula de água comparando-os com o valor esperado de $\sqrt{2}$ para o hidrogênio livre. Isso nos dará indicação da presença de átomos de hidrogênio na estrutura do centro observado Y ou
 $[H_2O^-]_2$.

VI. CONCLUSÕES

O processo de produção de grandes densidades de centros $F_2^+O^{2-}$ é um processo complicado que envolve muitos parâmetros: concentração de impurezas presentes no cristal, temperatura, tipo e dose de irradiação. As interações entre defeitos posteriores a irradiação, também influenciam na eficiência de estabilização do centro pretendido ($F_2^+O^{2-}$).

Os resultados obtidos nos indicaram que os centros $F_2^+O^{2-}$ são formados durante a difusão térmica das vacâncias aniônicas em competição com os centros F_2^+ isolados. Um raio crítico de 13Å foi determinado para o processo de captura da vacância na formação do $F_2^+O^{2-}$ indicando que o dipolo O^{2-} - a se ja a entidade precursora responsável pela formação desse centro.

A partir dessa identificação microscópica da formação dos centros $F_2^+O^{2-}$ no $LiF:OH^-$, tornou-se possível a formulação de um método eficiente de produção de concentrações mais altas desse centro, ou seja, a otimização do processo de estabilização.

Com relação ao processo de irradiação, constatou-se que a irradiação com elétrons mostra-se mais favorável do que a irradiação γ , na produção dos centros $F_2^+O^{2-}$. Isso ocorre, uma vez que na irradiação eletrônica, são produzidos centros de lítio intersticiais e seus aglomerados que se estabilizam na rede pela captura de elétrons. Conseqüentemente o número de vacâncias aniônicas aumenta durante a irradiação, assim como a concentração final de centros agregados de F ionizados, no processo de ativação térmica das vacâncias. Isso resulta num aumento da eficiência de captura para formação do centro $F_2^+O^{2-}$.

As irradiações mais indicadas são aquelas com doses de ~ 40 Mrad efetuadas em temperaturas de ~ 230 K em amostras con-

tendo concentrações de íons OH^- superiores a $5,0 \times 10^{18} \text{ OH}^-/\text{cm}^3$.

Reirradiações com raios γ (0,7Mrad e 77K) posteriores a irradiação eletrônica incrementa a concentração de $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ por um fator de 1,7. O raio crítico para captura de vacância observado nesse processo permanece inalterado, indicando que a irradiação γ promove um aumento na concentração de vacâncias presentes logo após a irradiação e conseqüentemente um aumento na concentração dos dipolos O^{2-} α formados.

Pode-se ainda observar um aumento da concentração de $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$ com a armazenagem das amostras à temperatura ambiente por um período superior a 6 meses, em conseqüência da reação dos dipolos O^{2-} α termicamente estimulados com os centros F.

No entanto, apenas 1% dos dipolos O^{2-} α produzidos são utilizados na estabilização dos centros F_2^+ . A existência de um defeito mais estável envolvendo dipolos O^{2-} α foi vista sobretudo nas amostras irradiadas com γ (O_mH_n). Além desses defeitos mais complexos, outros centros envolvendo íons de oxigênio foram observados, entre eles um centro novo, identificado por nós $[\text{H}_2\text{O}^-]_2$. Pelo nosso modelo proposto, esse defeito constitui-se num centro F_2 perturbado por uma molécula de água nele embebida. O confinamento imposto a esta molécula na vacância do F^- torna-a estável até $\sim 440\text{K}$ produzindo uma energia de ativação térmica de destruição de $\sim 1,54\text{eV}$. Por volta dessa temperatura, também são destruídos os centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$. Portanto a destruição térmica dos centros $[\text{H}_2\text{O}^-]_2$ não conduz a um aumento na produção dos centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$.

Concluimos a partir da observação da presença desses centros envolvendo hidrogênio, que os cristais mais indicados na produção dos centros $\text{F}_2^+:\text{O}^{2-}$, são aqueles dopados com um excesso de oxigênio além da impureza OH^- e cuja presença de Mg^{++} é desprezível. Nesse caso os produtos da dissociação do íon OH^- , ou os

íons de hidrogênio, exercem função de "traps" para elétrons, enquanto os íons de oxigênio excedentes, atuam na formação de centros de dipolos O^{2-} -a.

A formulação do processo microscópico de produção dos centros $F_2^+ : O^{2-}$ e o estudo dos produtos da dissociação do íon OH^- , constituem um passo importante para o entendimento do papel da impureza OH^- nos processos de estabilização dos centros laser ativos F_2^+ nos cristais de haletos alcalinos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GELLERMANN, N.; KOCH, K.P.; LÜTY, F. Recent progress in color center lasers. *Laser Focus Magazine*, 71-75, 1982.
- (2) BEIGANG, R.; LITFIN, G.; WELLING, H. Frequency behaviour and linewidth of cw single mode color center lasers. *Optics Communications*, 22 (3):269-271, 1977.
- (3) BEIGANG, R.; LITFIN, G.; SCHNEIDER, R. Line shapes and half widths of pure and foreign-gas-broadened 2.5 μ m HF absorption spectra. *Physical Review A*, 20 (1):229-232, 1979.
- (4) STOLEN, R.H.; MOLLENAUER, L.F. Observation of pulse restoration at the soliton period in optical fibers. *Optics Letters*, 8 (3):186-188, 1983.
- (5) BAEV, V.M.; GAMALLI, V.F.; LOBANOV, B.D.; MARTYNOVICH, E.F.; SVIRIDENKOV, E.A.; SUCHKOV, A.F.; KHULUGUROV, V.M. Application of lasers utilizing color centers in alkali halide crystals to intracavity laser spectroscopy. *Sov. J. Quantum Electron.*, 9 (1):51-54, 1979.
- (6) BASIEV, T.T.; MIROV, S.B.; OSIKO, V.V. Room-temperature color center lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24 (6):1052-1069, 1989.
- (7) KHULUGUROV, V.M.; LOBANOV, B.D. Color-center lasing at 0.84-1.13 μ in a LiF-OH crystal at 300^oK. *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 4 (12):595-596, 1978.
- (8) MILGRAM, A.; GIVENS, M.P. Extreme Ultraviolet absorption by lithium fluoride. *Physical Review*, 125 (5):1507-1509, 1962.
- (9) SONDER, E.; SIBLEY, W.A. Defect creation by radiation in polar crystals. In: CRAWFORD, J.H. and SLIFKIN, C.M., eds. *Point Defects in Solids*. Plenum Press, N.Y. (1972), vol. 1, cap 4, p. 201-290.

- (10) TOYOZAKA, Y. *Proceedings of the International Conference of Color Centers in Ionic Crystal, held in Sendai, Japan, 1974. Communication ID45.*
- (11) FARGE, Y. Formation of I centers in LiF under electron irradiation. *Physical Review B*, 1 (12):4797-4801, 1970.
- (12) ORTIZ, C.; MACFARLANE, R.M.; SHELBY, R.M.; LENTH, N.; BROWLING, G.C. Thin-film aggregate color centers as media for frequency domain optical storage. *Appl. Phys.*, 25:87-90, 1981.
- (13) SIERRA, R.A.; COLLINGS, C.R. Production of laser active F_2^+ color centers in LiF by neutron-induced fission. *Applied Optics*, 21 (24):4400-4401, 1982.
- (14) MARKHAM, J.M. F centers in alkali halides. In: SEITZ, F., TURNBULL, D., eds. *Solid State Physics*, New York, N.Y., Academic Press, 1966.
- (15) GOMES, L.; MORATO, S.P. F center deexcitation induced by local vibration tunneling. *Journal of Applied Physics*, 66 (6):2754-2756, 1989.
- (16) LUTY, F. F_A centers in alkali halide crystals. In: FOWLER, W.B., eds. *Physics of Color Centers*. New York, N.Y., Academic Press, 1968. cap. 3, p. 182-241.
- (17) NISHIMAKI, N.; MATSUSAKI, Y.; DOI, Y. On the F_B centers in alkali halides. *Journal of the Physical Society of Japan*, 33 (1):424-429, 1972.
- (18) GELLERMANN, W. *Color Centers as Active Material for CW, Broadly Tunable IR Lasers*. Utah, 1981. (Dissertação de doutorado, The University of Utah).
- (19) SCHNEIDER, I.; MARQUARDT, C.L. Broadly tunable laser action beyond 3 μ m from $(F_2^+)_A$ centers in lithium doped KI. *Opt. Lett.*, 6 (12):627-628, 1981.

- (20) GELLERMANN, W.; LÜTY, F.; KOCH, K.P.; LITFIN, G. F_2^+ center stabilization and tuneable laser operation in OH^- doped alkali halides. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 57:411-418, 1980.
- (21) LOBANOV, B.D.; MAKISIMOVA, N.T.; ISYANOVA, E.D.; LAMASOV, V.M.; PROVOROV, A.M.; TSIRULNIV, P.N. F_2^+ centers and radiochemical transformation of oxygen centers in $LiF:O$, OH^- and $NaF:O$, OH^- crystals. *Opt. Spectrosc.*, 63 (4): 485-488, 1987.
- (22) SONDER, E.; TEMPLETON, L.C. Radiation F-center production in LiF at and above room temperature. *Radiation Effects*, 16:115-125, 1972.
- (23) GUSEV, YU. L.; KONOPLIN, S.N.; MARENNIKOV, S.I. Generation of coherent radiation in F_2 color centers in an LiF single crystal. *Sov. J. Quantum Electron*, 7 (9):1157-1158, 1977.
- (24) KUROBORI, T.; KANASAKI, T.; IMAI, Y.; TAKEUCHI, N. Lifetimes of some excited F-aggregate centers in LiF . *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 21:L397-L402, 1988.
- (25) GUSEV, YU. L.; MARENNIKOV, S.I.; CHEBOTAEV, V.P. Laser action of F_2^+ and F_2^- color centers in a LiF crystal in the range 0.88 - 1.2 μ . *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 3 (4):124 (1977).
- (26) GELLERMANN, W.; MULLER, A.; WANDT, D.; WILK, S.; LÜTY, F. Formation, optical properties, and laser operation of F_2^- centers in LiF . *J. Appl. Phys.*, 61(4):1297-1303, (1987).
- (27) ZHENG LI-XING; WAN LIANG-FENG Double stimulated emission of mixed color centers in an LiF crystal. *Optics Communications*, 55 (4):277-279, 1985.
- (28) HONG-EN GU; LAN QI, LIANG-FENG WANG, HONG SHI GUO The two-step creation and tunable laser operation of F_3^+ centers in LiF crystals. *Optics Communications*, 70 (2):

141-143, 1989.

- (29) AEGERTER, M.A.; LÜTY, F. The F_2^+ center in KCl crystal. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 43:227-243, 1971.
- (30) BALDACHINI, G. Radiative and nonradiative process in color centers. In: NATO ASI, *Advances in Nonradiative process in Solid*. Enrice, Itali, 1989.
- (31) KHULUGUROV, V.M.; IVANOV, N.A.; SINITSA, L.N.; SERDYUKOV, V.I. Quasicontinuous generation of stimulated emission of $F_2^+O^{2-}$ centers in a LiF crystal. *Opt. Spectrosc.*, 50 (4):439, 1981.
- (32) VRATSIKII, V.A.; KOLEROV, A.N.; KUZ'MINA, E.E.; LEDYANKIN, S. A. Quasi-cw laser of LiF crystals with F_2^+ and F_2^- color centers. *Sov. J. Quantum Electron*, 13 (7):952-953, 1983.
- (33) AKHVELEDIANI, Z.G.; BERG, K.J.; BERG, G. Formation and annealing of hydrogen centers in OH^- containing X-irradiated LiF crystals. *Crystal Lattice Defects*, 8:167-175, 1980.
- (34) ETZEL, H.W.; PATTERSON, D.A. Optical Properties of alkali halides containing hydroxyl ions. *Physical Review*, 112 (4):1112-1116, 1958.
- (35) STOEBE, T.G. Influence of OH^- ions on infrared absorption and ionic conductivity in lithium fluoride crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 28 (3):1375-1382, 1967.
- (36) MEISTRICH, M.I. UV and IR absorption in OH^- doped NaF. *J. Phys. Chem. Solids*, 29 (2):1119-1125, 1968.
- (37) LOBANOV, B.D.; MAKSIMOVA, N.T.; SHURALEVA, E.I. AFANASEV, A.D.; Infrared spectroscopy of the hydrogen component of radiolysis of OH^- ions in LiF:O:OH and NaF:O:OH crystals. *Opt. Spectrosc.*, 65 (4):548-551, 1988.

- (38) CHERPUNOI, V.A. Luminescence of O_2^- in LiF single crystals. *Opt. Spectrosc.*, 63 (3):324-327, 1987.
- (39) RADZABOV, E. Photodissociation of $O^-V_B^+$ Centers in Lithium fluoride. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 130:K55-K58, 1985.
- (40) WANDT, D.; GELLERMANN, W.; LUTY, F. Tunable cw laser operation in the 1.45-2.16 μ m range based on F_2^+ - like centers in O_2^- doped NaCl, KCl and KBr crystals. *J. Appl. Phys.*, 61 (3):864-869, 1986.
- (41) MOLLENAUER, L.F. Laser-active, defect-stabilized F_2^+ center in NaF:OH $^-$ and dynamics of defect-stabilized center formation. *Optics Letters*, 6 (7):342-344, 1981.
- (42) PORRET, F.; LUTY, F. Luminescence of F' formation involving spin polarized F centers in KCl. *Physical Review Letters*, 26 (14):843, 1971.
- (43) LOBANOV, B.D.; KHULUGUROV, V.M. F-aggregate centers in LiF-Li $_2$ O crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Fizika*, 4:81-85, 1978.
- (44) NAHUM, J. Optical properties and mechanism of formation of some F-aggregate centers in LiF. *Physical Review*, 158 (3):814-825, 1967.
- (45) IVANOV, N.A.; PARFIANOVICH, J.A.; KHULUGUROV, V.M.; SCHNEIDER, A.G. In twenty-ninth All-Union Congress on Spectroscopy : Abstracts of paper, PT.IV (Tomsk, 1983):228-230.
- (46) FUKUDA, D.; OKUDA, A.; UCHIDA, Y. Optical bleaching of R-bands in LiF crystals. *J. Phys. Soc. Japan*, 15 (3):538-539, 1960.
- (47) RANIERI, I.M. *Estudos óticos de defeitos produzidos por irradiação em monocristais de LiF:Mg*. São Paulo, 1979 (Dissertação de mestrado, IPEN).
- (48) RUSCH, W.; SEIDEL, H. The H_2O^- centre in KCl: an F-like paramagnetic and paraelectric defect. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 63:183-195, 1974.

- (49) GOMES, L.; MORATO, S.P. H_2O^- defects in alkali halides. *Radiation Effects*, 73:139-146, 1983.
- (50) WILSON, E.B.; DEWUS, J.C.; CROSS, P.C. *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibration Spectra*. New York, N.Y., 1980, Dover Publications, INC. Cap. 2 p.17-19 e Cap. 3 p. 34-37.